

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Lehrstuhl für Hochspannungs- und Anlagentechnik

***Untersuchungen zum Verhalten
nanoskalig gefüllter Epoxidharzformstoffe
unter elektrischer Beanspruchung***

Martin Josef Anglhuber

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktor-Ingenieurs genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. sc. techn. A. Herkersdorf
Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr.-Ing. J. S. Kindersberger
2. Univ.-Prof. Dr.-Ing. E. Gockenbach,
(Universität Hannover)

Die Dissertation wurde am 29.09.2011 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik am 18.09.2012 angenommen.

Vorwort

Diese Arbeit entstand in den Jahren 2007 bis 2011 während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Hochspannungs- und Anlagentechnik der TU München.

Besonders danke ich Herrn Prof. Dr.-Ing. Josef Kindersberger, dass er diese Arbeit ermöglicht, gefördert, unterstützt und begleitet hat. Durch den großen Freiraum in der Forschung und die Einführung in wissenschaftliche Arbeitsgruppen war die Zeit am Institut für mich äußerst interessant und lehrreich und wird mir immer in positiver Erinnerung bleiben.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Ernst Gockenbach von der Universität Hannover danke ich für sein Interesse an diesem Themengebiet und die Zweitkorrektur der Arbeit sowie Herrn Prof. Dr. sc. techn. Andreas Herkersdorf für den Vorsitz der Prüfungskommission.

Großer Dank gilt auch allen Mitarbeitern des Lehrstuhls für Hochspannungs- und Anlagentechnik, die mich vor allem bei den praktischen Versuchen dieser Arbeit tatkräftig unterstützt haben. Besonderer Dank gebührt den Werkstattmitarbeitern des Instituts für die Fertigung unzähliger Komponenten von Versuchsaufbauten, von denen nur einige in dieser Arbeit aufgeführt sind.

Ferner danke ich Herrn Dr. Gernot Swiatkowski (Siemens AG) und Herrn Dr. Andreas Glaue (Siemens AG) für die Ermöglichung dieses Projekts sowie für die Herstellung der Prüflinge.

Bei allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe WG D1.24 möchte ich mich an dieser Stelle für die Möglichkeit bedanken, an ihren Rundversuchen teilzunehmen. Darüber hinaus danke ich Herrn Andrej Krivda (ABB), der die Herstellung der Prüflinge übernommen hat.

Einige Untersuchungen wurden nicht am Lehrstuhl selbst, sondern an anderen Lehrstühlen bzw. Universitäten durchgeführt. Mein Dank gilt allen Mitarbeitern dieser Forschungseinrichtungen, welche diese Untersuchungen ermöglichten und stets bereitwillig unterstützten. Dazu gehören unter anderem:

Frau Prof. Dr. Sevil Weinkauf und Frau Dr. rer. nat. Marianne Hanzlik vom Fachgebiet für Elektronenmikroskopie der TU München für die Möglichkeit, TEM-Aufnahmen durchzuführen und ihre großartige Unterstützung am Ultramikrotom und am TEM. Herrn Dipl.-Ing. Sebastian Kolmeder vom Institut für Mechanik der Fakultät für Luft- und Raumfahrttechnik an der Universität der Bundeswehr München für die Ermöglichung und die Unterstützung beim Bestimmen der Werkstoffdichte. Herrn Dr. rer. nat. Harald Hilbig vom Centrum Baustoffe und Materialprüfung der TU München, der die FTIR-Messungen mit Rat und Tat unterstützt hat. Frau Prof. Dr. rer. nat. Doris Schmitt-Landsiedel und Herrn Dr.-Ing. Markus Becherer vom Lehrstuhl für technische Elektronik der TUM für den Zugang zum FIB. Dr. Becherer danke ich auch für seine schier unendliche Geduld während der vielen Stunden mit mir beim Anfertigen der FIB-Aufnahmen.

Herzlich möchte ich auch meiner Familie und meinen Freunden danken, die mich bei dieser Arbeit und auf meinem gesamten beruflichen Werdegang unterstützt haben und weiterhin unterstützen.

*The most exciting phrase to hear in science,
the one that heralds new discoveries,
is not 'Eureka!'
but
'That's funny ...'*

Isaac Asimov

Inhalt:

1	Einleitung.....	1
2	Erkenntnisstand bei nanoskaligen Füllstoffen	3
2.1	Durchschlagfestigkeit	3
2.2	Treeing	5
2.3	Erosion durch Teilentladungen.....	6
2.4	Dielektrische Eigenschaften	7
2.5	Raumladungen	8
2.6	Thermische Eigenschaften	9
2.7	Offene Fragen und Zielsetzung der Arbeit.....	9
3	Modellvorstellungen für Nanokomposite.....	10
3.1	Intensitätenmodell von Lewis	10
3.2	Spezifische Oberfläche und Interphasenvolumen bei Nanokompositen.....	11
3.3	Elektrische Doppelschicht	12
3.4	Mehrschichtenmodelle.....	15
3.4.1	Zwei-Schichten-Modell von Schadler.....	15
3.4.2	Multi-core Modell von Tanaka.....	15
3.5	Interphasenvolumen Modell von Rätzke.....	17
3.6	Rekombinationsmodell von Lewis	18
3.7	Polymer Chain Alignment Model von Andritsch.....	20
3.8	Zusammenfassung.....	21
4	Untersuchte Werkstoffe	23
4.1	Einführung in die Epoxidchemie	23
4.2	Werkstoffe mit nanoskaligem Al ₂ O ₃	24
4.3	Werkstoffe mit mikro- und nanoskaligem Al ₂ O ₃	26
4.4	Werkstoffe mit mikro- und nanoskaligem SiO ₂	27
5	Prüf- und Analyseverfahren.....	28
5.1	Beständigkeit gegenüber elektrischen Beanspruchungen.....	29
5.1.1	Durchschlagfestigkeit.....	29
5.1.2	Treeing.....	34
5.1.3	Erosion durch Oberflächenentladungen.....	35
5.1.4	Beständigkeit gegenüber stromschwachen Lichtbögen	39
5.2	Elektrische und dielektrische Eigenschaften	40
5.2.1	Spezifischer Volumenwiderstand	40
5.2.2	Dielektrische Eigenschaften bei Netzfrequenz.....	41
5.2.3	Dielektrische Spektroskopie.....	41
5.3	Mikroskopische Analyse der Füllstoffverteilung.....	43
5.3.1	Transmissionselektronenmikroskop	44
5.3.2	Rasterelektronenmikroskop	45

5.3.3	Focused Ion Beam.....	46
5.3.4	Fazit.....	49
5.4	Weitere Analysemethoden	50
5.4.1	FTIR.....	50
5.4.2	Thermische Eigenschaften	51
5.4.3	Dichtemessung	52
6	Messergebnisse	53
6.1	Durchschlagfestigkeit	53
6.1.1	Prüfung nach DIN VDE 0303 Teil 21	53
6.1.2	Prüfung mit eingegossenen Kugelelektroden	55
6.2	Treeing	57
6.3	Erosion durch Oberflächenentladungen	59
6.3.1	Werkstoffe mit nanoskaligem Al ₂ O ₃	59
6.3.2	Werkstoffe mit mikro- und nanoskaligem Al ₂ O ₃	63
6.3.3	Werkstoffe mit mikro- und nanoskaligem SiO ₂	64
6.4	Beständigkeit gegenüber stromschwachen Lichtbögen	65
6.4.1	Werkstoffe mit nanoskaligem Al ₂ O ₃	65
6.4.2	Werkstoffe mit mikro- und nanoskaligem Al ₂ O ₃	67
6.5	Elektrische und dielektrische Eigenschaften	67
6.5.1	Spezifischer Volumenwiderstand	67
6.5.2	Dielektrische Eigenschaften bei Netzfrequenz.....	69
6.5.3	Dielektrische Spektroskopie.....	71
6.6	Mikroskopische Analyse der Füllstoffverteilung.....	73
6.7	FTIR	75
6.8	Thermische Eigenschaften	78
6.8.1	Glasübergangstemperatur	78
6.8.2	Zersetzungstemperatur.....	80
6.9	Dichtemessung.....	81
7	Diskussion der Ergebnisse	82
7.1	Durchschlagfestigkeit	82
7.2	Treeing	83
7.3	Erosion durch Oberflächenentladungen	83
7.4	Beständigkeit gegenüber stromschwachen Lichtbögen	85
7.5	Elektrische und dielektrische Eigenschaften	87
7.6	FTIR	89
7.7	Thermische Eigenschaften und Werkstoffdichte	89
8	Zusammenfassung.....	91
9	Ausblick.....	93
10	Literatur	94

1 Einleitung

Seit Beginn der Elektrifizierung am Anfang des 20. Jahrhunderts kamen lange Zeit vor allem Isolatoren aus Porzellan und Glas sowie Isoliersysteme auf Basis von Öl bzw. einer Kombination von Öl und Papier in den Übertragungsnetzen zum Einsatz. In der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts begann sich mit den sogenannten „Kunststoffen“ eine neue Werkstoffklasse als Isolierstoff in allen Spannungsebenen zu etablieren. Polymerwerkstoffe ermöglichten neben neuartigen und wirtschaftlicheren Produktionsweisen leistungsfähigere, wartungsärmere und damit wirtschaftlichere Isoliersysteme. Bekannte Beispiele für entsprechende Produkte sind Kunststoffverbundisolatoren und Kabel mit einer Isolierung aus extrudiertem Polyethylen. Für mechanisch stark belastete Elemente sowie als Vergussmasse hat sich Epoxidharzformstoff seit einigen Jahrzehnten als Isolierstoff bewährt. Er findet sich etwa in den glasfaserverstärkten Kunststoffteilen von Verbundisolatoren, in Trockentransformatoren, Strom- und Spannungswandlern sowie in Stützisolatoren von gasisolierten Schaltanlagen.

Neue Rahmenbedingungen wie die Liberalisierung der Elektrizitätsversorgung und die Einbindung von regenerativen Energien in bisher unbekanntem Ausmaß stellen die Übertragungsnetze und ihre Betriebsmittel vor neue Herausforderungen. Hinzu kommen erhöhte Anforderungen in Bezug auf Wirtschaftlichkeit, Ausfallsicherheit und Umweltfreundlichkeit. Dies setzt die Entwicklung von leistungsfähigeren Isolierwerkstoffen für optimierte Betriebsmittel voraus.

Für die meisten Anwendungen werden Polymere nicht in Reinform, sondern zusammen mit Füllstoffen verwendet, welche Abmessungen von einigen Mikrometern besitzen (Mikrofüllstoffe). Mithilfe dieser Füllstoffe können verschiedenste Parameter wie z. B. die mechanischen und thermischen Eigenschaften, die Verarbeitbarkeit oder auch die Kosten beeinflusst werden. Die Kombination aus Polymer und Füllstoff ergibt einen Kompositwerkstoff. Allerdings bewirken mikroskalige Füllstoffe oft eine Verschlechterung der elektrischen Eigenschaften von Polymeren wie etwa der Durchschlagfestigkeit [FRE-10].

Ein vielversprechender Ansatz, Werkstoffe mit optimierten elektrischen Eigenschaften zu erzeugen, ist die Zugabe von nanoskaligen Füllstoffen zu konventionellen Polymeren, wodurch sog. Nanokompositwerkstoffe entstehen. „Nanoskalig“ bedeutet dabei, dass der Füllstoff mindestens in einer Dimension eine Abmessung von unter 100 nm aufweist. Als „Startschuss“ für die Untersuchung dieser Werkstoffgruppe als Isolierstoff wird meist eine Veröffentlichung von Fréchette et al. genannt, welche 2001 die Idee von „maßgeschneiderten Werkstoffen auf Molekülebene“ aufbrachte [FRE-01]. Seither werden weltweit verschiedenste Nanokomposite auf ihre Eigenschaften untersucht und Modellvorstellungen

entwickelt mit welchen versucht wird, die Wirkung nanoskaliger Füllstoffe theoretisch zu beschreiben. Trotz dieser Bemühungen gibt es bisher noch keine umfassende Beschreibung oder Erklärung der Eigenschaften dieser Werkstoffgruppe.

Nach J. T. Lewis, einem Pionier der theoretischen Betrachtung von Nanokompositen, sind für das Verständnis dieser Werkstoffe zwei Dinge nötig: die experimentelle Ermittlung von präzisen Daten und die Entwicklung unterstützender Modelle [LEW-07].

Die vorliegende Arbeit widmet sich vor allem dem ersten dieser Punkte. Sie befasst sich mit der Untersuchung von Nanokompositwerkstoffen auf Basis von Epoxidharzformstoff. Dabei sollen speziell die Eigenschaften betrachtet werden, welche für die Eignung als Isolierwerkstoff in der Hochspannungstechnik ausschlaggebend sind. Zusätzlich dazu werden Untersuchungen durchgeführt, welche Hinweise auf den Wirkmechanismus von Nanokompositen geben können. Ferner wird analysiert, ob sich die experimentell ermittelten Eigenschaften durch existierende Modellvorstellungen erklären lassen.

2 Erkenntnisstand bei nanoskaligen Füllstoffen

Im Laufe des letzten Jahrzehnts hat eine Vielzahl von Wissenschaftlern damit begonnen, die Eigenschaften von polymeren Nanokompositen zu untersuchen. Im folgenden Kapitel sind aussagekräftige Untersuchungsergebnisse im Hinblick auf einige, speziell für den Einsatz in der Hochspannungstechnik relevante Eigenschaften zusammengefasst.

2.1 Durchschlagfestigkeit

Die Hauptaufgabe von Isolierungen in der Hochspannungstechnik ist das sichere Trennen unterschiedlicher Potenziale. Aus diesem Grund wird versucht, Isolierwerkstoffe mit möglichst hoher Durchschlagfestigkeit zu entwickeln. Während konventionelle Füllstoffe mit Abmessungen im Mikrometerbereich die Durchschlagfestigkeit von Werkstoffen üblicherweise senken [KÄR-91], [FRE-10], wird hingegen von nanoskaligen Füllstoffen eine geringere Beeinträchtigung oder sogar eine Verbesserung der Durchschlagfestigkeit im Vergleich zum ungefüllten Werkstoff erhofft [MA-04], [DAN-09].

Von einer solchen Erhöhung der Durchschlagfestigkeit durch den Einsatz nanoskaliger Füllstoffe berichten Okazki et al. [OKA-10]. Sie untersuchten den Effekt von 5 Gew. % (Gewichtsprozent) nanoskaligem Al_2O_3 oder SiO_2 auf ein ansonsten ungefülltes sowie auf ein mit 30 Gew. % Mikrofüllstoff gefülltes Epoxidharzsystem. Gemessen wurde jeweils die Wechsellspannungs-Durchschlagfestigkeit in einer dem Prüfling aufgesetzten Kugel-Platte-Anordnung in einer isolierenden Flüssigkeit. Die nanoskaligen Füllstoffe verbesserten dabei die Durchschlagfestigkeit beider Systeme um etwa 10 %.

Xu et al. konnten durch die Einmischung von leitfähigen Nanopartikeln aus Silber die Durchschlagfestigkeit von Epoxidharzformstoff sogar steigern [XU-06]. Das Optimum lag dabei bei einem Füllgrad von nur etwa 0,05 %, bei höheren Füllstoffkonzentrationen nahm der Effekt wieder ab, bis bei etwa 0,1 % Füllstoffgehalt die Durchschlagfestigkeit die Werte des ungefüllten Polymers erreichte.

Bulinski et al. ermittelten mit Prüflingen aus Polypropylen und 8 Gew. % nanoskaligem Glimmer ebenfalls eine Steigerung der Durchschlagfestigkeit bei Wechsellspannungsbeanspruchung unter Verwendung einer Kugel-Platte-Anordnung [BUL-09].

Bei der Untersuchung der Durchschlagfestigkeit von Epoxidharzformstoff mit Gleichspannung stellte Andritsch fest, dass sich diese durch nanoskalige Füllstoffe aus SiO_2 , Al_2O_3 , MgO und Aluminiumnitrid (AlN) erhöhen lässt [AND-10]. Der optimale Füllgrad von 0,5 Gew. % war bei den ersten drei Füllstoffen mit

Primärpartikeldurchmessern von 20 nm bis 25 nm auch der geringste untersuchte Füllgrad. Beim deutlich größeren AlN (Primärpartikeldurchmesser ca. 60 nm) lag das Optimum allerdings bei einem Füllgrad von 2 Gew. %. Versuche mit Bornitrid mit unterschiedlichen Partikelgrößen zwischen 70 nm und 5 µm ergaben bei jeweils 10 Gew. % Füllgrad eine mit abnehmender Füllstoffgröße zunehmende Durchschlagfestigkeit.

Masuda et al. stellten ebenfalls eine Verbesserung der Gleichspannungs-Durchschlagfestigkeit an einer Platte-Platte-Elektrodenanordnung bei Polyethylen (LDPE) fest, welches mit nanoskaligem MgO gefüllt wurde [MAS-07]. Die unterschiedlichen Füllgrade von 0,2 phr bis 10 phr (parts per hundred parts of resin by weight) unterschieden sich dabei kaum in ihren Auswirkungen.

Allerdings ergaben nicht alle Untersuchungen eine derartige Verbesserung durch nanoskalige Füllstoffe. So änderte sich die Wechselfspannungs-Durchschlagfestigkeit des untersuchten Epoxidharzformstoffes in Versuchen von Imai et al. nach Zugabe von jeweils 5 Gew. % nanoskaligen Schichtsilikaten sowie SiO₂ und TiO₂ bei Verwendung einer Platte-Platte-Elektrodenanordnung nicht [IMA-06].

Auch Ma et al. konnten mit einer Kugel-Platte-Elektrodenanordnung keine Erhöhung der Durchschlagfestigkeit durch Zugabe von 5 Gew. % nanoskaligem TiO₂ zu Polyethylen (LDPE) feststellen [MA-04]. Wurden die Füllstoffpartikel dabei vor dem Einmischen nicht getrocknet, so verringerte sich sogar die Durchschlagfestigkeit des Komposits. Als Grund für diese Änderung wurde nicht das Wasser selbst, sondern eine unterschiedliche Morphologie und Interphasenstruktur durch die Anwesenheit von Wasser angegeben.

Zum Zeitpunkt der Erstellung dieser Arbeit gibt es noch keine Modelle, welche die beobachteten Verbesserungen vollständig erklären können (vgl. [Li-10]). Als mögliche Wirkmechanismen werden u.a. die Wirkung von nanoskaligen Füllstoffen als „Coulomb-Inseln“ [XU-06], die Abbremsung von schnellen Elektronen durch Kollisionen mit Defekten im Interphasengebiet um die Partikel sowie mit den Partikeln selbst genannt [TAN-05b], [DAN-09], [FRE-10]. Eine Begründung des oft beobachteten Maximums der Durchschlagfestigkeit bei geringen Füllgraden (vgl. [NEL-03], [XU-06], [AND-10]) liefern diese Theorien jedoch nicht.

2.2 Treeing

Mehrere Untersuchungen betrachteten die Auswirkungen von nanoskaligen Füllstoffen in Epoxidharzformstoff in Bezug auf „electrical Treeing“. Mit diesem Begriff wird eine Art der Werkstoffzerstörung durch elektrische Beanspruchung bezeichnet, welche sich meist an Fehlstellen oder Inhomogenitäten ausbildet und eine „baumartige“ Struktur erzeugt. Einige Untersuchungen konnten dabei Verbesserungen feststellen.

Iizuka et al. etwa verglichen die Zeit bis zum Ausfall durch Durchschlag von ungefülltem und mit 3 Gew. % nanoskaligem SiO₂ gefülltem Epoxidharzformstoff [IIZ-07]. Dabei wurden als Füllstoff sowohl eingemischte Nanopartikel (Aerosil 200[®]) als auch durch chemischen Prozess in der Polymermasse erzeugte Partikel (Nanopox[®]) verwendet. Die Autoren stellten bei geringen Feldstärken eine im Vergleich zum ungefüllten Werkstoff längere Zeit bis zum Ausfall des Prüflings im Fall des mit Aerosil 200 gefüllten Prüflings fest, wohingegen eine geringere Ausfallzeit im Fall des mit Nanopox gefüllten Prüflings auftrat. Durch die Zumischung von Haftvermittler konnte bei letztgenannten die Ausfallzeit jedoch etwas erhöht werden. Bei hohen Feldstärken wiesen alle gefüllten Werkstoffe eine geringere Ausfallzeit als der ungefüllte Werkstoff auf.

Imai et al. berichteten bei mit 5 Gew. % Schichtsilikat gefülltem Epoxidharzformstoff von einer Verdopplung der Zeit bis zum Durchschlag im Vergleich zum ungefüllten Werkstoff bei 20°C [IMA-04]. Bei 80°C war die Ausfallzeit des Nanokomposits sogar um den Faktor 6 größer. Auch bei Beanspruchung der Prüflinge mit einer konstanten Spannungssteigerungsgeschwindigkeit von 0,6 kV/s fiel der mit Nanofüllstoffen gefüllte Werkstoff später aus. Außerdem konnte eine unterschiedliche Gestalt der Trees beobachtet werden. Während beim ungefüllten Werkstoff der Entladungskanal vergleichsweise wenig verzweigt war und direkt an der Nadel nur ein Kanal entstand, bildeten sich beim Nanokomposit mehrere Kanäle an der Nadelspitze aus, welche wiederum eine höhere Anzahl an Verzweigungen aufwiesen.

Rätzke et al. konnten in [RAE-09b] ebenfalls eine Verbesserung des Verhaltens von mit Schichtsilikat gefülltem Epoxidharzformstoff in Bezug auf Treeing feststellen. Die Zeit bis zum Einsatz des ersten Trees bei mit 5 Gew. % gefülltem Werkstoff betrug bei einer Beanspruchung mit 10 kV etwa eine Größenordnung mehr als bei ungefülltem Werkstoff. Bei geringeren Spannungen nahm diese Verbesserung weiter zu, bei höheren Spannungen hingegen etwas ab.

Einige Ansätze zur Beschreibung des Treeing-Verhaltens von Nanokompositen erklären das langsamere Vorwachsen des Trees mit einer Behinderung des Kanalwachstums durch die barrierenartige Wirkung der Füllstoffpartikel [IMA-04], [ALA-08], [DAN-09], [CHE-10]. Aufgrund der höheren Permittivität des Füllstoffes im

Vergleich zum Polymer erfolgt das Wachstum des Trees bevorzugt in Richtung von Füllstoffpartikeln [CHE-10], wo es zu einem Ende oder dem Verzweigen des Trees kommen kann [IMA-04].

Eine weitere Erklärung für das verlangsamte Wachstum von Tree-Kanälen ist, dass die Erweiterung des Durchmessers der Kanäle in ähnlicher Weise wie die Erosion durch Teilentladungen erfolgt, welche durch Nanofüllstoffe verlangsamt wird [IIZ-07], [IIZ-08], (vgl. Kap. 2.3). Die längere Zeit bis zum Durchschlag wird mit der Beobachtung begründet, dass dünne Trees die Gegenelektrode bereits längere Zeit vor dem Durchschlag erreichen und dieser erst aufgrund von Gasentladungen in dem durch Teilentladungen erweiterten Kanal erfolgt [IIZ-07].

Ein anderer Erklärungsansatz geht von einer verringerten Feldstärke an der Nadelspitze aus, welche durch eine erhöhte lokale elektrische Leitfähigkeit aufgrund von überlappenden Interphasenregionen um die Füllstoffpartikel hervorgerufen wird [NEL-04a], [DAN-09]. Dieser Ansatz würde nicht nur eine längere Zeit bis zum Auftreten eines Trees, sondern auch das langsamere Vorwachsen des Trees erklären, da ähnliche Prozesse wie bei der Entwicklung eines Trees an der Nadelspitze nach dessen Auftreten auch an der Spitze der Tree-Kanäle ablaufen [DIS-92].

2.3 Erosion durch Teilentladungen

Bereits im Jahr 1992 stellten Henk et al. fest, dass Platten aus mikroskalig gefülltem Epoxidharzformstoff, welche zusätzlich mit ca. 5 % nanoskaligem SiO₂ oder TiO₂ versetzt waren, um die Sedimentation des Mikrofüllstoffs während des Härtens zu verringern, eine gesteigerte Beständigkeit gegenüber Teilentladungen aufwiesen als Prüflinge mit reinem Mikrofüllstoff [HEN-92]. Diese Untersuchungen erbrachten Hinweise, dass mehr die Größe als die chemische Zusammensetzung der Füllstoffpartikel entscheidend für die Beständigkeit gegenüber Teilentladungen war. Weitere Versuche zeigten, dass Epoxidharzformstoff, welcher nur mit nanoskaligem SiO₂ gefüllt war, ebenfalls eine deutlich höhere Beständigkeit gegenüber Teilentladungen als ungefüllter Epoxidharzformstoff aufwies [HEN-99]. Im Laufe der letzten Jahre beschäftigten sich immer mehr Untersuchungen mit der Erosionsbeständigkeit von nanoskalig gefüllten Polymeren und konnten zeigen, dass diese durch den Einsatz von Nanofüllstoff nicht nur bei Werkstoffen auf Basis von Epoxidharzformstoff, sondern auch bei anderen Polymeren gesteigert werden kann [HEN-01], [KOZ-04], [FRE-05], [TAN-07a], [HOF-08], [IIZ-08], [NGU-10], [LI-10].

Zur Erklärung dieses Phänomens gibt es zwar einige Ansätze, welche jedoch alle mit dem Problem konfrontiert sind, dass der Ablauf der Erosion von Polymeren unter Teilentladungsbanspruchung bisher noch nicht eindeutig beschrieben werden konnte

[HOO-97], [FOU-99], [MOR-01], [ZHU-06], [AND-07]. So werden als mögliche Wirkmechanismen Bindungsaufbrüche durch UV-Strahlung oder schnelle Elektronen, lokale Temperaturerhöhung, chemische Reaktionen durch Ionen und Radikale sowie mechanische Kräfte durch die hohe lokale Ladungsträgerdichte genannt [BEY-86], [KAH-89], [HOO-97], [HEN-99]. Basierend auf einem thermischen Wirkmechanismus könnten Nanofüllstoffpartikel als lokale Wärmesenken oder Hitzeschilde wirken, da sie eine höhere Temperaturbeständigkeit und Wärmeleitfähigkeit als das Polymer haben [HEN-99]. Dies würde den Unterschied in der Wirkung von Mikro- und Nanopartikeln bei gleichem Füllgrad erklären, da sich bei Mikropartikeln die Erosion in einem relativ großen Gebiet aus Polymer um ein Füllstoffpartikel ausbreiten kann. Bei Nanopartikeln fällt ein derartiges Gebiet aufgrund der geringen Partikelabstände deutlich kleiner aus, wodurch sich die Erosionsbeständigkeit mit zunehmendem Füllgrad an Nanopartikeln immer weiter erhöhen müsste [HEN-99]. Eine andere Erklärungsmöglichkeit liefern Quellen, welche von einer Schicht aus Füllstoffpartikeln berichten, die durch die Erosion freigelegt wurde und am Ort der Erosion den darunterliegenden Werkstoff vor weiterer Belastung abschirmt [FUS-08], [FAB-10], [HOF-10]. Darüber hinaus wird auch von einer lokalen Verringerung des Oberflächenwiderstands durch diese Schicht berichtet, welche die Entladungsaktivität und die Feldstärke verringert [HOF-10]. Auswirkungen einer Füllstoffvorbehandlung auf die Erosionsbeständigkeit (vgl. [IMA-05], [IIZ-08]) oder Maxima in der Wirksamkeit der Partikel bei bestimmten Füllgraden (vgl. [RAE-09a]) können diese Ansätze jedoch nicht erklären.

2.4 Dielektrische Eigenschaften

Mikroskalige Füllstoffe erhöhen aufgrund ihrer meist größeren Permittivität und durch verstärkte Grenzflächenpolarisation üblicherweise die Permittivität von Werkstoffen [TAN-05b]. Bei nanoskaligen Füllstoffen kann jedoch in einigen Untersuchungen eine Verringerung der Permittivität bei Netzfrequenz beobachtet werden.

Imai et al. stellten in [IMA-02] diesen Effekt bei mit 6 Gew. % nanoskaligem Schichtsilikat gefülltem Epoxidharzformstoff und Raumtemperatur fest. Bei höheren Temperaturen war der Unterschied zwischen gefülltem und ungefülltem Epoxidharzformstoff sogar noch deutlicher zu sehen. Ebenso wies der gefüllte Werkstoff bei erhöhter Temperatur einen niedrigen Verlustfaktor auf. Auch Nelson et al. konnten bei einem mit 10 % TiO_2 gefüllten Epoxidharzformstoff eine um ca. 20 % niedrigere Permittivität als beim ungefüllten Formstoff messen [NEL-04b]. Fothergill et al. berichteten ebenfalls von um ca. 6 % geringeren Permittivitäten und um ca. 12 % (TiO_2) bzw. 30 % (ZnO) geringeren Verlustfaktoren bei mit 10 % nanoskaligem TiO_2 oder ZnO gefülltem Epoxidharzformstoff [FOT-04]. Im Gegensatz dazu nahmen

beide Kenngrößen zu, falls 10 % mikroskalige Füllstoffe (TiO_2 oder Al_2O_3) verwendet wurden. Dass nanoskalige Füllstoffe die Permittivität eines Werkstoffs im Vergleich zum ungefüllten Polymer verringern können, wird meist durch die Bindung von Polymerketten an die Füllstoffpartikel erklärt, wodurch die Bewegung der Ketten eingeschränkt und damit die Polarisierbarkeit reduziert wird [NEL-02], [NEL-04a], [TAN-05b].

2.5 Raumladungen

Aus verschiedenen Quellen geht hervor, dass sich nanoskalige Füllstoffe positiv auf Raumladungseffekte auswirken können.

So zeigten Versuche von Nelson et al., dass mit 10 % mikro- bzw. nanoskaligem TiO_2 gefüllte Epoxidharzformstoffe unter Gleichspannungsbeanspruchung am Anfang zwar eine ähnliche Raumladungsverteilung aufwiesen, sich nach einiger Zeit aber beim Mikrokomposit eine ungleichmäßige Ladungsverteilung einstellte, während das beim Nanokomposit nicht der Fall war [NEL-02], [NEL-04c]. Weiter wurde eine geringere maximale Feldstärke und ein schnellerer Ladungsabbau im Werkstoff mit nanoskaligen Füllstoffen beobachtet.

Zilg et al. stellten bei Prüflingen aus Polypropylen (PP) und Ethylvinylacetat (EVA) mit nanoskaligem Octadecylamin eine Verringerung der Raumladungen bei Feldstärken über ca. 20 kV/mm sowie eine Erhöhung selbiger bei geringeren Feldstärken fest [ZIL-03].

Andritsch berichtete bei seinen Untersuchungen zum zeitlichen Aufbau von Raumladungen in Epoxidharzformstoff von einer Abhängigkeit von Füllstoffart und teilweise auch vom Füllgrad [AND-10]. Während bei nanoskaligem MgO alle untersuchten Füllgrade zu einem verringerten Aufbau von Raumladungen führten, war dieser Effekt bei nanoskaligem Aluminiumnitrid (AlN) nur bei 0,5 % und 2 % Füllgrad (jeweils in Gew. %) zu beobachten. Bei einem Füllgrad von 5 % stieg der Raumladungsaufbau jedoch im Vergleich zum ungefüllten Formstoff an. Nanoskaliges Al_2O_3 führte hingegen nur bei 2 % Füllgrad zu einer geringeren Ansammlung von Raumladungen, die Werte bei 0,5 % und 5 % Füllgrad lag sogar etwas über denen von ungefülltem Epoxidharzformstoff.

Eine Erklärungsmöglichkeit für die Verringerung von Raumladungen ist die Annahme einer höheren lokalen elektrischen Leitfähigkeit durch eine Überlappung von Interphasenregionen um die Füllstoffpartikel [NEL-04b], [LEW-06], (vgl. Kap. 3.3). Eine weitere Theorie ist der Abbau von Raumladungen durch die Rekombination von Elektronen und Löchern an der Oberfläche der Füllstoffpartikel [LEW-07], [AND-10] (siehe auch Kap. 3.6 und Kap. 3.7).

2.6 Thermische Eigenschaften

Auf die Frage, wie sich Nanofüllstoffe auf die thermischen Eigenschaften, speziell auf die Glasübergangstemperatur eines Werkstoffs auswirken, liefert die Literatur eine Vielzahl unterschiedlicher Ergebnisse [NEL-10], [ZOU-08]. Es wird von keinem Einfluss [MER-03], einer Erhöhung [IMA-02], [SHA-02], einer Absenkung [ROS-06], sowie von beiden Effekten, abhängig vom Füllgrad [SUN-04], dem Füllstoff [RIT-06] oder der Werkstoffverarbeitung [ASH-02], [RIT-06], [TAG-10] berichtet. Eine Erklärungsmöglichkeit für diese unterschiedlichen Beobachtungen liefert das Zurückführen von Änderungen in der Glasübergangstemperatur auf die Bindung vom Polymer an den Füllstoff. So wird eine Erhöhung der Glasübergangstemperatur mit einer starken Anbindung, eine Absenkung durch Erhöhen des freien Volumens mit einer sehr schwachen bzw. keiner Bindung zwischen Polymer und Füllstoff in Zusammenhang gebracht [SUN-04], [RIT-06]. Dies würde bedeuten, dass bei einigen Nanokompositen eine starke, bei anderen eine schwache bzw. keine Anbindung von Füllstoff auftritt.

Analog dazu finden sich auch für die Zersetzungstemperatur Quellen, die von einer Verbesserung durch den Einsatz von Nanofüllstoffen berichten [SHA-02] bzw. keinen derartigen Effekt feststellen konnten [KAS-03].

2.7 Offene Fragen und Zielsetzung der Arbeit

Die in diesem Kapitel aufgeführten Untersuchungsergebnisse legen den Schluss nahe, dass nanoskalige Füllstoffpartikel Verbesserungen in einigen für Isolierwerkstoffe relevanten Eigenschaften bewirken können. Allerdings wurden die meisten dieser Untersuchungen an Werkstoffen durchgeführt, welche sich zwar für die Herstellung von Labormustern eignen, nicht aber für die Verwendung in mechanisch, chemisch und thermisch hoch beanspruchten Komponenten, wie sie etwa in gasisolierten Schaltanlagen benötigt werden. Es sind jedoch genau diese Komponenten, in denen die oben aufgeführten möglichen Verbesserungen die größten Vorteile aufweisen würden. Daher soll in dieser Arbeit hauptsächlich ein Werkstoffsystem auf der Basis von Epoxidharzformstoff untersucht werden, welches diesen Belastungen widerstehen kann und daher praxisrelevante Aussagen ermöglicht. Die zu diesem Zweck verwendeten Prüf- und Analyseverfahren sollen dabei ebenfalls speziell für Isolierstoffe der Hochspannungstechnik relevante Eigenschaften untersuchen sowie mögliche Änderungen durch nanoskalige Füllstoffe aufzeigen. Außerdem soll festgestellt werden, ob sich die Ergebnisse durch existierende theoretische Modellvorstellungen für polymere Nanokomposite erklären lassen.

3 Modellvorstellungen für Nanokomposite

Die Vielzahl an Polymeren und Füllstoffen eröffnet eine nahezu unbegrenzte Anzahl an Kombinationsmöglichkeiten für die Herstellung von polymeren Nanokompositen. Trotz dieser Vielfalt an möglichen Werkstoffen, welche sich in ihren Eigenschaften deutlich voneinander unterscheiden können, existieren einige Modellvorstellungen zur Beschreibung der Wirkungsweise von polymeren Nanokompositen, die unabhängig von den verwendeten Komponenten sind (vgl. Kap. 3.1 bis Kap. 3.5). Darüber hinaus gibt es aber auch Modellvorstellungen, welche sich zwar in ihrer ursprünglichen Formulierung auf eine spezielle Kombination von Polymer und Füllstoff beziehen, in ihrer Grundidee aber zumindest teilweise auch auf andere Werkstoffe übertragen lassen (vgl. Kap. 3.6 und Kap. 3.7).

3.1 Intensitätenmodell von Lewis

Beim Intensitätenmodell nach Lewis [LEW-04a], [LEW-04b] handelt es sich um eine abstrakte Betrachtung des Übergangs zwischen zwei Gebieten mit unterschiedlichen Eigenschaften, welche sich nicht auf konkrete physikalische Vorgänge bezieht. Es bildet mit der Definition der Interphase jedoch die Grundlage für weitere Modelle zur Beschreibung des Wirkmechanismus von polymeren Nanokompositen.

Lewis definiert in [LEW-04b] (basierend auf Überlegungen von Rusanov in [RUS-71]), den Übergangsbereich zwischen zwei unterschiedlichen Gebieten A und B, in denen sich eine Eigenschaft I von I_A nach I_B ändert, als die sogenannte „Interphase“. Die Ausdehnung der Interphase wird dabei von den Punkten begrenzt, an denen die Eigenschaft I wieder I_A oder I_B entspricht (vgl. Bild 3-1).

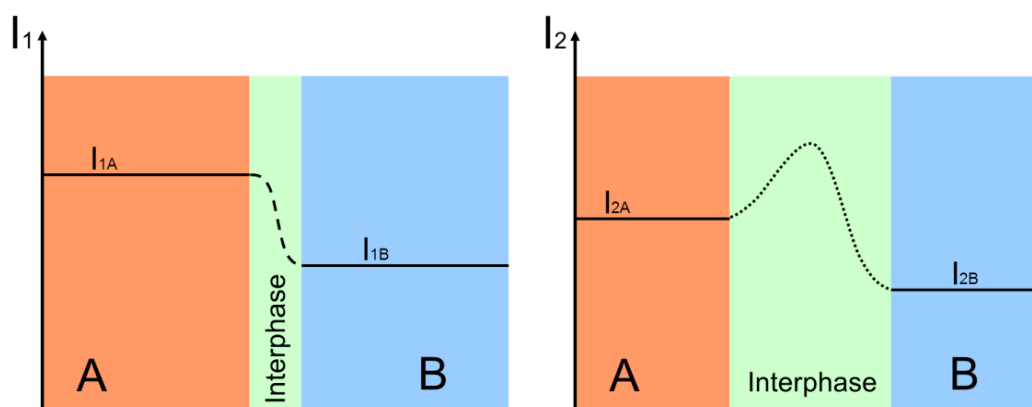


Bild 3-1: Mögliche Verläufe zweier Eigenschaften I_1 und I_2 in den Bereichen A, B und der Interphase dazwischen (nach [LEW-04b]).

Folglich ist die effektive Dicke der Interphase von der jeweils betrachteten Eigenschaft abhängig [RUS-71]. Beispiele für solche Eigenschaften einer Interphase sind die Konzentration freier Elektronen am Übergang von einem Metall zu einem Dielektrikum oder die Konzentration von Wassermolekülen beim Übergang von einem Feststoff in ein Gas [LEW-04b].

3.2 Spezifische Oberfläche und Interphasenvolumen bei Nanokompositen

Der hauptsächliche Unterschied zwischen nanoskaligen und herkömmlichen (d.h. mikroskaligen) Füllstoffpartikeln ist ihre Größe und die damit verbundene spezifische (d. h. auf die Masse der Partikel bezogene) Oberfläche. Als Beispiel hierfür sollen die zwei Partikeldurchmesser 10 μm und 10 nm verglichen werden. Diese Abmessungen beschreiben die tatsächlichen Größen mikroskaliger bzw. nanoskaliger Füllstoffpartikel sehr gut. Beide Füllstoffe sollen kugelförmig sein sowie aus dem gleichen Material mit einer Dichte von 4 g/cm^3 bestehen, welche etwa der von (mikroskaligem) Aluminiumoxid entspricht. Die Anzahl an Partikeln, die in einem Gramm Füllstoff enthalten sind, berechnet sich zu:

$$n = \frac{1g}{m_p} = \frac{1g}{V_p \cdot \rho} = \frac{1g}{\frac{4}{3} \cdot r_p^3 \cdot \pi \cdot \rho} \quad [1]$$

mit:

n	die Anzahl an Partikeln in einem Gramm Füllstoff
m_p	die Masse eines Partikels
V_p	das Volumen eines Partikels
ρ	die Dichte der Partikel
r_p	der Radius eines Partikels

Ein Gramm mikroskaliger Füllstoff enthält somit ca. $480 \cdot 10^6$ Partikel, ein Gramm nanoskaliger Füllstoff hingegen etwa $480 \cdot 10^{15}$ Partikel. Die Partikeloberfläche in dieser Masse berechnet sich zu:

$$A = A_p \cdot n = 4 \cdot \pi \cdot r_p^2 \cdot n \quad [2]$$

mit:

A	die Oberfläche aller Partikel in einem Gramm Füllstoff
A_p	die Oberfläche eines Partikels

Die Partikeloberfläche in einem Gramm Füllstoff beträgt bei nanoskaligen Partikeln damit 150 m^2 , bei mikroskaligen Partikeln jedoch nur $0,15 \text{ m}^2$. Die um den Faktor 1000 kleineren Nanopartikel haben also eine um den Faktor 1000 größere spezifische Oberfläche.

Werden derartige Füllstoffpartikel in ein Polymer eingemischt, so ergibt sich um jedes Partikel ein Gebiet der Interphase (vgl. Kap. 3.1), wobei die Fläche, an der sie sich ausbilden kann, von der (spezifischen) Partikeloberfläche abhängt. Bei der Betrachtung einer derartigen Interphase um die zwei genannten Partikeltypen wird deutlich, dass das Volumen der Interphase bei konstanter Interphasendicke mit abnehmendem Partikeldurchmesser im Vergleich zum Partikelvolumen immer mehr zunimmt (vgl. Bild 3-2).

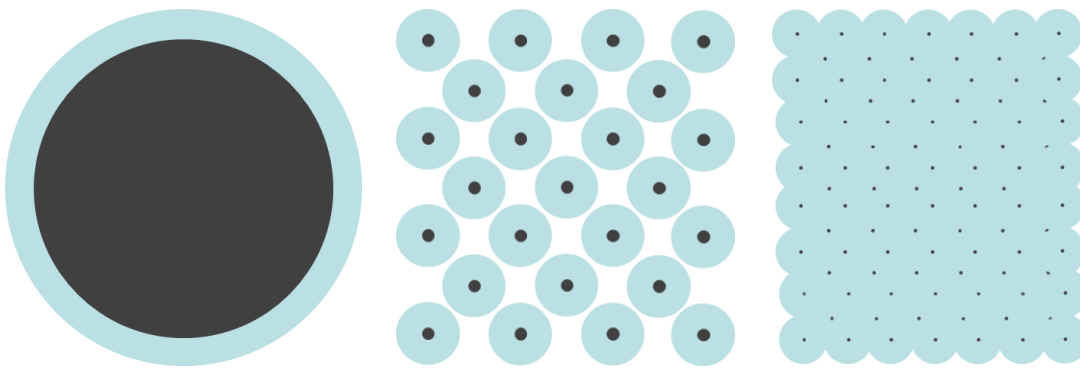


Bild 3-2: Zunehmendes Interphasenvolumen bei abnehmendem Partikeldurchmesser und gleicher Interphasendicke.

Dadurch ist es bei polymeren Nanokompositen im Unterschied zu herkömmlichen Mikrokompositen möglich, dass das Volumen der Interphase und damit ihre von Füllstoff und Polymer unterschiedlichen Eigenschaften den Werkstoff dominiert. Daraus entstand die Überlegung, Werkstoffe mit „maßgeschneiderten“ Eigenschaften zu entwickeln, welche sich durch die Eigenschaften der Interphase ergeben [GLE-92], [FRE-01].

3.3 Elektrische Doppelschicht

Ein geladenes Partikel, welches sich in einer elektrolytischen Lösung befindet, wird von einer Ionenwolke umhüllt. Die dabei entstehende Struktur wird als elektrische Doppelschicht bezeichnet [OHS-98]. Dieses Phänomen stammt aus dem Bereich der Kolloidchemie. Es ist noch nicht eindeutig geklärt, ob diese Doppelschicht bei polymeren Nanokompositen ebenfalls auftritt. Einige Hinweise sprechen jedoch für die Existenz der elektrischen Doppelschicht und ihr Auftreten ist Bestandteil mehrerer Modellvorstellungen, welche sich mit der Erklärung der Wirkungsweise dieser Werkstoffe beschäftigen.

