

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Lehrstuhl für Hochspannungs- und Anlagentechnik

Einfluss nanoskaliger Füllstoffe auf die Eignung von Tränkhärzen für Hochspannungsmaschinen

Josef Niedernhuber, M.Sc.

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. U. Wagner

Prüfer der Dissertation: 1. Prof. Dr.-Ing. J. S. Kindersberger

2. Prof. Dr.-Ing. E. Gockenbach

Leibniz Universität Hannover

Die Dissertation wurde am 23.11.2017 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik am 13.04.2018 angenommen.

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum von 2011 bis 2016 während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Hochspannungs- und Anlagentechnik der Technischen Universität München.

An dieser Stelle möchte ich jenen Menschen danken, die maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. So gebührt mein besonderer Dank Herrn Prof. Dr.-Ing. Josef Kindersberger, sowohl für die Anregung des Forschungsthemas als auch die hervorragende fachliche und wissenschaftliche Anleitung während der Forschungsarbeit.

Weiterhin möchte ich Herrn Prof. Dr.-Ing. Ernst Gockenbach für das Interesse an meiner Arbeit und der Übernahme des Korreferats und Herrn Prof. Dr.-Ing. Ulrich Wagner für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission danken.

Zudem gebührt mein Dank der Elantas Europe GmbH für die fachliche und finanzielle Unterstützung. Ihre Mitarbeiter, allen voran Dr. Klaus-Wilhelm Lienert und Herr Baumgarten, trugen insbesondere bei der Entwicklung geeigneter Herstellungsprozesse von Prüfkörpern zum Erfolg dieser Arbeit bei.

Sehr herzlich möchte ich mich bei allen ehemaligen und derzeitigen Mitarbeitern des Lehrstuhls für Hochspannungs- und Anlagentechnik für die gute Zusammenarbeit, das produktive und freundschaftliche Arbeitsklima sowie für den exzellenten fachlichen Austausch bedanken. Besondere Erwähnung verdienen die jederzeit hilfsbereiten Mitarbeiter der Werkstatt, welche bei der Herstellung und Konstruktion der Prüfanordnungen und Versuchsaufbauten eine überaus geschätzte Hilfe waren.

Außerdem danke ich allen Studenten, die im Rahmen ihrer Abschlussarbeiten, Forschungspraktika und Werkstudententätigkeiten an dieser Arbeit mitgewirkt haben.

Nicht zuletzt möchte ich mich von ganzem Herzen bei meiner Familie und meiner Freundin bedanken, die jederzeit an mich geglaubt und mich unterstützt haben, wann immer es nötig war.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Erkenntnisstand	3
2.1	Elektrische und dielektrische Eigenschaften	3
2.1.1	Relative Permittivität	3
2.1.2	Dielektrischer Verlustfaktor	5
2.1.3	Spezifische elektrische Leitfähigkeit	6
2.1.4	Einflussfaktoren	7
2.2	Beständigkeit gegenüber elektrischem Treeing	13
2.2.1	Modelle zum elektrischen Treeing in Wechselfeldern	14
2.2.2	Einflussfaktoren	16
2.3	Beständigkeit gegenüber Oberflächenteilentladungen	20
2.3.1	Modellvorstellungen	21
2.3.2	Einflussfaktoren	25
3	Aufgabenstellung	31
4	Versuchsaufbau und Durchführung	33
4.1	Dielektrische Eigenschaften	33
4.2	Spezifische elektrische Leitfähigkeit	35
4.3	Beständigkeit gegenüber elektrischem Treeing	40
4.4	Beständigkeit gegenüber Oberflächenteilentladungen	45
4.5	Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie	55
5	Untersuchte Werkstoffe	57
5.1	Ungesättigte Polyesterharze	57
5.2	Epoxidharz	59
5.3	Polyblends	62
5.4	Prüfkörper und deren Herstellung	62
5.5	Gefüllte Werkstoffe	66
5.6	Thermische Charakterisierung der Werkstoffe	68

6	Untersuchungsergebnisse	73
6.1	Methoden der statistischen Auswertung	73
6.2	Dielektrische Eigenschaften	78
6.2.1	Permittivität	79
6.2.2	Dielektrischer Verlustfaktor	80
6.3	Spezifische elektrische Leitfähigkeit	83
6.4	Beständigkeit gegenüber elektrischem Treeing	86
6.4.1	Treeseinsatz	86
6.4.2	Treewachstum	88
6.5	Beständigkeit gegenüber Oberflächenteilentladungen	90
6.5.1	Raumtemperaturprüfung bei Laborbedingungen	90
6.5.2	Prüfungen bei erhöhten Temperaturen	93
6.5.3	pH-Wert-Messung	98
6.5.4	Untersuchungen mit REM und EDX	99
7	Diskussion der Ergebnisse	105
7.1	Elektrische und dielektrische Eigenschaften	105
7.1.1	Ungefüllte Werkstoffe	105
7.1.2	Nanokomposite	106
7.2	Beständigkeit gegenüber elektrischem Treeing	107
7.2.1	Ungefüllte Werkstoffe	107
7.2.2	Nanokomposite	108
7.3	Beständigkeit gegenüber Oberflächenteilentladungen	110
7.3.1	Untersuchungen bei Raumtemperatur	110
7.3.2	Einfluss der Gasatmosphäre bei erhöhten Temperaturen	111
7.3.3	Nanokomposite bei erhöhten Temperaturen	113
8	Zusammenfassung	115
9	Literatur	119
10	Normen	135
11	Formelzeichen und Abkürzungen	137