Das Modell und die Vorstellung der elektrischen Doppelschicht wurde in mehreren Schritten von der Helmholtz-Doppelschicht zur Gouy-Chapman-Stern-Doppelschicht entwickelt und auch später kontinuierlich weiter verfeinert [HUN-81]. An dieser Stelle soll jedoch nur das Prinzip des letztgenannten Modells erläutert werden:

Wird ein Partikel in eine elektrolytische Lösung eingebracht, so lädt sich dieses gewöhnlich z. B. durch eine Adsorption von Ionen an der Partikeloberfläche, eine Ionisation von Oberflächengruppen, ein Angleich des Fermi-Niveaus von Partikeloberfläche und Lösung oder durch Reibung elektrisch auf [OHS-98], [LEW-04a], [TAN-05a], [LEW-06]. Durch die Aufladung werden Ionen mit der entgegengesetzten Ladung („counterions“) vom Partikel angezogen und Ionen mit der gleichnamigen Ladung („co-ions“) vom Partikel abgestoßen. Dadurch bildet sich um das Partikel eine elektrische Doppelschicht (Bild 3-3 a)). Zur einfacheren Erklärung soll zunächst nur ein eindimensionales Modell betrachtet werden (Bild 3-3 b)):

Direkt am geladenen Partikel befindet sich eine als „Stern-Doppelschicht“ („Stern layer“) bezeichnete Schicht aus Ionen, die nicht nur durch elektrostatische Kräfte, sondern durch weitere Bindungsmechanismen stärker an die Partikeloberfläche gebunden sind [LEW-04b]. Die Beweglichkeit dieser Ionen ist daher stark eingeschränkt, wobei es Hinweise darauf gibt, dass sie nicht vollkommen unbeweglich sind, sondern sich tangential zur Partikeloberfläche bewegen können [RUB-04]. Außerhalb der Stern-Doppelschicht schließt sich eine weitere, diffuse Schicht aus Ionen an, welche durch thermische Bewegung nicht fest ortsgebunden ist und in der sich die Ionen bewegen können. Diese Schicht wird „diffuse Schicht“ („diffuse layer“) oder nach ihren Entdeckern „Gouy-Chapman-Doppelschicht“ („Gouy-Chapman-layer“) genannt. Die Konzentration der Ionen, welche die entgegengesetzte Ladung des Füllstoffpartikels aufweisen („counterions“), fällt mit steigendem Abstand vom Partikel r ab, während die Konzentration der Ionen mit gleicher Ladung wie das Partikel („co-ions“) mit steigendem Abstand r zunimmt [LYK-95]. Setzt man voraus, dass der Werkstoff insgesamt ungeladen sein soll, so nähern sich beide Ionenkonzentrationen in großem Abstand vom Partikel der gleichen Konzentration p_∞ [LEW-04b]. Durch die diffusen Doppelschichten entsteht zwischen den Füllstoffpartikeln eine abstoßende Kraft, welcher der Anziehung durch die van der Waals-Kraft entgegenwirkt. Dies führt dazu, dass es zu einer Stabilisierung des Systems bei einem bestimmten Partikelabstand kommt. Dieses Phänomen bildet die Grundlage der nach den Wissenschaftlern Derjaguin, Landau, Verwey und Overbeek benannten „DLVO-Theorie“, welche die Stabilität kolloidaler Systeme beschreibt [LEW-06].

Als charakteristische Größe für die Ausdehnung der elektrischen Doppelschicht kann der inverse Debye-Hückel-Parameter κ^{-1} , auch Debye-Länge genannt, verwendet

werden [HUN-81]. Dieser bezeichnet den Abstand r , bei dem das Potenzial auf das 1/e-fache des Ausgangswerts abfällt (vgl. [LEW-04b]). Er ist von der Konzentration der vorhandenen Ionen abhängig und nimmt mit steigender Anzahl an Ionen ab [HUN-81].

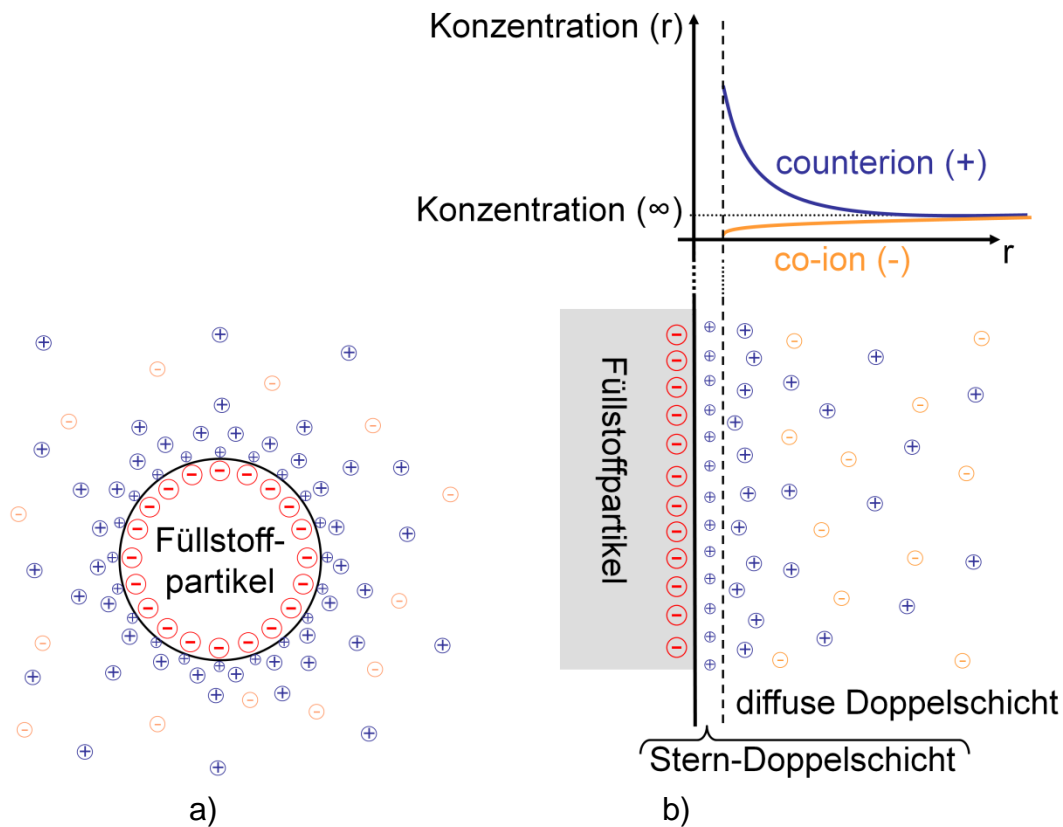


Bild 3-3: Elektrische Doppelschicht um ein Füllstoffpartikel.

a) Schematische Darstellung.

b) Eindimensionale Betrachtung und Ladungsträgerverteilung (nach [LEW-06]).

Liegt an einem von einer elektrischen Doppelschicht umgebenen Partikel ein elektrisches Feld an, so können sich die Ladungsträger der diffusen Schicht um das Partikel herum bewegen, wodurch sich eine größere effektive Permittivität ergeben kann als Partikel oder Matrixmaterial alleine aufweisen [LEW-04b]. Bei genügend hoher Partikelkonzentration besteht die Möglichkeit einer Überlappung der Doppelschichten, wodurch sich Ionen entlang der überlappenden Doppelschichten bewegen können [LEW-04b], was sich in einer gesteigerten elektrischen Leitfähigkeit bemerkbar machen würde.

Das Prinzip der elektrischen Doppelschicht wurde ursprünglich für Partikel in einer elektrolytischen Lösung postuliert. Bei einem Füllstoffpartikel in Epoxidharz würde daher das Modell streng genommen nur so lange gelten, wie das Harz in flüssiger Form vorliegt. Allerdings finden sich vor allem auf dem Gebiet der theoretischen Betrachtung von Nanokompositen Literaturquellen, welche dieses Prinzip auch auf

den entstehenden festen Werkstoff übertragen [LEW-04b], [TAN-05a], da die Ladungen um die Füllstoffpartikel bei der Verfestigung bestehen bleiben [LEW-04b].

3.4 Mehrschichtenmodelle

Während das werkstoffunabhängige Intensitätsmodell von Lewis nicht näher auf die Struktur der Interphase eingeht, ermöglicht die Beschränkung auf polymere Nanokomposite eine differenziertere Betrachtung dieses Bereichs. Dies berücksichtigen z. B. die Mehrschichtenmodelle von Schadler und Tanaka, wobei es jedoch auch weitere Beispiele ähnlicher Überlegungen gibt (z. B. [TSA-95]).

3.4.1 Zwei-Schichten-Modell von Schadler

Schadler unterteilt in [SCH-03] die Interphase in eine „gebundene Polymerschicht“ („bound polymer layer“) sowie eine „Region der Interphase“ („interfacial region“). Die gebundene Polymerschicht wird dabei als Polymer definiert, welches direkt an den Füllstoff gebunden ist. Eine derartige Schicht tritt bei Nanokompositen oft, aber nicht immer auf [SCH-03]. Als Beweis für deren Existenz wird aufgeführt, dass sich ein Teil des Polymers nach Hinzugabe von Nanopartikeln nicht mehr chemisch lösen lässt. Die „Region der Interphase“ definiert sich nach [SCH-03] als Polymergebiet um ein Nanopartikel, welches eine veränderte Kettenkonformation und/oder Beweglichkeit besitzt. Für dessen Existenz spricht die Beeinflussung der Glasübergangstemperatur bei dünnen Filmen, wodurch weiter von den Partikeln entfernte Bereiche der Polymerketten beeinflusst werden müssen [SCH-03].

Die „gebundene Polymerschicht“ und die „Region der Interphase“ zusammen genommen entsprechen dabei der Interphase nach der Definition von Lewis [LEW-04b] (vgl. Kap. 3.1).

3.4.2 Multi-core Modell von Tanaka

Im Multi-core Modell nach [TAN-05a] und [TAN-07b] greift Tanaka die bereits von Schadler getroffene Aufteilung der Interphase in zwei Bereiche [SCH-03] auf, definiert jedoch darüber hinaus noch einen weiteren Bereich und überlagert diesen drei Bereichen eine elektrische Doppelschicht. Die Interphase unterteilt sich in diesem Modell in die folgenden Schichten:

- erste Schicht („bonded layer“)
- zweite Schicht („bound layer“)
- dritte Schicht („loose layer“)

Die erste Schicht („bonded layer“) besteht aus Polymer, welches an die Füllstoffoberfläche gebunden ist und entspricht der „gebundenen Polymerschicht“ des Modells von Schadler. Die zweite Schicht („bound layer“) besteht aus Polymer, welches stark an die erste Schicht gebunden ist oder von ihr stark beeinflusst wird, wobei sich dies auch auf die Kettenbeweglichkeit bezieht. Zusätzlich zu diesen beiden Schichten wird eine dritte Schicht („loose layer“) definiert, welche chemisch durch die zweite Schicht und elektrisch durch die Gouy-Chapman-Doppelschicht der elektrischen Doppelschicht (vgl. Kap. 3.3) beeinflusst wird. Diese dritte Schicht ist lose an die zweite gebunden und besitzt eine andere Kettenkonformation, ein anderes freies Volumen oder eine andere Kristallinität als diese. Damit entsprechen die zweite und dritte Schicht zusammen genommen der „Region der Interphase“ im Modell von Schadler.

Allen drei Schichten wird die Gouy-Chapman-Doppelschicht der elektrischen Doppelschicht überlagert [TAN-05a].

Als Schichtdicken werden 1 nm, einige Nanometer sowie einige zehn Nanometer für die erste, die zweite und die dritte Schicht angegeben [TAN-05a].

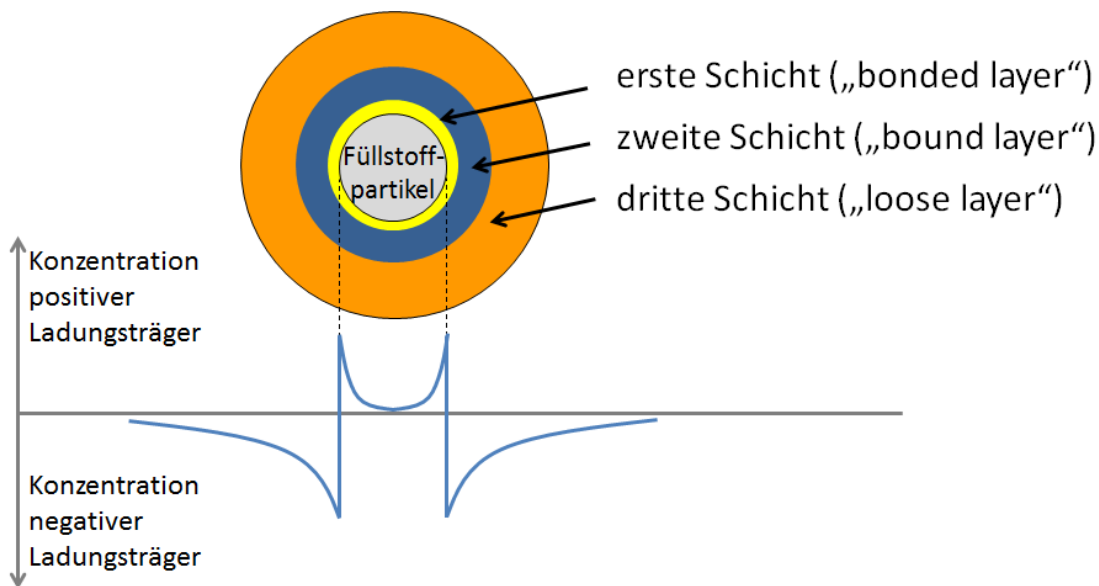


Bild 3-4: Aufbau der einzelnen Schichten und überlagerte elektrische Doppelschicht um ein positiv geladenes Füllstoffpartikel im Multi-core Modell (nach [TAN-07b]).

Obwohl die beiden Mehrschichtmodelle von Schadler und Tanaka näher auf die Struktur der Interphase speziell bei polymeren Nanokompositen eingehen, können sie diese nicht im Detail beschreiben. Dies liegt daran, dass eine Unterteilung in diskrete Schichten eine große Idealisierung darstellt, in der Realität ist ein kontinuierlicher Übergang der einzelnen Bereiche, vor allem der Übergang zum unbeeinflussten Polymer wahrscheinlicher (vgl. [LEW-06]). Zusätzlich werden die großen Unterschiede in der Morphologie unterschiedlicher Polymere sowie die

Struktur und Oberflächenbeschaffenheit der Füllstoffpartikel nicht berücksichtigt [RAE-09a]. Die allgemeine Erklärung der Eigenschaften polymerer Nanokomposite ist mit diesen Modellen daher kaum möglich, sie eignen sich jedoch zur Diskussion von grundlegenden Phänomenen in der Interphase [RAE-09a].

3.5 Interphasenvolumen Modell von Rätzke

Im Gegensatz zu den bisher genannten Modellen zur Beschreibung der Wirkungsweise von polymeren Nanokompositen stellt das Interphasenvolumen Modell von Rätzke [RAE-06a], [RAE-06b], [RAE-09a] eine quantitative anstatt einer qualitativen Betrachtung der Interphase dar. Basierend auf der Definition der Interphase nach Lewis bietet es eine Möglichkeit, das Volumen an Interphase um die Füllstoffpartikel, welches bei Nanokompositen eine große Rolle spielt (vgl. Kap. 3.2), analytisch zu berechnen.

Das Modell geht von folgenden Annahmen aus:

- Alle Partikel sind kugelförmig und haben den gleichen Durchmesser.
- Alle Partikel werden von einer Interphase mit konstanter Dicke umgeben.
- Die Partikel sind im Polymer (ideal) gleichmäßig verteilt und kubisch raumzentriert angeordnet.

Der aus diesem Modell resultierende Volumenanteil an Interphase in Abhängigkeit vom Füllgrad zeigt einen charakteristischen Verlauf (Bild 3-5):

Bei niedrigen Füllgraden überlappen sich die Interphasen um die einzelnen Partikel noch nicht und das Interphasenvolumen wächst linear mit dem Füllgrad. Nimmt der Füllgrad zu, so beginnen sich die Interphasen um die Partikel teilweise zu überlappen und die Zunahme an Interphase wird geringer. Ab einem bestimmten Füllgrad ist das gesamte Polymer mit Interphase durchsetzt, eine Erhöhung des Füllgrades bewirkt dann lediglich eine Zunahme an Füllstoffvolumen, wodurch der Anteil an Interphasenvolumen am Gesamtvolumen wieder absinkt.

Haben Partikeldurchmesser und Interphasendicke ähnliche Abmessungen, so liegt das Maximum an Interphasenvolumen bei Füllgraden unter 10 %, wobei das Interphasenvolumen dort über 90 % beträgt (vgl. Bild 3-5). Damit kann auch die Zunahme der Wirkung von nanoskaligen Füllstoffen bei derart geringen Füllgraden und die Abnahme ihrer Wirkung bei höheren Füllgraden, wie sie z.B. in [FRE-06] beobachtet wurde, erklärt werden.

Das Interphasenvolumen Modell geht weder auf die konkrete Struktur oder die Vorgänge in der Interphase ein, noch beschreibt es deren qualitative Auswirkungen auf die Werkstoffeigenschaften. Sind diese Parameter jedoch bekannt, so ermöglicht

es eine Aussage über die Auswirkung unterschiedlicher Füllstoffkonzentrationen auf die Werkstoffeigenschaften und bietet damit die Möglichkeit der gezielten Optimierung. Umgekehrt kann das Modell aber auch verwendet werden, um einzelne Parameter der Interphase abzuschätzen, wenn die Werkstoffeigenschaften bei verschiedenen Füllgraden bekannt sind.

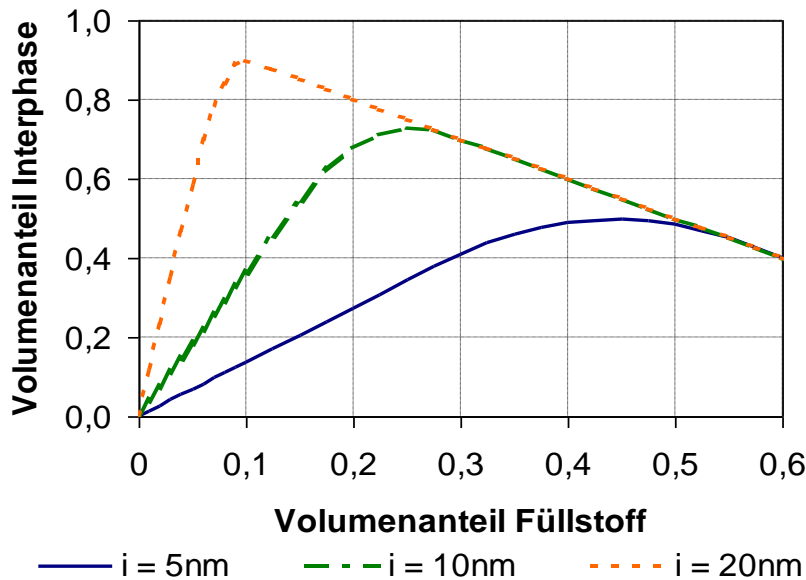


Bild 3-5: Volumenanteil an Interphase in Abhängigkeit vom Füllstoffanteil nach dem Interphasenvolumen Modell für verschiedene Interphasendicken i (Partikeldurchmesser: 30 nm) [RAE-09a].

3.6 Rekombinationsmodell von Lewis

In [LEW-07] stellt Lewis ein Modell vor, welches einen theoretischen Ansatz zur Erklärung des Verhaltens von mit nanoskaligem Titandioxid (TiO_2) gefülltem Polyethylen (PE) unter elektrischer Beanspruchung liefert. Obwohl es sich auf die beiden Komponenten PE und TiO_2 bezieht, soll es hier erläutert werden, da es sehr konkret auf die physikalischen Vorgänge an der Grenzfläche von Polymer und Füllstoff eingeht und die Prozesse auch auf andere Polymere und Füllstoffe übertragbar sind (vgl. [AND-10]).

Eine Voraussetzung für das Modell ist, dass die elektrische Leitfähigkeit im Werkstoff nur durch Elektronen- und Löchertransport bestimmt wird. Ionische Leitungsmechanismen, z. B. durch Verunreinigungen im Werkstoff, werden nicht berücksichtigt. Elektronen können sich in PE zwischen den Polymerketten bewegen, während sich Löcher entlang dieser Ketten bewegen und zwischen Kettensegmenten tunneln müssen, um längere Strecken zurückzulegen.

Für die weitere Erklärung soll ein TiO_2 -Partikel betrachtet werden, welches an zwei gegenüberliegenden Seiten von jeweils einer Polymerkette kontaktiert wird.

Elektronen, die sich auf dem Vakuum Niveau im PE befinden, können auf das (energetisch) niedrigere Leitungsband des TiO_2 -Partikels gelangen und laden dieses damit negativ auf (Bild 3-6 a)). Durch die sehr kleine Kapazität des Partikels zu seiner Umgebung werden die Energiezustände im Partikel angehoben, wodurch sich die Valenzbänder im Partikel und im Polymer annähern (Bild 3-6 b)). Dadurch können Elektronen aus dem Valenzband des Partikels nach Durchtunneln der Tunnelbarriere mit Löchern im Valenzband des Polymers rekombinieren (Bild 3-6 c)). Dabei bleibt im Valenzband des Partikels ein Loch zurück, welches durch thermisch unterstütztes Tunneln von Elektronen aus dem Polymer oder Elektronen aus dem Leitungsband des Partikels selbst neutralisiert werden kann (Bild 3-6 d)). Durch diesen Prozess ergibt sich eine Rekombination von Elektronen und Löchern am Füllstoffpartikel. Derartige Vorgänge würden die elektrische Leitfähigkeit und Abläufe beim Durchschlag beeinflussen sowie die Ansammlung von Raumladungen verringern.

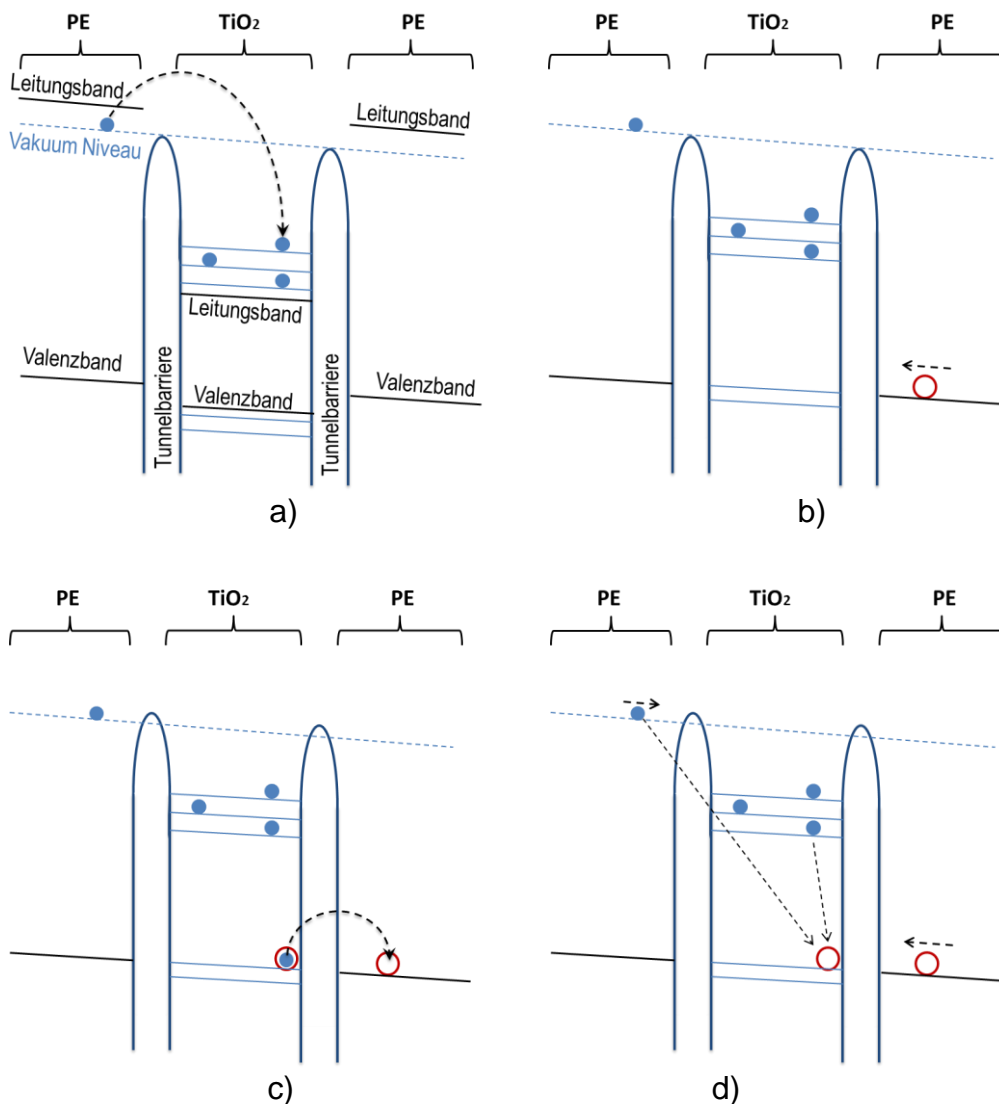


Bild 3-6: Rekombination von Elektronen und Löchern an einem TiO_2 Füllstoffpartikel in einer PE-Matrix (nach [LEW-07]).

Das Modell, welches für die Kombination von PE und TiO_2 entwickelt wurde, lässt sich auch für andere Kombinationen von Füllstoff anwenden. Es müssen dabei nur die Absolutwerte der Energieniveaus im Bändermodell angepasst werden. Ein Beispiel dafür mit den Kombinationen von Epoxidharzformstoff und MgO sowie TiO_2 findet sich in [AND-10] (vgl. Kap. 3.7).

Trotz dieser Anpassungsmöglichkeit und des Bezugs auf konkrete physikalische Vorgänge erlaubt das Rekombinationsmodell selbst in der Theorie nur Rückschlüsse auf eine begrenzte Anzahl von Eigenschaften polymerer Nanokomposite, da viele Parameter wie die Partikelform, -größe und -verteilung nicht berücksichtigt werden und das Modell grundsätzlich nur qualitative und keine quantitativen Aussagen ermöglicht.

3.7 Polymer Chain Alignment Model von Andritsch

Mit dem Polymer Chain Alignment Model beschreibt Andritsch die Polymerstruktur um Füllstoffpartikel, welche mit einem speziellen Haftvermittler behandelt wurden [AND-10]. Es vereint dazu Aspekte der Mehrschichtmodelle, des Interphasenvolumen-Modells und des Rekombinationsmodells.

Grundlage für dieses Modell bildet ein Werkstoff aus Bisphenol-A Epoxidharz mit nanoskaligen Füllstoffpartikeln, welche mit dem Haftvermittler „3-(2,3-epoxypropoxy)propyl-trimethoxysilan“ (EPPS) behandelt wurden. Aus Messungen wurde abgeleitet, dass auf der Partikeloberfläche etwa ein EPPS-Molekül pro nm^2 mit der Oberfläche reagiert (Bild 3-7, links).

Im Idealfall bindet sich jeweils ein Molekül des Haftvermittlers an eine Bisphenol-A-Kette, wodurch die Polymerketten senkrecht an die Partikeloberfläche gebunden sind (Bild 3-7, rechts). Analog zu den Mehrschichtmodellen wird die Interphasenregion in eine innere („aligned layer“) und eine äußere Schicht („affected layer“) unterteilt. Für erstgenannte wird eine Dicke von etwa 5 nm, für zweitgenannte von etwa 10 nm angenommen, was auf der Länge einer Bisphenol-A-Kette von ca. 5 nm basiert. Beide Größen sind jedoch vom Polymer, der Partikeloberfläche und der Oberflächenbehandlung der Partikel abhängig.

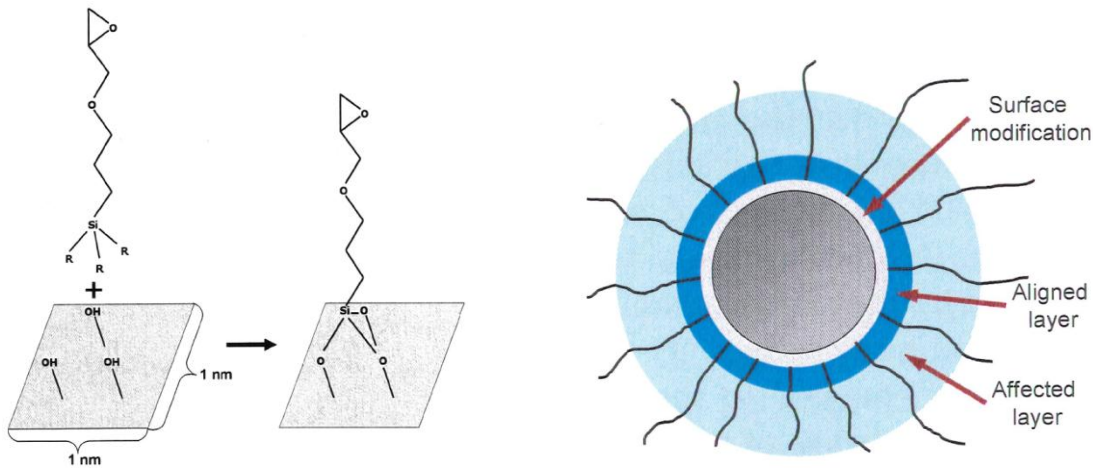


Bild 3-7: Prinzip der Reaktion von EPPS mit der Partikeloberfläche (rechts) und Struktur von Polymerketten um ein Füllstoffpartikel (links) [AND-10].

Der Anteil der jeweiligen Interphasenvolumina am Gesamtvolumen kann somit bei Annahme einer idealen Verteilung und kugelförmigen Partikeln mit gleichem Durchmesser analog zum Interphasenvolumen-Modell berechnet werden.

Die Auswirkungen der aus diesem Modell resultierenden, an die Partikeloberfläche gebundenen Polymerketten werden mit einer erhöhten Kristallinität, einer verbesserten Wärmeleitfähigkeit und einer verringerten Permittivität angegeben. Außerdem können die Partikel, wie im Rekombinationsmodell von Lewis beschrieben (vgl. Kap. 3.6), als Rekombinationszentren von Elektronen und Löchern dienen.

Das Polymer Chain Alignment Model liefert für den zu Grunde liegenden Werkstoff eine relativ genaue Beschreibung vom möglichen chemischen Aufbau der Polymerstruktur um ein Füllstoffpartikel sowie einige Hinweise auf deren Auswirkungen auf die Werkstoffeigenschaften. Es bezieht sich jedoch stark auf die vorgegebenen Komponenten, so dass für andere Werkstoffe eine erhebliche Anpassung des Modells nötig wäre.

3.8 Zusammenfassung

Keines der aufgeführten Modelle ist in der Lage, eine oder sogar mehrere Eigenschaften eines polymeren Nanokompositwerkstoffes vollständig zu beschreiben. Allerdings geben sie Hinweise auf mögliche Ursachen oder qualitative Auswirkungen der Werkstoffeigenschaften. Dies liegt zum Großteil an notwendigen Idealisierungen, welche viele Parameter (z. B. Verteilung und Oberflächenbeschaffenheit der Füllstoffpartikel) unberücksichtigt lassen. Außerdem sind die Abläufe, welche komplexeren Vorgängen wie etwa dem Feststoffdurchschlag, dem Treewachstum oder der Erosion durch Oberflächenentladungen zugrunde liegen, noch zu wenig geklärt, als dass Auswirkungen auf diese exakt beschrieben werden könnten.

Obwohl sich die aufgeführten Modelle in vielen Punkten unterscheiden, lassen sich einige Grundthesen bezüglich der Wirkung polymerer Nanokomposite daraus ableiten:

- Grundlage der Wirkungsweise von nanoskaligen Füllstoffen ist die Interaktion zwischen Füllstoff und Polymer an der Oberfläche der Füllstoffpartikel.
- Diese Interaktionsfläche bedingt, abhängig von der genauen Art der Interaktion, ein „Interaktionsvolumen“ um die Füllstoffpartikel, welches oft als „Interphase“ oder „Interphasenvolumen“ bezeichnet wird.
- Da die Interphase Eigenschaften besitzen kann, die weder Füllstoff noch Polymer alleine aufweisen, kann das resultierende Nanokomposit ebenfalls besondere Eigenschaften zeigen.
- Der maximale Volumenanteil an Interphase ist begrenzt und kann durch eine weitere Erhöhung der Füllstoffkonzentration sogar wieder abnehmen. Dadurch sind auch Veränderungen von Werkstoffeigenschaften nur in bestimmten Grenzen möglich.

Aus diesen Punkten folgt, dass es allgemein für eine maximale Wirksamkeit der Nanofüllstoffe notwendig ist:

- die Oberfläche der Füllstoffpartikel zu maximieren und Agglomerate und Aggregate möglichst zu vermeiden.
- die Interaktion zwischen Füllstoff und Polymer zu optimieren.
- den für die gewünschte Eigenschaft optimalen Füllgrad zu bestimmen.

4 Untersuchte Werkstoffe

Die praktisch durchgeführten Untersuchungen dieser Arbeit befassen sich mit Werkstoffen auf der Basis von Epoxidharzformstoff. Dieser Werkstoff wird bereits seit einigen Jahrzehnten in verschiedenen Bereichen der Hochspannungstechnik eingesetzt.

Auf Grund des immensen Umfangs dieses Themengebiets ist es nicht möglich, an dieser Stelle auf alle Aspekte von Epoxidharzformstoffen näher einzugehen. Daher sollen hier nur kurz die wichtigsten Informationen zu dieser Werkstoffgruppe sowie zu den verwendeten Werkstoffen gezeigt werden, welche auch für Erklärungen in den folgenden Kapiteln notwendig sind. Eine ausführlichere Behandlung der Chemie, Verarbeitung und Verwendung von Epoxidharz findet sich in der entsprechenden Fachliteratur (z. B. [LEE-67], [BEY-83], [DUS-85], [ELL-93], [HAR-08]).

4.1 Einführung in die Epoxidchemie

Grundlage eines jeden Epoxidharzformstoffs ist die Harzkomponente, welche die sogenannte „Epoxidgruppe“ enthält (Bild 4-1 a)). Epoxidharze können mehrere dieser Epoxidgruppen besitzen wie etwa das in dieser Arbeit verwendete Diglycidylether-Bisphenol A (Bild 4-1 b)).

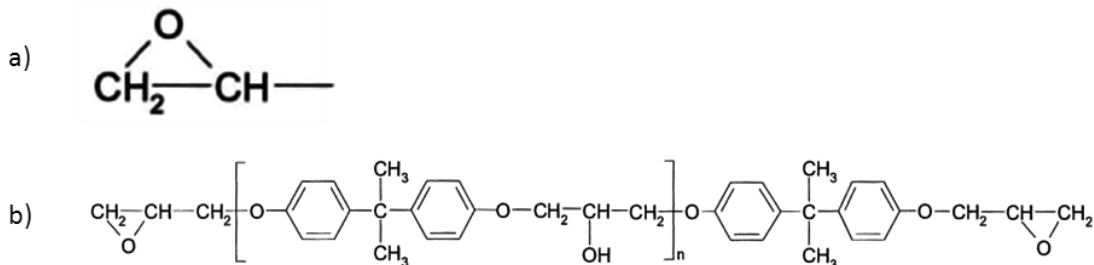


Bild 4-1: a) Epoxidgruppe und b) Diglycidylether-Bisphenol A [HAR-08].

Da die Reaktion von Epoxidharz mit einem Anhydridhärter für die Ergebnisse dieser Arbeit besonders relevant ist, wird das Prinzip der Vernetzung von Epoxidharz an diesem Beispiel nach [HAR-08] erklärt.

Vor der eigentlichen Reaktion von Harz mit dem Härter muss der Anhydridhärter zunächst durch eine Hydroxylgruppe (im Bild gekennzeichnet durch einen roten Kreis) in ein Monoester umgewandelt werden (Bild 4-2 a)). Diese sind als Substituenten an einem Teil der oligomerisierten Harzmoleküle enthalten (vgl. Bild 4-2 c)). Der Monoester kann anschließend mit der Epoxidgruppe des Harzes zu einem Diester reagieren (Bild 4-2 b)).

Die Hydroxylgruppe dieses Diesters ist in der Lage, mit einem weiteren Anhydrid zu reagieren (Bild 4-2 c)).

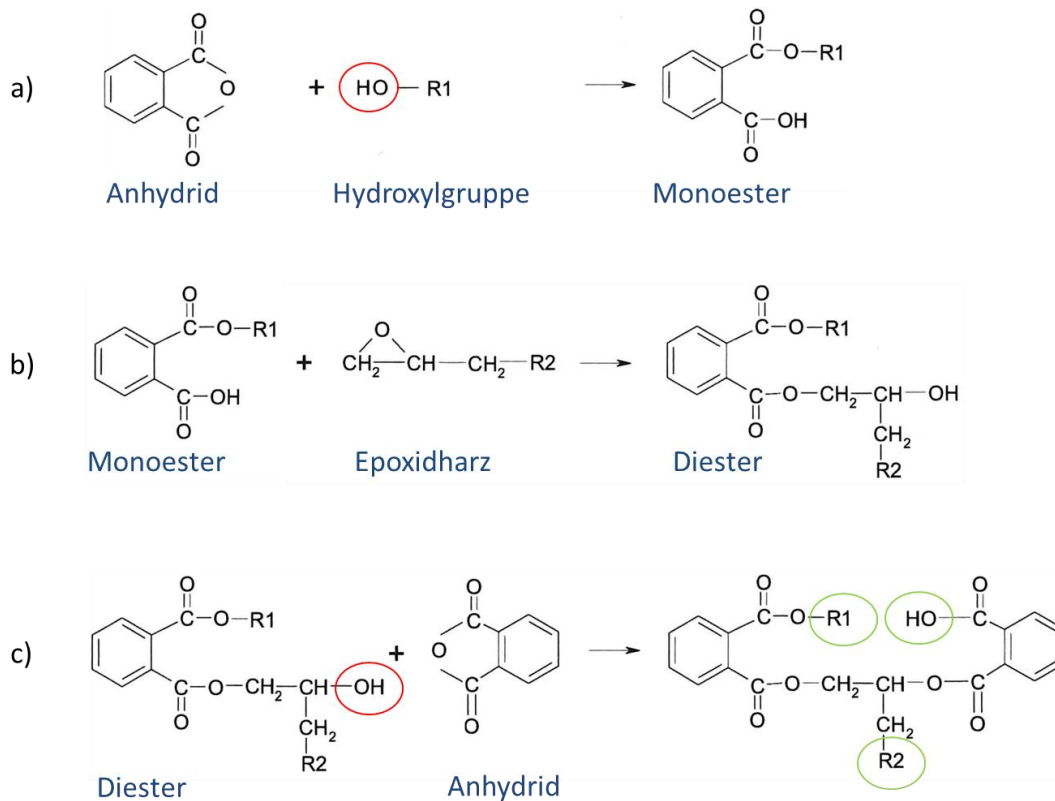


Bild 4-2: Prinzip der Vernetzung eines Epoxidharzes mit einem Anhydridhärter (nach [HAR-08]).

Weitere Reaktionen zum Aufbau eines Netzwerks sind über die dadurch entstandene Hydroxylgruppe sowie (abhängig von deren Beschaffenheit) über die mit „R1“ und „R2“ bezeichneten Gruppen möglich (grüne Kreise in Bild 4-2 c)).

In der Praxis werden bei Verwendung von Anhydridhärtern häufig noch Beschleuniger zugesetzt, um eine schnellere Esterbildung zu erreichen [HAR-08].

4.2 Werkstoffe mit nanoskaligem Al₂O₃

Das Hauptaugenmerk dieser Arbeit liegt in der Untersuchung der Eigenschaften von Nanokompositwerkstoffen auf Basis eines Epoxidharzsystems, welches sich mit Mikrofüllstoffen versetzt in ähnlicher Form z. B. für den Einsatz in gasisolierten Schaltanlagen eignet und daher gute Aussagen über die Relevanz möglicher Verbesserungen für den Praxiseinsatz erlaubt. Die Grundlage dieses Systems ist ein Bisphenol-A Epoxidharz, welches mit einem Anhydridhärter bei erhöhter Temperatur vernetzt wird. Als Füllstoff wurde nanoskaliges Al₂O₃ eingesetzt, welches laut Herstellerangaben eine mittlere Primärpartikelgröße zwischen 10 nm und 15 nm aufweist. Ausschlaggebend für die Wahl von Al₂O₃ als Füllstoff war die Tatsache, dass es sich aufgrund seiner hohen Beständigkeit gegenüber Zersetzungsprodukten

von Schwefelhexafluorid (SF₆) als mikroskaliger Füllstoff in Bauteilen von gasisolierten Schaltanlagen bewährt hat (vgl. [TOM-79], [STU-85], [BRA-87]).

Die Werkstoffe auf Basis dieses Epoxidharzsystems lassen sich in zwei Serien unterteilen, wobei die Komponenten (Harz, Härter, Füllstoff) bei beiden Gruppen identisch sind. Allerdings wurden die beiden Serien von unterschiedlichen Personen hergestellt, woraus sich Unterschiede in der Verarbeitung (z. B. Einmischungsdauer, Temperaturbehandlung...) ergeben können.

Alle im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Werkstoffe wurden von Industriepartnern produziert.

Serie 1 und Serie 2

Bei der Serie 1 und Serie 2 wurden zwei mögliche Arten bei der Einmischung der Füllstoffpartikel angewandt: Bei einer wird zunächst das Harz mit dem Füllstoff vermischt und erst anschließend der Härter zugegeben. Da die Vermischung des Füllstoffs mit dem Harz, d. h. der „A-Komponente“ erfolgt, wird diese Einmischung mit „A“ bezeichnet. Im anderen Mischverfahren werden zunächst Harz und Härter vermischt und anschließend wird erst der Füllstoff zugesetzt. Diese Methode der Einmischung wird im Folgenden mit „AB“ bezeichnet, da hier zuerst die Vermischung der „A-Komponente“ (Harz) mit der „B-Komponente“ (Härter) erfolgt und der Füllstoff in beide eingemischt wird.

Serie 1

Die Werkstoffe der Serie 1 enthalten Füllgrade bis zu 9 Gew. % (vgl. Tabelle 4-1). Alle Füllgrade der untersuchten Werkstoffe sind in Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmasse angegeben. Die Füllstoffe wurden vor dem Einmischen keiner Oberflächenbehandlung (wie z. B. Silanisierung) unterzogen. Alle Werkstoffe dieser Serie (abgesehen vom ungefüllten) wurden mit der Einmischart „AB“ hergestellt.

Tabelle 4-1: Werkstoffe der Serie 1.

Füllgrad in Gew.%	0 %	1,5 %	3 %	6 %	9 %
Einmischung	-	AB	AB	AB	AB
Füllstoffbehandlung	-	-	-	-	-

Serie 2

Bei einigen Werkstoffen der Serie 2 wurde die Einmischart „A“, bei anderen die Methode „AB“ angewandt. Außerdem wurde bei zwei Werkstoffen der Füllstoff vor der Einmischung silanisiert („sil.“), um mögliche Auswirkungen dieser Oberflächenbehandlung zu untersuchen. Einen Überblick über die Werkstoffe der Serie 2 liefern untenstehende Tabellen (Tabelle 4-2 bis Tabelle 4-5). Da für einige Untersuchungen wie Durchschlag oder Treeing spezielle Prüflingsgeometrien notwendig waren und dafür im Gegensatz zur Serie 1 teilweise andere Füllgrade als bei den plattenförmigen Prüflingen mit 3 mm Dicke zur Verfügung standen, sind die jeweiligen Werkstoffe nach ihren Formen oder ihrer Verwendung aufgeführt.

Tabelle 4-2: Plattenförmige Werkstoffe der Serie 2 (3 mm Dicke).

Füllgrad in Gew.%	0 %	1,5 %	1,5 %	2,5 %	2,5 %	3 %	3 %	3,65 %	5 %	8,2 %
Einmischung	-	AB	A	AB	A	A	A	AB	A	A
Füllstoffbehandlung	-	-	sil.	-	-	-	sil.	-	-	-

Tabelle 4-3: Plattenförmige Werkstoffe der Serie 2 für Durchschlagversuche in Öl (4 mm Dicke).

Füllgrad in Gew.%	0 %	4 %
Einmischung	-	A
Füllstoffbehandlung	-	-

Tabelle 4-4: Werkstoffe der Serie 2 für Durchschlagversuche in Kugel-Kugel-Anordnung.

Füllgrad in Gew.%	0 %	4 %	6 %
Einmischung	-	A	A
Füllstoffbehandlung	-	-	-

Tabelle 4-5: Werkstoffe der Serie 2 für Treeingversuche.

Füllgrad in Gew.%	0 %	1,5 %	3 %	6 %
Einmischung	-	A	A	A
Füllstoffbehandlung	-	-	-	-

4.3 Werkstoffe mit mikro- und nanoskaligem Al₂O₃

Neben der Untersuchung von Werkstoffen mit rein nanoskaligem Füllstoff wurden mit dem gleichen Harzsystem auch einige Untersuchungen an Werkstoffen mit Mikro- und Nanofüllstoffpartikeln („MNC“) durchgeführt. Durch den darin enthaltenen hohen Anteil an Mikrofüllstoff kann das Schrumpfen und der thermische Ausdehnungskoeffizient deutlich gesenkt werden [BEY-83], was z. B. das Eingießen von Metallteilen ermöglicht. Aus dem gleichen Grund kommt mikroskalig gefüllter Epoxidharzformstoff z. B. auch in Stützisolatoren zum Einsatz [NAI-08], wodurch diese Werkstoffreihe besonders praxisrelevant ist. Als Mikro- und Nanofüllstoff wurde

Al₂O₃ verwendet, wobei der Gehalt an Mikrofüllstoff deutlich größer ausfällt (vgl. Tabelle 4-6). Die Füllgrade sind in Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmasse, angegeben. Beim Werkstoff mit Mikro- und Nanofüllstoff entspricht die Matrix, welche sich zwischen den Mikrofüllstoffen befindet, einem mit ca. 9,1 Gew. % gefüllten Nanokomposit.

Tabelle 4-6: Werkstoffe mit mikro- und nanoskaligem Al₂O₃ für plattenförmige Prüflinge (4 mm Dicke) und Durchschlagversuche in Kugel-Kugel-Anordnung.

Füllgrad Nanofüllstoff in Gew.%	0 %	3 %
Füllgrad Mikrofüllstoff in Gew.%	67 %	67 %
Einmischung	AB	AB
Füllstoffbehandlung	-	-

4.4 Werkstoffe mit mikro- und nanoskaligem SiO₂

Neben Epoxidharzformstoff mit eingemischten nanoskaligen Al₂O₃-Partikeln wurde im Rahmen eines Rundversuchs der CIGRE Arbeitsgruppe WG D1.24 ein Epoxidharzformstoff mit Nanopartikeln aus SiO₂ untersucht, welche nicht mechanisch eingemischt, sondern chemisch in der Polymermasse erzeugt wurden (vgl. [NAN-11]). Neben diesen nanoskaligen Füllstoffen wurden einigen Werkstoffen auch Mikrofüllstoffe zugemischt, um die kombinierte Wirkung von Mikro- und Nanofüllstoffen untersuchen zu können. Eine Übersicht über die untersuchten Füllgrade liefert untenstehende Tabelle (Tabelle 4-7).