1 Einleitung

Der weltweite Bedarf an Elektrizität wächst zunehmend. Es wird prognostiziert, dass die installierte Kraftwerksleistung im Jahr 2020 im Bereich von 7 TW liegen wird. Für das Jahr 2035 wird mit einer installierten Kraftwerksleistung von 8,8 TW bis 9,7 TW gerechnet. Ein Drittel der neu geschaffenen Kraftwerkskapazität dient allein dazu, vom Netz gehende Kraftwerke zu ersetzen [BAU-14]. Gleichwohl die fotovoltaische Produktion etwas an Bedeutung gewinnen wird, erfolgt der Großteil der Stromerzeugung heute wie vermutlich auch im Jahr 2035 durch Wandlung mechanischer in elektrische Energie. Unabhängig vom Primärenergieträger werden dafür seit ihrer Erfindung durch Werner von Siemens im Jahr 1866 rotierende elektrische Maschinen im generatorischen Betrieb eingesetzt [BEY-92].

Die zur großtechnischen Stromerzeugung eingesetzten Hochspannungsmaschinen arbeiten mit Betriebsspannungen von bis zu 30 kV und erreichen Leistungen von mehr als 1500 MVA [STO-04]. Im motorischen Betrieb sind Hochspannungsmaschinen mit Leistungen von bis zu mehreren 100 MW verfügbar und werden vornehmlich im industriellen Bereich, in Pumpspeicherkraftwerken oder für Schiffsantriebe eingesetzt.

Hohe Stromdichten und dadurch entstehende Leitungsverluste führen in Hochspannungsmaschinen zu Betriebstemperaturen von bis zu 180 °C im Bereich der Hauptisolierung der Statorwicklung. Die Hauptisolierung stellt die elektrische Isolation zwischen den Leiterstäben der Statorwicklung und dem geerdeten Blechpaket her. Sie besteht nach dem Stand der Technik aus Glimmerband, das mit einem polymeren Harz getränkt wird und dadurch mechanische Festigkeit erlangt. Zur Alterung der Hauptisolierung tragen im Betrieb neben der hohen Temperatur eine Feldstärke von bis zu 3 kV·mm⁻¹ sowie lastwechselbedingte Vibrationen bei. Zusätzlich wird das Isoliersystem durch Teilentladungen beansprucht, die im Gegensatz zu Niederspannungsmaschinen nicht nur im Fehlerfall auftreten [BRÜ-08]; [STO-04].

Die Betreiber dieser Maschinen erwarten, dass das Betriebsmittel mit höchster Effizienz, Zuverlässigkeit und minimalem Wartungsaufwand eine Lebensdauer von bis zu 40 Jahren erreicht [BRÜ-10]. Dabei steht zunehmend die Wirtschaftlichkeit von Beschaffung, Wartung und Betrieb der Hochspannungsmaschinen stärker im Vordergrund. Erzielt wird diese durch eine optimierte Auslastung der Maschinen sowie durch neuartige Werkstoffe und Technologien, deren Zweck es ist, die Lebensdauer der Maschinen zu erhöhen und ihre Beschaffungskosten zu senken [GRÖ-12].

In dieser Arbeit liegt der Fokus auf Tränkhärzen für den Einsatz in der Hauptisolierung elektrischer Hochspannungsmaschinen. Hier werden Nanokomposite aufgrund der Größe der Füllstoffe als geeignet erachtet. Nanofüllstoffe ermöglichen aufgrund ihrer Größe die Imprägnierung kleinster Hohl- und Zwischenräume, da sie diese im Vergleich zu konventionellen Mikrofüllstoffen weniger verstopfen. Zudem ist bekannt, dass bereits geringe Mengen von Nanopartikeln große Eigenschaftsverbesserung bewirken können, was wohl auf deren große spezifische Oberfläche zurückzuführen ist [GRÖ-12]; [NEL-10]. Auf dem Gebiet der Elektroisolierwerkstoffe wurden Nanokomposite bislang noch nicht für Tränkhärze in der Hauptisolierung eingesetzt. Diese Arbeit soll dazu beitragen, das Potenzial nanoskaliger Füllstoffe in diesem Bereich abzuschätzen.

Forschungsbedarf besteht zudem hinsichtlich geeigneter Prüfverfahren für Tränkhärze in thermisch wie elektrisch hoch-beanspruchten Betriebsmitteln. Durch konventionelle Prüfverfahren wird häufig lediglich eine entweder thermische, elektrische oder mechanische Beanspruchung abgebildet. Im Feld treten diese Beanspruchungsarten simultan auf. Um neuartige Tränkhärzformulierungen oder aber Effekte von Nanofüllstoffen zeit-effizient bewerten zu können, sind wiederholbare Werkstoffprüfungen erforderlich, die eine anwendungsnahe, simultane Beanspruchung abbilden. In dieser Arbeit liegt der Fokus auf dem Einfluss elektrischer und thermischer Beanspruchungen.

2 Erkenntnisstand

Das folgende Kapitel beschreibt bestehende Modellvorstellungen zu wesentlichen elektrischen und dielektrischen Eigenschaften sowie zur Teilentladungsbeständigkeit. Der Stand des Wissens zu bedeutenden Einflussgrößen auf diese Eigenschaften wird zusammengefasst. Insbesondere wird der Einfluss von Temperatur und Nanofüllstoffen betrachtet.

2.1 Elektrische und dielektrische Eigenschaften

Die elektrischen und dielektrischen Eigenschaften sind wichtige Kenngrößen zur Charakterisierung von Isolierwerkstoffen. Ihre Bestimmung bietet eine Möglichkeit, beispielsweise Reinheit und Alterungszustand von Isolierstoffen zu bewerten. Bei vielen Polymeren zeigt sich ein deutlicher Temperatureinfluss. Gerade im Bereich der Hochspannungsmaschine kann dies ein bestimmender Faktor für die Auswahl eines geeigneten Werkstoffs sein.

2.1.1 Relative Permittivität

Die absolute Permittivität ε ist der Proportionalitätsfaktor, der die elektrische Feldstärke E und die elektrische Verschiebungsstromdichte D verknüpft [KAH-89]. Die absolute Permittivität ist das Produkt aus der Permittivität des Vakuums ε_0 ($= 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ F}\cdot\text{m}^{-1}$) und der relativen Permittivität ε_r . Die relative Permittivität ε_r ergibt sich aus dem Verhältnis der Kapazität eines Kondensators C_x , der ausschließlich mit dem betreffenden Dielektrikum gefüllt ist, und der Kapazität eines geometrisch identischen Kondensators im Vakuum C_0 [BEY-92]; [BLY-05]:

$$\varepsilon_r = \frac{C_x}{C_0} \qquad \text{Gleichung 1}$$

Eine Permittivität ungleich eins ist auf Polarisierung im Werkstoff zurückzuführen. Polarisierung bezeichnet die Wechselwirkung äußerer elektrischer Felder mit Ladungsträgern im Dielektrikum [BLY-05]; [KAH-89]. Es kommt zu einer Ausrichtung der im Werkstoff vorhandenen, quasi ortsfesten Ladungen (Elektronen und Protonen) und folglich zur Ausbildung vieler kleiner Dipolmomente. Deren Überlagerung führt zur zusätzlichen Ansammlung von Ladungsträgern an den Grenzflächen zu den Elektroden und somit dazu, dass insgesamt mehr Ladung in der Kapazität gespeichert werden kann

[BLY-05]. In der Literatur werden im wesentlichen vier verschiedene Arten der Polarisation unterschieden [KAH-89]:

Elektronenpolarisation: Elektronenpolarisation beschreibt eine Verschiebung der Ladungsschwerpunkte im elektrischen Feld auf atomarer Ebene. Die negativ geladene Elektronenwolke wird in Richtung der positiven Elektrode abgelenkt [KAH-89]. Dieser Auslenkung entgegen wirkt die temperaturunabhängige Coulombkraft zwischen Elektronen und Atomkernen. Entsprechend wird auch die Elektronenpolarisation nur unwesentlich von der Temperatur beeinflusst [KAO-04]. Aufgrund der geringen mechanischen Trägheit der Elektronen kann die Relaxationszeit dieser Polarisationsart mit etwa 10^{-15} s abgeschätzt werden. Bei Isolierwerkstoffen in der elektrotechnischen Anwendung liegt deshalb immer Elektronenpolarisation vor (Abbildung 1a) [KAH-89].