Tabelle 4-7: Werkstoffe mit mikro- und nanoskaligem SiO₂.

Füllgrad Nanofüllstoff in Gew.%	0 %	5 %	0 %	2,5 %	5 %	5 %
Füllgrad Mikrofüllstoff in Gew.%	0 %	0 %	65 %	62,5 %	60 %	65 %
Füllstoffbehandlung	-	-	-	-	-	-

5 Prüf- und Analyseverfahren

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten experimentellen Untersuchungen dienen drei übergeordneten Zielen:

- 1) Feststellen von möglichen Verbesserungen durch nanoskalige Füllstoffe bei besonders relevanten Eigenschaften im Bereich der Hochspannungstechnik. Dazu zählen die Durchschlagfestigkeit, die Treeingbeständigkeit sowie die Beständigkeit gegenüber Erosion durch Teilentladungen und stromschwache Lichtbögen.
- 2) Untersuchen der Auswirkungen von nanoskaligen Füllstoffpartikeln auf weitere Eigenschaften, welche sowohl für einen Einsatz des Werkstoffs als Isolierstoff als auch für das Verständnis der Wirkungsweise von Nanokompositwerkstoffen relevant sind. Hierzu gehören elektrische und dielektrische sowie thermische Eigenschaften.
- 3) Identifizieren möglicher Wirkmechanismen polymerer Nanokomposite. Zu diesem Zweck wurden mikroskopische Aufnahmen der Partikelverteilung, Untersuchungen der chemischen Bindungsstrukturen im Werkstoff und Dichtemessungen an den Werkstoffen durchgeführt.

Dadurch sollen nicht nur für Isolierwerkstoffe vorteilhafte Eigenschaften polymerer Nanokomposite, sondern auch mögliche Verschlechterungen in anderen Bereichen erkannt werden. Die Identifizierung von Wirkmechanismen kann nicht nur bei der Frage helfen, ob sich die Veränderungen der Eigenschaften durch existierende Modellvorstellungen erklären lassen, sondern auch bei der Optimierung nanoskalig gefüllter Systeme vorteilhaft sein.

5.1 Beständigkeit gegenüber elektrischen Beanspruchungen

5.1.1 Durchschlagfestigkeit

In dieser Arbeit wird die Durchschlagfestigkeit mit einem genormten Verfahren bestimmt, welches die Prüfung von polymeren Isolierstoffen beschreibt.

Die verwendete Norm weist jedoch darauf hin, dass die mit dieser Methode ermittelte Durchschlagfestigkeit durch Oberflächenentladungen (vgl. Bild 5-1) erheblich beeinträchtigt werden kann und die in dieser Norm dargestellten Verfahren im Allgemeinen nicht geeignet sind, die Durchschlagfestigkeit ohne vorausgehende Teilentladungen zu bestimmen [DIN-60243]. Da die Durchschlagfestigkeit eines Werkstoffs auch ohne vorherige Teilentladungseinflüsse untersucht werden sollte, war ein zusätzliches Prüfverfahren notwendig.

Prüfung nach DIN VDE 0303-21 Teil 1

Zur Ermittlung der Durchschlagfestigkeit wird unter anderem das in der Norm „DIN VDE 0303 Teil 21“ [DIN-60243] beschriebene Verfahren mit ungleichen Elektroden (vgl. Bild 5-1) in Isolieröl verwendet, da dies eine etablierte Prüfmethode für polymere Isolierstoffe ist. Nach jeder Prüfung wurde das verwendete Isolieröl (Shell Diala D) mit Unterdruck durch ein Filtersystem gepumpt, um Partikel und Zersetzungsprodukte zu entfernen.

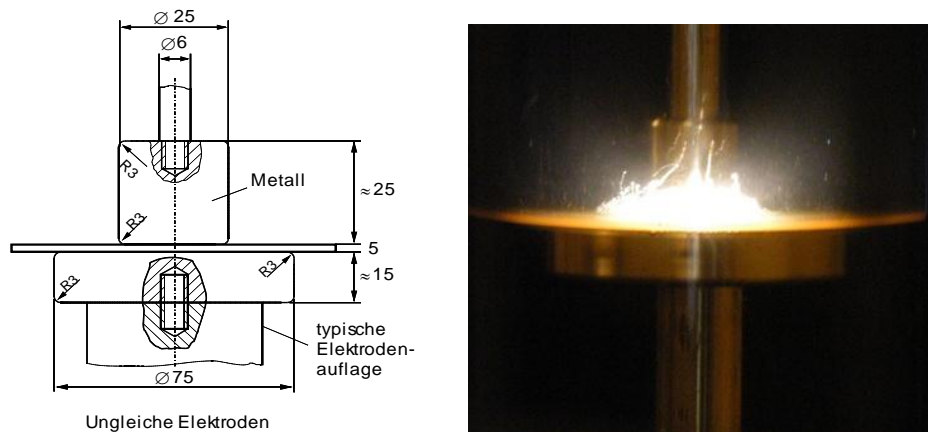


Bild 5-1: Elektrodenanordnung mit ungleichen Elektroden nach VDE 0303 Teil 21 [DIN-60243] (links) und bei der Prüfung auftretende Oberflächenentladungen (rechts).

Eigenes Prüfverfahren zur Ermittlung der Durchschlagfestigkeit

Ziel war es, ein Prüfverfahren zu finden, mit dem die Durchschlagfestigkeit eines Werkstoffes reproduzierbar und möglichst ohne andere Einflussfaktoren bestimmt werden kann, um verschiedene Werkstoffe vergleichen und Auswirkungen von nanoskaligen Füllstoffen auf die Durchschlagfestigkeit feststellen zu können.

Als Grundlage für ein derartiges Verfahren dienten Literaturquellen, welche ebenfalls die Ermittlung der Durchschlagfestigkeit von Epoxidharzformstoffen als Gegenstand haben.

Die Durchschlagfestigkeit ist keine Werkstoffkonstante, sie hängt unter anderem von der Schlagweite, der Elektrodenkonfiguration, der Temperatur, der Spannungsform und der Spannungssteigerungsgeschwindigkeit ab [ART-68], [FIS-76], [KUE-80], [JON-84]. Je nach Versuchsaufbau kann es aber auch deutlich mehr Einflussfaktoren wie etwa den Elektrodenwerkstoff, das Umgebungsmedium, die Prüflingsgröße oder die Art der Elektrodenanbringung geben (vgl. [SCH-74], [OLS-79], [SAC-80]).

Für einen Vergleich verschiedener Werkstoffe müssen aus diesem Grund bei der Prüfung der Durchschlagfestigkeit äußere, d. h. nicht vom zu prüfenden Werkstoff abhängige Einflussfaktoren entweder bei allen Versuchen konstant gehalten oder eliminiert werden. Da die Auswirkung einzelner Einflussfaktoren auf die zu prüfenden Werkstoffe unterschiedlich sein könnte, ist das Eliminieren der Einflussfaktoren hierbei vorzuziehen.

In der Literatur finden sich für die Untersuchung der Durchschlagfestigkeit von Epoxidharzformstoff verschiedene Elektrodengeometrien. Allen Anordnungen gemeinsam ist das Bestreben, ein möglichst homogenes Feld zu erzeugen, da nur so quantitative Aussagen über die Feldstärke im Werkstoff möglich sind [ART-64]. Bei stark inhomogenen Feldern wird der Feldstärkeverlauf meist durch das Ausbilden von Raumladungen so verändert, dass genaue Aussagen über die jeweils lokal herrschende Feldstärke nicht mehr möglich sind. Die häufigsten Elektrodenanordnungen, welche zur Realisierung eines möglichst homogenen Feldverlaufs bei Durchschlagversuchen von Epoxidharzformstoff verwendet wurden, sind:

- Platte-Platte-Anordnung (z. B. [LEU-64], [DOK-66])
- Kugel-Kugel-Anordnung (z. B. [KUE-80])
- Kugel-Platte-Anordnung (z. B. [LEU-64])
- „modifizierte Kugel-Kugel-Anordnung“ (z. B. [SCH-74])
- Kegel-Platte-Anordnung (z. B. [KÄR-91], [BUD-05])
- Kegel-Kegel-Anordnung (z. B. [KUE-80], [SAC-80], [SCH-96])

Die Platte-Platte-Anordnung erzeugt (bei entsprechend gestalteten Plattenrändern) ein homogenes Feld ohne unerwünschte Feldstärkeerhöhungen. Nachteilig ist jedoch die vergleichsweise große Oberfläche der Elektroden, welche eine Ablösung des Werkstoffs von den Elektroden infolge von Schrumpfvorgängen und unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten bei der

Prüflingsherstellung begünstigt. Eine Kugel-Kugel-Anordnung hat zwar kein ideal homogenes, sondern bei kleinen Elektrodenabständen ein nur sehr schwach inhomogenes Feld zur Folge, weist jedoch eine geringe Berührfläche zwischen Werkstoff und Elektrode auf. Dies ist vor allem für die in dieser Arbeit untersuchten Werkstoffe mit hohen Temperaturen bei der Herstellung der Prüflinge und aufgrund der Schrumpfvorgänge vorteilhaft. Bei der Kugel-Platte-Anordnung ist die Oberfläche der Elektroden im Vergleich zur Kugel-Kugel-Anordnung größer, das Feld bei gleichem Elektrodenabstand außerdem inhomogener. Die „modifizierte Kugel-Kugel-Anordnung“, wie sie in [SCH-74] beschrieben ist, besteht aus zwei Zylindern mit 30 mm Durchmesser, an deren Enden ein Radius von 12,5 mm angebracht ist. Bei dieser Elektrodenform wird der Werkstoff in einem größeren Volumen mit einem nahezu homogenen Feld beansprucht als es bei der Kugel-Kugel-Anordnung der Fall ist.

Bei der Kegel-Platte-Anordnung und der Kegel-Kegel-Anordnung werden die Elektroden üblicherweise nachträglich durch Besputtern, Bedampfen o. ä. aufgebracht. Diese Leitschicht und die darauf aufgesetzten Elektroden behindern eine Gasdiffusion nicht nennenswert [SAC-80], [WES-80], wodurch Umgebungseinflüsse untersucht werden können. Allerdings gibt es Hinweise darauf, dass nachträglich aufgebrachte Elektroden eine geringere Durchschlagfestigkeit zur Folge haben als eingegossene Elektroden [LEU-64]. Der Ausnutzungsfaktor der Elektrodenanordnungen mit kegelförmigen Elektroden ist stark vom Spitzenradius der Kegel abhängig und liegt in der Praxis bei im Vergleich zu den anderen genannten Elektrodenformen relativ niedrigen Werten von etwa 0,6 [BUD-05] bis 0,9 [KUE-80].

Da bei dem zu untersuchenden Epoxidharzformstoff aufgrund von Schrumpfvorgängen, der hohen Glasübergangstemperatur und der großen Härte des Werkstoffs sowie der hohen Temperaturen bei der Prüflingsherstellung mit einer starken Kontraktion des Werkstoffs während der Herstellung zu rechnen war, musste besonderer Wert auf eine geringe Berührfläche zwischen Werkstoff und Elektroden gelegt werden. Nachdem die Kugel-Kugel-Anordnung hierbei die besten Eigenschaften aufweist, wurde diese Elektrodenform ausgewählt. Die Ausnutzungsfaktoren betragen bei den verwendeten Elektrodenabständen von 0,3 mm und 0,8 mm etwa 0,98 bzw. 0,95.

Bei der Wahl des Elektrodenmaterials ist zu beachten, dass unerwünschte Reaktionen von Komponenten des Harzsystems mit dem Elektrodenwerkstoff, wie sie etwa bei Elektroden aus Messing oder verzinkten Elektroden möglich sind, die Durchschlagfestigkeit herabsetzen können [SCH-74]. Als Elektrodenwerkstoff wurde daher Edelstahl gewählt, da bei diesem keine derartigen Phänomene beobachtet

wurden [SCH-74]. Aus diesem Werkstoff sind Kugeln mit genau definierter Zusammensetzung, Geometrie und Oberfläche (z. B. für den Einsatz in Kugellagern) erhältlich, was reproduzierbare Versuchsbedingungen ermöglicht.

Basierend auf diesen Aspekten wurde eine Prüflingsform erstellt, bei der zwei Edelstahlkugeln mit 20 mm Durchmesser in Epoxidharzformstoff vergossen werden können (Bild 5-2). Der Boden und die Seitenwände der Form sind mit PTFE ausgekleidet, um eine möglichst gute Ablösung des Werkstoffs beim Schrumpfen zu ermöglichen und mechanische Spannungen zu verringern (vgl. [HAR-08]). Die glatte Oberfläche der Kugeln wurde dabei unmittelbar vor dem Eingießen im Bereich des geringsten Abstands mit Schmirgelleinen der Körnung 400 aufgeraut, was nach Erkenntnissen von Dokopoulos die besten Resultate liefert [DOK-66] und auch in anderen Untersuchungen angewandt wurde [SCH-74]. Unbehandelte sowie geringer oder stärker aufgeraute Elektroden zeigten vergleichsweise geringere Durchschlagfestigkeiten [DOK-66]. Die restliche Kugeloberfläche blieb jedoch unbehandelt, da an elektrisch gering belasteten Stellen eine durch Schrumpfen bedingte lokale Ablösung des Werkstoffs von der Elektrode dem Auftreten von mechanischen Spannungen im Prüfling vorzuziehen ist. Durch das Vorwärmen von Gießform und Kugeln wurde versucht, die Härtung im später elektrisch hoch beanspruchten Bereich im Vergleich zum restlichen Gebiet zu beschleunigen, um dort die lokalen Spannungen zu verringern.

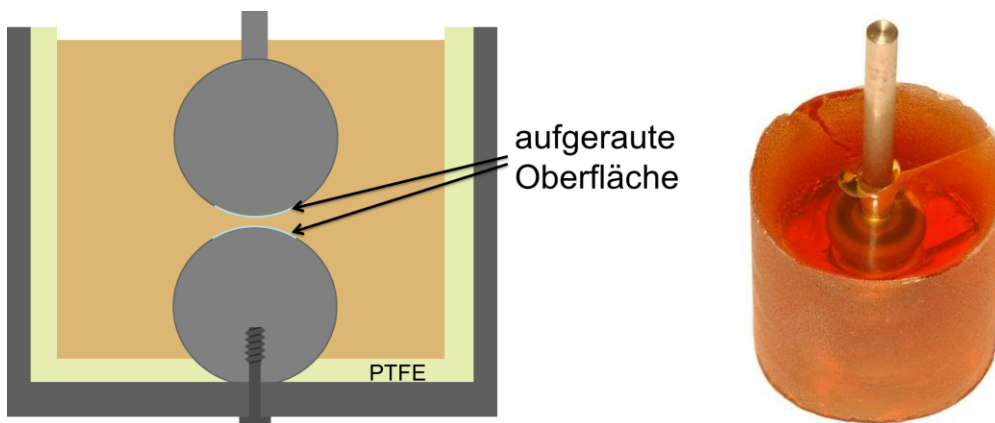


Bild 5-2: links: Prüflingsform zum Eingießen für Kugelelektroden (schematisch).
rechts: Abgegossener Prüfling mit Riss.

Trotz dieser Vielzahl an Maßnahmen zur Reduzierung von mechanischen Spannungen im Prüfling traten vor allem an ungefüllten Prüflingen nach der Herstellung Risse auf, die deren Verwendung für Durchschlagversuche unmöglich machten (Bild 5-2 rechts). Versuche mit einer Verkleinerung des Prüflingdurchmessers von 50 mm auf 30 mm erbrachten noch schlechtere Ergebnisse, obwohl sich das Prüflingvolumen dadurch erheblich reduzierte. Auch ein Versuch mit Prüflingen in „Sandwich“-Bauweise, welche nur im elektrisch hoch belasteten

Volumen aus dem zu untersuchenden Werkstoff, im restlichen Gebiet jedoch aus mikroskalig gefülltem Epoxidharzformstoff bestanden (Bild 5-3), konnte die Risse nicht verhindern. Zwar waren an den Prüflingen äußerlich keinerlei Beschädigungen zu sehen, es kam jedoch bei vielen ungefüllten Prüflingen unmittelbar nach Anlegen der Spannung bei wenigen Kilovolt bereits zum Durchschlag. Selbst bei den Werkstoffen mit mikroskaligen Füllstoffen zeigten nur die Prüflinge mit Mikro- und Nanofüllstoffen keine Ausfälle durch Risse.

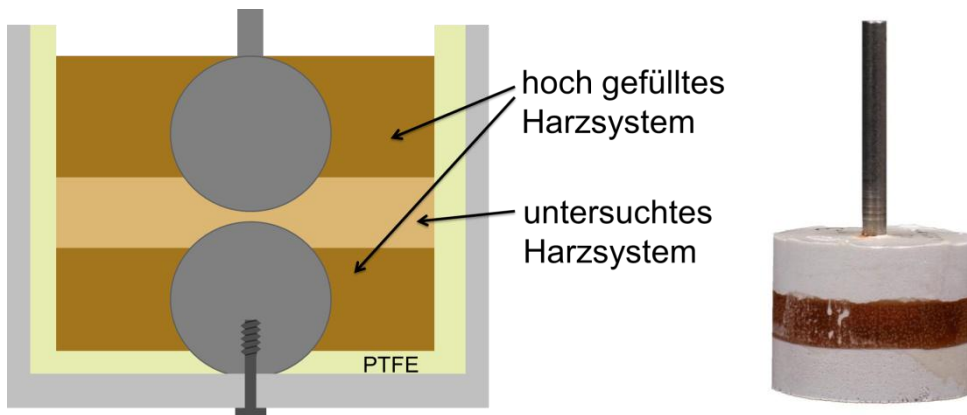


Bild 5-3: links: Prüflingsform mit eingegossenen Kugelelektroden in „Sandwich“-Bauweise (schematisch). rechts: Abgegossener Prüfling.

Deutliche Verbesserungen wären durch Verwendung eines anderen Harzsystems mit geringerem Schrumpf oder geringeren Temperaturen beim Aushärten oder Tempern, was wiederum eine geringere Glasübergangstemperatur zur Folge hätte [FIS-69]. Derartige Maßnahmen wurden vermutlich aus diesem Grund in den meisten anderen Untersuchungen der Durchschlagfestigkeit mit eingegossenen Elektroden eingesetzt (z.B. [LEU-64], [SCH-69], [SCH-74], [KUE-80]). Da in dieser Arbeit die Auswirkungen nanoskaliger Füllstoffe speziell an einem Harzsystem, welches auch für den Einsatz in energietechnischen Anlagen geeignet ist, untersucht werden sollte, waren derartige Änderungen nicht umsetzbar.

Weitere Verfahren zur Reduzierung von Schrumpfeffekten, wie eine Druckbeanspruchung der Gießmasse oder ein speziell auf das Harzsystem und die Prüflingsform angepasstes Temperaturprofil während des Härtevorgangs, sind zwar für industrielle Prozesse umsetzbar (vgl. [BEY-83], [HAR-08]), waren aufgrund des immensen Aufwands im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht realisierbar.

Die Belastung der Prüflinge erfolgte in einem Druckgefäß unter SF_6 bei einem Druck von ca. 0,45 MPa zur Vermeidung von Überschlügen.

5.1.2 Treeing

Im Zuge dieser Arbeit wurden Versuche zur Untersuchung der Beständigkeit gegenüber elektrischem Treeing durchgeführt, um die in einigen Literaturquellen erwähnte Verbesserung durch nanoskalige Füllstoffe (vgl. Kap. 2) auch bei den in dieser Arbeit untersuchten Werkstoffen nachweisen sowie quantifizieren zu können. Dazu wurden Nadeln der Fa. Ogura Jewel mit einem definierten Spitzenradius von $5\ \mu\text{m}$ in Prüflinge aus Epoxidharzformstoff eingegossen. Um den Tree-Einsatz feststellen zu können, wurde ein Kameraaufbau realisiert, mit welchem die Nadelspitze während der Beanspruchung beobachtet werden kann (Bild 5-4). Hauptbestandteile des Systems waren die Kamera „PCO SensiCam Long Exposure“, das Objektiv „Nikkor AF Micro 70-180 mm“ sowie ein Balgengerät und diverse Zwischenringe. Mit der verwendeten Optik konnte eine Auflösung von kleiner $3\ \mu\text{m}$ pro Pixel erreicht werden. Da der erste sichtbare Tree üblicherweise Längen im Bereich von $10\ \mu\text{m}$ aufweist [DIS-92], ist diese Auflösung zur Erfassung des Tree-Einsatzes ausreichend. Bei Verwendung gefüllter Prüflinge wird durch den opaken Werkstoff jedoch Licht im Prüfling gestreut, was zu einer deutlichen Reduzierung des Kontrasts sowie der tatsächlich erreichbaren Auflösung führt. Dem muss mit einer Blende entgegengewirkt werden, welche nur Licht auf einen kleinen Bereich um die beobachtete Nadelspitze fallen lässt (vgl. Bild 5-4).

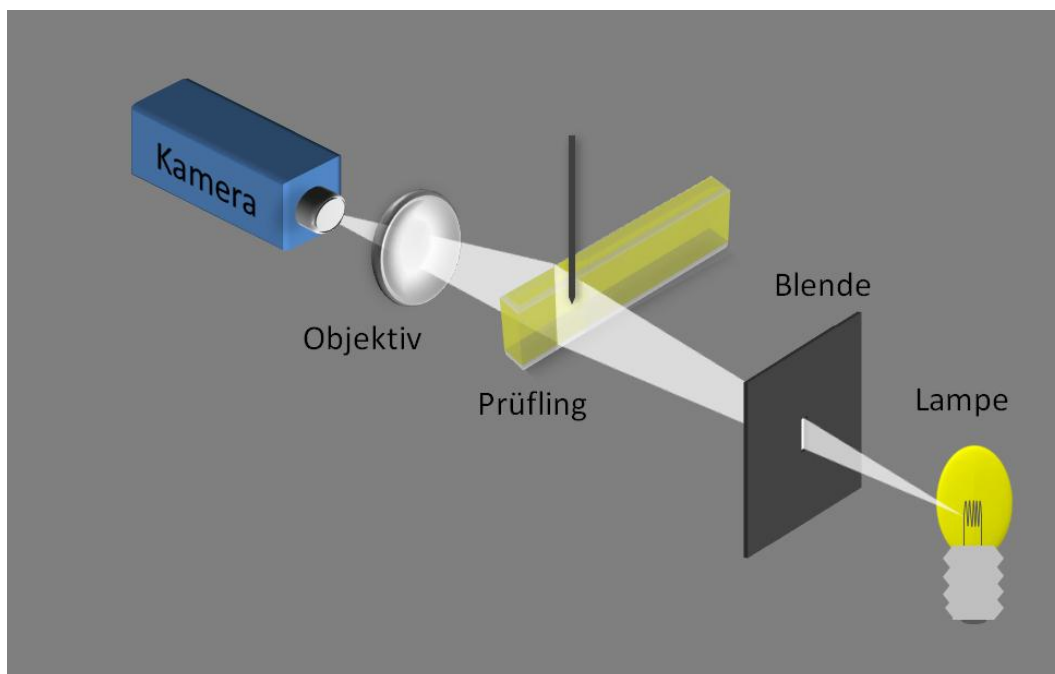


Bild 5-4: Schematischer Aufbau des Kamerasystems zur Untersuchung des Treewachstums.

Für die Beanspruchung wurde der Prüfling auf eine geerdete Elektrode platziert und die Nadel mit einem Hochspannungsverstärker über einen $50\ \text{k}\Omega$ -Widerstand zur Begrenzung des Stroms im Durchschlagfall verbunden. Dadurch war eine

Beanspruchung mit höheren Frequenzen als Netzfrequenz möglich, wodurch eine Beschleunigung des Treewachstums erreicht werden konnte [DIS-92], [YOS-82]. Zusätzlich zur Zeit bis zum Einsatz des Trees wurde auch die Zeit bis zum Ausfall des Prüflings durch Durchschlag ermittelt.

5.1.3 Erosion durch Oberflächenentladungen

Trotz der hohen Anzahl von publizierten Untersuchungen der Erosionsbeständigkeit von polymeren Nanokompositwerkstoffen konnte sich bisher kein einheitliches Prüfverfahren dafür etablieren. Für die Beanspruchung der Prüflinge wird oft auf die in [DIN-60343] (entspricht der IEC 60343) erwähnte Elektrodenanordnung zurückgegriffen (Bild 5-5 links). Teilweise werden aber auch andere Elektrodengeometrien verwendet (z. B. [TAN-07a], [HOF-08]). Die Auswertung der Erosion erfolgt jedoch nur selten wie in der Norm beschrieben durch Verwendung der Zeit bis zum Durchschlag des Prüflings, da dies bei Prüflingsdicken von einigen Millimetern meist eine unverhältnismäßig lange Zeit in Anspruch nehmen würde. Stattdessen werden zur Bewertung der Erosion meist Rauheitswerte des erodierten Gebietes (z. B. [KOZ-03], [MAI-08]), in Linienmessungen bestimmte maximale Erosionstiefen (z. B. [FUS-08]), elektrische Kennwerte der Entladungen sowie Kombinationen daraus (z. B. [HOF-08], [PRE-09]) herangezogen.

In dieser Arbeit hingegen wird die auf einer Erfassung des gesamten Erosionsgebietes basierende Bestimmung des abgetragenen Werkstoffvolumens und der Erosionstiefe angestrebt. Dazu wurden plattenförmige Prüflinge mit einer Abwandlung der in [DIN-60343] dargestellten Elektrodenkonfiguration beansprucht. Der Unterschied zur Norm besteht dabei in der Verwendung scharfkantig abgedrehter Elektroden, während die in der Norm vorgeschlagene Elektrodenform einen Radius von 1 mm aufweist (Bild 5-5 rechts). Daraus ergibt sich ein deutlich kleinerer Radius von etwa 100 µm an der Elektrode, wodurch die Entladungstätigkeit und damit auch die Erosion zunehmen. Der Bereich unter der Elektrode mit einem Durchmesser von etwa 6 mm bleibt frei von Erosion, was für die weitere Auswertung der Erosion vorteilhaft ist. Die Elektroden wurden vor jeder Beanspruchung neu abgedreht, um gleiche Ausgangsbedingungen sicher zu stellen. Um die Versuchszeit zu verkürzen, wurde ein Array mit 36 Elektroden erstellt, mit welchem ebenso viele Prüflinge simultan belastet werden konnte (Bild 5-6, links). Eine Beblasung der Erosionsstelle mit trockener Luft, wie in der Norm beschrieben, wurde nicht vorgenommen.

Die Auswertung der Erosion erfolgte mit einem Laserprofilometer vom Typ „Nanofocus µscan AF“, welches mit einem Laser die Oberfläche rasterförmig abtastet. Die erreichbare Auflösung betrug in X- und Y-Richtung (Ebene) 1 µm, in

Z-Richtung (Tiefe) weniger als $0,5\ \mu\text{m}$. Als Auflösung in X- und Y-Richtung wurden für die Versuche dieser Arbeit $10\ \mu\text{m}$ gewählt. Höhere Auflösungen ergaben in Vorversuchen nahezu identische Messergebnisse, benötigten jedoch unverhältnismäßig viel Zeit.

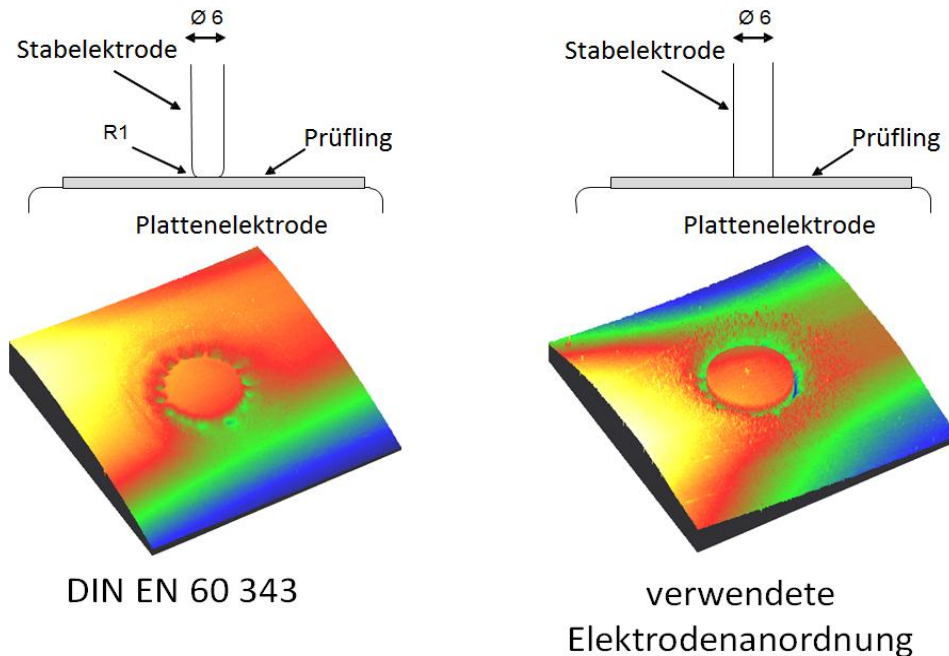


Bild 5-5: Elektrodenanordnungen für Belastung mit Oberflächenentladungen (oben) und damit hervorgerufene Erosion (unten). Dargestellt ist die Anordnung nach DIN 60343 (links) und die verwendete Elektrodenanordnung (rechts).

Da die Abtastung transparenter Werkstoffe mit dem Laserprofilometer problematisch ist, wurden alle Prüflinge mit gefärbtem Silikon abgegossen, welches ein exaktes Negativ der Erosionsstelle erzeugt (Bild 5-6, rechts). Der Farbstoff verhindert dabei das Eindringen des Laserlichts in den Werkstoff, was zur Verfälschung der Messwerte führen könnte (vgl. [EXL-10]). Außerdem ermöglichen die quadratischen Abgüsse mit einer Kantenlänge von $15\ \text{mm}$ das Anreihen und Abtasten mehrerer Prüflinge in einem Scanvorgang.

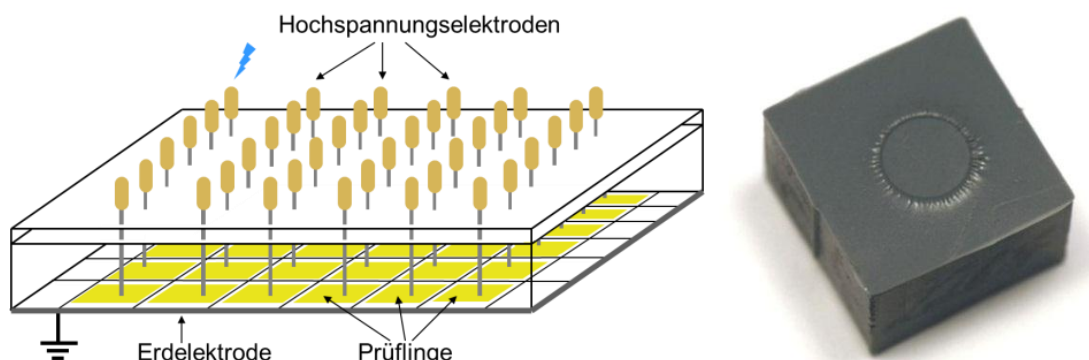


Bild 5-6: Elektrodenarray (schematisch) für simultane Beanspruchung von bis zu 36 Prüflingen (links) und Abguss des Erosionsgebietes eines Prüflings mit Silikon (rechts).

Die Abtastung erfolgte dabei einmal in X- und einmal in Y-Richtung, wobei für jeden dieser Vorgänge die Daten beim Hin- und Zurückfahren des Sensors ausgewertet und der Wert mit der besten Reflexion des Lasers verwendet wurde. Die Abtastungen in X- und Y-Richtung wurden ebenfalls kombiniert, wodurch Messfehler weiter reduziert werden konnten. Gab es für einen Punkt der Oberfläche keine gültigen Messdaten, so wurden die Werte der Nachbarpunkte verwendet, um einen Wert dafür zu interpolieren. Untenstehendes Bild (Bild 5-7) zeigt dieses Prinzip anhand eines Prüflings mit überdurchschnittlich vielen Abtastfehlern. In der Praxis traten deutlich weniger Messfehler auf.

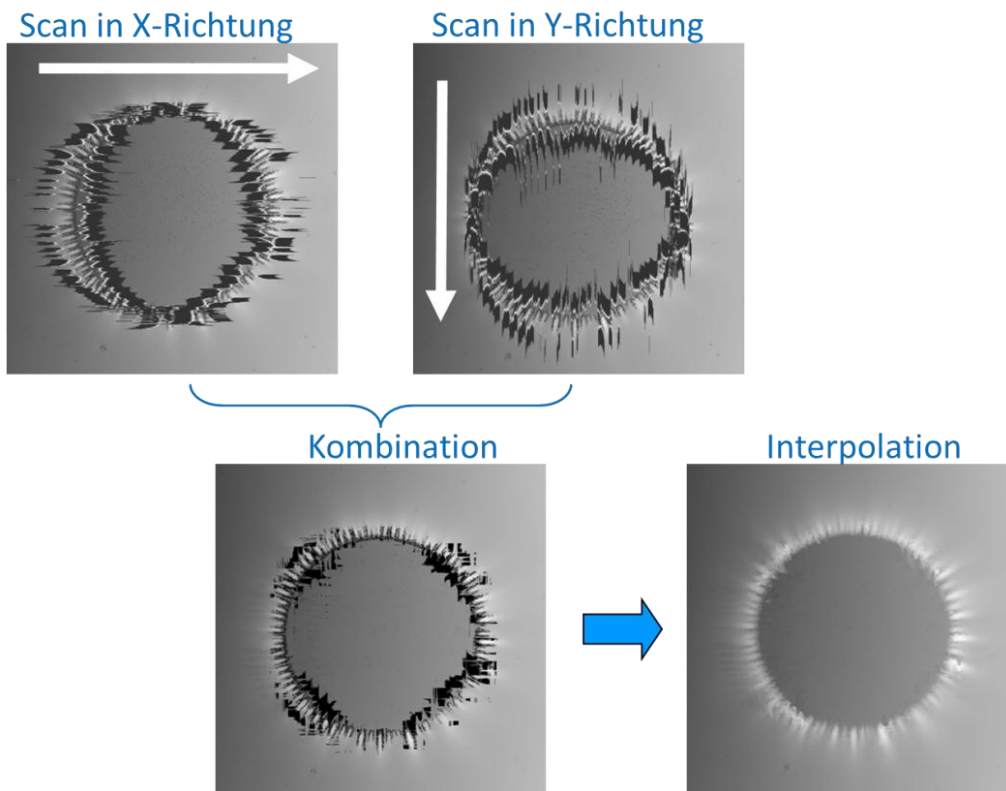


Bild 5-7: Prinzip der Kombination von 2 Abtastungen und anschließender Interpolation anhand eines Extrembeispiels. Die schwarzen Bereiche der Bilder sind Messfehler.

Nach dieser Fehlerkorrektur wurde eine mögliche schiefe Oberfläche der Prüflinge bzw. der Abgüsse ausgeglichen, wofür der nicht erodierte Bereich unterhalb der Elektrode als Referenz diente. Die gesamte Oberfläche wurde dabei so gekippt, dass dieser Bereich waagrecht ist. Zur Auswertung der Erosion wurde ein Bereich bis 5 mm Abstand um den Mittelpunkt der Elektrodenauflagefläche herangezogen, in welchem sich nahezu die gesamte Erosion befand (vgl. Bild 5-8). Eine Ausweitung dieses Bereiches hätte einen unverhältnismäßig großen Einfluss der Oberflächenwelligkeit und ähnlicher Störgrößen zur Folge gehabt. Für die weitere Auswertung wurde der Bereich der Elektrodenauflagefläche als erosionsfrei angesehen und die Erosionstiefe aller untersuchten Punkte auf die Höhe dieses Bereichs bezogen.

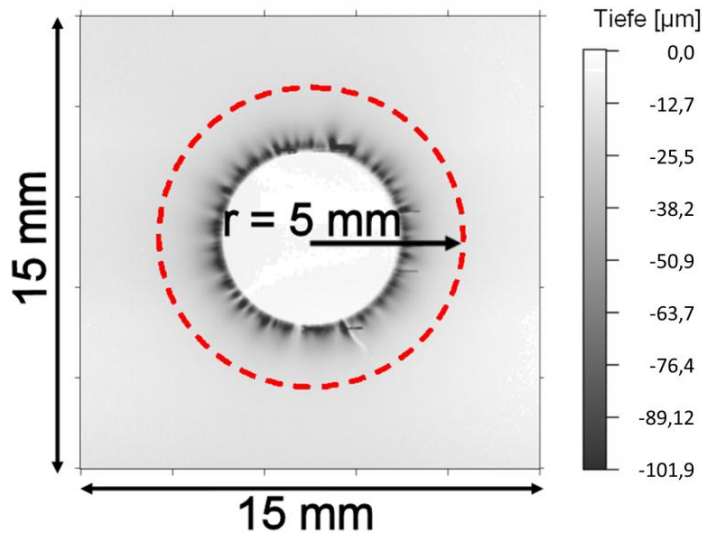


Bild 5-8: Zur Berechnung der Erosionswerte verwendeter Bereich von 5 mm um den Mittelpunkt der Elektrodenauflagefläche bei einem abgetasteten Prüfling.

Die Quantifizierung der Erosion erfolgt durch zwei Kenngrößen. Die erste davon ist das erodierte Volumen oder Erosionsvolumen, welches dem durch Erosion abgetragenen Volumen an Werkstoff im untersuchten Bereich entspricht. Als zweite Kenngröße wird die sogenannte 95%-Erosionstiefe verwendet (vgl. [ANG-08a]). Dieser Parameter bezeichnet jene Tiefe, über der 95 % aller Messwerte im untersuchten Bereich liegen, d. h. 5 % aller Messwerte haben eine größere Tiefe als die 95%-Erosionstiefe. Im Vergleich zur maximalen Erosionstiefe bietet dieser Wert den Vorteil, dass er sehr robust gegenüber Messfehlern ist. Während die maximale Erosionstiefe vom tiefsten der etwa 500.000 ausgewerteten Abtastwerte bestimmt wird und somit ein einziger (tiefer) Messfehler ausreicht, um diesen Wert zu verfälschen, berücksichtigt die 95%-Erosionstiefe die etwa 25.000 tiefsten Abtastwerte und wird somit von einzelnen Messfehlern kaum beeinflusst. In der Praxis korrelieren die Verläufe des Erosionsvolumens und der 95%-Erosionstiefe, was ihre Verwendung zur Beschreibung der Erosion vor allem bei schwer abzutastenden Prüflingen empfiehlt.

5.1.4 Beständigkeit gegenüber stromschwachen Lichtbögen

Die Norm DIN EN 61621 beschreibt ein Verfahren zur Prüfung der Beständigkeit gegenüber Lichtbögen bei hoher Spannung und niedrigem Strom [DIN-61621]. Der Prüfling befindet sich dazu unter zwei im Abstand von 6,35 mm schräg auf die Prüflingsoberfläche aufgesetzten Wolframelektroden, zwischen denen ein Lichtbogen gezündet wird (Bild 5-9).

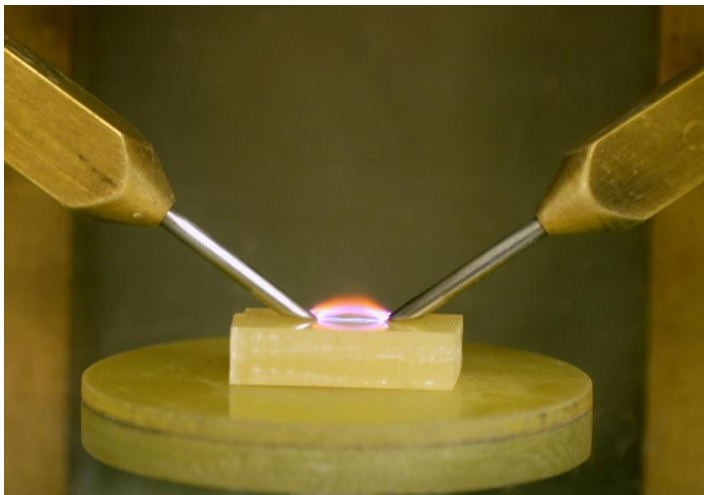


Bild 5-9: Prüfung der Beständigkeit gegenüber Lichtbögen bei hoher Spannung und niedrigem Strom nach DIN EN 61612.

Die Intensität des Lichtbogens steigt dabei schrittweise alle 60 Sekunden. Dazu wird zunächst das Taktverhältnis der Beanspruchungsspannung gesteigert, anschließend wird bei ständiger Beanspruchung der Strom erhöht (Tabelle 5-1).

Tabelle 5-1: Beanspruchung bei Prüfung der Beständigkeit gegenüber stromschwachen Lichtbögen

Zeit in Sekunden:	0-60	60-120	120-180	180-240	240-300	300-360	360-400
Taktverhältnis (ein):	1/8	1/4	1/2	1	1	1	1
Strom in mA:	10	10	10	10	20	30	40

Bei der Prüfung wird der zu untersuchende Werkstoff lokal thermisch, chemisch und durch Erosion belastet [DIN-61621]. Die Lichtbogenbeständigkeit wird dabei durch die Zeit bis zum Ausfall des Prüflings ausgedrückt. Der Prüfling gilt als ausgefallen, wenn der Lichtbogen verschwindet, d. h. der Strom durch den Prüfling fließt oder der Prüfling brennt [DIN-61621]. Bei allen im Zuge dieser Arbeit untersuchten Werkstoffen auf Basis von Epoxidharzformstoff trat stets erstgenanntes Ausfallkriterium auf, wobei die Leitfähigkeit der Oberfläche vor allem durch leitfähige Zersetzungsprodukte infolge der hohen thermischen Beanspruchung zustande kam.

5.2 Elektrische und dielektrische Eigenschaften

Die Untersuchung der elektrischen und dielektrischen Eigenschaften von ungefülltem und nanoskaliertem gefülltem Epoxidharzformstoff ist aus mehreren Gründen ratsam. Würden die Nanofüllstoffe eine starke Veränderung dieser Größen im Bereich der Betriebsfrequenz bewirken, so könnte dies den Einsatz dieser Werkstoffe in der Praxis beeinträchtigen. Des Weiteren könnte eine Veränderung der elektrischen oder dielektrischen Eigenschaften auch mögliche Veränderungen im Verhalten der Werkstoffe unter elektrischer Beanspruchung erklären. Darüber hinaus erlauben Veränderungen der elektrischen oder dielektrischen Eigenschaften auch Rückschlüsse auf Wechselwirkungen von Füllstoff und Polymer im Werkstoff.

5.2.1 Spezifischer Volumenwiderstand

Der spezifische Volumenwiderstand aller Werkstoffe wurde mit dem in [DIN-60093] beschriebenen Messaufbau (Bild 5-10) mit einem Elektrometer vom Typ „Keithley 6517B“ und einer Messkammer vom Typ „Keithley 8009 Resistivity Test Chamber“ bei einer Spannung von 1000 V bestimmt. Die theoretische Messgrenze des Messgeräts liegt bei etwa $3 \cdot 10^{-15}$ A. Aufgrund von externen Störquellen kann sie in der Praxis jedoch kaum erreicht werden. Bei den durchgeführten Messungen konnte nach aufwändiger Schirmung des Messsystems das Rauschen auf einen Wert von ca. $6 \cdot 10^{-15}$ A gesenkt werden. Um mögliche Einflüsse der relativen Luftfeuchte auf die Messergebnisse zu verringern, wurde das Messsystem in einer Kammer mit einer Salzlösung aufgestellt, welche die relative Luftfeuchte auch während der gesamten Messdauer (teilweise einige Tage) auf etwa 50 % stabilisiert.

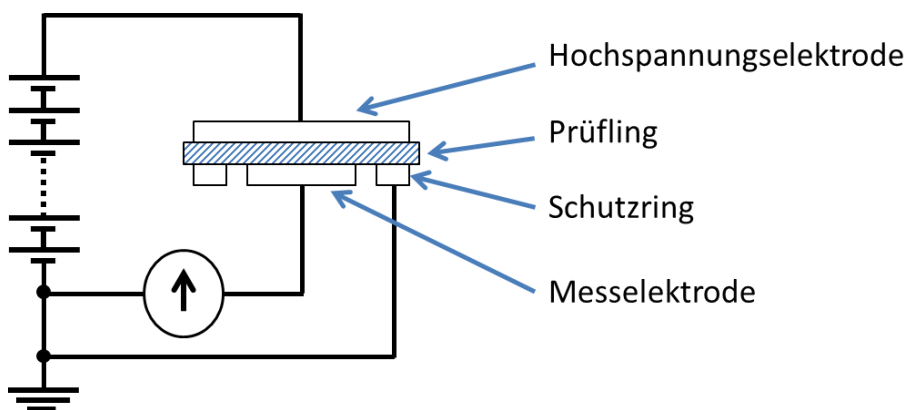


Bild 5-10: Schematischer Messaufbau zur Bestimmung des Durchgangswiderstandes nach [DIN-60093]. Außendurchmesser Schutzring: 85,7 mm, Außendurchmesser Messelektrode: 50,8 mm; Spaltbreite: 3,2 mm.

5.2.2 Dielektrische Eigenschaften bei Netzfrequenz

Die Messung des dielektrischen Verlustfaktors $\tan(\delta)$ und der relativen Permittivität ϵ_r erfolgte nach [VDE_303-4] mit dem „Universal Current Measuring System MI540“ der Firma mtronix. Die Prüflinge wurden auch hier in einer Schutzringelektrodenanordnung vermessen, um das Messsystem bei Überschlägen am Prüfling nicht zu beschädigen. Der Effektivwert der Belastungsspannung betrug 500 V bzw. 1 kV, abhängig von der Dicke der untersuchten Prüflinge.

5.2.3 Dielektrische Spektroskopie

Messverfahren

Bei der dielektrischen Spektroskopie werden Permittivität und Verlustfaktor eines Prüflings bei unterschiedlichen Frequenzen gemessen. Dieses Messprinzip beruht darauf, dass in einem Werkstoff unterschiedliche Polarisationsmechanismen mit jeweils unterschiedlichen Zeitkonstanten vorhanden sind [Bild 5-11].

Dabei liegen den unterschiedlichen Polarisationsmechanismen verschiedene physikalische Vorgänge zugrunde [ZAE-03]:

- **Elektronenpolarisation:**
Verschiebung des Ladungsschwerpunkts der (negativen) Elektronenhülle gegen den des (positiven) Atomkerns.
- **Ionenpolarisation:**
Verschiebung von positiven und negativen Ionen gegeneinander.
- **Orientierungspolarisation:**
Ausrichtung von permanenten Dipolen in Folge des anliegenden elektrischen Feldes.
- **„Hopping“-Polarisation:**
Die „Hopping“-Polarisation wird durch Bewegungen von sog. „hopping charge carriers“ hervorgerufen [JON-83]. Diese Ladungsträger sind die meiste Zeit unbeweglich, wechseln aber zeitweise durch Tunneln oder thermische Aktivierung ihren Ort [JON-83].
- **Grenzflächenpolarisation:**
Sind in einem Werkstoff verschiedene Dielektrika mit unterschiedlichen Permittivitäten und Leitfähigkeiten vorhanden, so kann dies an den Grenzflächen dieser Dielektrika zu Ladungsträgeransammlungen führen.

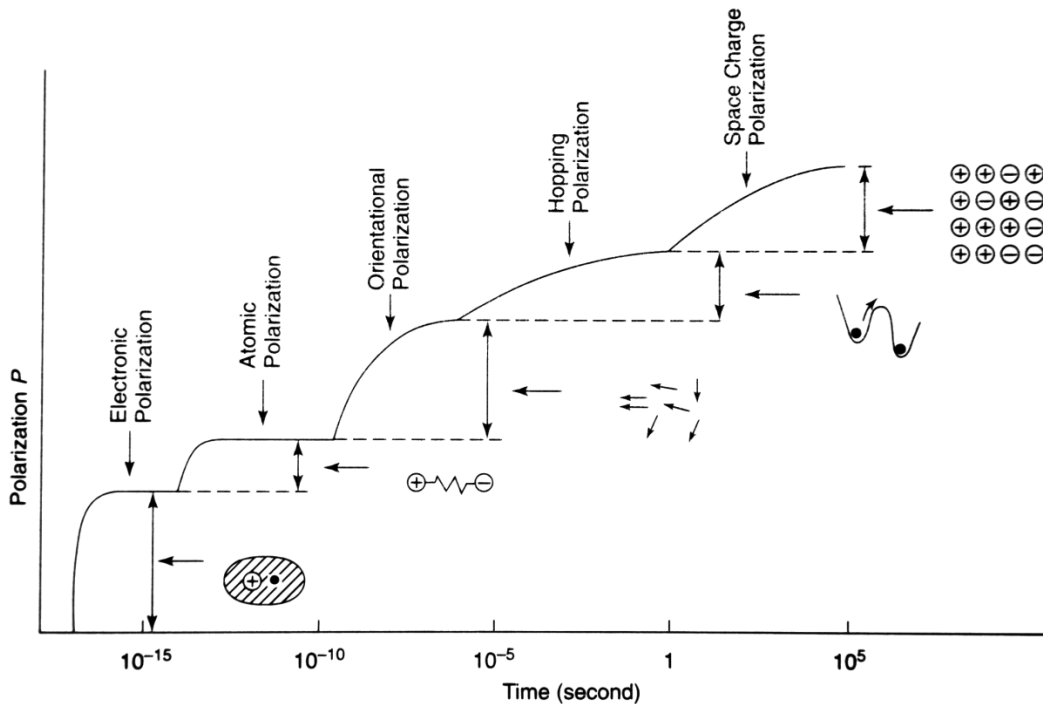


Bild 5-11: Polarisationsmechanismen und dazu gehörige typische Zeitkonstanten [KAO-04].

Die Zeitkonstante der Grenzflächenpolarisation liegt dabei teilweise weit über einer Sekunde, während die anderen Prozesse deutlich geringere Werte aufweisen (vgl. Bild 5-11).

Verwendetes Messsystem

Das Messsystem, mit welchem die dielektrischen Eigenschaften über der Frequenz bestimmt wurden, bestand aus dem Messgerät „DIRANA“ der Fa.OMICRON electronics, welches normalerweise zur Bestimmung der Feuchte in Transformatorisolationen verwendet wird. Das Gerät kann die dielektrischen Kenngrößen in einem Frequenzbereich von 50 μHz bis 5 kHz messen und lässt sich unter Verwendung einer entsprechenden Prüflingshalterung auch für die Untersuchung von plattenförmigen Prüflingen einsetzen. Bei Frequenzen über 0,1 Hz wurde die Messung im Frequenzbereich durchgeführt. Messungen unter 0,1 Hz erfolgten im Zeitbereich, wobei die Gerätesoftware beide Messverfahren in ein Messergebnis kombiniert. Für jeden Werkstoff wurden mehrere Messungen (typischerweise 4) in Folge durchgeführt, um die Ergebnisse auf Reproduzierbarkeit zu überprüfen. Diese erwies sich allgemein als sehr gut; lediglich in einem schmalen Bereich um 0,1 Hz, d. h. bei der Umschaltung des Messverfahrens, ergaben sich Schwankungen. Vermessen wurde der Bereich von 100 μHz bis 5 kHz. Bei tieferen Frequenzen stieg das Messrauschen bei den meisten untersuchten Werkstoffen zu stark an, da der Strom bereits bis zur Messgrenze des Systems abgesunken war. Die Auflösung des verwendeten Messgeräts lag bei 0,1 pA [OMI-08]. Die Messung fand analog zur Untersuchung bei Netzfrequenz in einer Schutzringanordnung statt.

Die Messspannung betrug im Frequenzbereich 100 V (Scheitel-Scheitel) und im Zeitbereich 200 V (DC). Aufgrund des untersuchten Frequenzbereichs sind von den durchgeführten Messungen vor allem Aussagen über die Grenzflächenpolarisation zu erwarten (vgl. Bild 5-11). Zur Untersuchung weiterer Polarisationsmechanismen wären höhere Frequenzen notwendig.

Auswertung

Für die Darstellung der Messergebnisse wird bei der dielektrischen Spektroskopie oft der Real- und Imaginärteil der komplexen relativen Permittivität $\underline{\epsilon}$ verwendet. Diese ist wie folgt definiert [CHA-72]:

$$\underline{\epsilon} = \epsilon' - j\epsilon'' \quad [3]$$

Dabei entspricht der Realteil ϵ' der relativen Permittivität ϵ_r , der Imaginärteil ϵ'' beschreibt die dielektrischen Verluste [CHA-72]. Der Verlustfaktor $\tan(\delta)$ kann aus dem Quotienten von Imaginär- und Realteil berechnet werden [CHA-72]:

$$\tan(\delta) = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad [4]$$

5.3 Mikroskopische Analyse der Füllstoffverteilung

Die theoretisch postulierten Wirkmechanismen können bei Nanokompositen nur dann auftreten, wenn die nanoskaligen Füllstoffpartikel gleichmäßig im Matrixwerkstoff verteilt sind (vgl. Kap. 3). Dieser Aspekt spielt bei Nanokompositen vor allem deshalb eine wichtige Rolle, da Nanopartikel stärker zur Agglomeration neigen als mikroskalige Füllstoffpartikel [RAE-09a]. Zur mikroskopischen Analyse der Partikelverteilung im Komposit eignen sich aufgrund der geringen Füllstoffgröße elektronenmikroskopische Verfahren, deren Auflösung ausreichend hoch ist, um einzelne Füllstoffpartikel abbilden zu können. Neben der erreichbaren Auflösung dieser Verfahren spielen in der Praxis auch der Aufwand der Probenvorbereitung und die Aussagekraft der Aufnahmen eine große Rolle.

Im Folgenden sollen einige dieser Verfahren kurz beschrieben und speziell auf ihre Eignung hinsichtlich der Analyse der Partikelverteilung von Epoxidharz-Nanokompositen untersucht werden. Für eine ausführliche Beschreibung der einzelnen mikroskopischen Untersuchungsmethoden sei auf entsprechende Fachliteratur verwiesen (z. B. [FLE-93], [PHA-99], [SHI-02], [ORL-03], [EGE-07], [MIC-08]).

5.3.1 Transmissionselektronenmikroskop

Beim Transmissionselektronenmikroskop (TEM) wird das mikroskopische Bild von einem Elektronenstrahl erzeugt, welcher die zu untersuchende Probe durchdringt [MIC-08]. Damit dies möglich ist, muss die Probe eine sehr geringe Dicke, typischerweise im Bereich von 10 nm bis 1 μm aufweisen [EGE-07]. Moderne TEM erreichen Auflösungen von bis zu 0,2 nm [EGE-07], in Einzelfällen sind auch Auflösungen bis zu 0,05 nm möglich [FRE-08].

Für die Herstellung derart dünner Proben werden (Ultra-)Mikrotome verwendet, welche mit einem Glas- oder Diamantmesser Querschnitte einer Probe mit einer Dicke bis unter 0,2 μm (bei Ultramikrotomen) erzeugen können [MIC-08]. Während die Bearbeitung weicher Proben durch Kühlung unter die Glasübergangstemperatur z. B. mit flüssigem Stickstoff in sog. Cryomikrotomen möglich ist, kann das Schneiden sehr harter und spröder Werkstoffe sowie von Verbundwerkstoffen aus unterschiedlich harten Bestandteilen, wie Polymeren mit inorganischen Füllstoffen, Probleme bereiten [MIC-08]. So brachen bei experimentellen Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit bei den Werkstoffen mit Al_2O_3 als Füllstoff nahezu alle Schnitte in viele kleine Fragmente von unter 1 μm Größe, welche zwar an einigen Stellen dünn genug für TEM-Aufnahmen waren, sich jedoch aufgrund ihrer geringen Größe nicht für repräsentative Aussagen für die Füllstoffverteilung eigneten (Bild 5-12). Außerdem kann diese Rissbildung beim Schneiden zu unerwünschten Artefakten führen [PHA-99].

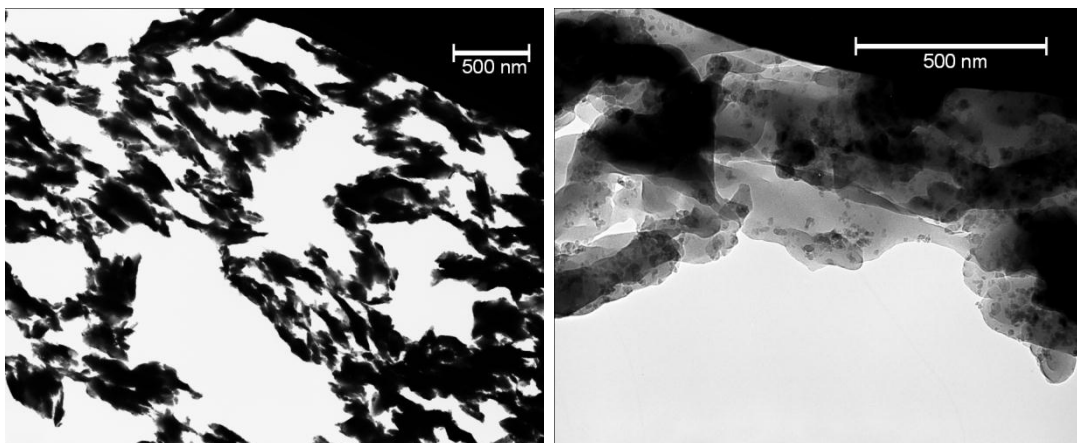


Bild 5-12: TEM-Aufnahme von Fragmenten eines mittels Ultramikrotom präparierten Epoxidharz-Nanokomposits (links) und stärkere Vergrößerung eines derartigen Fragments von Werkstoff mit 9 % Füllgrad (rechts).

Zur Untersuchung des Füllstoffs alleine eignet sich das TEM aufgrund seiner hohen Auflösung jedoch sehr gut, da für diesen Zweck keine aufwändige Probenpräparation erforderlich ist (Bild 5-13). So kann untersucht werden, ob im Füllstoff selbst bereits größere Aggregate, d. h. fest verbundene Primärpartikel vorhanden sind, welche sich durch mechanische Mischprozesse meist nicht auftrennen lassen.

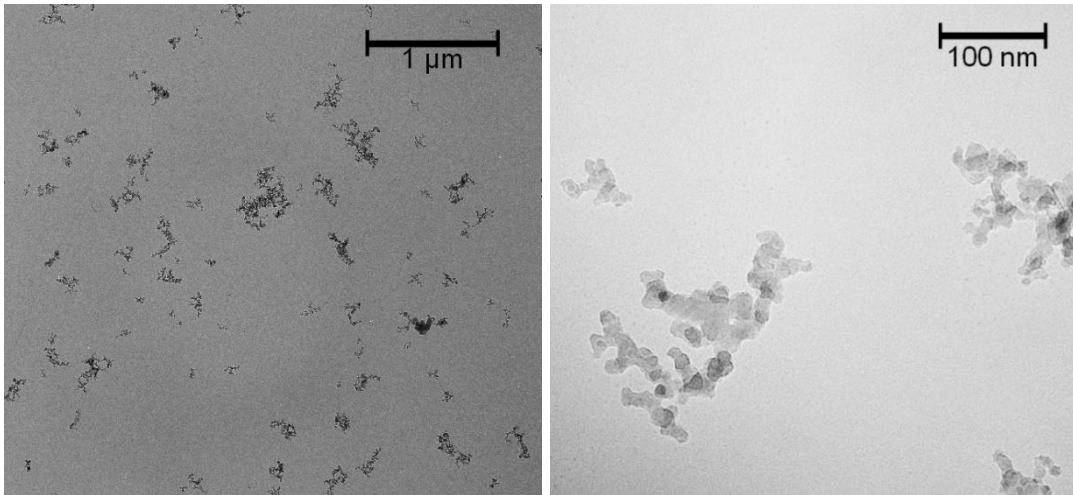


Bild 5-13: TEM-Aufnahmen nanoskaliger Al₂O₃-Füllstoffpartikel und Aggregate.

5.3.2 Rasterelektronenmikroskop

Das Funktionsprinzip des Rasterelektronenmikroskops (REM) ist eine rasterförmige Abtastung der Probenoberfläche mit einem dünnen Elektronenstrahl im Hochvakuum. Die (Primär-)Elektronen des Strahls lösen von den Atomen der Probenoberflächen Sekundärelektronen aus, welche für jeden abgetasteten Punkt detektiert werden. Aus diesen Sekundärelektronen wird ein Bild der abgerasterten Fläche generiert [EGE-07]. Es ist aber auch möglich, rückgestreute Primärelektronen für die Bildgenerierung zu nutzen [FLE-93], [EGE-07]. Die Auflösung moderner REM liegt mit 1 nm bis 10 nm unter der von TEM [EGE-07]. Bei elektrisch nicht leitenden Proben wird mit einer leitfähigen Beschichtung der Probenoberfläche (z. B. mit Gold) eine elektrostatische Aufladung der Probe durch den Elektronenstrahl verhindert [FLE-93]. Alternativ dazu kann die Probe erhitzt oder ein sog. „Environmental Scanning Electron Microscope“ verwendet werden, in dessen Probenkammer im Gegensatz zum TEM oder herkömmlichen REM ein vergleichsweise hoher Druck von 1,3 Pa bis $2,7 \cdot 10^3$ Pa herrscht [FLE-93].

Die Probenpräparation für REM-Aufnahmen von Epoxidharz-Kompositwerkstoffen erfolgt üblicherweise durch Brechen der Werkstoffe, wobei die Bruchflächen anschließend mit REM analysiert werden (vgl. [PRE-05], [MAH-09], [JIA-10], [ROU-10], [OKA-10]). Beim Brechen agieren die Nanopartikel jedoch als Stresszentren [MED-08], [JIA-10], teilweise wird auch von einer Ablösung von Mikro- und Nanopartikeln aus der Probenoberfläche berichtet [MED-08], [OKA-10]. Außerdem tritt ein Bruch bevorzugt bei Schwachstellen im Werkstoff auf. Derartige Effekte verringern jedoch die Wahrscheinlichkeit, dass die untersuchte Bruchfläche und damit die sichtbare Partikelverteilung repräsentativ für den gesamten Werkstoff ist.

5.3.3 Focused Ion Beam

Ein „Focused Ion Beam“ (FIB) arbeitet im Prinzip wie ein REM, nur dass anstelle eines Elektronenstrahls ein Strahl aus Ionen verwendet wird [PHA-99]. Die Auswirkungen des Ionenstrahls im FIB auf die Probe unterscheiden sich jedoch aufgrund der viel größeren Masse und der damit verbundenen geringeren Eindringtiefe der Ionen deutlich von denen eines Elektronenstrahls im REM [ORL-03]. Zwar werden bei inelastischen Stößen der Ionen mit den Atomen der Probe auch Sekundärelektronen freigesetzt, elastische Stöße können jedoch zur Abtragung von Atomen der Probe führen, was den wichtigsten Aspekt beim Gebrauch eines FIB darstellt [ORL-03]. Dieser Prozess erlaubt es, eine Probe mit dem FIB mechanisch in sehr kleinen Größenordnungen zu bearbeiten. So ist es mit einem FIB möglich, eine dünne Probe für TEM-Aufnahmen herzustellen (Bild 5-14), ein Prozess, der automatisiert ca. 4 h in Anspruch nimmt [WIR-09].

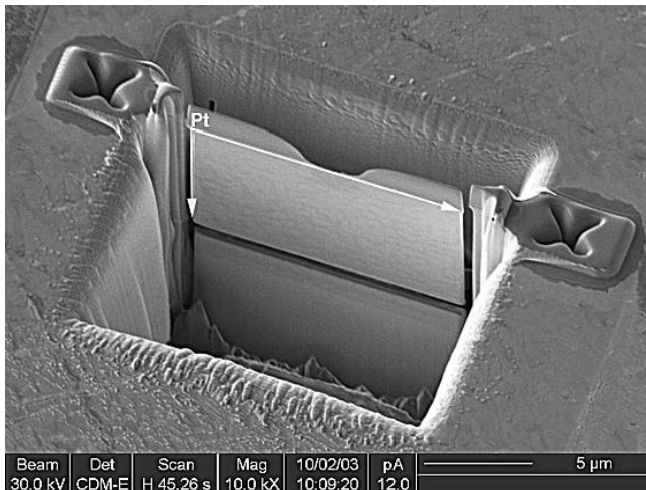


Bild 5-14: Mit FIB präparierte Probe für TEM-Aufnahmen [LAU-04].

Neben der Bearbeitung können mit dem FIB durch die Detektion von Sekundärelektronen oder von der Probe ausgelösten Sekundärionen mikroskopische Aufnahmen ähnlich denen eines REM gemacht werden, wobei die Ausbeute von Sekundärelektronen 10 bis 1000-fach größer ist als die von Sekundärionen [ORL-03]. Die maximale, mit FIB erreichbare Auflösung liegt bei der Analyse derzeit bei etwas weniger als 5 nm [ORL-03].

Für die Analyse der Füllstoffverteilung wurde eine Methode entwickelt, bei der sowohl die Probenbearbeitung als auch die Analyse im FIB erfolgte [ANG-08b]:

Vor dem Einbringen in das FIB wurde ein wenige Millimeter großes Stück des zu analysierenden Probenwerkstoffs mit einer etwa 200 nm dicken Schicht aus Platin besputtert. Dies diente dazu, Aufladungen der Probe beim Bearbeiten mit dem Ionenstrahl zu vermeiden, da sich ohne oder mit zu dünner Beschichtung Verzerrungen beim Bearbeiten der Probe ergeben können. Im FIB wurde dann

zunächst mit einer hohen Strahlintensität eine rampenförmige Vertiefung in die Probenoberfläche geschnitten (vgl. Bild 5-15). Die senkrechte Seitenwand wurde dabei sorgfältig geglättet. Anschließend wurde die Probe gedreht (bei dem verwendeten Gerät um 60°) und die Seitenwand mit geringer Strahlintensität analysiert. Diese war durch die Art der Bearbeitung im Gegensatz zum „Boden“ der Vertiefung sehr glatt und stellte daher einen nahezu idealen Querschnitt der untersuchten Stelle dar.

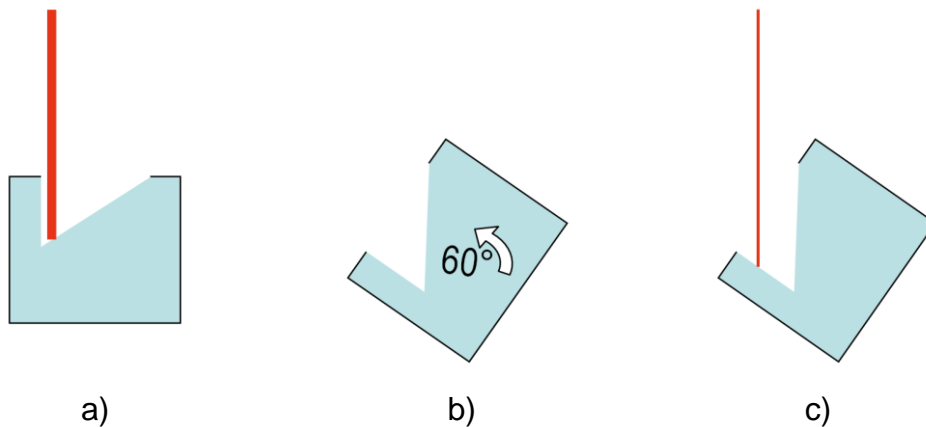


Bild 5-15: Bearbeitung und Analyse einer Probe im FIB (schematisch):

- a) Schneiden einer rampenförmigen Vertiefung.
- b) Drehen der Probe.
- c) Analyse der Seitenwand.

Wie in unten stehendem Bild (Bild 5-16) dargestellt, eignet sich die Analyse mit FIB und Auswertung der Sekundärelektronen am besten zur Beurteilung der Partikelverteilung eines Epoxidharzformstoff-Nanokomposits. Eine leitfähige Beschichtung der zu analysierenden Seitenwand wie bei REM ist bei der Analyse mit geringer Strahlintensität nicht nötig, da die vergleichsweise schweren Ionen durch lokale Aufladungen kaum abgelenkt werden.

Das Signal der aus der Probe ausgelösten Sekundärionen ist aufgrund der (im Vergleich zu den Sekundärelektronen) geringen Ausbeute sehr verrauscht und wenig aussagekräftig (vgl. Bild 5-16). Eine Analyse der Seitenwand mit REM erbrachte aufgrund der dort fehlenden leitfähigen Beschichtung ebenfalls keine verwertbaren Informationen.

Die mit dem verwendeten FIB (Micrion 9500) tatsächlich erzielbare Auflösung lag, wie in den folgenden Aufnahmen (Bild 5-16, Bild 5-17) sichtbar, deutlich unter den mit TEM und REM erzielbaren Werten und auch über dem minimalen Durchmesser des Ionenstrahls von 5 nm. Für die Analyse der Partikelverteilung reichte diese Auflösung jedoch aus.

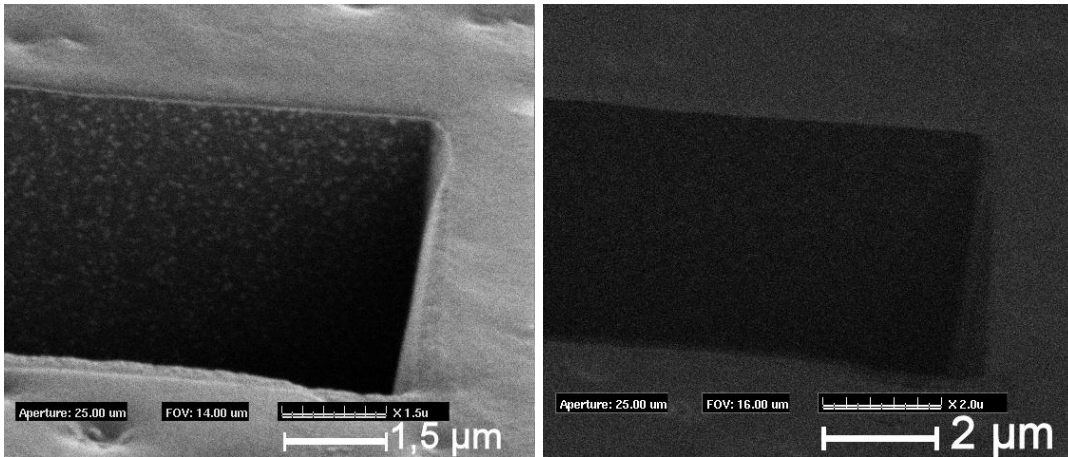


Bild 5-16: FIB-Aufnahme von mit 5 % nanoskaligem Füllstoff gefülltem Epoxidharzformstoff (Werkstoff des CIGRE-Rundversuchs), links mit Auswertung der Sekundärelektronen, rechts mit Auswertung der Sekundärionen.

Bei der FIB-Analyse von Epoxidharzformstoff-Nanokompositen erscheinen die nanoskaligen Füllstoffpartikel und die metallische Beschichtung hell, d. h. es werden viele Sekundärelektronen daraus gelöst, das dunkel erscheinende Matrixmaterial weist auf wenige daraus gelöste Sekundärelektronen hin (Bild 5-16, Bild 5-17 oben). Die Analyse von Epoxidharzformstoff-Werkstoffen mit nano- und mikroskaligen Füllstoffen ergab jedoch, dass die Mikrofüllstoffpartikel dunkel erscheinen, lediglich der Übergang zum Matrixmaterial erscheint hell (Bild 5-17 unten). Dies bedeutet, dass am Übergang der Mikrofüllstoffpartikel zum Basismaterial mehr Elektronen ausgelöst werden als im Füllstoff und im Basismaterial selbst. Ob dieser Effekt auch bei nanoskaligen Füllstoffpartikeln auftritt, kann aufgrund der zu geringen Auflösung des FIB nicht festgestellt werden. Ein Zusammenhang dieses Effekts mit Phänomenen, welche für eine derartige Interphase von Polymer und Füllstoffpartikel postuliert werden (z. B. elektrische Doppelschicht, vgl. Kap. 3.3) ist ebenfalls rein spekulativ. Dass es sich um einen von REM bekannten topographischen Effekt (vgl. [EGE-07]) aufgrund einer unterschiedlich starken Abtragung von Polymer und Füllstoff durch den Ionenstrahl handelt, konnte durch entsprechende Untersuchungen allerdings ausgeschlossen werden.

Das Untersuchungsverfahren mit FIB wurde nicht nur für Epoxidharzformstoff, sondern auch bei Nanokompositen auf Grundlage von Silikon und Polyethylen angewandt. Während Werkstoffe aus Polyethylen ähnlich gute Ergebnisse wie solche aus Epoxidharzformstoff lieferten, waren bei FIB-Aufnahmen von nanoskalig gefülltem Silikon aufgrund des zu geringen Kontrasts zwischen Polymer und Füllstoff die Füllstoffpartikel nicht zu erkennen.

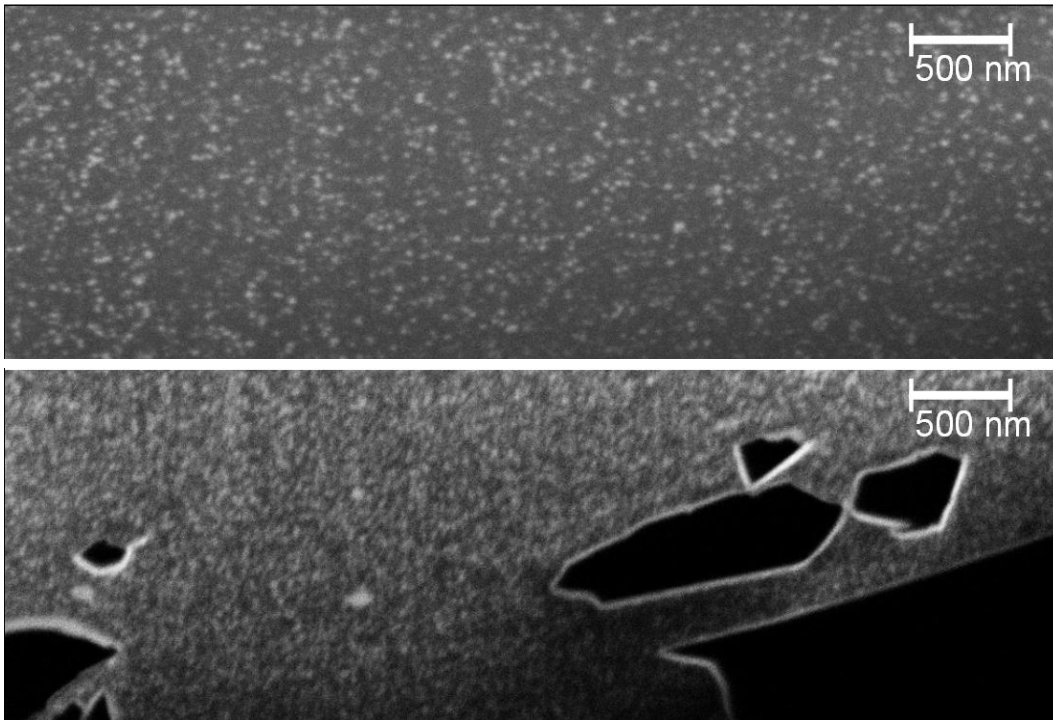


Bild 5-17: FIB-Aufnahme von Epoxidharzformstoff (Werkstoff des CIGRE-Rundversuchs) mit 5 % nanoskaligen (oben) sowie 5 % nano- als auch 65 % mikroskaligen Füllstoffpartikeln (unten).

5.3.4 Fazit

Für die Untersuchung der Partikelverteilung bei Epoxidharzformstoff-Nanokompositen spielt nicht nur das jeweilige elektronenmikroskopische Verfahren, sondern auch die dafür notwendige Probenvorbereitung eine Rolle. Das hohe Potential von TEM, vor allem in Bezug auf die hohen erreichbaren Auflösungen, konnte bei den verwendeten Proben aufgrund der überaus schwierigen Probenpräparation nicht ausgeschöpft werden. Auch bei REM erschweren Einflüsse der Probenvorbereitung für den gesamten Werkstoff repräsentative Aussagen. Ähnliches gilt auch für andere, hier nicht aufgeführte mikroskopische Verfahren der Oberflächenanalyse wie z. B. einem Rasterkraftmikroskop (AFM). Mit dem FIB wurde eine Methode gefunden, mit der nicht nur ein nahezu idealer Querschnitt durch den Werkstoff erstellt werden kann, sondern es außerdem möglich ist, im gleichen Gerät ohne weitere Probenpräparation die Partikelverteilung zu analysieren. Der Zeitaufwand beläuft sich dabei bei der Untersuchung mehrerer Proben auf lediglich etwa 45 Minuten für Präparation (Besputtern) und Analyse pro Probe. Zwar wären durch eine Kombination von FIB zur Probenpräparation und anderen Verfahren wie z. B. TEM zur Analyse prinzipiell Aufnahmen mit höherer Auflösung möglich, jedoch würde der Zeit- und Materialaufwand im Vergleich zur Analyse im FIB in keinem Verhältnis zum Nutzen stehen, falls lediglich die Partikelverteilung analysiert werden soll.

5.4 Weitere Analysemethoden

5.4.1 FTIR

Eine mögliche Interaktion zwischen Polymer und Füllstoffpartikel sind chemische Bindungen. Besonders bei den silanisierten Füllstoffpartikeln ist die Wahrscheinlichkeit einer solchen chemischen Anbindung hoch, da die Silanisierung genau diesem Zweck dient [GER-05]. Eine Messmethode, mit der sich chemische Bindungen nachweisen und charakterisieren lassen, ist die Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie, kurz FTIR-Spektroskopie.

Bei der FTIR-Spektroskopie wird eine Probe mit IR-Strahlung verschiedener Wellenlängen bestrahlt. Durch den Vergleich des auf die Probe auftreffenden und des durch die Probe transmittierenden Spektrums ergibt sich das Transmissionsspektrum der Probe. Aus den absorbierten Wellenlängen lassen sich Rückschlüsse auf die in der Probe vorhandenen Bindungen ziehen [BEC-00]. Bei der FTIR-Spektroskopie ist es üblich, anstatt der Wellenlänge ihren Kehrwert, die Wellenzahl anzugeben, welche direkt proportional zur Strahlungsenergie ist [HES-05].

Von den untersuchten Werkstoffen (ausgenommen des bereits pulverförmigen Füllstoffs) wurden mittels einer Stahlfeile pulverförmige Proben abgefeilt. Andere Schleifmittel wie Schleifpapier oder Diamantfeilen bergen die Gefahr einer Kontamination der Probe durch abgebrochene Teile des Schleifmittels (Diamant- bzw. Korundpartikel) und eignen sich daher nicht für diesen Zweck. Jeweils 2 mg des pulverförmigen Werkstoffs wurden mit 150 mg Kaliumbromid (KBr) in einem Achatmörser vermengt und in einem Presswerkzeug in einer Hydraulikpresse mit ca. 9,3 t gepresst. Da Kaliumbromid unter diesem Druck flüssig, nach der Beanspruchung jedoch wieder fest wird, entsteht hierdurch ein fester, tablettenförmiger Prüfling. Kaliumbromid weist keine im FTIR-Spektrum sichtbaren Bindungen auf, so dass das Messergebnis durch diese Substanz nicht verfälscht wird. Das direkte Vermessen fester Prüflingsplatten mit Transmission ist zwar theoretisch möglich, allerdings absorbiert Epoxidharzformstoff infrarote Strahlung so stark, dass selbst bei sehr dünnen Prüflingsplatten kein verwertbares Transmissionsspektrum gemessen werden konnte.

Alle im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten FTIR-Messungen wurden am „Centrum Baustoffe und Materialprüfung“ (cbm) der TU München durchgeführt.

5.4.2 Thermische Eigenschaften

Die Untersuchung der thermischen Eigenschaften dient ebenso wie die der elektrischen und dielektrischen Eigenschaften nicht nur dem Ziel, mögliche Veränderungen durch Nanofüllstoffe im Hinblick auf die Praxistauglichkeit der Werkstoffe zu erkennen. Sie könnte auch Hinweise auf Vorgänge in der Interphase sowie auf das Verhalten der Werkstoffe bei Prüfverfahren liefern, bei welchen der Prüfling auch thermisch beansprucht wird (z. B. Beständigkeit gegenüber Lichtbögen). In dieser Arbeit wurde die Glasübergangstemperatur mittels dynamischer Differenzkalorimetrie sowie die Zersetzungstemperatur der Werkstoffe durch thermogravimetrische Analyse untersucht. In dem verwendeten Messgerät „Linseis STA PT1600“ können beide Untersuchungsmethoden durchgeführt werden.

Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Bei der dynamischen Differenzkalorimetrie (engl. Differential Scanning Calorimetry, DSC) wird die von der Probe abgegebene bzw. aufgenommene Wärme in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Somit können Prozesse im Polymer analysiert werden, welche exotherme oder endotherme Reaktionen beinhalten, etwa Kristallisations- und Reaktionsprozesse, Phasenänderungen sowie die Glasübergangstemperatur [EHR-03].

Das Messverfahren beruht darauf, dass ein leerer Referenztiegel zusammen mit dem Tiegel, der die Probe enthält, in einem Ofen mit konstanter Heizrate erhitzt wird, wobei die Temperaturen beider Tiegel gemessen werden. Ist die Temperatur des Tiegels mit der Probe größer als die des Referenztiegels, so findet in der Probe ein exothermer Prozess statt; ist sie geringer, so weist dies auf einen endothermen Prozess hin. Das Versuchsgerät errechnet bei der Messung die von der Probe aufgenommene bzw. abgegebene Wärmemenge und speichert deren Verlauf sowie den der Temperatur über der Zeit. Alle untersuchten Werkstoffe wurden, sofern nicht explizit anders angegeben, pulverförmig in Aluminiumtiegel mit einer Heizrate von 10 K/s in Stickstoffatmosphäre vermessen.

Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Die thermogravimetrische Analyse (TGA) wertet die Massenänderung einer Probe über der Temperatur aus und ermöglicht es, Vorgänge wie Oxidations-, Zersetzungs- oder Verdampfungsvorgänge zu analysieren [HEM-89]. Aufgrund der bei diesem Verfahren auftretenden Temperaturen von über 500°C wurden hierfür Tiegel aus Aluminiumoxidkeramik eingesetzt.

5.4.3 Dichtemessung

Die Ausbildung einer sog. Interphasenregion an der Grenzfläche zwischen Polymer und Füllstoffpartikel kann durch die Beeinflussung der Polymorphologie durch das Füllstoffpartikel zu einer Änderung der Dichte im Vergleich zum restlichen Polymer führen [SHA-02], [BEC-03], [RAE-09a]. Dies könnte sich wiederum in einer Änderung der Dichte des gesamten Werkstoffs im Vergleich zur unbeeinflussten Polymer-Füllstoffkombination bemerkbar machen. Um einen derartigen Effekt nachweisen zu können, wurde eine Dichtemessung von Nanokompositwerkstoffen mit unterschiedlichem Füllgrad am Institut für Mechanik an der Universität der Bundeswehr in Neubiberg mit dem Eintauchverfahren (vgl. [DIN-1183]) durchgeführt. Dabei wird der Prüfling zunächst an Luft gewogen. Anschließend wird er an einer dünnen Schnur, welche an einer Waage befestigt ist, in eine Flüssigkeit mit bekannter Dichte (in diesem Fall Silikonöl) getaucht und die scheinbare Masse des Prüflings in diesem Zustand bestimmt. Die Dichte des Prüflings ρ_s errechnet sich dann zu [DIN-1183]:

$$\rho_s = \frac{m_{S,A} \cdot \rho_{IL}}{m_{S,A} - m_{S,IL}} \quad [5]$$

mit:

ρ_s	[g/cm ³]	die Dichte des Prüflings
$m_{S,A}$	[g]	die scheinbare Masse des Prüflings in Luft
$m_{S,IL}$	[g]	die scheinbare Masse des Prüflings in der Eintauchflüssigkeit
ρ_L	[g/cm ³]	die Dichte der Eintauchflüssigkeit

Die Temperatur der Eintauchflüssigkeit wurde durch Umwälzung im gesamten Gefäß konstant gehalten und mit einem PC erfasst. Die Dichte der Eintauchflüssigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur war in einem Programm hinterlegt, welches auch die Berechnung der Prüflingsdichte durchführt. Diese Messmethode hat den Vorteil, dass unterschiedliche Form und Masse der Probenkörper zumindest theoretisch keinen Einfluss auf das Messergebnis haben. In der Praxis wird dies durch die Genauigkeit der Waage in Abhängigkeit von der Belastung und anderer Störeinflüsse relativiert. So wurden Proben von ähnlicher Form und Masse verwendet, um diese Einflüsse so weit wie möglich auszuschließen. Um eine Verfälschung des Messergebnisses durch Eindiffundieren von Silikonöl in den Prüfling möglichst gering zu halten, wurde auf eine kurze Verweilzeit der Prüflinge in der Flüssigkeit geachtet. Parallel dazu wurde die Dichte berechnet, die ein Stoffgemisch aus Basispolymer und Füllstoff bei den jeweiligen Füllstoffgehalten haben müsste, falls keinerlei Interaktion der beiden Bestandteile auftritt. Die Differenz dieser beiden Ergebnisse könnte Hinweise darauf geben, ob durch eine Interaktion von Füllstoff und Polymer die Dichte des Füllstoffs und somit die Morphologie des Polymers beeinflusst wird.

6 Messergebnisse

6.1 Durchschlagfestigkeit

6.1.1 Prüfung nach DIN VDE 0303 Teil 21

Die Prüfung der Durchschlagfestigkeit bei Wechselspannung und Netzfrequenz mit ungleichen Elektroden nach [DIN-60243] wurde an plattenförmigen Prüflingen aus Epoxidharzformstoff mit nanoskaligem Al_2O_3 durchgeführt. Pro Füllgrad standen 10 Platten mit einer Dicke von ca. 4 mm und einem Durchmesser von ca. 90 mm zur Verfügung. Die jeweilige Durchschlagfestigkeit ergibt sich dabei aus dem Quotienten der Durchschlagspannung und der am Ort des Durchschlags gemessenen Prüflingsdicke.

Serie 1

Die Ergebnisse der Serie 1 zeigen keine deutliche Abhängigkeit der Durchschlagfestigkeit vom Füllgrad (Bild 6-1). Eine statistische Auswertung (Kruskal-Wallis-Test, $\alpha = 5\%$) ergibt ebenfalls keine signifikanten Unterschiede.

Die Durchschlagfestigkeiten aller Werkstoffe liegen in einem Bereich von 10 kV/mm bis 15 kV/mm, wobei einzelne Prüflinge eine höhere Durchschlagfestigkeit zeigen. Alle angegebenen Spannungen bzw. Festigkeiten sind Effektivwerte.

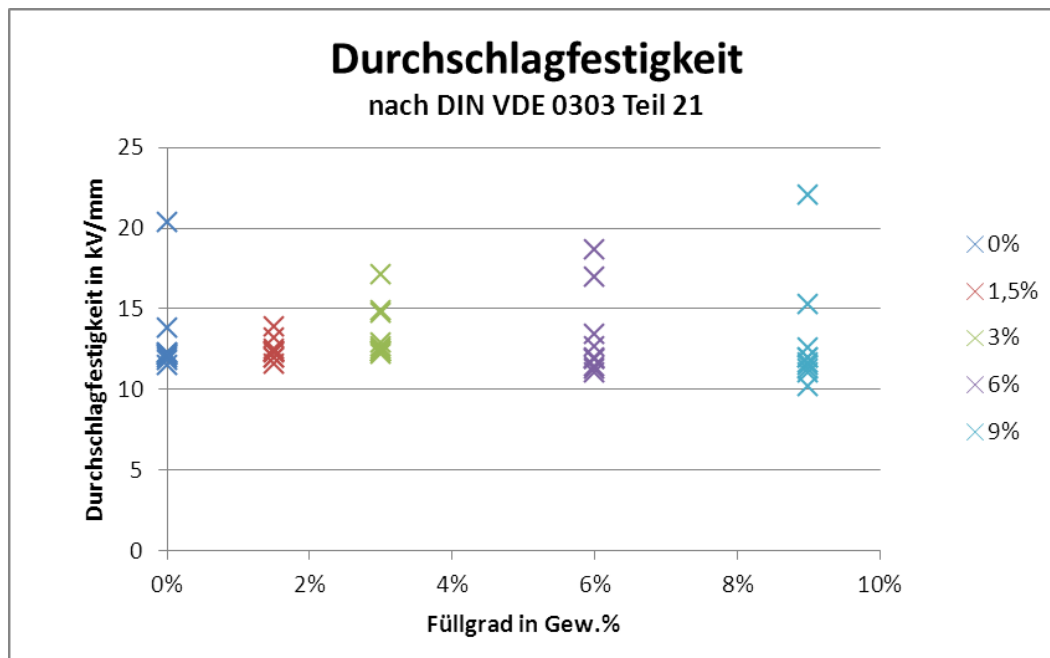


Bild 6-1: Durchschlagfestigkeit von Werkstoffen der Serie 1, nach DIN VDE 0303 Teil 21 ermittelt. Prüflingsdicke ca. 4 mm, 10 Prüflinge pro Füllgrad, Spannungssteigerungsgeschwindigkeit 2 kV/s.

Serie 2

Im Gegensatz zu den Werkstoffen der Serie 1 zeigen die mit 4 % gefüllten Prüflinge der Serie 2 im Vergleich zum ungefüllten Werkstoff bei gleicher Prüflingsgeometrie eine deutlich geringere Durchschlagfestigkeit (Bild 6-2). Diese Verringerung erweist sich auch als statistisch signifikant (U-Test, $\alpha = 5\%$).

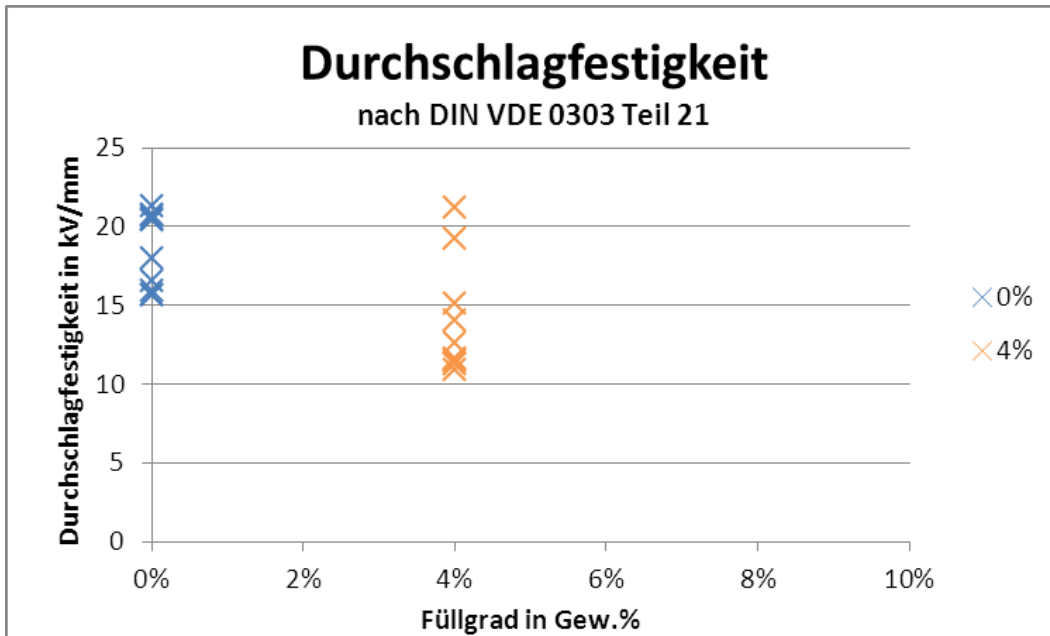


Bild 6-2: Durchschlagfestigkeit von Werkstoffen der Serie 2, nach DIN VDE 0303 Teil 21 ermittelt. Prüflingsdicke ca. 4 mm, 10 Prüflinge pro Füllgrad, Spannungssteigerungsgeschwindigkeit 3,25 kV/s.