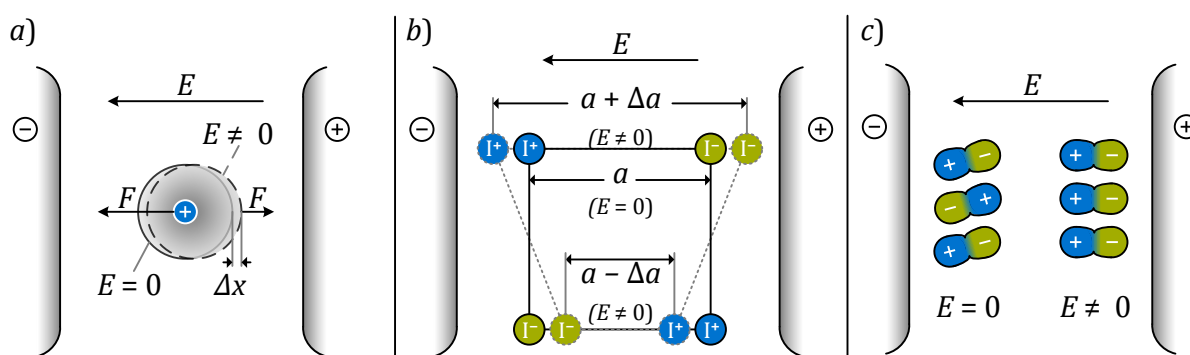


Abbildung 1: Prinzip von a) Elektronenpolarisation b) Ionenpolarisation und c) Orientierungspolarisation (nach [KAH-89])

Ionenpolarisation: Auf Ionen wirkt im elektrischen Feld ebenfalls eine Kraft, die in Flüssigkeiten und Gasen eine Bewegung in Richtung der Elektroden bewirkt. In Feststoffen kommt es zu einer Verschiebung der Ladungsschwerpunkte im Ionengitter, wodurch Dipole entstehen [KAH-89]. Auch dabei wirken ausschließlich Coulombkräfte, die von der Temperatur nicht nennenswert beeinflusst werden [KAO-04]. Tendenziell ist eine Zunahme der Polarisierbarkeit mit höheren Temperaturen zu erwarten, da die Beweglichkeit der Gittermoleküle steigt [KAH-89]. Die Relaxationszeit der Ionenpolarisation liegt im Bereich von 10^{-12} s bis 10^{-14} s (Abbildung 1b) [KAH-89].

Orientierungspolarisation: Sind in einem Dielektrikum polare Moleküle vorhanden, stellen diese auch ohne anliegendes elektrisches Feld einen Polarisationszustand dar. Eine entsprechende Beweglichkeit vorausgesetzt, kommt es bei anliegendem Feld zu einer Ausrichtung der Dipole (Abbildung 1c). Die Relaxationszeit für Feststoffe beträgt zwischen 10^{-10} s und 10^{-6} s. [BLY-05]. Die thermische Bewegung der Moleküle hemmt deren Ausrichtung, weshalb die Polarisierbarkeit mit steigender Temperatur geringer wird [JON-83]. In technischen Polymeren hängt die molekulare Beweglichkeit ebenfalls

von der Temperatur ab. Polare Gruppen oder Kettensegmente sind bis zu einer Schwelltemperatur nahezu unbeweglich und tragen erst bei höheren Temperaturen zur Polarisierung bei. Abhängig vom molekularen Aufbau der Werkstoffe existieren mitunter verschiedene polare Gruppen oder Kettensegmente, die bei unterschiedlichen Temperaturen beweglich werden [KA0-04]. Dadurch kann keine Aussage zu einer generellen Tendenz des Temperatureinflusses gemacht werden.

Raumladungs- und Grenzflächenpolarisation: In realen, festen Werkstoffen und Anordnungen sind häufig Inhomogenitäten und auch Verunreinigungen vorhanden. Dadurch entstehen Gebiete unterschiedlicher spezifischer elektrischer Leitfähigkeit. An den Grenzflächen zwischen diesen Gebieten kommt es zur Ansammlung von Ladungsträgern und somit zu einer Änderung des Polarisationszustandes. Dieser Prozess wird als Raumladungs- oder Grenzflächenpolarisation oder auch als Maxwell-Wagner-Effekt bezeichnet [BLY-05]; [KAH-89]. Bei erhöhten Temperaturen nimmt die Ladungsträgerdichte zu. Dies führt dazu, dass die Ionenbeweglichkeit steigt, wodurch die Polarisierbarkeit größer wird. Die Relaxationszeit der Grenzflächenpolarisation erstreckt sich über mehrere Größenordnungen bis hin zu 10^6 s [KAH-89].

2.1.2 Dielektrischer Verlustfaktor

Alle Polarisationsmechanismen sind Vorgänge, die eine gewisse Zeit beanspruchen. Die maximale Polarisierung im Werkstoff wird dann erreicht, wenn ein elektrisches Feld so lange anliegt, bis alle Dipole im betrachteten Isolierstoffvolumen ausgerichtet sind. Befindet sich der Isolierstoff in einem Wechselfeld, so besteht bei ausreichend hoher Frequenz ein zeitlicher Versatz zwischen dem angelegten Wechselfeld und der Orientierung der Dipole. Dieser zeitliche Versatz wird durch den werkstoffspezifischen Verlustwinkel δ beschrieben. In technischen Datenblättern ist üblicherweise der Tangens des Verlustwinkels angegeben und wird als Verlustfaktor bezeichnet. Physikalisch interpretiert, stellt der dielektrische Verlustfaktor $\tan \delta$ das Verhältnis von Wirkleistung zu Blindleistung an einer Kapazität dar und ist proportional zu den dielektrischen Verlusten [BEY-92]; [KAH-89].

$$\tan \delta = \frac{\text{Wirkleistung}}{\text{Blindleistung}} \quad \text{Gleichung 2}$$

Eine messtechnische Bestimmung des Verlustfaktors kann über den Tangens des Fehlwinkels, um den die Phasenverschiebung zwischen Strom und Spannung von 90° abweicht, erfolgen [VDE 0303 Teil 4].