Vergleicht man jedoch beide Werkstoffe der Serie 2 mit denen der Serie 1, so wird ersichtlich, dass sich die Werte des mit 4 % gefüllten Werkstoffs mit der Einmischung „A“ kaum von denen der Serie 1 mit der Einmischung „AB“ unterscheiden. Eine statistische Auswertung der Daten bestätigt, dass sich der mit 4 % gefüllte Werkstoff der Serie 2 im Gegensatz zum ungefüllten Werkstoff der Serie 2 nicht signifikant von den Werkstoffen der Serie 1 unterscheidet (Kruskal-Wallis-Test, $\alpha = 5\%$). Der ungefüllte Werkstoff der Serie 2 weist jedoch eine höhere Durchschlagfestigkeit als der ungefüllte Werkstoff der Serie 1 auf. Zu berücksichtigen ist allerdings, dass die Spannungssteigerungsgeschwindigkeit bei den beiden Serien aufgrund der Verwendung unterschiedlicher Versuchsanlagen nicht identisch war. Bei der Serie 2 betrug sie 3,25 kV/s, bei der Serie 1 nur 2 kV/s. Durch die kürzere Beanspruchungszeit bei gleicher Spannung könnte sich bei der Serie 2 die Vorbelastung durch Oberflächenentladungen vor dem Durchschlag verringern und dadurch zu höheren Durchschlagfestigkeiten führen. Ein direkter Vergleich der beiden Serien ist aus diesem Grunde problematisch.

6.1.2 Prüfung mit eingegossenen Kugelelektroden

Werkstoffe mit nanoskaligem Al₂O₃

Für die Prüfung mit eingegossenen Kugelelektroden standen 4 Werkstoffe der Serie 2 zur Verfügung. Bei zwei Werkstoffen (Füllgrad 0 % und 4 %) wurden die Kugeln dabei vollständig in das zu untersuchende Material eingegossen, bei den anderen zwei Werkstoffen (Füllgrad 0 % und 6 %) wurde die sog. „Sandwichbauweise“ angewandt, um Risse durch mechanische Spannungen zu reduzieren (vgl. Kap. 5.1.1). Der Elektrodenabstand betrug bei allen Werkstoffen 0,3 mm. Bei den Prüflingen aus einem Werkstoff waren von je 10 Abgüssen 2 (ungefüllt) bzw. 7 (gefüllt) ohne Risse und konnten damit verwendet werden. Von Prüflingen in „Sandwichbauweise“ standen nur je 5 Abgüsse pro Werkstoff zur Verfügung, von welchen 1 (ungefüllt) bzw. 5 (gefüllt) verwendet werden konnten. Somit kann keine Aussage über eine mögliche Verbesserung durch die „Sandwichbauweise“ getroffen werden.

Da sich der elektrisch hoch beanspruchte Bereich bei beiden Prüflingstypen nicht unterscheidet, sind die Ergebnisse aller 4 Werkstoffe in einem Diagramm zusammengefasst (Bild 6-3). Dabei zeigen alle Werkstoffe mit Durchschlagfestigkeiten im Bereich zwischen 200 kV/mm und 400 kV/mm deutlich höhere Werte als sie mit der Prüfanordnung nach Norm erreicht wurden (vgl. Kap. 6.1.1). Ferner liegen die erreichten Durchschlagspannungen trotz des geringen Elektrodenabstands von 0,3 mm sogar meist über den Werten, welche mit 4 mm dicken Prüflingen mit aufgesetzten Elektroden erreicht werden. Dies bestätigt, dass bei der Prüfung nach Norm die Durchschlagfestigkeit durch das Auftreten von Teilentladungen massiv herabgesetzt wurde.

Ein Vergleich der verschiedenen Werkstoffe zeigt keine deutlichen Unterschiede. Die beiden gefüllten Werkstoffe weisen nahezu identische Mittelwerte und Spannweiten auf. Aussagen zum Vergleich der Durchschlagfestigkeit mit den ungefüllten Werkstoffen sind, ebenso wie statistische Auswertungen, aufgrund der geringen Anzahl an verwendbaren Prüflingen schwierig. Eine starke Reduzierung der Durchschlagfestigkeit durch nanoskalige Füllstoffe, wie sie oft beim Einsatz von Mikrofüllstoffen zu beobachten ist, kann mit den vorliegenden Ergebnissen jedoch in keiner Weise festgestellt werden. Die Füllstoffe scheinen keinen negativen Einfluss auf die Durchschlagfestigkeit zu haben.

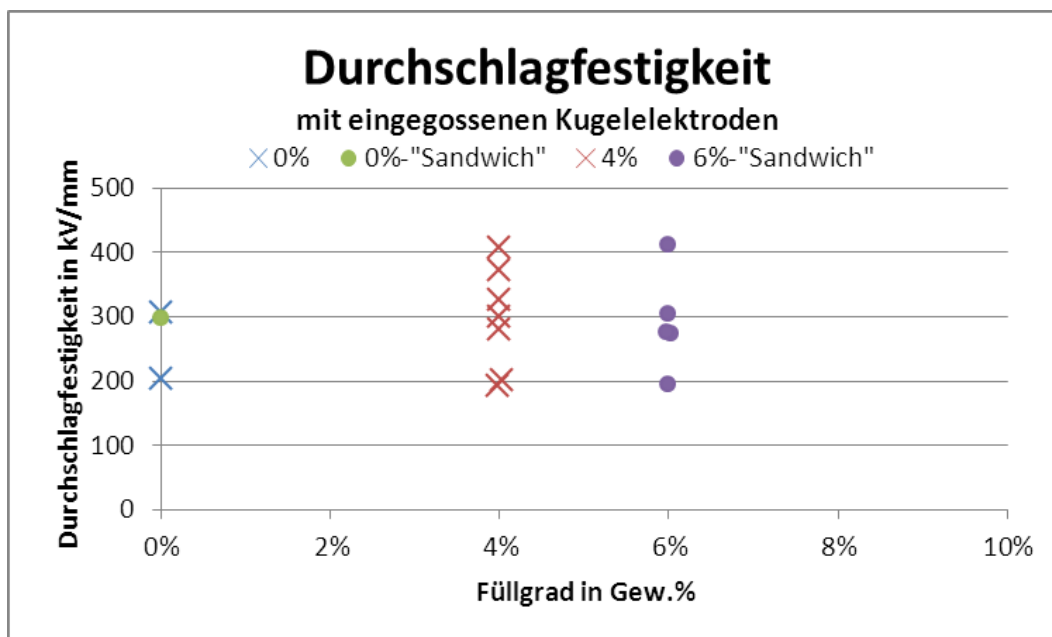


Bild 6-3: Durchschlagfestigkeit von Werkstoffen der Serie 2 mit eingegossenen Kugelelektroden, Elektrodenabstand 0,3 mm.

Werkstoffe mit mikro- und nanoskaligem Al_2O_3

Für die Prüfung der Werkstoffe mit mikro- und nanoskaligem Al_2O_3 und eingegossenen Kugelelektroden wurde ein Elektrodenabstand von 0,8 mm verwendet, um zu verhindern, dass der Bereich zwischen den Elektroden bereits durch einige wenige Mikropartikel überbrückt wird. Obwohl Mikropartikel den Schrumpf und die thermische Ausdehnung des Werkstoffs reduzieren, wiesen 3 von 5 Prüflingen ohne Nanofüllstoff Durchschlagspannungen von wenigen Kilovolt auf, was auf Risse zwischen den Elektroden zurückgeführt werden konnte. Bei den Prüflingen mit Mikro- und Nanofüllstoffen traten derartige Effekte nicht auf.

Die Durchschlagfestigkeiten der verwendbaren Prüflinge liegen im Bereich zwischen 125 kV/mm und 170 kV/mm, wobei keine deutlichen Unterschiede zwischen den beiden Werkstoffen bestehen (Bild 6-4). Präzisere Aussagen sind jedoch aufgrund der geringen Anzahl verwertbarer Ergebnisse problematisch. Es kann aber, wie auch bei den Werkstoffen mit ausschließlich nanoskaligem Al_2O_3 davon ausgegangen werden, dass die Durchschlagfestigkeit des mikroskalig gefüllten Werkstoffs durch die zusätzlich eingebrachten Nanofüllstoffpartikel nicht erheblich beeinträchtigt wird.



Bild 6-4: Durchschlagfestigkeit von Werkstoffen mit mikro- und nanoskaligem Al_2O_3 mit eingegossenen Kugelelektroden, Elektrodenabstand 0,8 mm.

6.2 Treeing

Für die Untersuchung des Treeingverhaltens standen pro Füllgrad 4 bis 6 Prüflinge der Serie 1 mit eingegossenen Oguranadeln zur Verfügung (vgl. Tabelle 6-1).

Tabelle 6-1: Prüflinge der Serie 1 zur Untersuchung des Treeingverhaltens.

Füllgrad in Gew. %	0 %	1,5 %	3 %	6 %	9 %
Anzahl an Prüflingen	4	6	5	5	5

Bei der Untersuchung der Zeit bis zum Tree-Einsatz zeigte sich, dass viele Prüflinge vor der elektrischen Beanspruchung bereits Tree-ähnliche Strukturen an der Nadelspitze und teilweise auch an der Seite der Nadel aufwiesen (Bild 6-5). Trees entwickelten sich bei diesen Prüflingen von den Spitzen dieser Strukturen aus. Dabei trat der Tree in einigen Fällen bereits unmittelbar nach Beginn der Beanspruchung auf. Als Ursache für diese Strukturen werden Schrumpfvorgänge und mechanische Spannungen im Werkstoff aufgrund der unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten von Nadel und Werkstoff vermutet, wie sie auch bei den Prüflingen mit eingegossenen Kugeln auftraten (vgl. Kap. 5.1.1). Die Nadelspitze stellt dabei eine strukturelle Schwachstelle dar, wodurch sich die mechanischen Kräfte auf diesen Punkt konzentrieren.

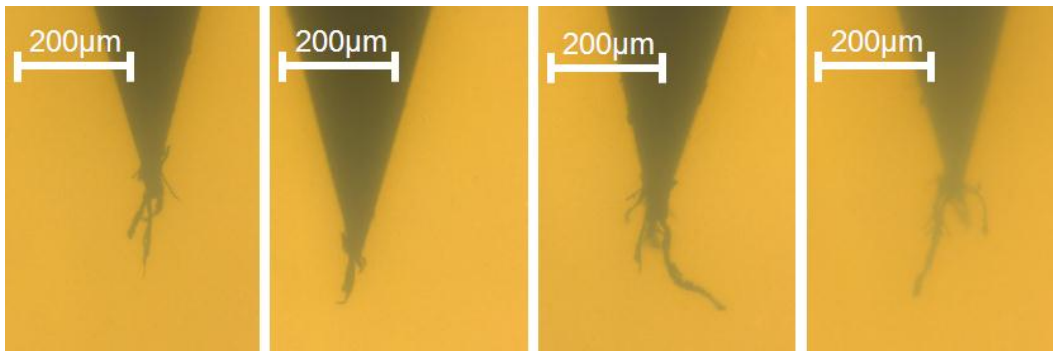


Bild 6-5: Tree-ähnliche Strukturen an der Nadelspitze von unbeanspruchten Prüflingen im Werkstoff mit 1,5 % Füllgrad.

Da diese Tree-ähnlichen Strukturen die Zeit bis zum Tree-Einsatz beeinflussen, konnte diese nicht als Kriterium für die Beständigkeit gegen Treeing verwendet werden. Stattdessen wurden die Prüflinge nach Beginn des Treewachstums bis zum Durchschlag weiter belastet und die Zeit zwischen dem Einsatz des Trees und dem Durchschlag als Kriterium für die Beständigkeit gegen Treeing benutzt. Dabei handelt es sich jedoch streng genommen nur um die Beständigkeit gegenüber Treewachstum, da ein Einsatz des Trees in jedem Fall vorausgesetzt wird. Mögliche Veränderungen auf die Zeit bis zum Tree-Einsatz bleiben unberücksichtigt.

Die Beanspruchung bis zum Durchschlag erfolgte parallel mit allen Prüflingen bei einer Spannung von 10 kV (Effektivwert) und einer Frequenz von 500 Hz, wodurch das Treewachstum im Vergleich zur Netzfrequenz beschleunigt abläuft (vgl. [JOH-79]). Sobald ein Durchschlag auftrat, wurde die Spannung automatisch abgeschaltet, der durchgeschlagene Prüfling anschließend entfernt und die Beanspruchung der anderen Prüflinge fortgesetzt.

Nach einer Beanspruchungszeit von 200 Stunden mit 500 Hz war an 3 der 4 ungefüllten Prüflinge ein Durchschlag aufgetreten. Bei den gefüllten Prüflingen wies jedoch nur ein einziger Prüfling (mit 6 % Füllgrad) einen Durchschlag auf, alle anderen Prüflinge waren noch nicht ausgefallen. Um die Zeit bis zum Durchschlag zu verkürzen, wurde nach 241 Stunden die Frequenz der Belastungsspannung von 500 Hz auf 1000 Hz erhöht. Der nächste Ausfall ereignete sich jedoch erst nach 1078 Stunden (bzw. 21561 Stunden, bezogen auf 50 Hz unter Annahme einer linearen Proportionalität in Bezug auf die Frequenz), als ein weiterer gefüllter Prüfling durch Durchschlag ausfiel. Zuvor war an einem anderen Prüfling ein Überschlag aufgetreten, weshalb er aus dem Versuch entfernt werden musste. Nach 1102 Stunden (bzw. 22045 Stunden, bezogen auf 50 Hz) musste die Belastung abgebrochen werden. Die Ausfallzeiten der einzelnen Prüflinge sind in untenstehender Tabelle aufgeführt (Tabelle 6-2).

Tabelle 6-2: Zeit vom Tree-Einsatz bis zum Durchschlag bei den Treeingprüflingen, bezogen auf die Zeit bei 50 Hz. Die Belastungsspannung betrug 10 kV (Effektivwert) bei 500 Hz. Die Versuche wurden nach 22045 Stunden, bezogen auf 50 Hz, abgebrochen.

Prüfling	Füllgrad in Gew. %	Zeit vom Tree-Einsatz bis zum Durchschlag in Stunden, bezogen auf 50 Hz
0-1	0%	885
0-2	0%	1542
0-3	0%	> 22045
0-4	0%	1025
1,5-1	1,5%	> 22045
1,5-2	1,5%	> 22045
1,5-3	1,5%	21561
1,5-4	1,5%	> 22045
1,5-5	1,5%	> 22045
1,5-6	1,5%	> 16788 (Ausfall durch Überschlag)
3-1	3%	> 22045
3-2	3%	> 22045
3-3	3%	> 22045
3-4	3%	> 22045
3-5	3%	> 22045
6-1	6%	> 22045
6-2	6%	320
6-3	6%	> 22045
6-4	6%	> 22045
6-5	6%	> 22045

6.3 Erosion durch Oberflächenentladungen

6.3.1 Werkstoffe mit nanoskaligem Al₂O₃

Da die Prüflinge für die Untersuchung zur Beständigkeit gegen Oberflächenentladungen bei beiden Serien unterschiedliche Dicken aufwiesen und unterschiedlich belastet wurden, werden die beiden Serien zunächst getrennt betrachtet und anschließend qualitativ verglichen.

Serie 1

Bei der Serie 1 wurden die 2 mm dicken Prüflinge mit 14 kV bei 50 Hz 120 Stunden lang beansprucht. Pro Werkstoff wurden 3 bis 4 Prüflinge untersucht.

Die Erosion sinkt bei der Serie 1 bereits bei einem Füllgrad von 1,5 % im Vergleich zum ungefüllten Werkstoff deutlich ab und erreicht bei Füllgraden von 3 % und 6 % die geringsten Werte (Bild 6-6). Bei 9 % Füllgrad steigt die Erosion wieder etwas an, liegt aber immer noch unter den Werten des ungefüllten Werkstoffs. Die Verläufe von Erosionsvolumen und 95%-Erosionstiefe sind dabei nahezu identisch.

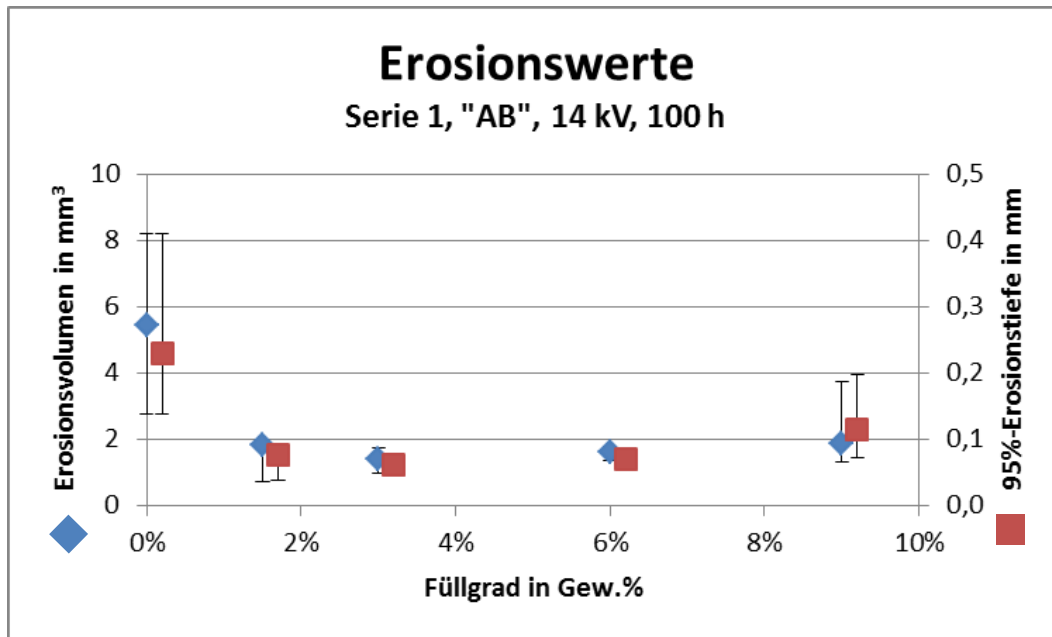


Bild 6-6: Erosionswerte der Werkstoffe der Serie 1 mit Einmischung „AB“ nach 120 h Beanspruchung mit 14 kV bei 50 Hz (Median und Spannweite aus je 3 bis 4 Prüflingen). Zur besseren Übersichtlichkeit sind die Werte der 95%-Erosionstiefe jeweils etwas versetzt dargestellt.

Serie 2

Bei der Serie 2 sind im Gegensatz zur Serie 1 die unterschiedlichen Füllstoff-einarbeitungen und Oberflächenbehandlungen zu unterscheiden. Pro Werkstoff standen 2 bis 6 Prüflinge mit einer Dicke von 3 mm zur Verfügung, welche 100 Stunden mit 10 kV bei 50 Hz belastet wurden. Während bei einem Füllgrad von 3 % kein Unterschied durch die Silanisierung festgestellt werden kann (Bild 6-7, Bild 6-8), ist bei 1,5 % Füllgrad mangels eines Werkstoffs mit unbehandeltem Füllstoff und gleicher Einmischung keine Aussage über einen Einfluss möglich. Verglichen mit dem gleich hoch gefüllten Werkstoff der Einmischung „AB“ kann jedoch insbesondere bei der 95%-Erosionstiefe eine leichte Verbesserung festgestellt werden. Bei Füllgraden von 2,5 % und 3 % befinden sich die Erosionswerte aller Werkstoffe im gleichen Bereich. Bei höheren Füllgraden steigt bei den Werkstoffen mit der Einmischart „AB“ die Erosion ähnlich wie bei dem hoch gefüllten Werkstoff der Serie 1 mit gleicher Einmischart tendenziell wieder leicht an, während die Erosion bei den Werkstoffen der Einmischart „A“ mit zunehmendem Füllgrad immer weiter absinkt.

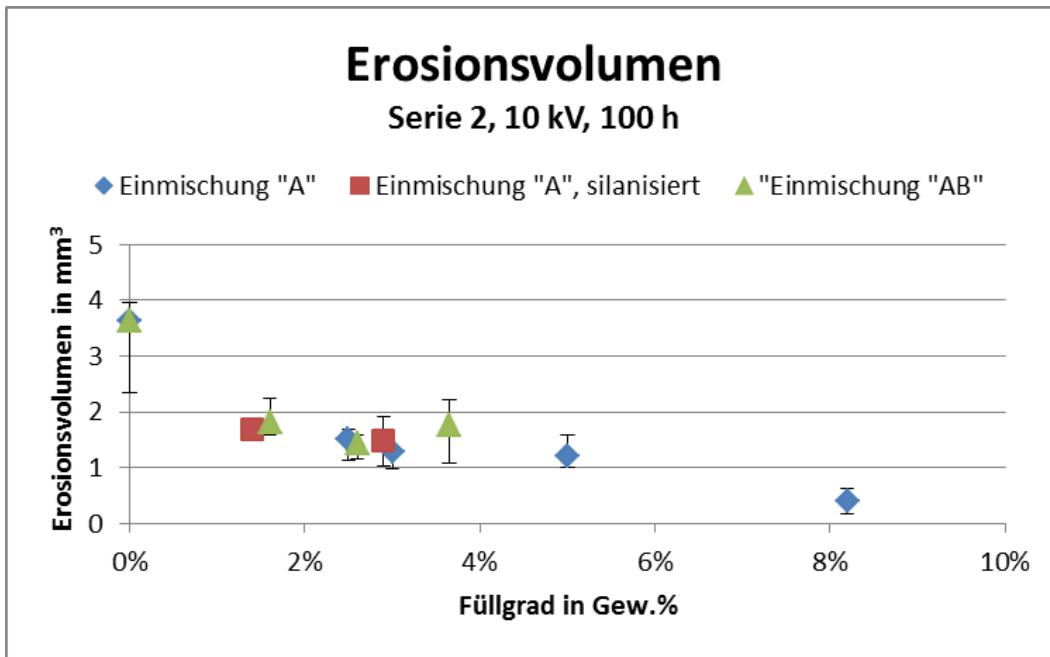


Bild 6-7: Erosionsvolumen der Werkstoffe der Serie 2 nach 100 h Beanspruchung mit 10 kV bei 50 Hz (Median und Spannweite aus je 2 bis 6 Prüflingen). Zur besseren Übersichtlichkeit sind gleiche Füllgrade jeweils etwas versetzt dargestellt.

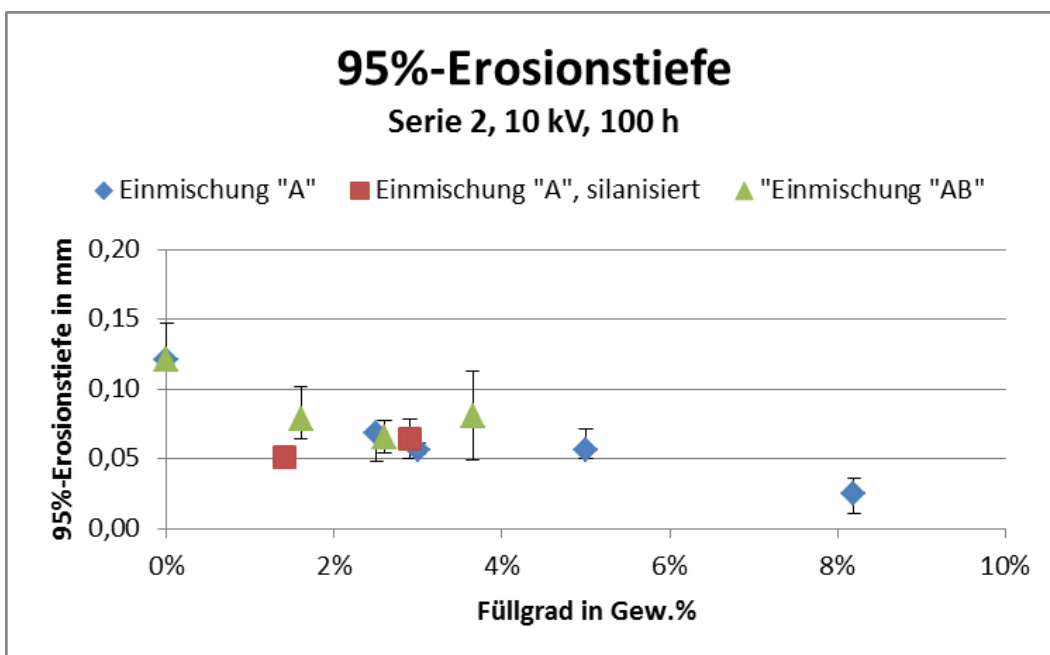


Bild 6-8: 95%-Erosionstiefe der Werkstoffe der Serie 2 nach 100 h Beanspruchung mit 10 kV bei 50 Hz (Median und Spannweite aus je 2 bis 6 Prüflingen) Zur besseren Übersichtlichkeit sind gleiche Füllgrade jeweils etwas versetzt dargestellt.

Vergleich Serie 1 und Serie 2

Da die unterschiedliche Beanspruchung und die Prüflingsdicke einen direkten quantitativen Vergleich der Erosionsbeständigkeit verhindert, ist in nachfolgenden Diagrammen die Erosion beider Serien dargestellt, bezogen auf den Wert des jeweiligen ungefüllten Werkstoffs (Bild 6-9, Bild 6-10).

Bei der Serie 1 ist im Vergleich zur Serie 2 bei geringen Füllgraden eine stärkere Reduzierung der Erosion zu beobachten. Da bei höheren Füllgraden die Erosion bei der Serie 1 im Gegensatz zur Serie 2 wieder zunimmt, zeigt letztere bei hohen Füllgraden die besseren Ergebnisse.

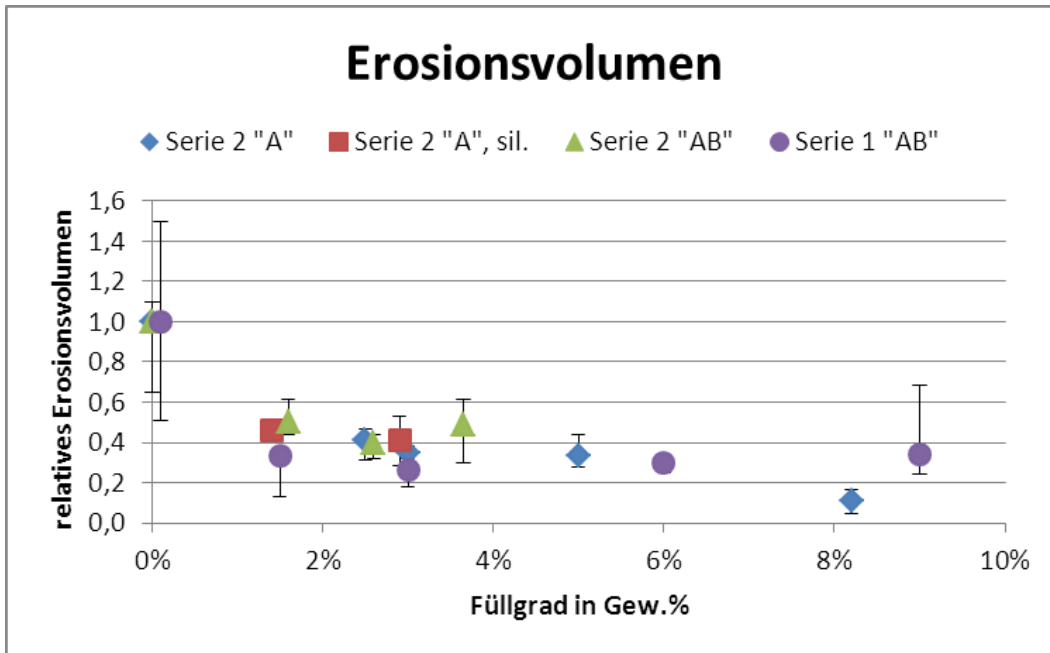


Bild 6-9: Relatives Erosionsvolumen der Werkstoffe der Serie 1 und Serie 2 (Median und Spannweite). Zur besseren Übersichtlichkeit sind gleiche Füllgrade jeweils etwas versetzt dargestellt.

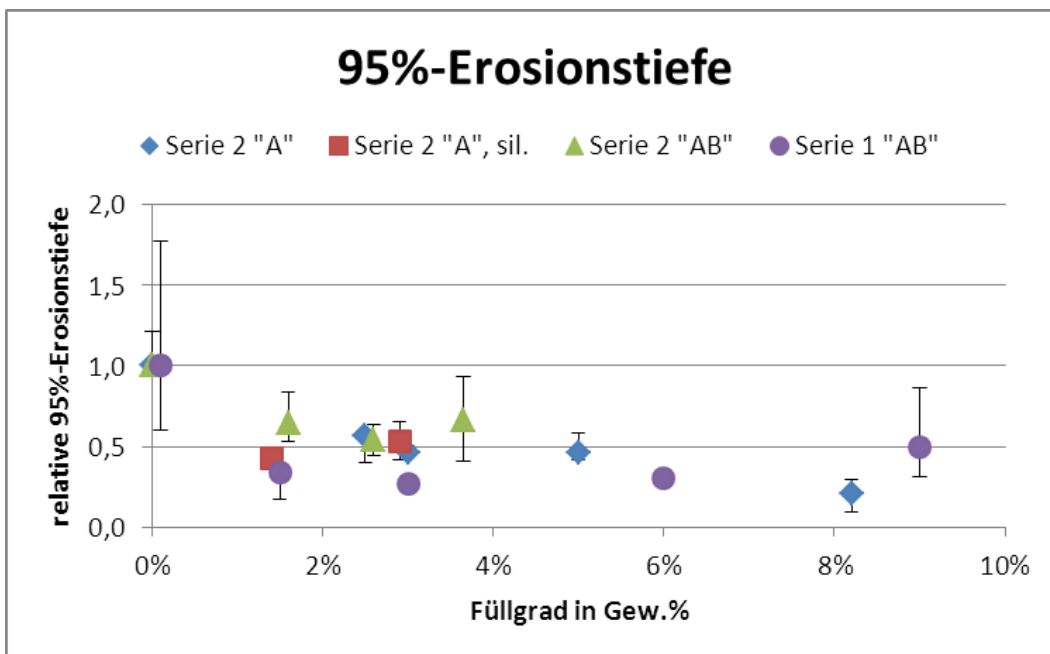


Bild 6-10: Relative 95%-Erosionstiefe der Werkstoffe der Serie 1 und Serie 2 (Median und Spannweite). Zur besseren Übersichtlichkeit sind gleiche Füllgrade jeweils etwas versetzt dargestellt.

6.3.2 Werkstoffe mit mikro- und nanoskaligem Al_2O_3

Bei den Prüflingen mit Mikro- und Nanofüllstoffen (MNC) aus Al_2O_3 verringert der hohe Anteil an Mikrofüllstoffen die Erosion im Vergleich zu den ungefüllten Werkstoffen so stark, dass eine Beanspruchung von 130 Stunden mit 10 kV bei 500 Hz nötig war, um eine ausreichend hohe Erosion zu erhalten. Vorversuche hatten gezeigt, dass dies in etwa einer Beanspruchung von 1000 h bei 50 Hz, also dem Zehnfachen der bei der Serie 2 verwendeten Beanspruchung, entspricht. Untersucht wurden 5 bzw. 6 Prüflinge mit einer Dicke von 4 mm.

Die Prüflinge mit nanoskaligem Füllstoff weisen bei beiden Erosionsgrößen geringere Werte auf als die nur mit Mikrofüllstoff gefüllten (Bild 6-11). Dieser Unterschied ist insofern bemerkenswert, da der Gesamtfüllgrad nur leicht unterschiedlich ist (67 % bzw. 70 %), aber die Erosion durch die 3 % Nanofüllstoffe auf etwa die Hälfte (Erosionsvolumen) bzw. zwei Drittel (95%-Erosionstiefe) sinkt.

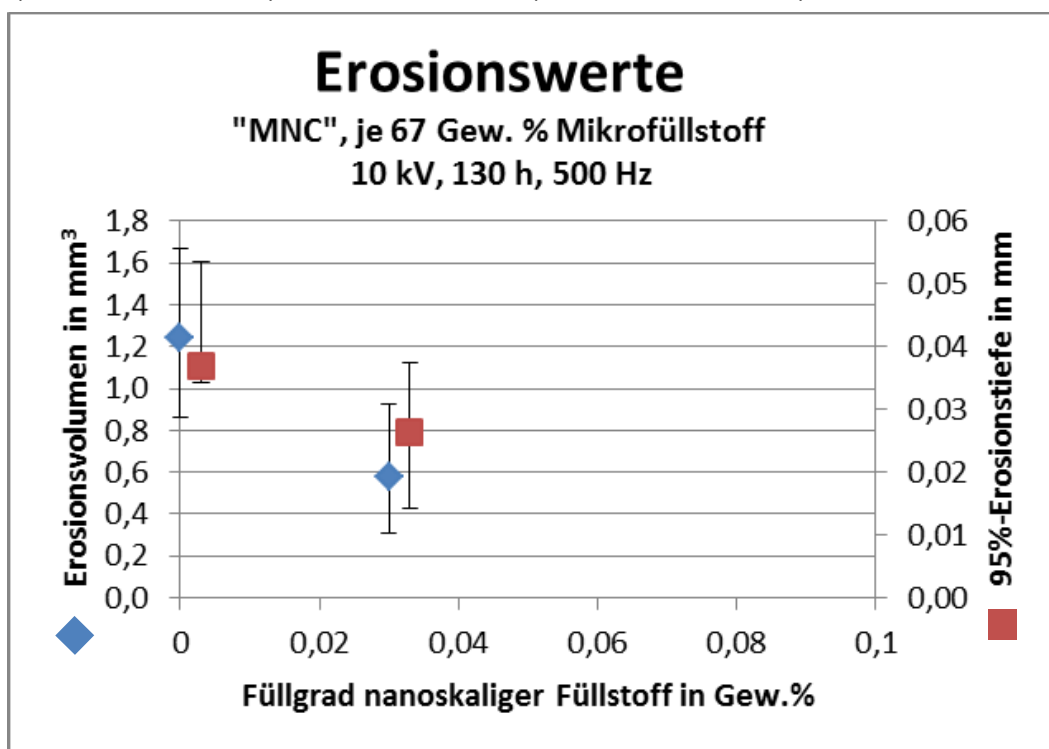


Bild 6-11: Erosionswerte der Werkstoffe mit mikro- und nanoskaligem Al_2O_3 nach 130 h Beanspruchung mit 10 kV bei 500 Hz (Median und Spannweite aus 5 bzw. 6 Prüflingen). Zur besseren Übersichtlichkeit ist die 95%-Erosionstiefe jeweils etwas versetzt dargestellt.

6.3.3 Werkstoffe mit mikro- und nanoskaligem SiO₂

An den Werkstoffen des CIGRE Rundversuchs mit mikro- und nanoskaligem SiO₂ konnten jeweils 6 Messungen durchgeführt werden. Die 1 mm dicken Platten wurden wie die Serie 2 100 Stunden mit 10 kV bei 50 Hz belastet. Bei diesen Werkstoffen bewirkten 5 % Nanofüllstoff eine Reduzierung der Erosion auf etwa ein Drittel (Bild 6-12). Durch 65 % Mikrofüllstoffanteil verringerte sich die Erosion im Vergleich zum ungefüllten Werkstoff ebenfalls stark. Die Kombination von Mikro- und Nanofüllstoff zeigt vor allem bei 5 % Nanofüllstoff im Vergleich zum Werkstoff mit reinem Mikrofüllstoff eine etwas geringere Erosion. Aufgrund der bei beiden Werkstoffarten vorliegenden geringen absoluten Erosionswerte sind diesbezüglich aber keine sicheren Aussagen möglich. Für einen Vergleich der hoch gefüllten Werkstoffe wäre eine weitere Versuchsreihe mit erhöhter Beanspruchungsdauer nötig (vgl. Kap. 6.3.2), was jedoch aufgrund der geringen Menge an vorhandenen Prüflingen nicht möglich war.

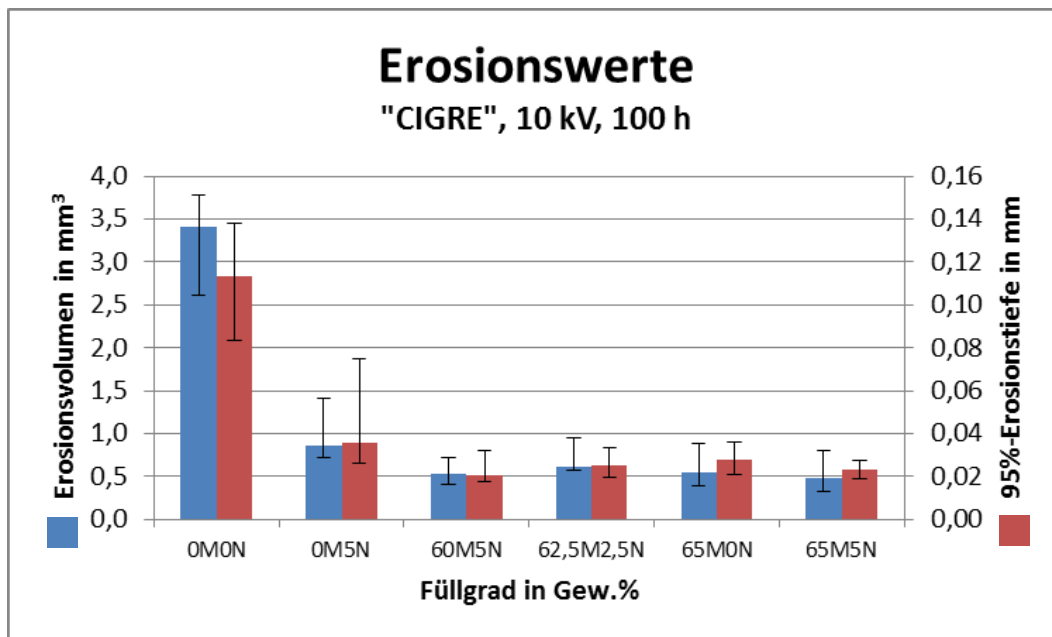


Bild 6-12: Erosionswerte der Werkstoffe mit mikro- und nanoskaligem SiO₂ nach 100 h Beanspruchung mit 10 kV bei 50 Hz (Median und Spannweite aus je 6 Prüflingen). Die Bezeichnung der Werkstoffe setzt sich dabei aus dem Füllgrad mit Mikrofüllstoff („xM“) und mit Nanofüllstoff („xN“) zusammen.

6.4 Beständigkeit gegenüber stromschwachen Lichtbögen

Bis auf die Werkstoffe des CIGRE-Rundversuchs, von denen nur eine sehr begrenzte Anzahl 1 mm dicker Prüflinge vorhanden war, wurden alle in dieser Arbeit untersuchten Werkstoffgruppen auf die Beständigkeit gegenüber stromschwachen Lichtbögen untersucht. Da von jeder Werkstoffgruppe Platten mit unterschiedlicher Geometrie zur Verfügung standen, unterscheiden sich die untersuchten Prüflinge zwischen den Gruppen teilweise in ihrer Anzahl und Dicke.

6.4.1 Werkstoffe mit nanoskaligem Al_2O_3

Serie 1

Von den Werkstoffen der Serie 1 wurden je 20 Prüflinge mit einer Dicke von 2 mm untersucht. Beim Werkstoff mit 9 % Füllgrad fielen 2 Prüflinge bereits nach 16 bzw. 30 Sekunden, d. h. bereits während der ersten Belastungsstufe aus. Dabei brannte der Lichtbogen innerhalb weniger Taktstufen einen leitfähigen Pfad von einer Elektrode zur anderen. Da ein solches Verhalten an keinem der anderen Prüflinge zu beobachten war und die Ausfallzeiten dieser zwei Prüflinge erheblich unter allen anderen an Epoxidharzformstoff gemessenen Werten lagen, wurden diese beiden Werte als Ausreißer deklariert und nicht für die weitere Auswertung verwendet. Als Grund für ein derartiges Verhalten könnte z. B. eine Kontaminierung der Oberfläche im untersuchten Bereich in Frage kommen.

Serie 2

Bei den Prüflingen der Serie 2 wurde zwischen den Werkstoffen mit der Einmischungsart „A“ und „AB“ unterschieden. Von erstgenannter Einmischung sowie vom ungefüllten Werkstoff konnten 12 Prüflinge untersucht werden, bei zweitgenannter 20. Die Prüflingsdicke betrug in allen Fällen 3 mm.

Ergebnisse

Die Ausfallzeiten der ungefüllten Prüflinge sind bei der Serie 1 und der Serie 2 nahezu identisch, wobei letztere eine höhere Spannweite aufweisen (Bild 6-13). Dies bestätigt die Erfahrung aus Vorversuchen, dass die leicht unterschiedliche Prüflingsdicke kaum Einfluss auf das Ergebnis nimmt.

Bei Füllgraden unter 3 % zeigen alle Werkstoffe eine tendenziell geringere Ausfallzeit als das ungefüllte Referenzmaterial. Dabei weisen die Werkstoffe mit 1,5 % Füllgrad unabhängig von der Serie, der Einmischart oder der Füllstoffbehandlung die geringsten Werte auf. Ein Einfluss der Füllstoffbehandlung kann auch bei gleicher Serie, Füllgrad und Einmischart (Serie 2, „AB“, 3 %) nicht festgestellt werden.

Bei 3 % Füllgrad zeigt der Werkstoff der Serie 1 etwas bessere Werte als die gleich hoch gefüllten Werkstoffe der Serie 2. Während alle Werkstoffe der Serie 2 mit steigendem Füllgrad tendenziell bessere Werte erreichen, jedoch keine Verbesserung im Vergleich zum ungefüllten Werkstoff zeigen, gibt es bei den Werkstoffen der Serie 1 eine deutlich erhöhte Ausfallzeit bei 6 % Füllgrad. Keiner dieser Prüflinge hat eine Ausfallzeit unter 120 Sekunden. Da ab diesem Zeitpunkt das Taktverhältnis und damit die Belastung erhöht werden, ist eine Quantifizierung der erreichten Verbesserung nicht möglich. Bei 9 % Füllgrad nimmt die Ausfallzeit der Serie 1 wieder ab und erreicht in etwa die Werte des ungefüllten Werkstoffs. Aufgrund der vergleichsweise hohen Anzahl an Prüflingen kann dieses Ergebnis statistisch ausgewertet werden. Durch die stufenweise Erhöhung der Belastung ist die Anwendung von Verteilungsfunktionen problematisch. Daher wurde mit dem U-Test ein verteilungsfreier Test verwendet, um Aussagen über die Signifikanz von möglichen Verbesserungen zu erhalten. Nach diesem Test kann die festgestellte Verbesserung durch 6 % Füllstoff gegenüber den ungefüllten Werkstoffen als statistisch signifikant bezeichnet werden (U-Test, $\alpha = 5\%$).

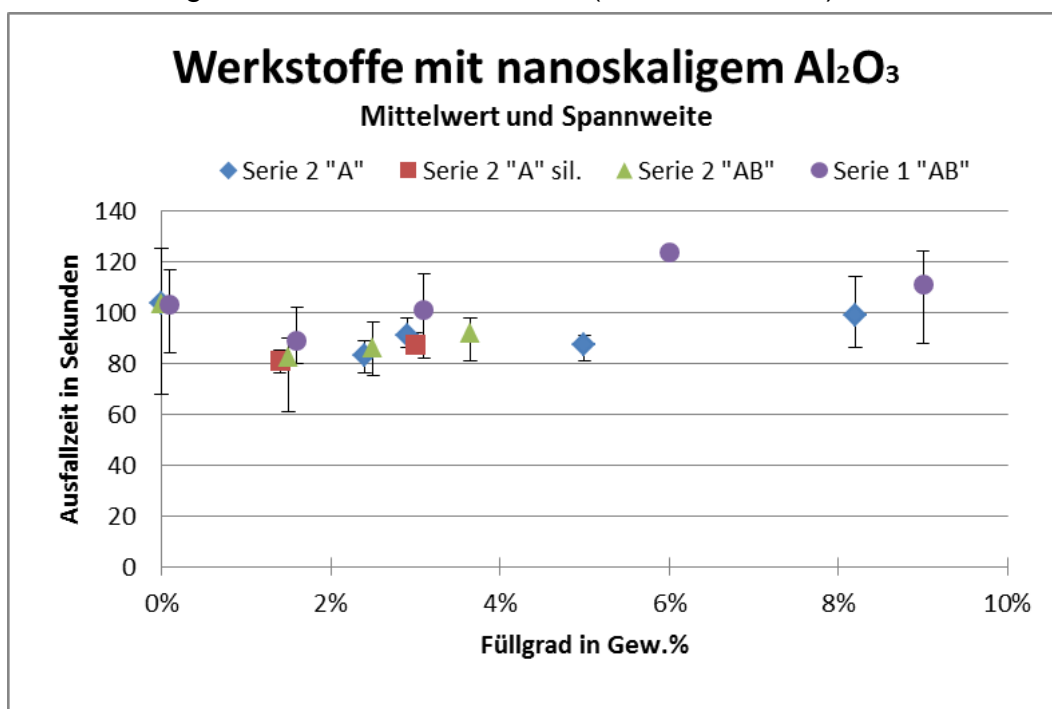


Bild 6-13: Beständigkeit der Werkstoffe mit nanoskaligem Al_2O_3 gegenüber stromschwachen Lichtbögen, jeweils Mittelwert und Spannweite. Zur besseren Übersichtlichkeit sind gleiche Füllgrade jeweils etwas versetzt dargestellt.