Wird die relative Dielektrizitätszahl als komplexe Größe $\underline{\varepsilon}_r$ interpretiert, bei der ε_r' den Realteil und ε_r'' den Imaginärteil bezeichnet, so ist definiert [KAH-89]:

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon_r''}{\varepsilon_r'} \quad \text{Gleichung 3}$$

Für viele Isolierstoffe ist der Verlustwinkel δ klein, weshalb die Beträge von $\underline{\varepsilon}_r$ und ε_r' in der Regel nur geringfügig voneinander abweichen (typisch: $< 1\%$). Daher wird in technischen Spezifikationen und Datenblättern statt $\underline{\varepsilon}_r$ häufig vereinfachend ε_r' angegeben und als relative Permittivität bezeichnet, die mit ε_r abgekürzt wird [BEY-92]; [KAH-89].

2.1.3 Spezifische elektrische Leitfähigkeit

Die spezifische elektrische Leitfähigkeit κ eines Werkstoffs ist bestimmt durch die Ladungsmenge je Ladungsträger q , die Dichte der Ladungsträger m und die Ladungsträgerbeweglichkeit μ für die jeweilige Ladungsträgerart i [BLY-05]; [SEA-82].

$$\kappa = \sum_i q_i \cdot m_i \cdot \mu_i \quad \text{Gleichung 4}$$

Für Protonen, Löcher und Elektronen entspricht die Ladungsmenge q der Elementarladung $e \approx 1,60218 \cdot 10^{-19}$ C. Ionen besitzen eine Ladungsmenge, die einem ganzzahligen Vielfachen der Elementarladung entspricht.

Für die unterschiedlichen Ladungsträgerarten existieren unterschiedliche Mechanismen des Transports und der Bereitstellung. Häufig wird zwischen einer durch Elektronen und Löcher hervorgerufenen Elektronenleitung sowie einer Ionenleitung, die einen Ladungstransport durch Kationen und Anionen beschreibt, unterschieden [DIS-92].

Ionenleitfähigkeit: In polymeren Isolierwerkstoffen mit geeignetem chemischen Aufbau (v. a. in Ionenkristallen) können intrinsische Ionen vorhanden sein, die zum Ladungstransport beitragen [KAH-89]. In technischen Werkstoffen ist die Mehrzahl ionischer Ladungsträger extrinsischer Natur und entstammt dissoziierbaren Verunreinigungen beispielsweise aus Vernetzerrückständen, Feuchtigkeit, Elektrolyse- oder Zersetzungsvorgängen [DIS-92]. Die Dichte extrinsischer Ionen wird bestimmt durch die Temperatur und den Fremdionenanteil [KAH-89]. Aus dem Massenwirkungsgesetz lässt sich für eine bestimmte Ionenart als Ladungsträger und einen geringen Dissoziationsgrad folgender Zusammenhang für die spezifische elektrische Leitfähigkeit κ aufgrund dissoziierter Verunreinigungen ableiten [BLY-05]:

$$\kappa \sim e^{\left(-\frac{W_i}{2 \cdot \varepsilon_{r,s} \cdot k_B \cdot T}\right)} \quad \text{Gleichung 5}$$

W_i beschreibt die Ionisationsenergie, k_B die Boltzmann-Konstante und $\epsilon_{r,s}$ die relative Permittivität des Werkstoffs für sehr niedrige Frequenzen. Es ergibt sich ein exponentieller Zusammenhang zwischen spezifischer elektrischer Leitfähigkeit κ und Temperatur T sowie zwischen spezifischer elektrischer Leitfähigkeit und relativer Permittivität, wenn ausschließlich Ionenleitung aufgrund dissoziierter Fremdatome vorliegt [BLY-05].

Grundsätzlich ist festzuhalten, dass Ionen massebehaftete Teilchen sind. Ein Ionen-transport ist folglich nicht nur ein Ladungs- sondern immer auch ein Massetransport. An den Elektroden technischer Anordnungen ist ein Austausch von Ionen und somit von Masse nicht möglich. Ein Austausch von Ionen kann hier nur über chemische Reaktionen erfolgen [KAO-04]. In diversen Modellen wird dennoch angenommen, dass ein Austausch von Ladungsträgern an den Elektroden stattfindet, der eine Neutralisation der Ionen zur Folge hat [TEY-05].