6.4.2 Werkstoffe mit mikro- und nanoskaligem Al_2O_3

Von Werkstoffen mit mikro- und nanoskaligem Al_2O_3 wurden 20 Prüflinge pro Werkstoff mit einer Dicke von 4 mm auf ihre Beständigkeit gegenüber stromschwachen Lichtbögen untersucht. Aufgrund des hohen Gehalts an Mikrofüllstoff lag die Ausfallzeit beider untersuchter Werkstoffe deutlich über der der ungefüllten bzw. mit rein nanoskaligem Füllstoff gefüllten Werkstoffe (Bild 6-14). Im Vergleich zum Werkstoff mit reinem Mikrofüllstoff zeigt der Werkstoff mit Mikro- und Nanofüllstoff geringere Ausfallzeiten. Eine statistische Auswertung (U-Test, $\alpha = 5\%$) bestätigt, dass der mit beiden Füllstofftypen gefüllte Werkstoff trotz des etwas höheren Gesamtfüllgrades signifikant geringere Resultate zeigt.

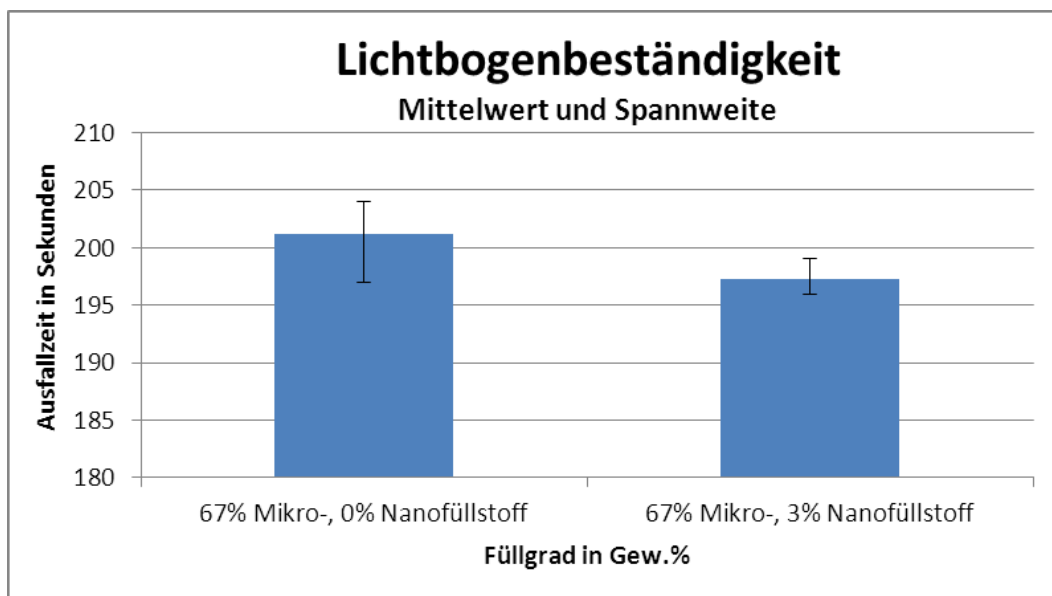


Bild 6-14: Beständigkeit der Werkstoffe mit mikro- und nanoskaligem Al_2O_3 gegenüber stromschwachen Lichtbögen, jeweils Mittelwert und Spannweite aus 20 Prüfungen.

6.5 Elektrische und dielektrische Eigenschaften

6.5.1 Spezifischer Volumenwiderstand

Zur Messung des Durchgangswiderstands wurde von jedem Werkstoff der Serie 1 durch Fräsen und anschließend Schleifen ein ca. 1 mm dicker Prüfling mit planer Oberfläche hergestellt. Dies gewährleistet eine ganzflächige Kontaktierung und einen höheren Strom durch die geringere Dicke des Prüflings.

Ebenso interessant wie die stationären Endwerte sind die zeitlichen Verläufe des Durchgangsstroms (Bild 6-15). Sie zeigen, dass der Strom beim ungefüllten Prüfling vergleichsweise schnell einen stationären Endwert bzw. die Messgrenze des Systems erreicht. Bei höheren Füllgraden nimmt dies eine bedeutend längere Zeit in

Anspruch. Der mit 9 % gefüllte Werkstoff erreicht diesen Zustand erst nach mehr als 5 Tagen. Auffällig sind die starken Schwankungen beim Werkstoff mit 6 % Füllgrad, für welche keine plausible Erklärung vorliegt. Da bei weiteren Messungen mit dem gleichen Prüfling ähnliche Effekte festgestellt wurden, kann ein Defekt am Prüfling nicht ausgeschlossen werden.

Von den 5 untersuchten Werkstoffen erreichen nur 4 stationäre Durchgangsströme, welche über der Messgrenze liegen. Für die beiden anderen Werkstoffe können daher nur Angaben zur unteren Grenze des spezifischen Volumenwiderstands gemacht werden (Tabelle 6-3). Ein Vergleich der ermittelten Werte zeigt dabei keinen klaren Zusammenhang mit dem Füllstoffgehalt. Aufgrund der Tatsache, dass sich alle ermittelten Volumenwiderstände (mit Ausnahme des mit 6 % gefüllten Prüflings) maximal um den Faktor 2,7 unterscheiden und die Messunsicherheit bei diesen Untersuchungen erfahrungsgemäß hoch ist, kann aus den vorliegenden Messungen nicht auf eine Abhängigkeit des spezifischen Volumenwiderstands vom Füllgrad geschlossen werden.

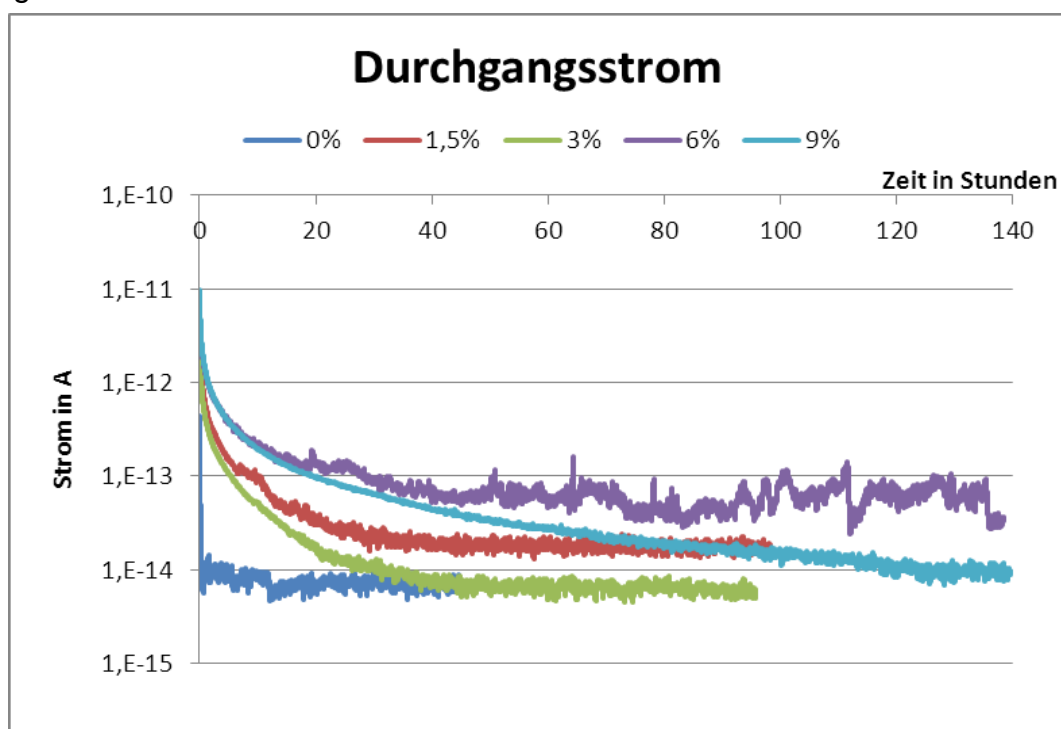


Bild 6-15: Strom durch die Prüflinge bei den Werkstoffen der Serie 1 (Spannung 1 kV, Prüflingsdicke 1 mm).

Tabelle 6-3: Stationäre Endwerte des Stroms sowie die daraus resultierenden Volumenwiderstände bei den Werkstoffen der Serie 1.

Füllgrad	stationärer Strom in A	spezifischer Volumenwiderstand in Ω cm
0%	$\leq 6,5E-15$	$\geq 3,5E+19$
1,5%	$1,7E-14$	$1,3E+19$
3%	$\leq 6,5E-15$	$\geq 3,5E+19$
6%	ca. $6,0E-14$	ca. $3,8E+18$
9%	$1,0E-14$	$2,3E+19$

6.5.2 Dielektrische Eigenschaften bei Netzfrequenz

Werkstoffe mit nanoskaligem Al_2O_3

Die Messung der dielektrischen Eigenschaften der Serie 1 bei 50 Hz ergibt trotz der im Vergleich zum Polymer hohen relativen Permittivität des Füllstoffs von etwa 10 [LOT-10] ein Absinken der relativen Permittivität des Werkstoffs mit einem Füllgrad von 1,5 % im Vergleich zum ungefüllten Werkstoff (Bild 6-16). Die Werte der Werkstoffe mit 3 % und 6 % Füllgrad liegen in einem ähnlichen Bereich wie der ungefüllte Werkstoff, bei 9 % Füllgrad ergeben sich höhere Werte.

Der Verlustfaktor steigt im Gegensatz zur Permittivität mit steigendem Füllgrad an, wobei der Anstieg bei niedrigen Füllgraden geringer ausfällt als bei höheren (Bild 6-16).

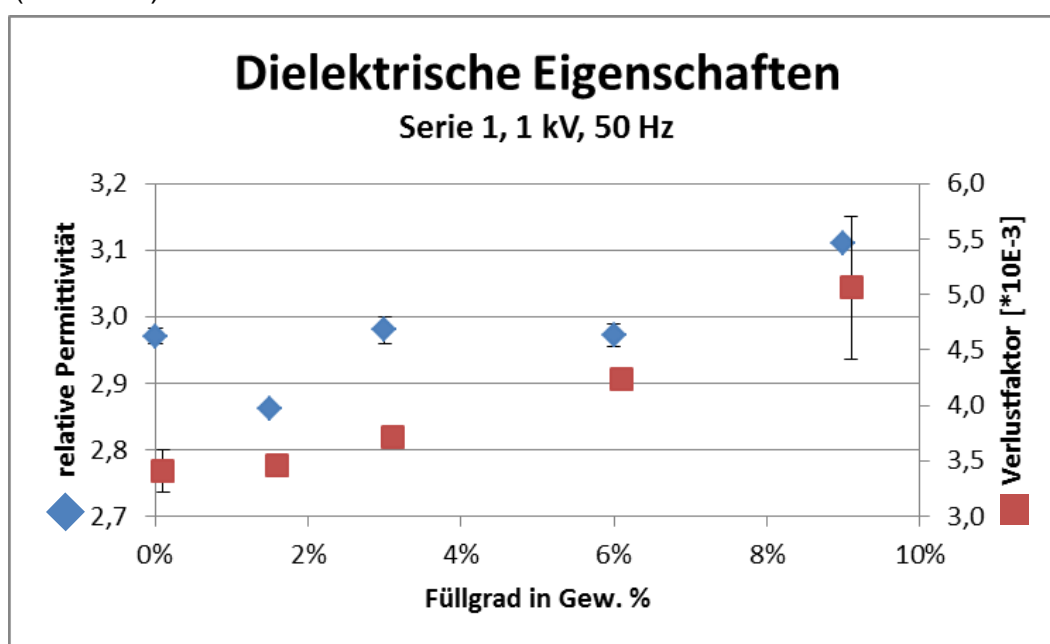


Bild 6-16: Dielektrische Eigenschaften der Werkstoffe der Serie 1 bei 50 Hz (Median und Spannweite aus 2 Messungen). Die Messungen erfolgten an 2 mm dicken Prüflingen bei 1 kV. Zur besseren Übersichtlichkeit sind die Werte eines Füllgrads etwas versetzt dargestellt.

Werkstoffe mit mikro- und nanoskaligem Al_2O_3

Die Messung der dielektrischen Eigenschaften zeigt zwischen den beiden Werkstoffen mit mikro- und nanoskaligem Al_2O_3 keinerlei Unterschiede (Bild 6-17). Aufgrund des Gehalts an Mikrofüllstoff und dessen hoher Permittivität liegen die relativen Permittivitäten deutlich über den Werten der Serie 1. Der Verlustfaktor beider Werkstoffe mit Mikrofüllstoff liegt mit ca. $2,6 \cdot 10^{-3}$ unter den Werten, die bei den ungefüllten oder rein nanoskalig gefüllten Werkstoffen gemessen wurden.

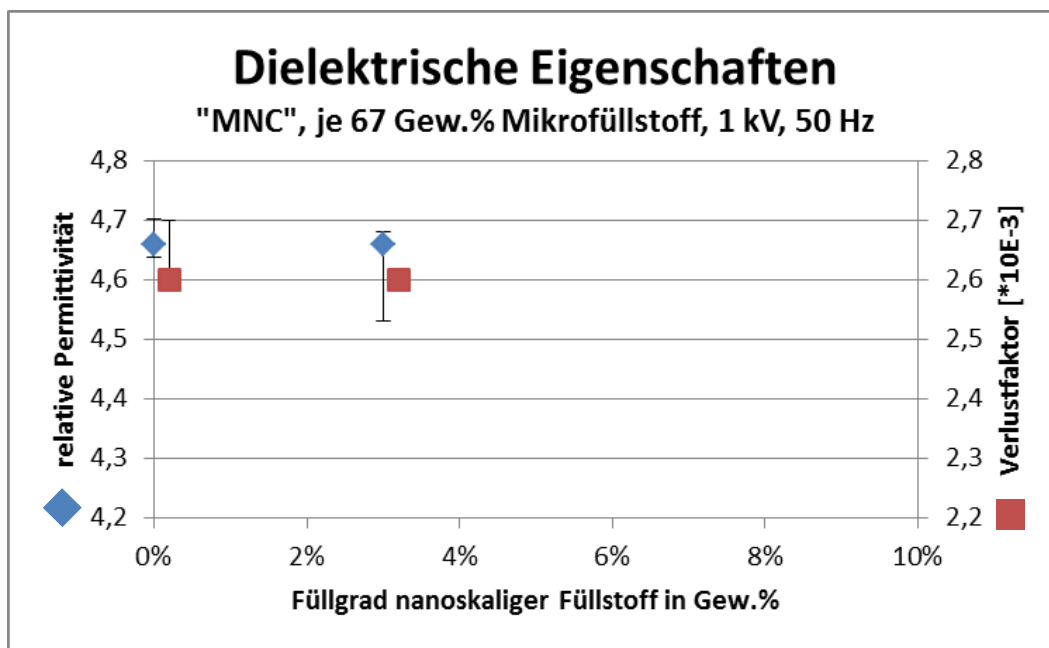


Bild 6-17: Dielektrische Eigenschaften der Werkstoffe mit 67 Gew.% mikro- und unterschiedlichem Gehalt an nanoskaligem Al_2O_3 bei 50 Hz (Median und Spannweite aus 5 Messungen). Die Messungen erfolgten an 4 mm dicken Prüflingen bei 1 kV. Zur besseren Übersichtlichkeit sind die Werte eines Füllgrads etwas versetzt dargestellt.

Werkstoffe mit mikro- und nanoskaligem SiO_2

Bei den Werkstoffen des CIGRE-Rundversuchs kann, wie bei der Serie 1, eine leichte Verringerung der Permittivität durch Nanofüllstoff, verglichen mit dem ungefüllten Werkstoff, festgestellt werden (Bild 6-18). Ebenso reduziert sich der Verlustfaktor in geringem Maße. Die Zugabe von reinem Mikrofüllstoff steigert beide Werte deutlich.

Bei den Werkstoffen mit Mikro- und Nanofüllstoff ist hingegen keine klare Tendenz bezüglich des Einflusses von Nanofüllstoff auf die dielektrischen Eigenschaften sichtbar.

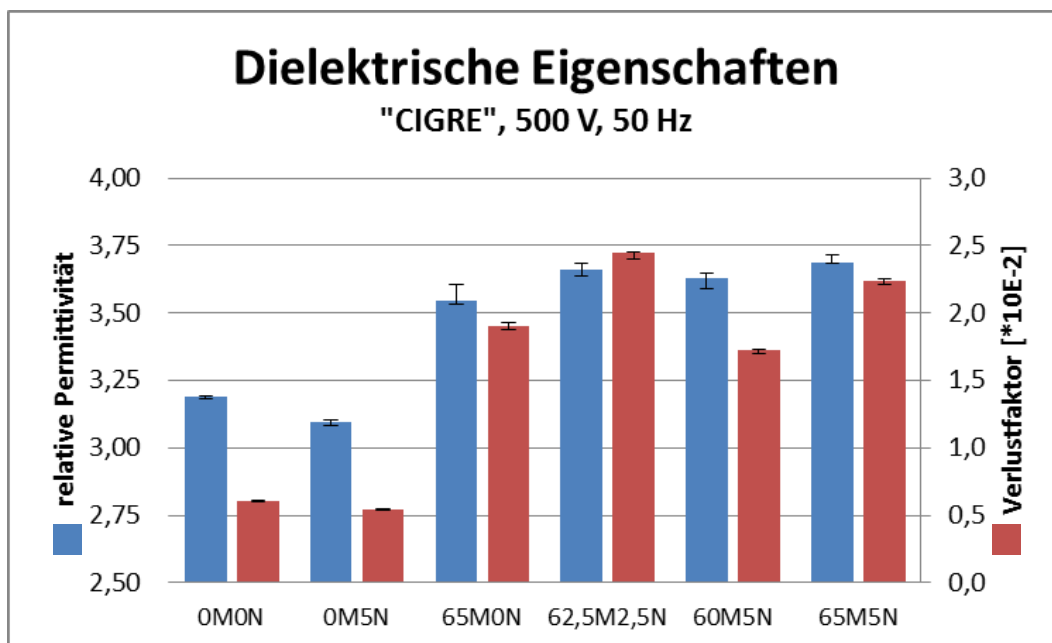


Bild 6-18: Dielektrische Eigenschaften der Werkstoffe mit mikro- und nanoskaligem SiO₂ bei 50 Hz (Median und Spannweite aus 3 Messungen). Die Messungen erfolgten an 1 mm dicken Prüflingen bei 500 V.

6.5.3 Dielektrische Spektroskopie

Die Untersuchungen mittels dielektrischer Spektroskopie wurden an den abgeschliffenen Prüflingen der Serie 1 durchgeführt, welche auch zur Messung des spezifischen Volumenwiderstands dienen.

Bei den gefüllten Werkstoffen wurde der Bereich von 100 μ Hz bis 5 kHz vermessen. Da der Strom beim ungefüllten Werkstoff sehr schnell unter die Messgrenze sinkt (vgl. Bild 6-15), konnte dieser Werkstoff nur bis 1 MHz vermessen werden. Bei den Ergebnissen ist zu beachten, dass das Messsystem alle weiteren Messwerte auf den Messwert bei 5 kHz bezieht und somit nur relative Messwerte liefert.

Der Realteil der relativen Permittivität ϵ' zeigt im Bereich zwischen 1 Hz und 0,01 Hz erhebliche Schwankungen, welche vermutlich auf das Umschalten der Messverfahren zurückzuführen sind (vgl. Kap. 5.2.3) (Bild 6-19). Für die vorliegenden Werkstoffe ist jedoch vor allem der untere Bereich des vermessenen Spektrums relevant. Dort sind auch deutliche Unterschiede zwischen den Werkstoffen sichtbar. Mit steigendem Füllgrad nimmt auch ϵ' in diesem Frequenzbereich immer mehr zu. Dieser Effekt ist umso ausgeprägter, je tiefer die Frequenz ist.

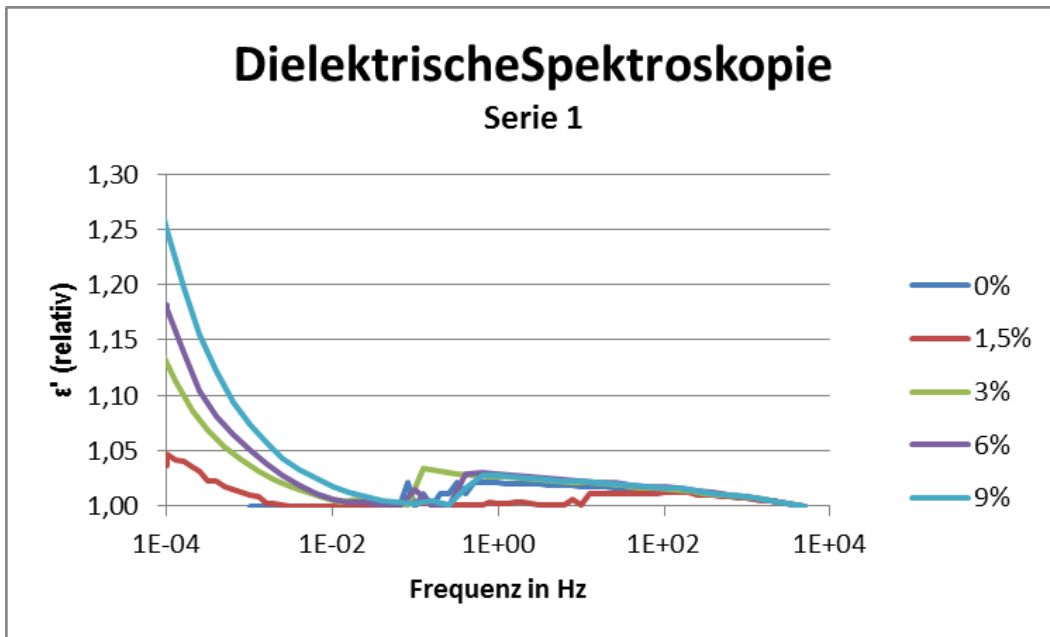


Bild 6-19: Realteil der relativen Permittivität über der Frequenz bei den Werkstoffen der Serie 1. Die dargestellten Werte sind auf den Messwert bei 5 kHz bezogen.

Sprünge der Messwerte, wie sie der Realteil der relativen Permittivität aufweist, sind beim Imaginärteil nicht zu beobachten (Bild 6-20). Dieser zeigt bei allen gefüllten Werkstoffen einen Anstieg unterhalb von etwa 0,1 Hz. Während der Verlauf bei den meisten Werkstoffen mit zunehmendem Füllgrad immer stärker ansteigt, zeigt der Werkstoff mit 6 % Füllgrad ab etwa 1 mHz die höchsten Werte.

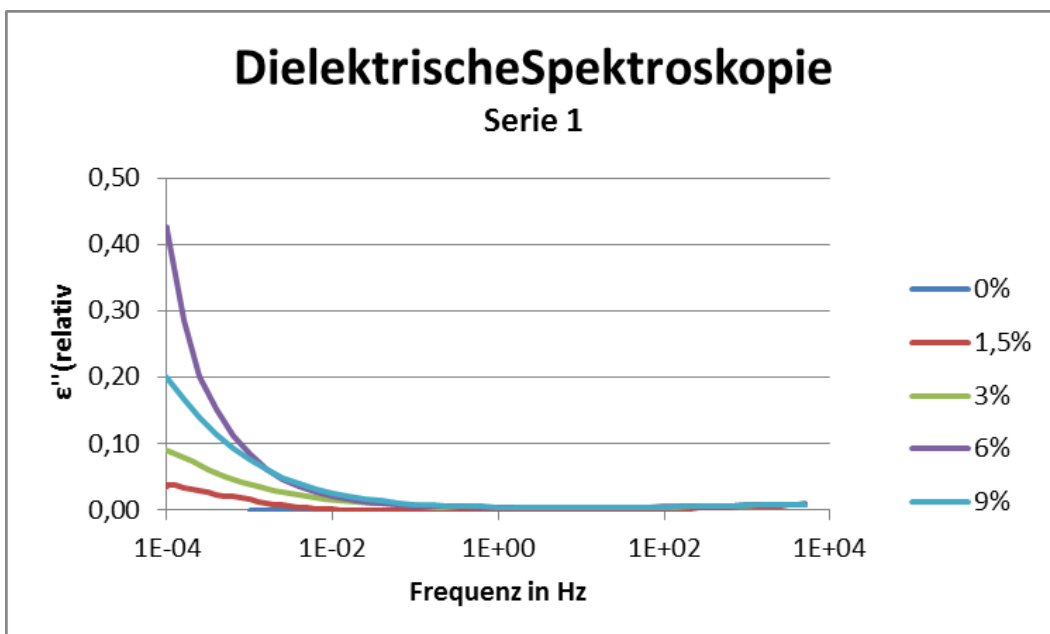


Bild 6-20: Imaginärteil der relativen Permittivität über der Frequenz bei den Werkstoffen der Serie 1. Die dargestellten Werte sind auf den Messwert bei 5 kHz bezogen.

6.6 Mikroskopische Analyse der Füllstoffverteilung

Alle in dieser Arbeit aufgeführten Werkstoffgruppen wurden mit FIB auf ihre Partikelverteilung untersucht. Bei den Werkstoffen der Serie 1 konnten bei einigen Füllgraden zusätzlich auch TEM-Aufnahmen angefertigt werden, bei allen anderen Werkstoffen brachen die Mikrotomschnitte in zu kleine Fragmente (vgl. Kap. 5.3.1).

Serie 1

Bei den Werkstoffen der Serie 1 zeigen FIB-Aufnahmen neben vielen kleineren Agglomeraten und Aggregaten mit Abmessungen unter 200 nm auch einige größere Partikelansammlungen, welche Größen im Bereich von etwa 1 μm erreichen (Bild 6-21). Diese Beobachtung wird durch TEM-Aufnahmen bestätigt (Bild 6-22).

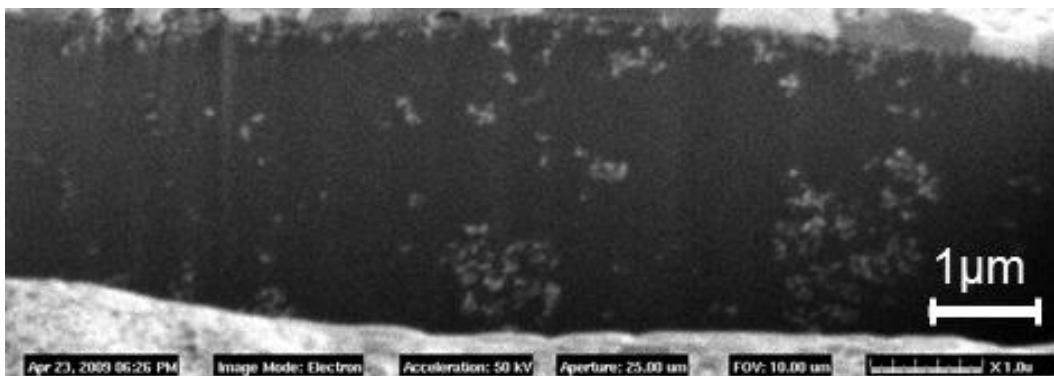


Bild 6-21: FIB-Aufnahme von einem Werkstoff der Serie 1 mit 9 % nanoskaligem Füllstoff.

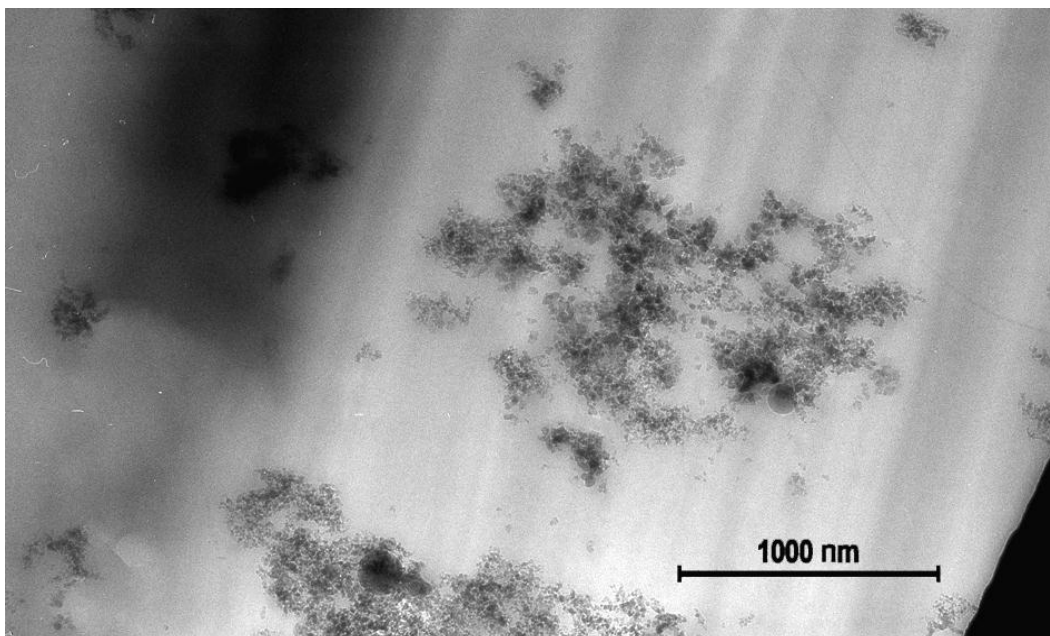


Bild 6-22: TEM-Aufnahme von einem Werkstoff der Serie 1 mit 3 % nanoskaligem Füllstoff.

Serie 2

In den Werkstoffen der Serie 2 sind die Partikel besser verteilt als bei denen der Serie 1, die maximale Größe der Agglomerate liegt bei etwa 500 nm. Ein Einfluss der Einmischart oder der Füllstoffbehandlung auf die Partikelverteilung ist dabei nicht feststellbar (Bild 6-24).

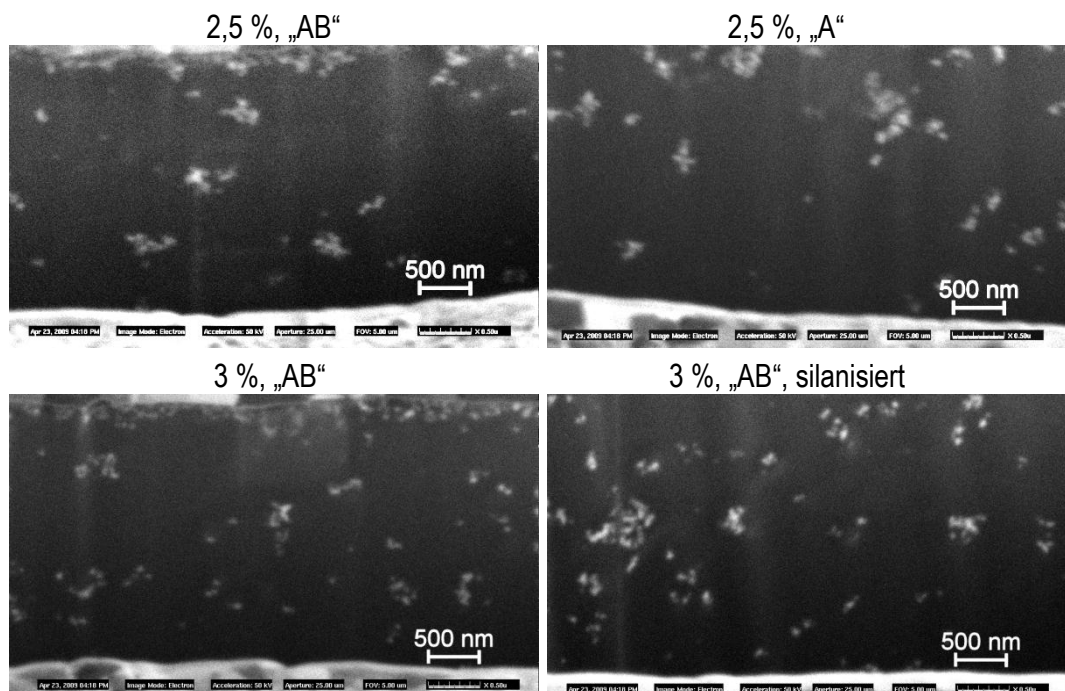


Bild 6-23: FIB-Aufnahmen von Werkstoffen der Serie 2 mit unterschiedlicher Einmischung und Füllstoffbehandlung.

Werkstoffe mit mikro- und nanoskaligem Al_2O_3

Beim Werkstoff mit 67 % mikro- und 3 % nanoskaligen Al_2O_3 -Partikeln liegen Agglomerate in Größenordnungen unter 200 nm vor (Bild 6-24). Diese – verglichen mit der Serie 1 und Serie 2 – bessere Verteilung lässt sich durch die Wirkung der Mikrofüllstoffe als „Mahlsteine“ erklären, welche beim Mischen größere Agglomerate der Nanopartikel aufbrechen können.

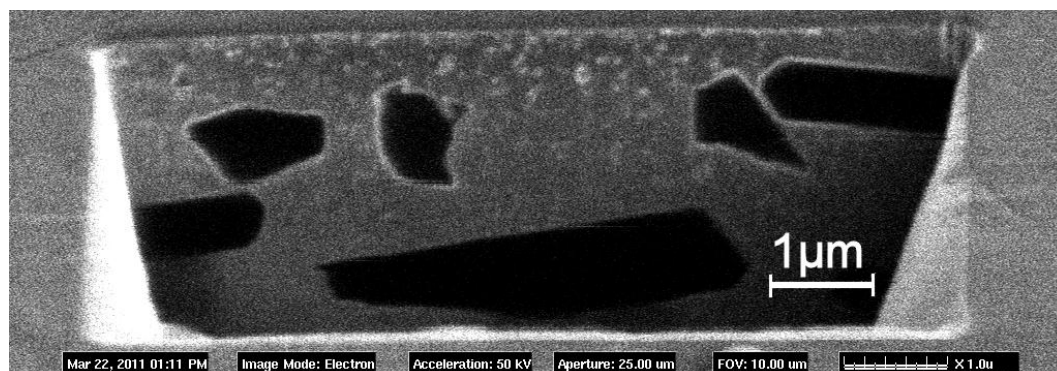


Bild 6-24: FIB-Aufnahme von einem Werkstoff mit mikro- und nanoskaligen Al_2O_3 -Partikeln.

Werkstoffe mit mikro- und nanoskaligem SiO₂

Die Werkstoffe des CIGRE-Rundversuchs mit mikro- und nanoskaligem SiO₂ weisen, bedingt durch die Herstellungsart der nanoskaligen Partikel im Sol-Gel-Verfahren, eine homogene Verteilung der Nanopartikel auf (Bild 6-25). Der Nanofüllstoff liegt sowohl bei den Werkstoffen mit reinem Nanofüllstoff als auch bei denen mit Mikro- und Nanofüllstoff als einzelne Partikel vor. Agglomerate oder Aggregate sind nicht erkennbar.

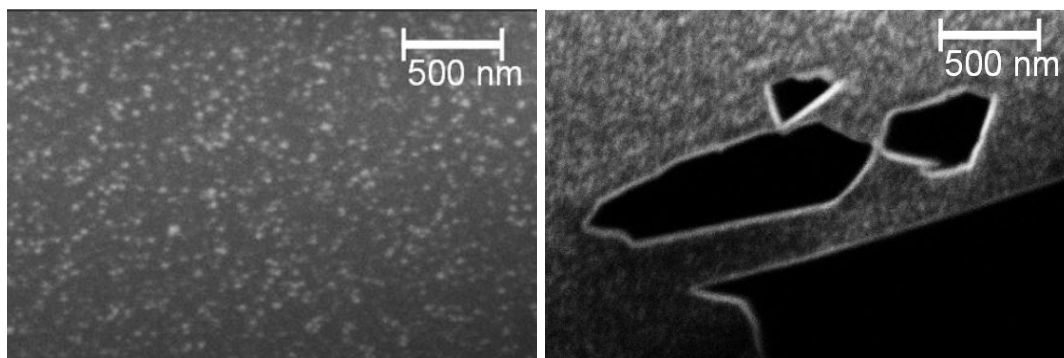
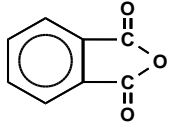
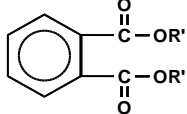


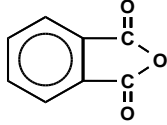
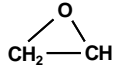
Bild 6-25: FIB-Aufnahme von Werkstoffen mit mikro- und nanoskaligem SiO₂.

6.7 FTIR

Für die Betrachtung der FTIR-Spektren ist es zunächst sinnvoll, die Absorptionswellenzahlen der im Werkstoff sowie in den Komponenten des Werkstoffs auftretenden Bindungen aufzuführen. Die für Epoxidharzformstoff relevanten Wellenzahlen sind in der untenstehenden Tabelle zu finden (Tabelle 6-4).

Tabelle 6-4: Absorptionswellenzahlen verschiedener in Epoxidharzwerkstoffen und ihren Komponenten vorkommenden Bindungen (mit freundlicher Genehmigung aus [SEI-10]).

Bindung	Wellenzahl in cm ⁻¹	Quellen
O-H	3650 - 3200	[WEI-98], [PRE-01], [ROM-06], [SIN-09]
C-H	3050 - 2870	[WEI-98], [HOL-01], [PRE-01], [SIN-09]
C=O im Anhydrid 	1856 - 1764	[TAD-95], [HOL-01], [PRE-01], [PUT-07]
C=O im Ester 	1767 - 1706	[TAD-95], [HOL-01], [PRE-01]
O-H	1644	[CHA-09]

C-C im Aromat	1608 - 1457	[HOL-01], [SIN-09]
C-H	1385 1296	[HOL-01], [SIN-09]
C-O	1238 - 1010	[WEI-98], [HOL-01], [ROM-06], [SIN-09]
C-O-C im Anhydrid 	1300-879	[HOL-01], [PRE-01]
Epoxidgruppe 	915-864	[SUG-65], [HOL-01], [ROM-06], [SIN-09]
C-H	830, 755	[HOL-01], [SIN-09]
C-C-O	560	[WEI-98]

In den folgenden Bildern sind jeweils Ausschnitte aus den Spektren aller Werkstoffe einer Serie mit dem jeweiligen Füllstoff dargestellt, in welchen sich Änderungen durch den Füllstoff zeigen.

Serie 1

Die FTIR-Spektren der Serie 1 beinhalten im Fall der nanoskalig gefüllten Werkstoffe kein Absorptionsband, welches nicht auch beim ungefüllten Werkstoff bzw. beim Füllstoff selbst vorhanden ist (Bild 6-26). Dadurch ist in den Nanokompositen das Vorhandensein von neuen Bindungstypen, die beim ungefüllten Werkstoff nicht existieren, unwahrscheinlich.

Beim genaueren Betrachten der Spektren zeigen sich jedoch einige interessante Aspekte:

- Im Bereich von ca. 500 cm^{-1} bis 800 cm^{-1} sinkt die Transmission mit steigendem Füllstoffgehalt (Bild 6-26 rechts). Dies lässt sich durch das vermehrte Füllstoffvolumen im Werkstoff erklären, da der Füllstoff in diesem Bereich ein breites und starkes Absorptionsverhalten zeigt (Bild 6-26 rechts).
- Das bei einer Wellenzahl von ca. 1800 cm^{-1} auftretende Absorptionsband bei ungefülltem Werkstoff verschwindet kontinuierlich mit zunehmendem Füllstoffgehalt (Bild 6-26 links). Dies deutet auf eine Verringerung von geschlossenen Härtergruppen (Anhydride) hin, d. h. in den nanoskalig gefüllten Werkstoffen scheint weniger ungebundener Härter mit geschlossenen $\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ Strukturen (vgl. Tabelle 6-4) zu existieren. Ob jedoch die Anzahl von geöffneten Härterstrukturen (Ester) (im Bereich von 1767 bis 1706) zunimmt, kann alleine aufgrund der FTIR-Spektren nicht eindeutig geklärt werden, da hier eine klare Tendenz fehlt (Bild 6-26 links).

- Während bei Wellenzahlen kleiner 800 cm^{-1} die Transmission der Werkstoffe mit zunehmendem Füllgrad abnimmt, ist bei Wellenzahlen über 930 cm^{-1} die Transmission der über 1,5 % gefüllten Werkstoffe höher als die des weniger gefüllten bzw. ungefüllten Werkstoffs. Da der Füllstoff selbst in diesem Bereich noch deutliche Absorption zeigt (vgl. Bild 6-26 rechts), ist dieses Verhalten auffällig. Bei dieser Wellenzahl zeigten sowohl die ungeöffneten Härtergruppen als auch die Epoxidgruppen des Harzes Absorption (vgl. Tabelle 5-1), wodurch nicht eindeutig geklärt werden kann, ob diese Abnahme der Absorption nur von der verringerten Anzahl ungeöffneter Härtergruppen bei den höheren Füllgraden verursacht wird, oder ob in diesen Werkstoffen auch die Anzahl von Epoxidgruppen abnimmt.

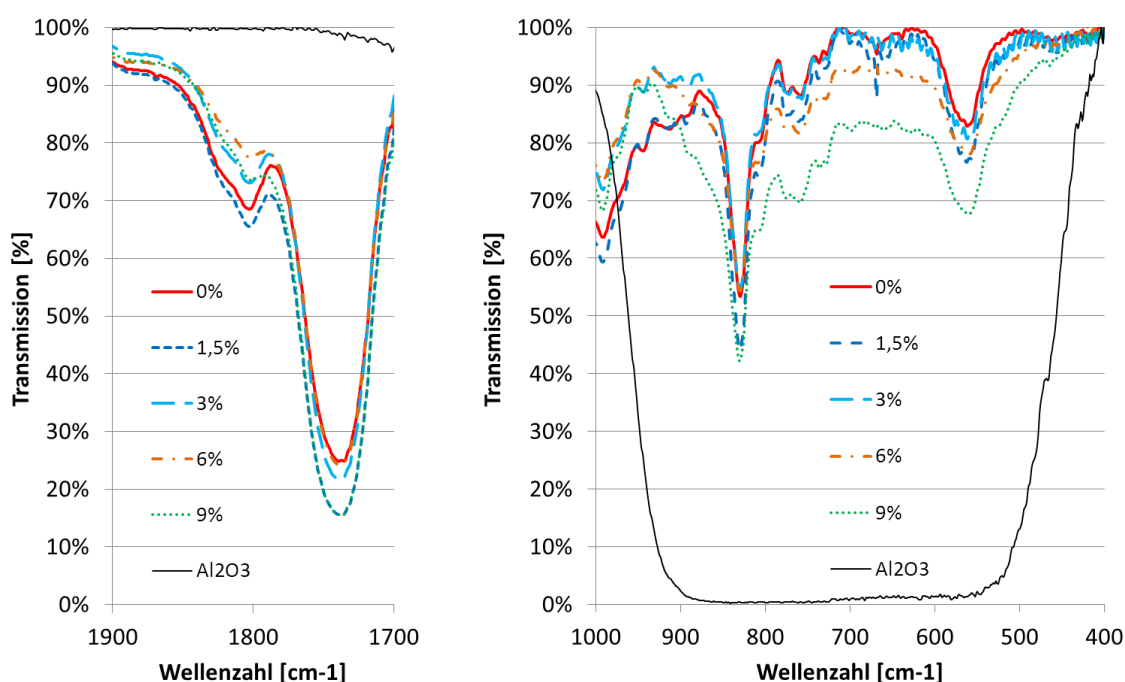


Bild 6-26: Ausschnitte der FTIR-Spektren aller Werkstoffe der Serie 1 sowie des Füllstoffs Al_2O_3 .

Serie 2

Bei den FTIR-Spektren der Werkstoffe der Serie 2 zeigen sich die gleichen Effekte wie bei der Serie 1 (Bild 6-27). Ein Einfluss der Silanisierung der Füllstoffpartikel auf das Spektrum ist bei den mit 3 Gew. % gefüllten Werkstoffen nicht festzustellen. Unterschiede zur Serie 1 sind in den Spektren nicht zu erkennen, die Prüflinge scheinen chemisch sehr ähnlich zu sein, was aufgrund der identischen Werkstoffkomponenten auch zu erwarten war.