Elektronenleitfähigkeit: Polymere Isolierwerkstoffe weisen einen Bandabstand von mehr als 1,1 eV auf. Daraus kann eine intrinsische Ladungsträgerkonzentration von weniger als einem Elektron pro cm^3 Isolierstoffvolumen abgeleitet werden. Folglich ist die intrinsische Elektronenleitfähigkeit in polymeren Werkstoffen vernachlässigbar. Typische Werte der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit erfordern Ladungsträgerzahlen, die um ein Vielfaches größer sind ($\approx 6 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$) und dementsprechend extrinsischer Natur sein müssen [KAO-04]. Es wird angenommen, dass diese Ladungsträger Haftstellen entstammen und/oder über Injektion aus den Elektroden (Fowler-Nordheim, Schottky) bereitgestellt werden [DIS-92]; [KAH-89]; [KAO-04]. Umgekehrt kann auch eine Extraktion von Elektronen an den Elektroden stattfinden [TEY-05]. Der Ladungstransport wird häufig durch einen thermisch stimulierten Prozess beschrieben (hopping-conduction). Dieser beruht auf der Annahme, dass sich Ladungsträger von Haftstelle zu Haftstelle bewegen können [DIS-92].

2.1.4 Einflussfaktoren

Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der Bewertung von Werkstoffeigenschaften bei erhöhten Temperaturen. Ebenso wird der Einfluss von Nanofüllstoffen untersucht. Diese Einflussgrößen sind Gegenstand zahlreicher experimenteller sowie theoretischer Veröffentlichungen.

Relative Permittivität: In aktuellen Publikationen werden elektrische Isolierwerkstoffe häufig durch ihre komplexe relative Permittivität charakterisiert. Die Daten werden mittels dielektrischer Spektroskopie als Funktion der Frequenz gewonnen, wobei der untersuchte Frequenzbereich typischerweise von 10^{-4} Hz bis 10^6 Hz reicht. Gerade Untersuchungen bei sehr niedrigen Frequenzen werden häufig herangezogen, um Aussagen über die Bereitstellung und Beweglichkeit von Ladungsträgern zu treffen [JON-83]; [NEL-

04]. In dieser Arbeit werden Werkstoffe für den Einsatz in elektrischen Hochspannungsmaschinen untersucht. Werkstoffeigenschaften im Frequenzbereich von Energieversorgungsnetzen werden daher als besonders relevant erachtet. Entsprechend werden in diesem Abschnitt Forschungsergebnisse bei 50 Hz und 60 Hz dargestellt. Der Einfluss hochfrequenter Strom- und Spannungsbeanspruchung auf das Isoliersystem kann z. B. bei Stromrichteranwendungen gegeben sein, wird in dieser Arbeit jedoch nicht untersucht.

Der Einfluss der Temperatur auf die relative Permittivität ϵ_r wird durch die theoretischen Zusammenhänge in Kapitel 2.1.1 beschrieben. So geht eine Erhöhung der Temperatur in realen Isolierwerkstoffen häufig mit einer Erhöhung der relativen Permittivität einher. Ursächlich dafür sind Relaxationsvorgänge im Polymer, die häufig bei höheren Temperaturen auftreten (z. B. Glasübergänge).

Für PVC und Epoxidharzformstoff wird in einer Reihe von Publikationen ein deutlicher, stufenförmiger Anstieg von ϵ_r mit zunehmender Temperatur beobachtet. Die Temperatur, bei der dieser Anstieg erfolgt, korreliert mit der Glastemperatur des jeweiligen Werkstoffs. Dieser Effekt wird auf die erhöhte Beweglichkeit der Hauptkette und die daraus resultierende verstärkt auftretende Orientierungspolarisation zurückgeführt [HYU-09]; [KOS-71]; [TAG-10].

Ein weiterer Aspekt, der bei der Bestimmung der dielektrischen Eigenschaften bei erhöhten Temperaturen beachtet werden muss, ist die Geometrie der Prüfkörper. Durch eine werkstoffabhängige, thermische Ausdehnung ist die Prüfkörperdicke eine Funktion der Temperatur, die nur in wenigen Publikationen berücksichtigt wird. Ciuprina bestimmt die relative Permittivität ϵ_r von PE-LD im Temperaturbereich zwischen 27 °C und 77 °C [CIU-10]. Die Glastemperatur T_g liegt für diese Art von Werkstoffen typischerweise im Bereich zwischen 100 °C und 110 °C [DOM-08]. Es wird eine leichte Verminderung von ϵ_r mit der Temperatur von ca. 2,21 (27 °C) auf ca. 2,14 (77 °C) beobachtet. Als Ursache werden zum einen die thermische Ausdehnung der Prüfkörper, die etwa ein Drittel des Effekts bewirkt, zum anderen die thermisch angeregte Bewegung von Molekülen genannt, die einer Orientierung der Dipole und somit der Polarisation entgegenwirkt [CIU-10].