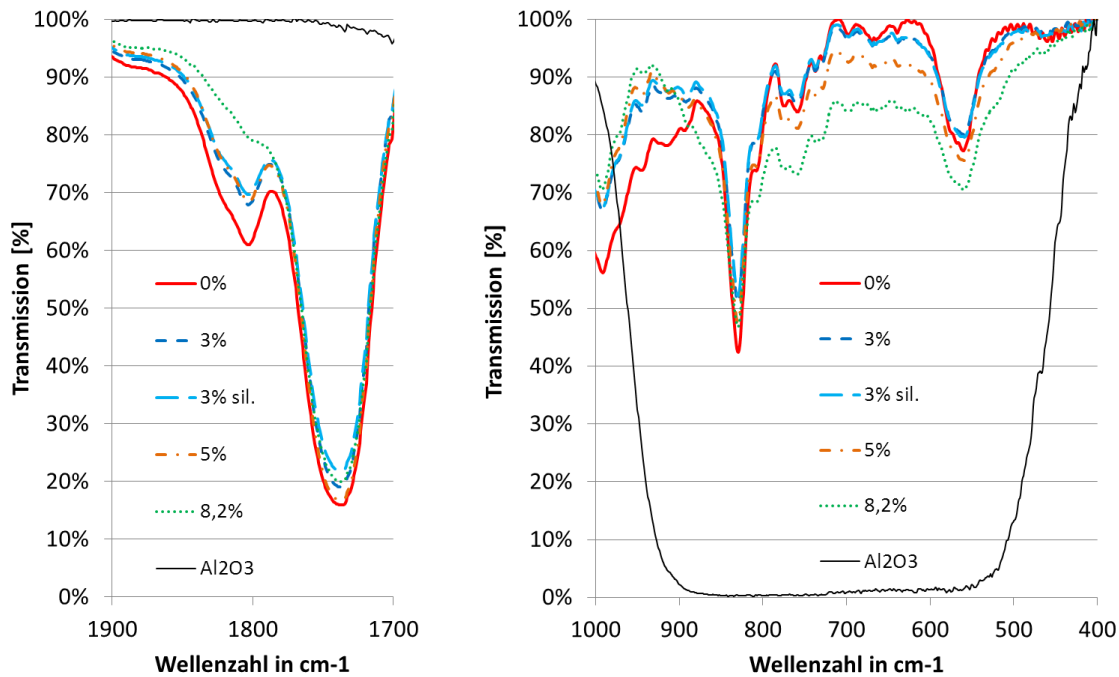


Bild 6-27: Ausschnitte der FTIR-Spektren aller Werkstoffe der Serie 2 sowie des Füllstoffs Al_2O_3 .

6.8 Thermische Eigenschaften

6.8.1 Glasübergangstemperatur

Serie 1

Die Glasübergangstemperaturen unterscheiden sich bei den Werkstoffen der Serie 1 nur geringfügig, alle Werte liegen innerhalb eines Bereiches von 4 K (Bild 6-28). Diese geringen Unterschiede sind daher mit großer Wahrscheinlichkeit durch die Messunsicherheit begründet.

Serie 2

Die bei den Werkstoffen der Serie 2 gemessenen Glasübergangstemperaturen liegen jeweils etwa 5 K über den Werten, welche für die Serie 1 ermittelt wurden. Dies lässt sich vermutlich auf die Verwendung von festen Probenstücken und Tiegel aus Aluminiumoxidkeramik bei der Serie 2 zurückführen, während bei allen anderen Werkstoffen pulverförmige Proben und Aluminiumtiegel verwendet wurden, welche eine größere Wärmeleitfähigkeit aufweisen.

Die Glasübergangstemperaturen der untersuchten Werkstoffe befinden sich alle in einem Bereich von 5 K, wobei die Unterschiede ebenfalls durch Messunsicherheiten verursacht sein könnten. Ein Einfluss der Füllstoffbehandlung kann durch die Messung in keinem Fall bestätigt werden, denn die Werkstoffe mit gleichem Füllgrad zeigen bei unterschiedlicher Oberflächenbehandlung nahezu identische Messwerte.

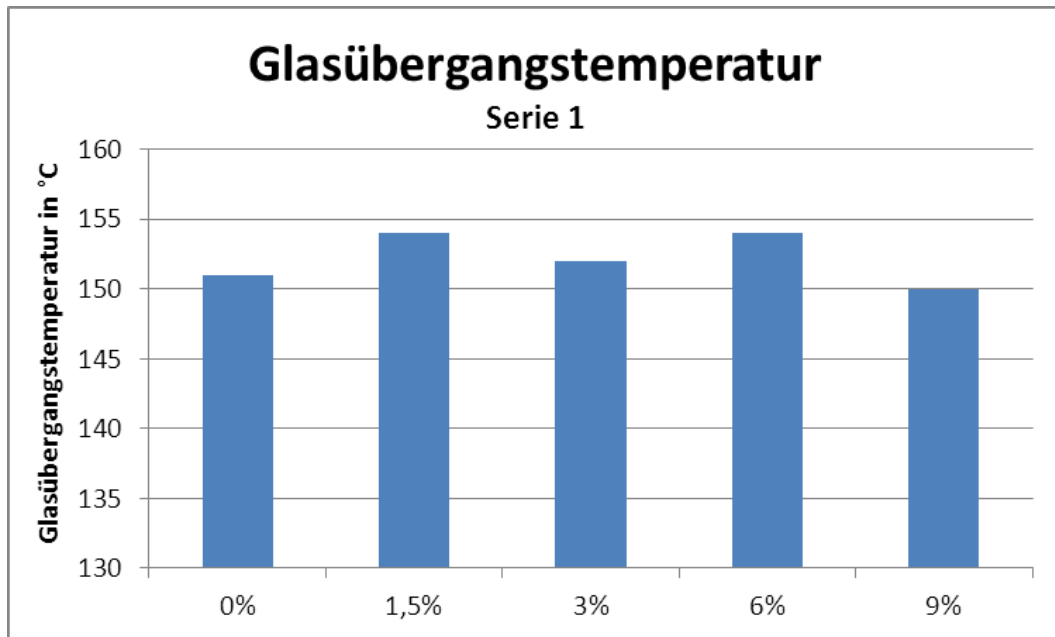


Bild 6-28: Glasübergangstemperaturen von Werkstoffen der Serie 1.

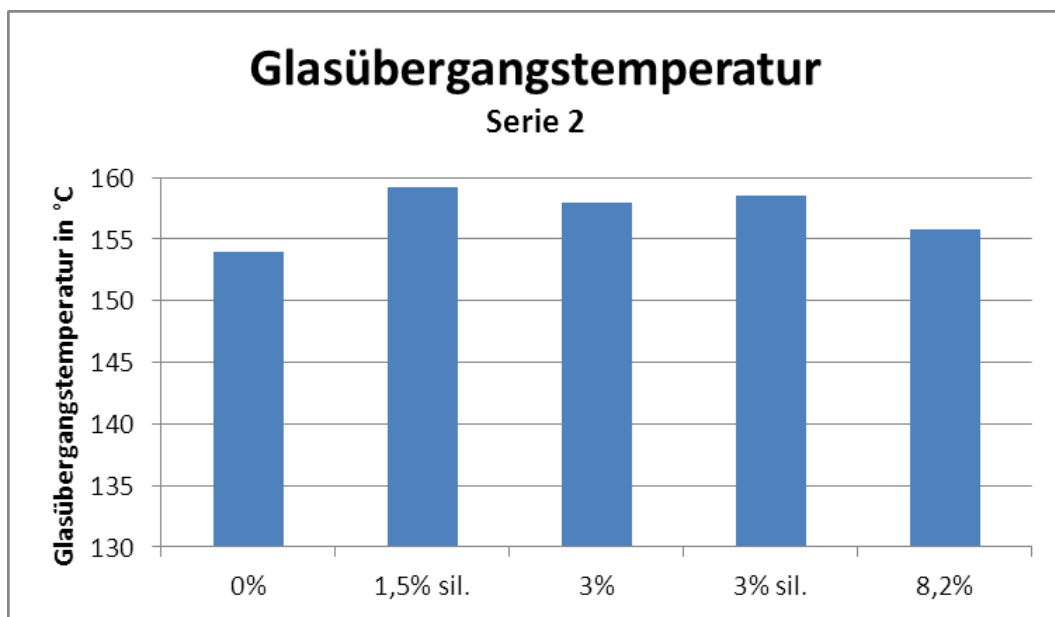
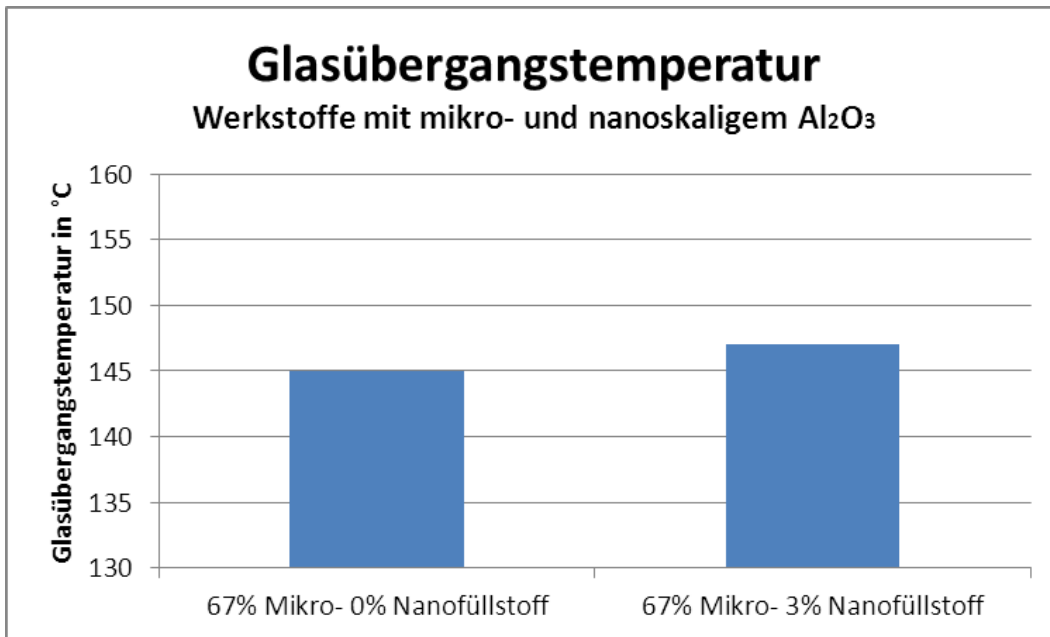


Bild 6-29: Glasübergangstemperaturen von Werkstoffen der Serie 2.

Werkstoffe mit mikro- und nanoskaligem Al₂O₃

Die Werkstoffe mit mikro- und nanoskaligem Al₂O₃ zeigen ebenfalls mit Glasübergangstemperaturen von 145°C und 147°C keinen Unterschied, welcher sich nicht auf Messungenauigkeiten zurückführen ließe. Im Vergleich zu den Werkstoffen der Serie 1 liegt die Glasübergangstemperatur jedoch etwa 5 K niedriger.

Bild 6-30: Glasübergangstemperaturen von Werkstoffen mit mikro- und nanoskaligem Al_2O_3 .

6.8.2 Zersetzungstemperatur

Die Zersetzungstemperatur wurde lediglich an Werkstoffen der Serie 2 bestimmt. Sie zeigt mit steigendem Füllgrad einen leichten Abfall (Bild 6-31). Dieser beträgt zwischen dem ungefüllten und dem mit 8,2 % Füllstoff gefüllten Werkstoff etwa 12 K. Dass dies allein auf Messunsicherheiten zurückgeführt werden kann, ist unwahrscheinlich, da sich vor allem ein klarer Zusammenhang von Zersetzungstemperatur und Füllgrad ergibt.

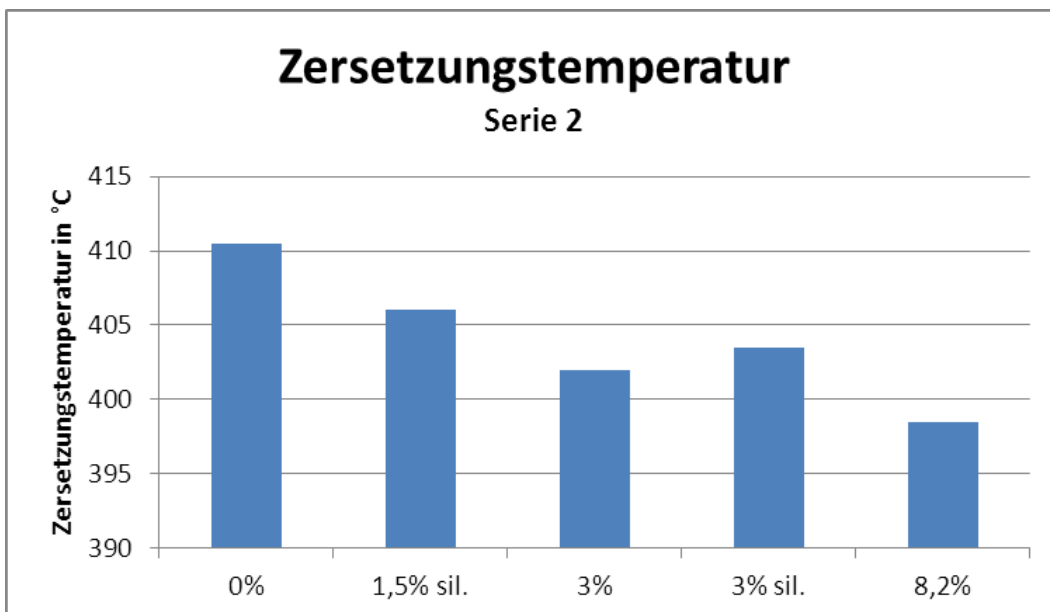


Bild 6-31: Zersetzungstemperaturen von Werkstoffen der Serie 2.

6.9 Dichtemessung

Die Messung der Dichte erfolgte mit den Werkstoffen der Serie 1, pro Füllgrad wurden jeweils 2 Prüflinge vermessen. Parallel dazu wurde die Dichte berechnet, die ein Stoffgemisch aus Basispolymer und Füllstoff bei den jeweiligen Füllstoffgehalten haben müsste, falls keinerlei Interaktion der beiden Bestandteile auftritt (vgl. Kap. 5.4.3). Für die Dichte des ungefüllten Polymers wurde der Messwert von ungefülltem Werkstoff ($1,1943 \text{ g/cm}^3$) verwendet, wodurch bei diesem Füllgrad Messung und Berechnung identisch sind. Als Dichte des Füllstoffs (Al_2O_3) wurde der Wert von $3,27 \text{ g/cm}^3$ angenommen, welcher vom Hersteller als Dichte der einzelnen Partikel angegeben wurde.

Die Messung zeigt eine sehr gute Übereinstimmung der beiden Messwerte pro Füllgrad, die Differenz beträgt maximal 0,14 % (Bild 6-32). Die Differenz zwischen gemessenen und berechneten Werten beträgt maximal 0,25 %, wobei die gemessene Dichte bei allen gefüllten Werkstoffen etwas geringer als die berechnete Dichte ist. Da im Verlauf der Differenz jedoch kein eindeutiger Trend oder ein lokales Minimum bzw. Maximum zu erkennen ist, scheinen die beobachteten Abweichungen vom berechneten Verlauf eher durch Störgrößen (z. B. Luftbläschen am/im Prüfling etc.) und die Messunsicherheit verursacht zu sein als durch eine veränderte Polymerstruktur in der Interphase.

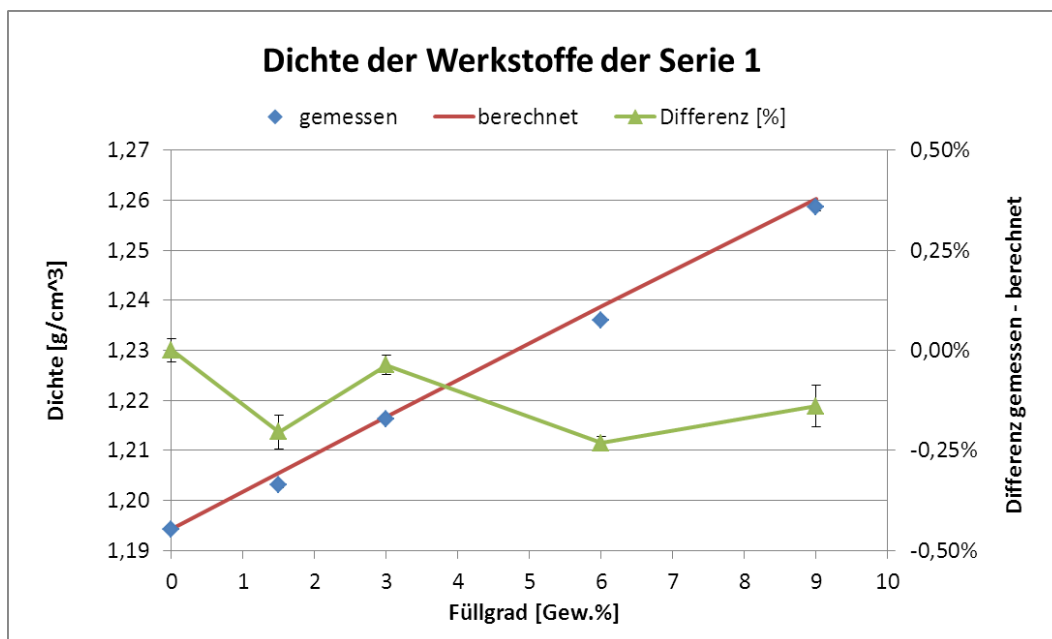


Bild 6-32: Gemessene und berechnete Dichte der Werkstoffe der Serie 1 sowie die Differenz daraus, jeweils Mittelwert und Spannweite von 2 Messungen pro Füllgrad.

7 Diskussion der Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die experimentell ermittelten Ergebnisse untereinander sowie mit Literaturquellen verglichen. Außerdem wird überprüft, ob existierende Modellvorstellungen zur Erklärung der beobachteten Phänomene geeignet sind.

7.1 Durchschlagfestigkeit

Die durchgeführten Untersuchungen brachten weder bei den Prüflingen mit reinem Nanofüllstoff noch bei denen mit Mikro- und Nanofüllstoff Hinweise auf eine stark verringerte oder gesteigerte Durchschlagfestigkeit durch die nanoskaligen Füllstoffpartikel (vgl. Kap. 6.1). Während mikroskalige Füllstoffpartikel die Durchschlagfestigkeit im Vergleich zum ungefüllten Werkstoff üblicherweise senken, scheint dies bei nanoskaligen Partikeln nicht der Fall zu sein. Für die Verringerung der Durchschlagfestigkeit durch mikroskaligen Füllstoff werden oft Fehlstellen an der Grenze zwischen Polymer und Füllstoffpartikel verantwortlich gemacht (vgl. [KUT-95], [SEI-98]). Derartige Defekte sind zwar auch zwischen nanoskaligen Füllstoffpartikeln und Polymer denkbar, allerdings sind aufgrund der viel geringeren Abmessungen der Partikel mögliche Fehlstellen ebenfalls deutlich kleiner, wodurch darin ungünstigere Bedingungen für Entladungen herrschen. Bei allen Kompositwerkstoffen können durch unterschiedliche Permittivität und Leitfähigkeit der Komponenten sowie durch Grenzflächenpolarisation bei elektrischer Beanspruchung Raumladungsansammlungen entstehen, welche eine lokale Felderhöhung verursachen und so besonders bei hohen Beanspruchungen zum Ausfall führen können [DIS-92]. Obwohl diese Vorgänge auch bei nanoskaligen Füllstoffen auftreten, laufen sie im Vergleich zu mikroskaligen Füllstoffen an deutlich mehr Orten im Werkstoff ab, aber ebenfalls in deutlich kleineren Bereichen. Ausgedehnte lokale Feldüberhöhungen, von denen aus sich ein Durchschlag entwickeln könnte, werden bei Nanopartikeln somit vermieden.

Abgesehen von der Durchschlagfestigkeit selbst liefern die Durchschlagversuche mit eingegossenen Elektroden auch Hinweise auf eine mögliche Verbesserung der mechanischen Eigenschaften durch nanoskalige Füllstoffe, da bei dieser Füllstoffart deutlich weniger Prüflinge Risse aufwiesen als ungefüllte bzw. ausschließlich mikroskalig gefüllte (vgl. Kap. 5.1.1).

7.2 Treeing

Obwohl die Treeingversuche aufgrund der Probleme mit den Prüflingen keine Aussagen über die Auswirkungen nanoskaliger Füllstoffe auf den Tree-Einsatz zulassen, zeigen die Versuche starke Hinweise auf eine Verbesserung beim Treewachstum. Innerhalb der Versuchszeit von über 20000 Stunden, bezogen auf 50 Hz fielen 3 von 4 ungefüllten, jedoch nur 2 von 21 gefüllten Prüflingen durch Durchschlag aus.

Der Ausfall von nur 2 gefüllten Prüflingen erlaubt jedoch noch keine Aussagen über die Auswirkung des Füllgrads auf das Treewachstum. Dies wäre jedoch notwendig, um eine mögliche Erklärung der Verbesserung durch existierende Theorien (vgl. Kap. 3) zu überprüfen:

Wäre eine barrierenartige Wirkung der Partikel für deren Wirkung verantwortlich (vgl. [IMA-04], [ALA-08], [DAN-09], [CHE-10]), so würde dieser Effekt mit steigendem Füllgrad ebenfalls stärker auftreten, da die Anzahl der Barrieren ansteigt.

Falls die Verbesserung jedoch durch die Behinderung von Erosion durch Entladungen in bereits existierenden Treekanälen erreicht wird (vgl. [IIZ-07]), so müsste der Füllgrad eine ähnliche Auswirkung wie bei den Untersuchungen von Erosion durch Oberflächenentladungen haben. Da die Erosion bei den Prüflingen der Serie 1 bei hohem Füllgrad wieder leicht zunimmt, wäre eine ähnliche Auswirkung auf das Treewachstum ein Hinweis auf diesen Wirkmechanismus.

Dass die Verbesserung durch eine erhöhte lokale elektrische Leitfähigkeit möglicherweise aufgrund von überlappenden Interphasenregionen um die Füllstoffpartikel hervorgerufen wird (vgl. [NEL-04a], [DAN-09]), kann durch die Untersuchungen nicht bestätigt werden. Die spezifische Leitfähigkeit der Werkstoffe unterscheidet sich in den durchgeführten Messungen nicht wesentlich voneinander (vgl. Kap. 6.5.1).

7.3 Erosion durch Oberflächenentladungen

Bei allen untersuchten Werkstoffen konnte die Erosion durch Oberflächenentladungen mithilfe von nanoskaligen Füllstoffen im Vergleich zum ungefüllten Werkstoff deutlich gesenkt werden (vgl. Kap. 6.3). Im Falle von Werkstoffen mit mikro- und nanoskaligem Füllstoff gelang dieser Nachweis auch bei Al_2O_3 -Füllstoff. Bei den Prüflingen des CIGRE-Rundversuchs mit SiO_2 -Füllstoff kann dieser Effekt zwar vermutet werden, allerdings ist deren Erosion für konkrete Aussagen zu gering und es standen keine Prüflinge für weitere Versuche mit höherer Belastung zur Verfügung.

Dass ein mit mikro- und nanoskaligen Füllstoffpartikeln gefüllter Werkstoff eine geringere Erosion aufweist als ein rein mikroskalig gefüllter, lässt sich mit der Beobachtung erklären, dass ein nanoskalig gefüllter Werkstoff weniger Erosion als das ungefüllte Polymer aufweist. Da die mikroskaligen Füllstoffpartikel selbst eine stärkere Erosionsbeständigkeit als das Polymer besitzen, ist letzteres bei Belastung mit Oberflächenentladungen die „Schwachstelle“ des Werkstoffs. Ersetzt man das Polymer zwischen den mikroskaligen Partikeln jedoch durch ein erosionsbeständigeres Nanokomposit (vgl. Bild 7-1), so steigt folglich auch die Erosionsbeständigkeit des gesamten Werkstoffs.

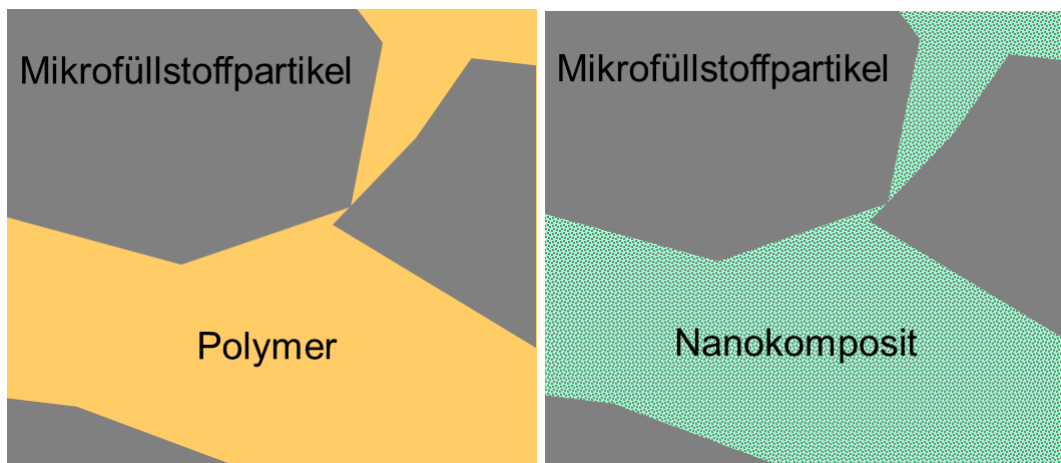


Bild 7-1: Zusammensetzung von Werkstoff mit mikroskaligen (links) sowie mikro- und nanoskaligen Füllstoffpartikeln (rechts).

Konkrete Aussagen, auf welche Weise nanoskalige Füllstoffpartikel die Erosion reduzieren, werden dadurch erschwert, dass der physikalische Mechanismus der Erosion selbst noch nicht ausreichend geklärt ist (vgl. Kap. 2.3). Die vorliegenden Ergebnisse können jedoch dazu verwendet werden, existierende Erklärungsversuche auf ihre Plausibilität zu überprüfen.

Da sich die Erosion von Polymeren auch durch mikroskalige Füllstoffpartikel aufgrund der hohen Erosionsbeständigkeit des Füllstoffs steigern lässt, könnte dieser Volumeneffekt auch bei nanoskaligen Füllstoffpartikeln für die Verringerung der Erosion verantwortlich sein. Ebenso ist eine Sedimentation der nanoskaligen Partikel am Erosionsort (vgl. Kap. 2.3) denkbar, wodurch der darunterliegende Werkstoff vor weiterer Erosion geschützt wird [FUS-08], [FAB-10], [HOF-10]. Ein weiterer Erklärungsansatz vermutet eine Wirkung der Füllstoffpartikel als Wärmesenken, wodurch speziell beim Einsatz gut verteilter nanoskaliger Partikel das umliegende Polymer entlastet wird [HEN-99].

Diese drei Theorien bedingen jedoch eine mit dem Füllgrad steigende Wirkung von nanoskaligen Füllstoffen. Wirkungsmaxima, wie sie tendenziell bei den Werkstoffen der Serie 1 und der Serie 2 mit der Einmischung „AB“ sowie auch in anderen Untersuchungen [RAE-09a] zu beobachten sind, können damit nicht erklärt werden.

Das Interphasenvolumen-Modell liefert unter den Annahmen, dass die gesamte Interphase bei diesen Werkstoffen eine gesteigerte Erosionsbeständigkeit aufweist und bereits bei sehr geringen Füllgraden eine nahezu vollständige Überlappung der Interphasen erfolgt, eine mögliche Erklärung für dieses Phänomen. Es erklärt auch, warum das Wirkmaximum der Serie 2 bei geringeren Füllgraden als das der Serie 1 liegt. Da die Partikel bei der Serie 2 feiner verteilt sind, ist bereits bei geringeren Füllgraden nahezu der gesamte Werkstoff von Interphase durchsetzt.

Allerdings zeigen nur die Werkstoffe mit der Einarbeitung „AB“ ein derartiges Wirkungsmaximum, bei den Werkstoffen der Serie 2 mit der Einmischung „A“ sinkt die Erosion mit dem Füllgrad. Zwar könnte die Ausdehnung der Interphase durch die Art der Einmischung beeinflusst werden, aber die nahezu identischen Erosionswerte der Serie 2 bis zu einem Füllgrad von etwa 3 % sprechen dagegen.

Die Vorstellung einer mehrschichtigen Interphasenregion mit unterschiedlicher Erosionsbeständigkeit der Schichten könnte zwar bei geeigneter Wahl der Parameter prinzipiell den Verlauf der Erosion quantitativ erklären, falls die Art der Einmischung die Ausdehnung und die Eigenschaft einzelner Schichten unterschiedlich beeinflusst; aufgrund fehlender physikalischer Grundlagen und der geringen Anzahl an Messpunkten ist ein derartiger Ansatz jedoch äußerst spekulativ.

Eine gesteigerte Temperaturbeständigkeit kann zumindest bei der Serie 2 als Verbesserungsgrund ausgeschlossen werden, da diese mit zunehmendem Füllgrad sogar abnimmt (vgl. Kap. 6.8).

Mit den Ergebnissen dieser Arbeit können somit einige Erklärungsansätze für die höhere Beständigkeit von polymeren Nanokompositen gegenüber Oberflächenentladungen ausgeschlossen bzw. als unwahrscheinlich bewertet werden. Andere können die Ergebnisse teilweise erklären. Eine physikalisch begründete Modellvorstellung zur vollständigen Erklärung oder Beschreibung der Ergebnisse steht jedoch noch aus.

7.4 Beständigkeit gegenüber stromschwachen Lichtbögen

Die Prüfung zur Beständigkeit gegenüber stromschwachen Lichtbögen ergab bei den meisten nanoskalig gefüllten Werkstoffen geringere Werte als beim ungefüllten Polymer (vgl. Kap. 6.4). Besonders geringe Füllgrade zeigten bei allen Werkstoffen schlechte Resultate. Werte im Bereich des ungefüllten Werkstoffs wurden bei der Serie 2 erst wieder bei höheren Füllgraden erreicht.

Dieses Phänomen könnte anhand des Interphasenvolumen-Modells durch eine Kombination aus einer vergleichsweise ausgedehnten, jedoch gegen Lichtbögen unbeständigen Interphase und dem Volumeneffekt quantitativ erklärt werden. Bei geringen Füllgraden überwiegt in diesem Fall der Einfluss der Interphase, wodurch

die Beständigkeit sinkt. Erhöht sich der Füllgrad, so steigt das Füllstoffvolumen stärker an als der Anteil an Interphase, da sich die Interphasenregionen überlappen. Der bei den Werkstoffen der Serie 2 gemessene Abfall der Zersetzungstemperatur mit dem Füllgrad (vgl. Kap. 6.3.1) unterstützt diese Vermutung, da die Werkstoffe bei der Prüfung der Lichtbogenbeständigkeit thermisch hoch belastet werden.

An den Werkstoffen der Serie 1 gemessene Werte widersprechen jedoch dieser Erklärung. Die bei 9 % Füllgrad im Vergleich zu 6 % Füllgrad geringere Lichtbogenbeständigkeit kann dadurch nicht begründet werden.

Für die Erklärung anhand des Interphasenvolumen-Modells sprechen wiederum die Ergebnisse der Werkstoffe mit mikro- und nanoskaligen Füllstoffpartikeln. Beim Werkstoff mit beiden Füllstofftypen besitzt das Nanokomposit zwischen den Mikrofüllstoffpartikeln mit ca. 9,1 % einen ähnlichen Füllgrad wie der am höchsten gefüllte Werkstoff der Serie 1, welcher auch die gleiche Einmischart aufweist. Durch die im Vergleich zur Serie 1 bessere Verteilung der Füllstoffpartikel kann jedoch ein etwas höherer Anteil an Interphase erwartet werden, wodurch die Lichtbogenbeständigkeit im Vergleich zur Serie 1 bei gleichem Füllgrad geringer ausfällt. Dies steht in Übereinstimmung mit der experimentell ermittelten Verschlechterung durch nanoskalige Füllstoffe bei den Werkstoffen mit mikro- und nanoskaligen Füllstoffpartikeln.

Eine auf das Interphasenvolumen-Modell angewandte, dreischichtige Interphasenstruktur (vgl. Kap. 3.4) wäre prinzipiell in der Lage, den gemessenen Verlauf bei den Werkstoffen der Serie 1 zu beschreiben. Dazu müssten die äußere und die innere Schicht eine im Vergleich zum unbeeinflussten Polymer geringere, die mittlere Schicht jedoch eine höhere Beständigkeit gegen Lichtbögen aufweisen. Bei geringen Füllgraden überwiegt dabei das größere Volumen der äußeren Schicht, die Lichtbogenbeständigkeit sinkt. Der Anteil der äußeren Schicht am Gesamtvolumen wird durch die Überlappung bei steigendem Füllgrad zunächst von der mittleren Schicht verdrängt, wodurch die Lichtbogenbeständigkeit ansteigt. Bei hohen Füllgraden dominiert das Volumen der inneren Schicht, wodurch die Lichtbogenbeständigkeit erneut sinkt. Bei extrem hohen Füllgraden, wie sie beim Einsatz mikroskaliger Füllstoffe auftreten, überwiegt der Volumeneffekt, so dass mikroskalige Füllstoffe die Lichtbogenbeständigkeit im Vergleich zum ungefüllten Polymer erhöhen.

Dieser Theorie widerspricht jedoch, dass die Ausdehnung der mittleren Schicht mit wenigen Nanometern angegeben wird [TAN-05a]. Eine Dominanz der mittleren Schicht bei Füllgraden von wenigen Prozent ist bei der Serie 1 vor allem im Hinblick auf die ungleichmäßige Partikelverteilung (vgl. Kap. 6.6) kaum möglich.

Analog zur Beständigkeit gegen Oberflächenentladungen kann eine gesteigerte Temperaturbeständigkeit im Falle der Serie 2 nicht für die Ergebnisse verantwortlich

sein, da die Messergebnisse sogar eine mit dem Füllgrad absinkende Temperaturbeständigkeit erbrachten.

Analog zur Beständigkeit gegen Oberflächenentladungen können auch bei der Beständigkeit gegenüber stromschwachen Lichtbögen einige Erklärungsansätze durch die experimentellen Ergebnisse ausgeschlossen werden. Mehr als eine teilweise Erklärung der Ergebnisse liefert jedoch auch hier keine Modellvorstellung.

7.5 Elektrische und dielektrische Eigenschaften

Elektrische Leitfähigkeit

Ein Zusammenhang der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit mit der Anwesenheit nanoskaliger Füllstoffe bzw. dem Füllgrad konnte bei den durchgeführten Messungen nicht festgestellt werden (vgl. Kap. 6.5.1). Alle untersuchten Werkstoffe wiesen sehr hohe spezifische Volumenwiderstände über $1 \cdot 10^{18} \Omega\text{cm}$ auf. Mit steigendem Füllgrad nahm die Zeit bis zum Erreichen eines stationären Stromwerts tendenziell zu. Dies wird durch die Ergebnisse der dielektrischen Spektroskopie bestätigt, die eine mit dem Füllgrad steigende Permittivität bei tiefen Frequenzen zeigt.

Mit den gemessenen spezifischen Volumenwiderständen kann eine erhebliche Erhöhung der Leitfähigkeit, wie sie etwa durch eine Überlappung elektrischer Doppelschichten bei Nanokompositen vermutet werden könnte (vgl. Kap. 3.3), ausgeschlossen werden. Für die These, dass die elektrischen Doppelschichten das Werkstoffvolumen bei den untersuchten Füllgraden nur zu einem geringen Teil ausfüllen, spricht auch die beobachtete kontinuierliche Zunahme des Verlustfaktors mit dem Füllgrad. Da noch kein „Sättigungseffekt“ beobachtet werden kann, scheinen die Doppelschichten noch nicht in größerem Umfang zu überlappen.

Eine Rekombination von Elektronen und Löchern an der Partikeloberfläche, wie sie von einigen Modellen postuliert wird (vgl. Kap. 3.6 und Kap. 3.7), ist durch die Versuchsergebnisse ebenfalls nicht belegbar. Die aus den Modellen resultierende Erhöhung der Leitfähigkeit konnte nicht beobachtet werden. Allerdings wäre es denkbar, dass dieser Effekt erst bei höheren Feldstärken einsetzt.

Permittivität

Bei den Werkstoffen mit nanoskaligem Al_2O_3 lässt sich die Verringerung der Permittivität bei geringem Füllgrad und der Anstieg bei höheren Füllgraden sehr gut mit dem Interphasenvolumen-Modell sowie der dafür verantwortlich gemachten Verringerung der Kettenbeweglichkeit durch nanoskalige Füllstoffe (vgl. [NEL-02], [NEL-04a], [TAN-05b]) erklären.

Bei geringem Füllgrad überwiegt die Verringerung der Kettenbeweglichkeit in der Interphase, wodurch die Permittivität des Werkstoffs sinkt. Bei hohen Füllgraden

steigt die Permittivität des Werkstoffs aufgrund des Volumeneffekts und der hohen Permittivität der Füllstoffpartikel an, da die Interphasen überlappen und das Füllstoffvolumen im Vergleich zum Interphasenvolumen stärker ansteigt. Weil auch mögliche elektrische Doppelschichten um die Partikel mit steigendem Füllgrad ansteigen, könnten diese die Permittivität mit zunehmendem Füllgrad zusätzlich erhöhen (vgl. Kap. 3.3).

Der gemessene Verlauf deutet auf eine sehr große Ausdehnung der Interphase hin, da bereits bei geringen Füllgraden eine Überlappung der Interphasenregionen stattfindet. Diese Größe der Interphase kann jedoch nicht einfach zur Beschreibung anderer Eigenschaften, welche in keinem direkten physikalischen Zusammenhang damit stehen, verwendet werden, weil sich die Interphase immer nur auf eine spezielle Eigenschaft bezieht (vgl. Kap. 3.1) und für andere Eigenschaften nicht zwangsläufig identisch ist.

Die Verringerung der Permittivität beim rein nanoskalig gefüllten Werkstoff des CIGRE-Rundversuchs lässt sich ebenfalls durch eine verringerte Kettenbeweglichkeit erklären. Da nur ein Füllgrad mit Nanofüllstoff untersucht werden konnte, lassen sich dabei keine Aussagen über die Interphasenausdehnung treffen, obwohl bei dieser Werkstoffart das Interphasenvolumen-Modell aufgrund der praktisch idealen Partikelverteilung auch quantitative Aussagen ermöglichen würde.

Verlustfaktor

Der Anstieg des Verlustfaktors mit dem Füllgrad hingegen kann bei Werkstoffen mit Al_2O_3 als Füllstoff nicht durch einen reinen Volumeneffekt erklärt werden, da Al_2O_3 selbst einen geringeren Verlustfaktor als das Polymer aufweist. Dies erklärt auch den etwas geringeren Verlustfaktor der Prüflinge mit mikroskaligem Füllstoff im Vergleich zum ungefüllten Polymer.

Die Literatur nennt als mögliche Gründe für einen Anstieg des Verlustfaktors im Vergleich zum ungefüllten Werkstoff die Polarisation der Gouy-Chapman-Doppelschicht sowie die von Dipolen in der „äußeren Schicht“ des „Multi-core Modells“ [TAN-05b]. Erklärungen für eine Verringerung des Verlustfaktors durch nanoskalige Füllstoffpartikel hingegen sind rar, obwohl dieser Effekt durchaus bekannt ist (vgl. [IMA-02], [FOT-04], [TAN-05b], [WAN-10]). Dabei wird auch davon berichtet, dass dieser Effekt vor allem bei geringen Füllgraden auftritt bzw. dort ein Minimum im Verlustfaktor zu finden ist, während bei hohen Füllgraden wieder ein Anstieg bis über den Wert des ungefüllten Polymers erfolgt.

Ein ähnlicher Verlauf könnte auch bei der Serie 1 vorliegen, wobei das Minimum bei einem Füllgrad unter 1,5 % zu finden wäre. Quantitativ ließe sich dieses Phänomen analog zur Permittivität erklären. Bei geringen Füllgraden bewirkt die Interphase eine Absenkung des Verlustfaktors, bei höheren Füllgraden steigt dieser durch das

zunehmende Auftreten von Dipolen in Form von elektrischen Doppelschichten oder „äußeren Schichten“ wieder an.

Im Vergleich zur Permittivität würde dies eine noch größere Ausdehnung der Interphase voraussetzen, weil das Minimum bei noch kleineren Füllgraden auftritt.

Für den nanoskalig gefüllten Werkstoff des CIGRE-Rundversuchs scheint die Wirkung der Dipole etwas kleiner zu sein, da bei 5 % Füllgrad noch ein verringerter Verlustfaktor zu beobachten ist.

7.6 FTIR

Die gemessenen FTIR-Spektren zeigen zwar kein Auftreten von neuen, d. h. nicht in Polymer oder Füllstoff vorkommenden Bindungsstrukturen im nanoskalig gefüllten Epoxidharzformstoff, belegen jedoch auch Veränderungen durch die Füllstoffpartikel. Bei den Werkstoffen der Serie 1 und Serie 2 tritt eine Änderung in der Anzahl an chemischen Bindungen im Werkstoff auf. Aufgrund der Wellenzahl, bei der die Änderungen erfolgen, sind diese vermutlich auf Vorgänge zurückzuführen, an denen der Anhydridhärter beteiligt ist. Eine Verringerung der Menge von geschlossenem Härter im Epoxidharzformstoff mit zunehmendem Füllgrad scheint wahrscheinlich zu sein. Dies würde eine direkte oder indirekte Interaktion des Härters mit dem Füllstoff bedeuten. Denkbar wäre z. B. eine Anbindung des geöffneten Härters an die Füllstoffoberfläche, wodurch Wasser frei werden kann, welches weitere Härter öffnet. An den gebundenen Härter könnten sich evtl. weitere Epoxidgruppen anbinden.

Auch eine indirekte Wechselwirkung, wie das Öffnen von „Härtergruppen“ durch mit den Füllstoffpartikeln eingebrachtes Wasser, ist prinzipiell denkbar (vgl. Bild 4-2 a)). Bei letztgenannter würde keinerlei Bindung zwischen Härter und Füllstoffpartikel erzeugt, die Bindungsstrukturen im Werkstoff aber dennoch beeinflusst werden.

Dass eine Silanisierung der Füllstoffpartikel keinerlei Auswirkungen auf die vorhandenen Bindungsstrukturen hat, ist ungewöhnlich. Da auch alle anderen Messungen keinen Unterschied zwischen Werkstoffen mit silanisierten und unbehandelten Füllstoffpartikeln ergaben, könnte ein möglicher Grund dafür eine fehlgeschlagene Oberflächenbehandlung der Füllstoffpartikel sein.

7.7 Thermische Eigenschaften und Werkstoffdichte

Die Messungen der Glasübergangstemperatur stimmen mit den Erkenntnissen der FTIR-Messung überein, die keine neuartigen Bindungen zwischen Polymer und Füllstoff zeigt. Eine Erhöhung der Glasübergangstemperatur, welche mit einer starken Anbindung von Polymer und Füllstoff in Zusammenhang gebracht wird (vgl. Kap. 2.6), konnte nicht festgestellt werden. Da jedoch auch keine Verringerung

der Glasübergangstemperatur gemessen wurde, scheint die Morphologie des Werkstoffs durch die Füllstoffpartikel nicht in größerem Maße negativ beeinflusst zu werden. Dazu passen auch die Messungen der Werkstoffdichte, welche keinerlei Änderung im Vergleich zum erwarteten Wert infolge des Volumenanteils an Füllstoff ergaben.

Eine Erklärung für die mit dem Füllgrad sinkende Zersetzungstemperatur bei den Werkstoffen der Serie 2 konnte hingegen nicht gefunden werden.

8 Zusammenfassung

Der experimentelle Teil dieser Arbeit befasste sich mit der Frage, wie nanoskalige Füllstoffe das Verhalten von Epoxidharzformstoff unter elektrischer Beanspruchung beeinflussen. Für die dafür erforderlichen Untersuchungen war es nötig, neben bewährten Prüfverfahren auch neue Untersuchungsmethoden zu entwickeln.

Dazu zählte eine Methode zur Bewertung der Erosion durch Oberflächenentladungen, womit diese nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ erfasst werden konnte. Diese ermöglichte nicht nur einen objektiven Vergleich von unterschiedlichen Werkstoffen, sondern konnte auch für Untersuchungen zum Wirkmechanismus der Erosion selbst verwendet werden.

Des Weiteren wurde mit dem Focused Ion Beam (FIB) eine Möglichkeit gefunden, die Partikelverteilung in polymeren Nanokompositen anhand eines repräsentativen Querschnitts effizient zu untersuchen. Dies ließ auch die Untersuchung von Werkstoffen zu, welche mit herkömmlichen Präparationsmethoden für elektronenmikroskopische Untersuchungen nicht oder nur schwer bearbeitet werden konnten.

Der größte Teil der experimentellen Untersuchungen wurde mit einem Epoxidharzsystem durchgeführt, das sich als Grundlage eines Isolierstoffs in der Hochspannungstechnik eignet. Aufgrund der für diese Anwendung notwendigen Eigenschaften erwies sich bei einigen Versuchen die Herstellung von geeigneten Prüflingen als schwierig, was nicht nur die Entwicklung eines speziellen Mikroskopieverfahrens, sondern auch angepasster Prüflingsgeometrien, etwa für Durchschlagversuche, nötig machte. Allerdings erlaubte die Verwendung dieses Werkstoffs im Vergleich zu einfacher verarbeitbaren Harzsystemen deutlich bessere Aussagen darüber, ob sich die im Labor festgestellten Verbesserungen auch in der Praxis realisieren lassen.

Die durchgeführten Versuche ergaben, dass nanoskalige Füllstoffe die Eigenschaften von Epoxidharzformstoff, vor allem im Hinblick auf die Verwendung als Isolierstoff, meist in positiver Weise beeinflussen können.

- Nanoskalige Füllstoffe bewirkten, im Gegensatz zu mikroskaligen, keinen negativen Einfluss auf die Durchschlagfestigkeit.
- Bei Treeingversuchen zeigten nanoskalig gefüllte Werkstoffe tendenziell eine längere Zeit vom Einsatz des Trees bis zum Ausfall durch Durchschlag.
- Die Beständigkeit gegen Oberflächenentladungen konnte durch nanoskalige Füllstoffe bei allen untersuchten Werkstoffen deutlich gesteigert werden.
- Abhängig vom Füllgrad und der Einarbeitung konnte eine Erhöhung bzw. eine Verringerung der Beständigkeit gegen stromschwache Lichtbögen festgestellt werden.

- Die relative Permittivität von Nanokompositwerkstoff war bei geringem Füllgrad trotz der höheren Permittivität des Füllstoffs etwas kleiner als die des ungefüllten Polymers. Bei hohen Füllgraden stieg der Wert mit dem Füllgrad an.
- Der Verlustfaktor nahm mit zunehmendem Füllgrad leicht zu.
- Eine Änderung des spezifischen Volumenwiderstands durch nanoskalige Füllstoffe konnte nicht festgestellt werden.
- Die Glasübergangstemperatur wurde durch nanoskalige Füllstoffe nicht messbar beeinflusst. Im Gegensatz dazu konnte jedoch eine leichte Verringerung der Zersetzungstemperatur mit steigendem Füllgrad beobachtet werden.

Die Ergebnisse waren in vielen Fällen nicht nur vom Füllgrad, sondern auch von der Art der Einmischung des Füllstoffs in den Werkstoff abhängig, wobei die Ursachen für letztere noch unklar sind.

Eine Untersuchung von Epoxidharzformstoff mit mikro- und nanoskaligen Füllstoffpartikeln ergab, dass sich die meisten Eigenschaften von rein nanoskalig gefülltem Epoxidharzformstoff auch auf den Werkstoff mit beiden Füllstoffarten übertragen lassen. So wurden ebenfalls eine deutlich erhöhte Beständigkeit gegen Oberflächenentladungen sowie keine Hinweise auf eine Änderung der Durchschlagfestigkeit im Vergleich zum Werkstoff mit reinem Mikrofüllstoff festgestellt. Wie rein nanoskalig gefüllter Werkstoff mit ähnlichem Gehalt an nanoskaligem Füllstoff zeigte jedoch auch der mit beiden Füllstoffarten gefüllte Werkstoff eine etwas geringere Beständigkeit gegen stromschwache Lichtbögen.

Diese Ergebnisse legen den Schluss nahe, dass sich viele Eigenschaften von herkömmlichen, mikroskalig gefüllten Werkstoffen durch die Zugabe von nanoskaligen Füllstoffpartikeln verbessern lassen.

Die experimentell ermittelten Ergebnisse wurden mit theoretischen Modellen verglichen, welche Erklärungsansätze für die Wirkungsweise von polymeren Nanokompositwerkstoffen liefern. Dabei zeigte sich, dass zwar einige, jedoch bei weitem nicht alle Beobachtungen mit diesen Modellen erklärt werden können.

9 Ausblick

Die Untersuchung polymerer Nanokomposite weist einige Parallelen zur Erforschung des elektrischen Durchschlags in Feststoffen auf. John Joseph O'Dwyer bemerkte dazu in [ODW-84]:

“Breakdown theory faces a dilemma. The relatively general models [...] do not reflect the complexity of experimental data. Alternately, one could propose a different model for every different dielectric [...] leading to complex computing that offers little insight into the physical processes involved.”

Diese Aussage trifft auch auf Modellvorstellungen für polymere Nanokomposite zu. Die meisten existierenden Modelle sind viel zu abstrakt, um die komplexe Struktur und die Eigenschaften eines polymeren Nanokomposits ausreichend genau zu beschreiben. Sie liefern jedoch Hinweise, welche Mechanismen für eine Eigenschaftsänderung in Frage kommen und wie sich Parameter wie Füllgrad, Füllstoffgröße oder Füllstoffverteilung auf diese Eigenschaft auswirken. Dadurch sind sie nicht nur bei der gezielten Untersuchung der eigentlichen Wirkmechanismen unentbehrlich, sie ermöglichen auch die Optimierung von Werkstoffeigenschaften, wenn deren Abhängigkeiten identifiziert werden können.

Ein weiterer Grund, warum die Wirkung von nanoskaligen Füllstoffen auf Eigenschaften wie etwa die Erosion durch Oberflächenentladungen bisher ungeklärt ist, besteht darin, dass die physikalischen Mechanismen, welche dort zur Zerstörung des Werkstoffs führen, noch nicht vollständig erforscht sind. Wären diese bekannt, ließen sich nicht nur Isolierwerkstoffe allgemein, sondern auch speziell polymere Nanokomposite, die bei dieser Eigenschaft bereits jetzt eine deutliche Verbesserung ermöglichen, gezielt optimieren.

Ob sich polymere Nanokomposite als Isolierwerkstoffe in großem Umfang etablieren können, wird jedoch nicht nur von den Werkstoffeigenschaften alleine entschieden. Für einen Einsatz in der Praxis spielen auch Faktoren wie das Verhältnis der Kosten zur erreichten Verbesserung oder die Verarbeitbarkeit eine große Rolle.

10 Literatur

- ALA-08 Alapati, S.; Thomas, M.J.:
Electrical Treeing in Polymer Nanocomposites.
In: Fifteenth National Power System Conference, IIT, Bombay, 2008, pp. 351-355
- AND-07 Anderson, J.; Sonerud, B.; Serdyuk, Y.; Gubanski, S.M.; Hillborg, H.:
Evaluation of polymeric materials resistance to corona and ozone.
In: 15th International Symposium on High Voltage Engineering, Ljubliana, Slovenia; 2007
- AND-10 Andritsch, T.:
Epoxy Based Nanodielectrics for High Voltage DC-Applications – Synthesis, Dielectric Properties and Space Charge Dynamics.
Dissertation: Technische Universität Delft, 2010, ISBN: 978-9053353318
- ANG-08a Anglhuber, M.; Rätzke, S.; Kindersberger, J.:
Erosion von Kunststoffoberflächen bei Koronabelastung.
ETG Fachtagung „Grenzflächen in elektrischen Isoliersystemen“ vom 16. bis 17. September 2008 in Würzburg; ETG-Fachbericht 112, VDE-Verlag GmbH Berlin Offenbach, pp. 15-20
- ANG-08b Anglhuber, M.; Rätzke, S.; Kindersberger, J.:
Koronabeständigkeit und Füllstoffverteilung von Epoxidharzformstoffen mit nanoskaligem SiO₂-Füllstoff.
ETG Fachtagung „Grenzflächen in elektrischen Isoliersystemen“ vom 16. bis 17. September 2008 in Würzburg; ETG-Fachbericht 112, VDE-Verlag GmbH Berlin Offenbach, pp. 21-26
- ART-64 Artbauer, J.:
Elektrische Festigkeit von Polymeren.
Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere, Band 202 Heft 1, 1965
- ART-68 Artbauer, J.:
Die elektrische Festigkeit von Polymeren als Extremgröße.
Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere, Band 225, Heft 1, Juli 1968
- ASH-02 Ash, B.J.; Schadler, L.S.; Siegel, R.W.:
Glass transition behavior of alumina/polymethylmethacrylate nanocomposites.
Materials Letters, Vol. 55, Issues 1-2, 2002, pp. 83-87
- BEC-00 Bechmann, W.; Schmidt, J.:
Struktur- und Stoffanalytik mit spektroskopischen Methoden.
B.G. Teubner GmbH; Stuttgart/Leipzig/Wiesbaden; 2000
- BEC-03 Becker, O.; Cheng, Y.; Varley, R.J.; Simon, G.P.:
Layered Silicate Nanocomposites Based on Various High Functionality Epoxy Resins: The Influence of Cure Temperature on Morphology, Mechanical Properties, and Free Volume.
Macromolecules, Vol. 36, Issue 5, 2003, pp. 1616-1625
- BEY-83 Beyer, M. et al.:
Epoxidharze in der Elektrotechnik.
expert verlag, Grafenau/ Württ, 1983, ISBN: 3885087928

- BEY-86 Beyer, M.; Boeck, W.; Möller, K.; Zaengl, W.:
Hochspannungstechnik.
Springer Verlag Berlin/Heidelberg/New York; 1986
- BRA-87 Braun, J.M.; Chu, F.Y.; Seethapathy, R.:
Characterization of GIS Spacers Exposed to SF₆ Decomposition Products.
IEEE Transactions on Electrical Insulation, Vol. EI-22, No.2, April 1987
- BUD-05 Budde, M; Gerdinand, F; Kurrat, M:
Kombinierte Alterung von Isoliersystemen auf Epoxidharzbasis.
ETG-Fachtagung: Grenzflächen in elektrischen Isoliersystemen, Hanau, 2005
- BUL-09 Bulinski, A.; Bamji, S.; Abou-Dakka, M.; Chen, Y.:
Dielectric Properties of Polypropylene Loaded with Synthetic Organoclay.
In: 2009 Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, Virginia Beach, VA, USA, 18.-21. Oktober 2009 pp. 666-671
- CHA-09 Chadefaux, C.; Le Ho, A.-S.; Bellot-Gurlet, L.; Reiche, I.:
Curve-Fitting Micro-ATR-FTIR Studies of The Amide I and II bands of type I collagen in archaeological bone materials.
e-preservation science, Vol. 6, 2009, pp.129-137
- CHA-72 Chamberlain, J.; Chantry, G.W.:
High frequency dielectric measurement.
IPC Science & Technology Press, Surrey, 1972, ISBN: 0902852256
- CHE-10 Chen, Y.; Imai, T.; Ohki, Y.; Tanaka, T.:
Tree initiation phenomena in nanostructured epoxy composites.
IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 17 Issue 5, 2010, pp. 1509-1515
- DAN-09 Danikas, M.; Tanaka, T.:
Nanocomposites - A Review of Electrical Treeing and Breakdown.
Electrical Insulation Magazine, Vol. 25, Issue 4, 2009, pp. 19-25
- DIN-1183 DIN EN ISO 1183-1
Kunststoffe - Verfahren zur Bestimmung der Dichte von nicht verschäumten Kunststoffen - Teil 1: Eintauchverfahren, Verfahren mit Flüssigkeitspyknometer und Titrationsverfahren.
DIN Deutsches Institut für Normung e. V., März 2004
- DIN-60093 DIN IEC 60093; VDE 0303 Teil 30:
Prüfverfahren für Elektroisolerwerkstoffe:
Spezifischer Durchgangswiderstand und spezifischer Oberflächenwiderstand von festen, elektrisch isolierenden Werkstoffen.
DIN Deutsches Institut für Normung e. V., 1.12.1993
- DIN-60243 DIN EN 60243-1, entspricht DIN VDE 0303 Teil 21
Elektrische Durchschlagfestigkeit von isolierenden Werkstoffen – Prüfverfahren.
Teil 1: Prüfungen bei technischen Frequenzen
VDE-Verlag GmbH, 1999
- DIN-60343 DIN EN 60343 bzw. VDE 0303-70:
Empfohlene Prüfverfahren zur Bestimmung der relativen Beständigkeit isolierender Werkstoffe gegen Durchschlag infolge Oberflächenteilentladung.
VDE-Verlag GmbH, 1994

- DIN-61621 DIN EN 61621
Trockene, feste Isolierstoffe: Prüfung der Lichtbogenbeständigkeit bei hoher Spannung und niedrigem Strom.
DIN Deutsches Institut für Normung e. V., Januar 1997
- DIS-92 Dissado, L.A.; Fothergill, J.C.:
Electrical Degradation and Breakdown in Polymers.
The Institution of Engineering and Technology, 1992, ISBN: 0863411967
- DOK-66 Dokopoulos, P.:
Wachstumsgesetze der Durchschlagswahrscheinlichkeit von Hochspannungsisolierungen.
Dissertation: Fakultät für Maschinenwesen der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, 1966
- DUS-85 Dušek, K.:
Epoxy Resins and Composites I – IV.
Springer-Verlag GmbH, 1985-1986
- EGE-07 Egerton, R.F.:
Physical Principles of Electron Microscopy.
Berlin: Springer, 2007, ISBN: 0387258003
- EHR-03 Ehrenstein, G.W.; Riedel, G.; Trawiel, P.:
Praxis der thermischen Analyse von Kunststoffen.
Hanser Fachbuch; 2. Auflage 2003; ISBN: 978-3446223400
- ELL-93 Ellis, B.:
Chemistry and Technology of Epoxy Resins.
London u.a., Blackie Acad. & Professional, 1993, ISBN: 0751400955
- EXL-10 Exl, F.:
Einflussfaktoren auf die Bewertung der Hydrophobieigenschaften von Isolierwerkstoffen.
Dissertation: Fakultät für Elektrotechnik der Technischen Universität München; 2010
- FAB-10 Fabiani, D.; Montanari, G.C.; Krivda, A.; Schmidt, L.E.; Hollertz, R.:
Epoxy based materials containing micro and nano sized fillers for improved electrical characteristics.
In: 2010 International Conference on Solid Dielectrics, Potsdam, Germany, 2010
- FIS-69 Fisch, W.; Hofmann, W.; Schmid, R.:
Chemistry of Epoxide Resins XVII. Influence of Structure and Curing Conditions on the Density, Degree of Cure, and Glass Transition Temperature During the Curing of Epoxide Resins.
Journal of Applied Polymer Science, Vol. 13, 1969, pp. 295-308
- FIS-76 Fischer, P.H.H.; Nissen, K.W.:
The Short-Time Electric Breakdown Behaviour of Polyethylene.
IEEE Transactions on Electrical Insulation, Vol. EI-11, No. 2, 1976, pp. 37-40
- FLE-93 Flegler, S.L.; Heckman, J.W.; Klomparens, K.L.:
Scanning and Transmission Electron Microscopy: An Introduction.
Oxford: Oxford University Press, 1993, ISBN: 0195107519

- FOT-04 Fothergill, J.C.; Nelson, J.K.; Fu, M.:
Dielectric Properties of Epoxy Nanocomposites containing TiO₂, Al₂O₃ and ZnO fillers.
Annual Report of the Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, 2004,
pp. 406-409
- FOU-99 Fouracre, R.A.; MacGregor, S.J.; Tuema, F.A.:
An investigation into the mechanisms of surface discharges.
In: 12th IEEE International Pulsed Power Conference; Monterey, CA, USA; 1999
- FRE-01 Fréchette, M.F.; Trudeau, M.; Alamdari, H. D.; Boily, S.:
Introductory remarks on Nano-Dielectrics.
In: Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, Kitchener,
Ontario, Canada, 14.-17. Oktober, 2001, pp. 92-99
- FRE-05 Fréchette, M. et al.:
Nanodielectric Surface Performance When Submitted to Partial Discharges in Compressed Air.
Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, 2005,
pp. 727-731
- FRE-06 Fréchette, M.F.; Reed, C.W.; Sedding, H.:
Progress, Understanding and Challenges in the Field of Nanodielectrics.
In: IEEEJ Transactions on Fundamentals and Materials. Vol. 26, No. 11, 2006, pp. 1031-1043
- FRE-08 Freitag, B.; Kisielowski, C.:
Determining resolution in the transmission electron microscope: object-defined resolution below 0.5Å.
In: Proceedings of the 14th European Microscopy Congress, Vol. 1: Instrumentation and
Methods, Aachen, Germany, 1.-5. September 2008, pp. 21-22
- FRE-10 Fréchette, M.F. et al.:
Nanodielectrics – A Panacea for Solving All Electrical Insulation Problems?.
10th International Conference on Conduction and Breakdown in Solids Dielectrics (ICSD),
Keynote Presentation, Potsdam, Germany, 2010, pp. 1-29
- FUS-08 Fuse, N.; Ohki, Y.:
*Possible Mechanisms of Superior Resistance of Polyamide Nanocomposites to Partial
Discharges and Plasmas.*
IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 15, Issue 1, pp. 161-169,
Februar 2008
- GER-05 Gerdinand, F.:
Verbundoptimierung mineralisch gefüllter Epoxidharzformstoffe mittels Plasmaaktivierung.
Dissertation: Fakultät für Maschinenwesen der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu
Braunschweig, 2005
- GLE-92 Gleiter, H.:
Materials with Ultrafine Micro-structures: Retrospectives and Perspectives.
In: Nanostructured Materials, Vol.1, 1992, pp. 1-19
- HAR-08 Harsch, M.:
Methoden und Ansätze zur spannungsarmen Vernetzung von Epoxidharzen.
Dissertation: Fachbereich für Maschinenbau und Verfahrenstechnik der Technischen Universität
Kaiserslautern, 2008

- HEM-89 Hemminger, W.; Cammenga, H.:
Methoden der thermischen Analyse.
Springer Verlag, Berlin; 1989; ISBN: 978-3540150497
- HEN-01 Henk, P.O.; Kortsen, T.W.; Kvarts, T.; Saeidi, A.:
Increasing the PD-endurance of epoxy and XLPE insulation by nanoparticle silica dispersion in the polymer.
In: Nordic Insulation Symposium Stockholm, 2001
- HEN-92 Henk, P.O.; Henriksen, M.; Holbøll, J.T.; Iqbal, J.:
The Influence of Various Mineral Fillers in Epoxy Plastics on the Resistance to Partial Discharges.
In: Proceedings of the Nordic Insulation Symposium, Västerås, Sweden, 1992, paper 4.2
- HEN-99 Henk, P.O.; Kortsen, T.W.; Kvarts, T.:
Increasing the electrical discharge endurance of acid anhydride cured DGEBA epoxy resin by dispersion of nanoparticle silica.
In: High Performance Polymers, Vol. 11, 1999, pp. 281-296
- HES-05 Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B.:
Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie.
Georg Thieme Verlag; Stuttgart; 2005
- HOF-08 Hoffmann, C.; Brockschmidt, M.; Peier, D.:
Untersuchungen zur Teilentladungsresistenz von Epoxidharzen mit nanoskaligen SiO₂-Füllstoffen.
In: 3. ETG-Fachtagung zu Grenzflächen in elektrischen Isoliersystemen: Beanspruchungen, Design, Prüfverfahren, Lebensdauer; Würzburg, Deutschland, 16.-17. September 2008
- HOF-10 Hoffmann, C.; Jenau, F.:
On Surface Degradation Mechanisms of Epoxy filled with Silica Nanoparticles caused by Partial Discharges.
In: 2010 International Conference on Solid Dielectrics, Potsdam, Germany, 2010
- HOL-01 Holst, M.:
Reaktionsschwindung von Epoxidharzsystemen.
Dissertation: Universität Darmstadt, 2001
- HOO-97 Hoof, M.:
Impulsfolgen-Analyse: Ein neues Verfahren der Teilentladungsdiagnostik.
Dissertation; Universität-Gesamthochschule Siegen; 1997
- HUN-81 Hunter, R.J.:
Zeta Potential in Colloid Science.
Academic Press Inc., London, 1981, ISBN: 0123619602
- IIZ-07 Iizuka, T.; Uchida, K.; Tanaka, T.:
Different voltage endurance characteristics of epoxy/silica nanocomposites prepared by two kinds of dispersion methods.
In: 2007 Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, Vancouver, BC, 2007, pp. 236-239

- IIZ-08 Iizuka, T.; Ohki, Y.; Tanaka, T.:
Effects of Coupling Agent and Filler Dispersion on V-t Characteristics of Epoxy/Silica Nanocomposites.
 In: Proceedings of 2008 International Symposium on Electrical Insulating Materials, Yokkaichi, Japan, 7.-11. Sept. 2008, pp. 60-63
- IMA-02 Imai, T.; Hirano, Y.; Hirai, H.; Kojima, S.; Shimizu, T.:
Preparation and Properties of Epoxy-Organically Modified Layered Silicate Nanocomposites.
 In: Conference Record of the 2002 IEEE International Symposium on Electrical Insulation, 7.-10. April 2002, pp. 379-383
- IMA-04 Imai, T.; Sawa, F.; Yoshimitsu, T.; Ozaki, T.; Shimizu, T.:
Preparation and insulation properties of epoxy-layered silicate nanocomposite.
 In: 2004 Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, Boulder, Colorado, USA, 17.-20. Oktober 2004, pp. 402-405
- IMA-05 Imai, T.; Sawa, F.; Ozaki, T.; Shimizu, T.; Kido, R.; Kozako, M.; Tanaka, T.:
Evaluation of Insulating Properties of Epoxy Resin with Nano-scale Silica Particles.
 In: Proceedings of 2005 International Symposium on Electrical Insulating Materials, Kitakyushu, Japan, 5.-9. Juni 2005, pp. 239-242
- IMA-06 Imai, T.; Sawa, F.; Ozaki, T.; Yoshimitsu, T.; Shimizu, T.; Tanaka, T.:
Comparison of Insulation Breakdown Properties of Epoxy Nanocomposites under Homogeneous and Divergent Electric Fields.
 In: 2006 Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, Kansas City, USA, 15.-18. Oktober 2006, pp. 306-309
- JIA-10 Jiang, P.; Zheng, Y.; Huang, X.; Liu, F.:
Epoxy/Silica Nanocomposite Dielectrics Used for Vacuum Pressure Impregnating Application.
 In: 2010 International Conference on Solid Dielectrics, Potsdam, Germany, 2010
- JOH-79 Johnston, D.R.; Laforte, J.T.; Podhorez, P.E.; Galpern, H.N.:
Frequency Acceleration of Voltage Endurance.
 IEEE Transactions on Electrical Insulation, Vol. EI-14, Issue 3, 1979, pp. 121-126
- JON-83 Jonscher, A.K.:
Dielectric Relaxation in Solids.
 Chelsea Dielectrics Press, 1983, ISBN: 0950871109
- JON-84 Jonscher, A.K.; Lacoste, R.:
On a Cumulative Model of Dielectric Breakdown in Solids.
 IEEE Transactions on Electrical Insulation, Vol. EI-19, Nr. 6 1984, pp. 567-577
- KAH-89 Kahle, M.:
Elektrische Isoliertechnik.
 VEB Verlag Technik, Berlin; 1. Auflage; 1989
- KAO-04 Kao, K.-C.:
Dielectric Phenomena in Solids.
 Academic Press; 1th edition, 2004, ISBN: 0123965616
- KÄR-91 Kärner, H.C.; Ieda, M.:
Technical aspects of interfacial phenomena in solid insulating systems.
 Proceedings of the 3rd International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials, 8.-12. Juli 1991, Vol. 1, pp. 592-597

- KÄR-91 Kärner, H.C.; Ieda, M.:
Technical aspects of interfacial phenomena in solid insulating systems.
In: Proceedings of the 3rd International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials, 8-12 July 1991, Vol.1, pp. 592-597
- KAS-03 Kashiwagi, T. et al.:
Thermal and flammability properties of a silica–poly(methylmethacrylate) nanocomposite.
Journal of Applied Polymer Science, Vol. 89, Issue 8, 2003, pp. 2072-2078
- KIN-82 Kind, D.; Kärner, H.:
Hochspannungs-Isoliertechnik.
Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig, 1982
- KOZ-03 Kozako, M.; Fuse, N.; Shibata, K.; Hirai, N.; Ohki, Y.; Okamoto, T.; Tanaka, T.:
Surface Change of Polyamide Nanocomposite Caused by Partial Discharges.
In: Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena; Albuquerque, USA, 19.-22. Oktober 2003, pp. 75-78
- KOZ-04 Kozako, M.; Kido, R.; Fuse, N.; Ohki, Y.; Okamoto, T.; Tanaka, T.:
Difference in Surface Degradation due to Partial Discharges between Polyamide Nanocomposite and Microcomposite.
2004 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, 17.-20. Oktober 2004, pp. 398-401
- KUE-80 Kuenen, K.W.:
Das Stoßdurchschlagverhalten von Epoxidharz nach unterschiedlicher elektrischer Vorbelastung.
Dissertation: Fakultät für Maschinenwesen der Universität Hannover, 1980
- KUT-95 Kutil, A.; Fröhlich, K.:
Partial discharge phenomena in composite insulation materials.
In: Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena; Virginia Beach, VA, USA; 22.-25. Oktober 1995, pp. 343-346
- LAU-04 Lauterjung, J.; Ossing, F.:
Zweijahresbericht 2002/2003.
Potsdam: GeoForschungsZentrum, 2004.
- LEE-67 Lee, H., Neville, K.:
Handbook of epoxy resins.
McGraw-Hill, New York, 1967, ISBN: 0070369976
- LEU-64 Leu, J.:
Durchschlagsvorgänge in Epoxidharzplatten mit künstlichen Fehlstellen.
Dissertation: Fakultät für Maschinenwesen der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, 1964
- LEW-04a Lewis, T.J.:
Interfaces and nanodielectrics are synonymous.
In: 2004 International Conference on Solid Dielectrics, Toulouse, Frankreich, 2004, pp. 792-795
- LEW-04b Lewis, T.J.:
Interfaces are the Dominant Feature of Dielectrics at the Nanometric Level.
IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 11, No. 5, 2004, pp. 739-753

- LEW-05 Lewis, T.J.:
Interfaces: Nanometric dielectrics.
Journal of Physics D: Applied Physics 38, 2005, pp. 202-212
- LEW-06 Lewis, T.J.:
Nano-Composite Dielectrics: The Dielectric Nature of the Nano-Particle Environment.
IEEEJ Transactions on Fundamentals and Materials, Vol. 126 No. 11, 2006, pp.1020-1030
- LEW-07 Lewis, T.J.:
A Model for Nano-composite Polymer Dielectrics under Electrical Stress.
In: IEEE International Conference on Solid Dielectrics, Winchester, Großbritannien, 8.-13. Juli 2007, pp. 11-14
- Li-10 Li, S.; Yin, G.; Chen, G.; Li, J.; Bai, S.; Zhong, L.; Zhang, Y.; Lei, Q.:
Short-term Breakdown and Long-Term Failure in Nanodielectrics: A Review.
IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation; Vol. 17 Issue 5, 2010, pp. 1523-1535
- LI-10 Li, Z.; Okamoto, K.; Ohki, Y.; Tanaka, T.:
Effects of nano-filler addition on partial discharge resistance and dielectric breakdown strength of Micro-Al₂O₃/Epoxy composite.
IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 17, Nr. 3; Juni 2010
- LOT-10 Lotz, P.:
Dielektrische Elastomerstapelaktoren für ein peristaltisches Fluidfördersystem.
Dissertation: Fachbereich Elektrotechnik und Informationstechnik der Technischen Universität Darmstadt, 2010
- LYK-95 Lykema, L.:
Fundamentals of Interface and Colloid Science - Volume II: Solid-Liquid Interfaces.
Academic Press Inc., London, 1995; ISBN: 0124605249
- MA-04 Ma, D.; Siegel, R. W.; Hong, J.; Schadler, L.S.; Mårtensson, E.; Önnby, C.:
Influence of nanoparticle surfaces on the electrical breakdown strength of nanoparticle-filled low-density polyethylene.
Journal of materials research; 2004, Vol. 19, Nr. 3, pp. 857-863
- MAH-09 Mahrholz, T.; Stängle, J.; Sinapius, M.:
Quantitation of the reinforcement effect of silica nanoparticles in epoxy resins used in liquid composite moulding processes.
Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, Volume 40, Issue 3, März 2009, pp. 235-243
- MAI-08 Maity, P.; Basu, S.; Parameswaran, V.; Gupta, N.:
Degradation of Polymer Dielectrics with Nanometric Metal-oxide Fillers due to Surface Discharges.
In: IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 15; No. 1; 2008; pp. 52-62
- MAS-07 Masuda, S.; Okuzumi, S.; Kurniant, R.; Murakami, Y.; Nagao, M.; Murata, Y.; Sekiguchi, Y.:
DC conduction and electrical breakdown of MgO/LDPE nanocomposite.
In: 2007 Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, Vancouver, BC, 2007, pp. 290-293

- MED-08 Medina, R.:
Rubber Toughened and Nanoparticle Reinforced Epoxy Composites.
Dissertation: Fachbereich für Maschinenbau und Verfahrenstechnik der Technischen Universität Kaiserslautern; 2008
- MER-03 Merkel, T.C.; He, Z.; Pinnau, I.; Freeman, B.D.; Meakin, P.; Hill, A.J.:
Sorption and Transport in Poly(2,2-bis(trifluoromethyl)-4,5-difluoro-1,3-dioxole-co- tetrafluoroethylene) Containing Nanoscale Fumed Silica.
Macromolecules 2003, Vol. 36, Issue 22, pp. 8406-8414
- MIC-08 Michler, G.H.:
Electron microscopy of polymers.
1. Auflage, Berlin: Springer, 2008, ISBN: 3540363505
- MOR-01 Moreno, V.M.; Gorur, R.S.:
Corona-induced degradation of nonceramic insulator housing materials.
In: Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, Kitchener, Ontario, Canada, 14.-17. Oktober, 2001, pp. 640-643
- NAI-08 Naidu, M.S.:
Gas Insulated Substations.
IK International Pvt. Ltd. , 2008, ISBN: 978-8190694292
- NAN-11 nanoresins AG:
<http://www.nanoresins.ag>
Internet, 2.3.2011
- NEL-02 Nelson, J.K.; Fothergill, J.C.; Dissaldo, L.A.; Peasgood, W.:
Towards an understanding of nanometric dielectrics.
Annual Report of the Conf. on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, Piscataway, NJ, 2002, pp. 295-298
- NEL-03 Nelson, J.K.; Hu, Y.; Thiticharoenpong, J.:
Electrical Properties of TiO₂ Nanocomposites.
In: Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, Albuquerque, USA, 19.-22. Oktober 2003, pp. 719-722
- NEL-04a Nelson, J.K.; Hu, Y.:
The Impact of Nanocomposite Formulations on Electrical Voltage Endurance.
In: 2004 International Conference on Solid Dielectrics, Toulouse, Frankreich, 5.-9. Juli 2004, pp. 832-835
- NEL-04b Nelson, J.K.; Utracki, L.A.; MacCrone, R.K.; Reed, C.W.:
Role of the interface in determining the dielectric properties of Nanocomposites.
In: 2004 Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, Boulder, Colorado, USA, 17.-20. Oktober 2004, pp. 314-317
- NEL-04c Nelson, J.K.; Fothergill, J.C.:
Internal Charge Behaviour of Nanocomposites.
In: Nanotechnology, Vol. 15, 2004, pp. 586-595
- NEL-10 Nelson, J.K.:
Dielectric Polymer Nanocomposites.
New York, Dordrecht, Heidelberg, London: Springer Verlag, 1. Auflage, 2010; ISBN: 978-1441915900

- NGU-10 Nguyen, M.Q.; Malec, D.; Mary, D.; Werynski, P.; Gornicka, B.; Therese, L.; Guillot, P.:
Silica nanofilled varnish designed for electrical insulation of low voltage inverter-fed motors.
IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 17, No. 5, 2010, pp. 1349-1356
- ODW-84 O'Dwyer, J.J.:
The Role of space charge in the theory of solid-dielectric breakdown.
IEEE Transactions on Electrical Insulation, Vol. EI-19, Nr. 1, 1984, pp. 1-9.
- OHS-98 Ohshima, H.; Furusawa, K.:
Electrical phenomena at interphases.
Marcel Dekker, Inc., New York, 1998, ISBN: 0824790391
- OKA-10 Okazaki, Y.; Kozako, M.; Hikita, M.; Tanaka, T.:
Effects of Addition of Nano-scale Alumina and Silica Fillers on Thermal Conductivity and Dielectric Strength of Epoxy/Alumina Microcomposites.
In: 2010 International Conference on Solid Dielectrics, Potsdam, Germany, 2010
- OLS-79 Olshausen, R.v.:
Durchschlagprozesse in Hochpolymeren und ihr Zusammenhang mit den Leitungsmechanismen bei hohen Feldstärken.
Technisch-wissenschaftlicher Bericht, Schering-Institut für Hochspannungstechnik der Universität Hannover, 1979
- OMI-08 OMICRON electronics GmbH:
DIRANA Benutzerhandbuch.
Handbuchversion: DIRANA.GE.2, 2008
- ORL-03 Orloff, J.:
High Resolution Focused Ion Beams: FIB and Applications.
New York: Kluwer Academic / Plenum Publishers, 2003, ISBN: 030647350X
- PHA-99 Phaneuf, M.W.:
Applications of focused ion beam microscopy to materials science specimens.
Micron; Volume 30, Issue 3, June 1999, pp. 277-288
- PRE-01 Pretsch, E.; Bühlmann, P.; Affolter, C.; Badertscher, M.:
Spektroskopische Daten zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen.
Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2001
- PRE-05 Preghenella, M.; Pegoretti, A.; Migliaresi, C.:
Thermo-mechanical characterization of fumed silica-epoxy nanocomposites.
Polymer, Volume 46, Issue 26, 12. Dezember 2005, pp. 12065-12072
- PRE-09 Preetha, P.; Thomas, M.J.:
Partial Discharge Characteristics of Alumina Filled Polymer Nanocomposites.
In: 16th International Symposium on High Voltage Engineering; Cape Town, South Africa; 24.- 28. August 2009, paper A-51
- PUT-07 Putkonen, M.; Harjuoja, J.; Sajavaara, T.; Niinistö, L.:
Atomic layer deposition of polyimide thin films.
Journal of Materials Chemistry, Issue 7, 2007 pp. 664-669
- RAE-06a Rätzke, S.; Kindersberger, J.:
Grenzflächeneffekte bei polymeren Nanodielektrika.
RCC - Fachtagung 6. und 7. April 2006 in Berlin, pp. 93-99

- RAE-06b Rätzke, S.; Kindersberger, J.:
The Effect of Interphase Structures in Nanodielectrics.
IEEJ Nanocomposite Special Issue Nov. 2006, paper No. 18-0115
- RAE-09a Rätzke, S.:
Zur Wirkungsweise von nanoskaligen Füllstoffpartikeln in polymeren Isolierwerkstoffen in der Hochspannungstechnik.
Dissertation: Fakultät für Elektrotechnik der Technischen Universität München; 2009
- RAE-09b Rätzke, S.; Ohki, Y.; Imai, T.; Tanaka, T.; Kindersberger, J.:
Tree Initiation Characteristics of Epoxy Resin and Epoxy/Clay Nanocomposite.
IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 16, Issue 5, Oktober 2009, pp. 1473-1480
- RIT-06 Rittigstein, P.; Torkelson, J.M.:
Polymer–Nanoparticle Interfacial Interactions in Polymer Nanocomposites: Confinement Effects on Glass Transition Temperature and Suppression of Physical Aging.
Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, Vol. 44, 2006; pp. 2935-2943
- ROM-06 Romão, B.M.V.; Diniz, M.F.; Azevedo, M.F.P.; Lourenço, V.L.; Pardini, L.C.; Dutra, R.C.L.; Burel, F.:
Characterization of the curing agents used in epoxy resins with TG/FT-IR Technique.
Polímeros, Vol. 16, Nr.2., Juni 2006
- ROS-06 Rosso, P.; Ye, L.; Friedrich, K.; Sprenger, S.:
A Toughened Epoxy Resin by Silica Nanoparticle Reinforcement.
Journal of Applied Polymer Science, Vol. 100, 2006, pp. 1849-1855
- ROU-10 Rouyre, T.; Taylor, A.C.; Fu, M.; Perrot, F.; James, I.:
Nano- and Micro-silica Modification of Epoxy Polymers.
In: 2010 International Conference on Solid Dielectrics, Potsdam, Germany, 2010
- ROY-05 Roy, M.; Nelson, J.K.; MacCrone, R.K.; Schadler, L.S.:
Polymer Nanocomposite Dielectrics – The Role of the Interface.
IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 12, No. 4, 2005, pp. 629-643
- RUB-04 Rubio-Hernández, F.J.; Carriqueb, a. F.; Ruiz-Reinaa, E.:
The primary electroviscous effect in colloidal suspensions.
Advances in Colloid and Interface Science, Vol. 107, No. 1, 2004, pp. 51-60
- RUS-71 Rusanov, I.:
Recent Investigations on the Thickness of Surface Layers.
In: Progress in Surface and Membrane Science, Vol. 4, Academic Press, New York, 1971, pp. 57-114
- SAC-80 Sachs, G.:
Der Einfluss von Schwefelhexafluorid auf das Leitungs- und Durchschlagverhalten von Polyäthylen.
Dissertation: Fakultät für Maschinenwesen der Universität Hannover, 1980

- SCH-03 Schadler, L.S.:
Polymer-based and Polymer filled Nanocomposites.
In: Ajayan, P.M.; Schadler, L.S.; Braun, P.v.:
Nanocomposite Science and Technology.
Wiley VCH Verlag GmbH, 1. Auflage, 2003, ISBN: 3527303596, pp. 77-154
- SCH-69 Schiwiek, L.:
Über den Einfluss der Elektrodenanordnung und Spannungsverlauf auf den Durchschlag von Epoxidharz-Formstoff.
Dissertation: Fakultät für Maschinenbau und Elektrotechnik der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, 1969
- SCH-74 Schirr, J.:
Beeinflussung der Durchschlagfestigkeit von Epoxidharzformstoff durch das Herstellungsverfahren und durch mechanische Spannungen.
Dissertation: Fakultät für Maschinenbau und Elektrotechnik der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, 1974
- SCH-96 Schiller, G.:
Das Durchschlagverhalten von vernetztem Polyethylen bei unterschiedlichen Spannungsformen und Vorbeanspruchungen.
Dissertation: Fakultät für Maschinenwesen der Universität Hannover, 1996
- SEI-10 Seiler, J.:
Analyse der Interphase bei polymeren Nanokompositen.
Diplomarbeit: Lehrstuhl für Hochspannungs- und Anlagentechnik, Fakultät für Elektrotechnik der Technischen Universität München; internes Dokument; 2010
- SEI-98 Seifert, J.:
Grenzflächen- und Verbundprobleme in mineralisch gefüllten Epoxidharzformstoffen.
Dissertation: Fakultät für Maschinenbau und Elektrotechnik der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig; 1998
- SHA-02 Shang, X.; Zhu, Z.; Yin, J.; Ma, X.:
Compatibility of Soluble Polyimide/Silica Hybrids Induced by a Coupling Agent.
Chemistry of Materials, 2002, Vol. 14, pp. 71-77
- SHI-02 Shindo, D.; Oikawa, T.; Shindo, D.; Oikawa, T.:
Analytical Electron Microscopy for Materials Science.
Tokyo: Springer, 2002, ISBN: 4431703365
- SIN-09 Singha, S.; Thomas, M.J.:
Influence of Filler Loading on Dielectric Properties of Epoxy-ZnO Nanocomposites.
IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 16, No. 2, April 2009, pp. 531-542
- STU-85 Stuckless, H.A.; Braun, J.M.; Chu, F.Y.:
Degradation of Silica-Filled Epoxy Spacers by Arc Contaminated Gases in SF₆-Insulated Equipment.
IEEE Transactions on Power Apparatus and Systems, Vol. PAS-104, No. 12, Dezember 1985, pp. 3597-3602

- SUG-65 Sugita, T.; Ito, M.:
Studies of Thermosetting Resin. I. The Infrared Analysis of Cured Epoxy Resins.
Bulletin of the Chemical Society of Japan, Vol.38, No.10, 1965, pp. 1620-1627
- SUN-04 Sun, Y.; Zhang, Z.; Moon, K.; Wong, C. P.:
Glass Transition and Relaxation Behavior of Epoxy Nanocomposites.
Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, Vol. 42, 2004, pp. 3849-3858
- TAD-95 Tadros, R.; Timm, D.C.:
Fourier-Transform Infrared Analysis of a Linear, Anhydride-Cured Epoxy.
Macromolecules, Vol. 28, 1995 pp. 7441-7446
- TAG-10 Tagami, N.; Hyuga, M.; Ohki, Y.; Tanaka, T.; Imai, T.; Harada, M.; Ochi, M.:
Comparison of dielectric properties between epoxy composites with nanosized clay fillers modified by primary amine and tertiary amine.
IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation; Vol. 17 Issue 1, 2010, pp. 214-220
- TAN-05a Tanaka, T.; Kozako, M.; Fuse, N.; Ohki, Y.:
Proposal of a Multi-core Model for Polymer Nanocomposite Dielectrics.
IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2005, Vol.12, No. 4, pp. 669-681
- TAN-05b Tanaka, T.:
Dielectric Nanocomposites with Insulating Properties.
IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation Vol. 12, No. 5, Oktober 2005, pp. 914-928
- TAN-07a Tanaka, T.; Yazawa, T.; Ohki, Y.; Ochi, M.; Harada, M.; Imai, T.:
Frequency Accelerated Partial Discharge Resistance of Epoxy/Clay Nanocomposite Prepared by Newly Developed Organic Modification and Solubilization Methods.
In: 2007 International Conference on Solid Dielectrics, Winchester, UK, 8.-13. Juli 2007, pp. 337-340
- TAN-07b Tanaka, T.:
Polymer Nanocomposites: their Superiority in Dielectric Characteristics and Physical Model for Mechanisms to Interpret Various Dielectric Phenomena.
In: 15th International Symposium on High Voltage Engineering; Ljubljana, Slovenien, 27.-31. August 2007, paper T3-101
- TOM-79 Tominaga, S.; Kuwahara, H.; Hirooka, K.:
Influence of Arc-Decomposed SF₆ Gas on Cast Epoxy Insulators for Gas Insulated Switchgears.
IEEE Transactions on Power Apparatus and Systems, Vol. PAS-98, No.6, 1979, pp. 2107-2114
- TSA-95 Tsagaropoulos, G.; Eisenberg, A.:
Dynamic Mechanical Study of the Factors Affecting the Two Glass Transition Behavior of Filled Polymers. Similarities and Differences with Random Ionomers.
Macromolecules, 1995, 28 (18), pp. 6067-6077
- VDE_303-4 DIN VDE 303 Teil 4
Bestimmungen für elektrische Prüfungen von Isolierstoffen
Teil 4: Bestimmung der dielektrischen Eigenschaften.
DIN Deutsches Institut für Normung e. V.; 1969
- WAN-10 Wang, Q.; Chen, G.; Alghamdi, A.S.:
Influence of Nanofillers on Electrical Characteristics of Epoxy Resins Insulation.
In: 2010 International Conference on Solid Dielectrics, Potsdam, Germany, 2010, pp. 263-266

- WEI-98 Weinreich, H.:
Erarbeitung von Methoden zur Auftrennung kunststoffhaltiger Verbundwerkstoffe am Beispiel von Elektronikschrott.
Dissertation: Fachbereich Chemie der Universität Hannover, 1998
- WES-80 Westerholt, G.:
Der Zusammenhang zwischen der Größe des Isolierstoffvolumens und der Wechsellspannungsfestigkeit von Polyäthylen unter dem Einfluss von SF₆.
Dissertation: Fakultät für Maschinenwesen der Universität Hannover, 1980
- WIR-09 Wirth, R.:
Focused Ion Beam (FIB) combined with SEM and TEM: Advanced analytical tools for studies of chemical composition, microstructure and crystal structure in geomaterials on a nanometre scale.
Chemical Geology, Volume 261, Issues 3-4, 30. April 2009, pp. 217-229
- XU-06 Xu, M.; Feng, J.Q.; Cao, X.L.:
Study on preparation and dielectric properties of Nano-Ag-Epoxy Resin composite.
8th International Conference on Properties and applications of Dielectric Materials, Bali, Juni 2006, pp. 852-856
- YOS-82 Yoshimura, N.; Noto, F.:
Voltage and Frequency Dependence of Bow-Tie Trees in Crosslinked Polyethylene.
IEEE Transactions on Electrical Insulation Vol. EI-17 No.4, August 1982, pp. 363-367
- ZAE-03 Zaengl, W.:
Dielectric Spectroscopy in Time and Frequency Domain for HV Power Equipment, Part I: Theoretical Considerations.
IEEE Electrical Insulation Magazine., Vol. 19, No. 5, 2003, pp. 5-19
- ZHA-08 Zhang, C.; Stevens, G.C.:
The Dielectric Response of Polar and Non-polar Nanodielectrics.
IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 15, No. 2, 2008, pp. 606-617
- ZHU-06 Zhu, Y.; Haji, K.; Otsubo, M.:
Surface Degradation of Silicone Rubber Exposed to Corona Discharge.
IEEE transactions on plasma science, Vol. 34, No. 4; 2006
- ZIL-03 Zilg, C.; Kaempfer, D.; Thomann, R.; Muelhaupt, R.; Montanari, G. C.:
Electrical properties of polymer nanocomposites based upon organophilic layered silicates.
In: Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena; Albuquerque, USA, 19.-22. Oktober 2003, pp. 546-550
- ZOU-08 Zou, H.; Wu, S.; Shen, J.:
Polymer/Silica Nanocomposites: Preparation, Characterization, Properties, and Applications.
Chemical Reviews, Vol. 108, Issue 9, 2008, pp. 3893-3957

Studentische Arbeiten

Im Rahmen der Untersuchung von polymeren Nanokompositen befassten sich folgende studentische Arbeiten mit experimentellen und theoretischen Aufgabenstellungen. Sie haben mit ihren Ergebnissen einen großen Beitrag bei der Untersuchung dieser Werkstoffart geleistet. Für ihr Interesse und Engagement auf diesem Gebiet möchte ich herzlichst danken:

- Christian Albanbauer *Bewertung der Erosion von Polymeren.*
Diplomarbeit; 2008
- Andreas Biernath *Ermittlung der Durchschlagspannung von
Isolierwerkstoffen in Abhängigkeit der
Elektrodengeometrie und Prüflingsbeschaffenheit.*
Bachelorarbeit; 2009
- Matthias Kuhn *Ermittlung der Durchschlagspannung von
Isolierwerkstoffen.*
Bachelorarbeit; 2009
- Saswat Nanda *Error correction of laser profilometer data.*
Praktikum; 2009
- Christian Graus *Ermittlung der Durchschlagfestigkeit von
nanoskalig gefüllten Epoxidharzformstoffen.*
Studienarbeit; 2010
- Johannes Seiler *Analyse der Interphase bei polymeren
Nanokompositen.*
Diplomarbeit; 2010
- Mattias Dahlke *Determination of the dielectric characteristics of
polymeric nanocomposites.*
Master thesis; Hochschule für angewandte
Wissenschaften – Fachhochschule München; 2010
- Simon Wegler *Aufbau von Messsystemen zur Bestimmung der
dielektrischen Eigenschaften von Polymeren.*
Studienarbeit; 2010