Auch bei gefüllten Werkstoffen wird eine größere relative Permittivität ϵ_r bei Überschreiten der Glastemperatur festgestellt. Die von Hyuga und Tagami untersuchten Epoxidharzformstoffe, die mit Quarzmehl, mit nanoskaligen Schichtsilikaten und mit der Kombination aus beiden Füllstoffen gefüllt sind, weisen einen signifikanten Anstieg von ϵ_r im Bereich der Glastemperatur auf [HYU-09]; [TAG-10]. Bei ungefülltem Bisphenol-A Epoxidharzformstoff tritt dieser Anstieg ebenfalls auf, ist jedoch nicht sehr ausgeprägt [DOD-10].

Tagami untersucht ein Nanokomposit auf Epoxidharzbasis mit 5 Gew. % Schichtsilikaten und stellt eine Verminderung der Glasstemperatur um etwa 20 K im Vergleich zum ungefüllten Werkstoff fest. Der Anstieg der relativen Permittivität findet im Vergleich zum ungefüllten Basispolymer auch bei ca. 20 K niedrigeren Temperaturen statt und ist ausgeprägter als beim ungefüllten Vergleichswerkstoff [TAG-10].

Maity untersucht ungefüllten Epoxidharzformstoff (Bisphenol-A) sowie ein Nanokomposit mit 1 Gew. % Aluminiumoxid. Der untersuchte Temperaturbereich (25 °C bis 90 °C) liegt unterhalb der Glasstemperatur (100 °C). Es wird ein geringer Anstieg von ϵ_r mit zunehmender Temperatur für alle Werkstoffe bei Netzfrequenz ermittelt, wobei der Einfluss der Füllstoffe im Bereich der Messunsicherheit liegt [MAI-09].

Dielektrischer Verlustfaktor: Die Ergebnisse vieler Untersuchungen des dielektrischen Verlustfaktors sind in guter Übereinstimmung mit gängigen theoretischen Modellen (vgl. Kapitel 2.1.2). So ist der Einfluss der Temperatur bei Netzfrequenz bestimmt durch Relaxationsvorgänge sowie die spezifische Volumenleitfähigkeit des Werkstoffs.

Epoxidharzformstoffe zeigen häufig im Bereich der Glasstemperatur T_g ein lokales Maximum des dielektrischen Verlustfaktors [GOR-10]; [HAR-15]; [JIA-10]. Diese charakteristische Änderung der dielektrischen Eigenschaften am Glasübergang wird als α -Relaxation bezeichnet. Ursächlich hierfür ist, dass bei Temperaturen unterhalb von T_g die Kettenbeweglichkeit niedrig ist und folglich auch die dielektrischen Verluste durch Umlagerung polarer Ketten gering sind. Oberhalb von T_g werden die Ketten beweglich, was zu einer erhöhten Polarisierbarkeit und folglich zu einem Anstieg der Permittivität führt. Werden ausschließlich Polarisationsverluste betrachtet, so kann gezeigt werden, dass bei einer stufenförmigen Erhöhung der Permittivität mit zunehmender Temperatur lokale Maxima des dielektrischen Verlustfaktors auftreten [BEY-92]; [JON-83]; [KAH-89].

Die zweite entscheidende Einflussgröße auf den dielektrischen Verlustfaktor bei Netzfrequenz ist die exponentiell mit der Temperatur zunehmende spezifische elektrische Leitfähigkeit (vgl. Kapitel 2.1.3). Eine größere spezifische elektrische Leitfähigkeit führt zu ohmschen Verlusten und folglich zu einem Anstieg des dielektrischen Verlustfaktors. Aufgrund des exponentiellen Zusammenhangs ist bei niedrigen Temperaturen der Einfluss der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit vernachlässigbar gering. Bei höheren Temperaturen wird häufig eine Vervielfachung des dielektrischen Verlustfaktors beobachtet, die ab einer werkstoffspezifischen Schwelltemperatur in einem schmalen Temperaturband von wenigen Kelvin stattfindet. Dieser Anstieg wird auf eine erhöhte spezifische elektrische Leitfähigkeit bzw. erhöhte ohmsche Verluste zurückgeführt. Möglicherweise vorhandene Relaxationsvorgänge, wie z.B. Glasübergänge, können ab dieser Schwelltemperatur auf Grundlage einer Verlustfaktormessung nicht identifiziert werden [GOR-10]; [GUO-13]; [HAR-15]; [JIA-10]; [VIS-15].

Untersuchungen zur Wirkung von Nanofüllstoffen auf den dielektrischen Verlustfaktor ergeben keine eindeutigen Tendenzen: Ciuprina bestimmt den dielektrischen Verlustfaktor von SiO₂-Nanokompositen auf Basis von PE-LD im Temperaturbereich zwischen 25 °C und 75 °C. Für das ungefüllte PE-LD führt eine Erhöhung der Prüftemperatur bei Netzfrequenz zur Verringerung des dielektrischen Verlustfaktors. Die Nanokomposite zeigen ein Maximum des dielektrischen Verlustfaktors bei 55 °C (5 Gew. % SiO₂) bzw. 65 °C (10 Gew. % SiO₂). Der Einfluss der Füllstoffe wird dadurch erklärt, dass durch die Nanopartikel Dipole in das sonst unpolare PE-LD eingebracht werden. Diese zeigen bei 65 °C bzw. 75 °C eine erhöhte Beweglichkeit, was zusätzliche Polarisierung begünstigt und sich in einem Maximum in der $\tan \delta$ - T -Kurve widerspiegelt [CIU-10]. Die von Jiang untersuchten SiO₂-Nanokomposite auf Epoxidharzformstoffbasis zeigen bei der Glasstemperatur $T_g = 180$ °C ein ausgeprägtes Maximum des dielektrischen Verlustfaktors, das auch beim ungefüllten Vergleichswerkstoff auftritt. Dieses Maximum ist umso ausgeprägter, je mehr Füllstoff vorhanden ist. So zeigt der ungefüllte Werkstoff bei 180 °C einen dielektrischen Verlustfaktor von 0,04, mit 5 Gew. % SiO₂ beträgt er 0,07. Jiang argumentiert, dass für Temperaturen oberhalb der Glasstemperatur T_g der Verlustfaktor der untersuchten Werkstoffe erheblich von deren elektrischer Leitfähigkeit beeinflusst wird. Es ist naheliegend, dass mit dem Füllstoff -OH-Gruppen und Verunreinigungen in den Werkstoff eingebracht werden, was eine erhöhte spezifische elektrische Leitfähigkeit bewirkt. Entsprechend können auch höhere Werte des Verlustfaktors für Temperaturen im Bereich der Glasstemperatur erwartet werden [JIA-10].

Völlig andere Effekte beobachtet Imai. Er untersucht den dielektrischen Verlustfaktor sowie die Glasstemperatur von Schichtsilikat-Nanodielektrika auf Basis von Bisphenol-F Epoxidharzformstoff im Temperaturbereich zwischen 20 °C und 150 °C. Es zeigt sich für gefüllte und ungefüllte Werkstoffe bis kurz unterhalb der Glasstemperatur ein geringer Einfluss der Temperatur auf den dielektrischen Verlustfaktor. Bei Temperaturen wenige Kelvin unterhalb von T_g ergibt sich für den ungefüllten Epoxidharzformstoff ein starker Anstieg des dielektrischen Verlustfaktors von $\tan \delta < 0,1$ (120 °C) auf $\tan \delta \approx 1,8$ (150 °C). Das Nanokomposit hingegen weist bei 150 °C einen im Vergleich dazu deutlich niedrigeren dielektrischen Verlustfaktor von etwa 0,1 auf. Imai schließt auf eine eingeschränkte Mobilität der Polymerketten, die von den Füllstoffen verursacht wird [IMA-02].

Einen ähnlichen Effekt beobachtet Gornicka, der ungefülltes Polyester und ein darauf basierendes Nanokomposit mit 1,5 Gew. % Nano-SiO₂ im Temperaturbereich zwischen 20 °C und 250 °C untersucht. Eine thermische Analyse ergibt, dass die Glasstemperatur des Nanokomposits etwa 10 K höher liegt als beim ungefüllten Werkstoff. Für den dielektrischen Verlustfaktor ergeben sich bei den entsprechenden Temperaturen lokale Maxima. Zudem wird festgestellt, dass ein durch ohmsche Verluste hervorgerufener Anstieg des

dielektrischen Verlustfaktors im ungefüllten Fall bei etwa 110 °C und im gefüllten Fall bei 170 °C stattfindet. Erklärt werden kann dieser Unterschied durch die eingeschränkte Beweglichkeit oder die verminderte Bereitstellung von Ladungsträgern im Nanokomposit [GOR-10]. Die von Guo untersuchten Montmorillonit-Nanokomposite auf Epoxidharzformstoffbasis sowie der ungefüllte Referenzwerkstoff zeigen einen Anstieg des dielektrischen Verlustfaktors ab etwa 140 °C, der mit einer erhöhten spezifischen elektrischen Leitfähigkeit begründet wird. Für Werkstoffe, in denen ein Haftvermittler eingesetzt wurde, ist dieser Anstieg flacher. Bei 160 °C beträgt der dielektrische Verlustfaktor für Werkstoffe mit Haftvermittler ca. 0,1, ohne Haftvermittler ca. 0,2. Guo geht davon aus, dass durch die gute Anbindung der Werkstoffe an die Füllstoffe die Beweglichkeit der Ladungsträger eingeschränkt wird [GUO-13].

Die Untersuchungen von Iyer an SiO₂-Nanokompositen auf Epoxidharzformstoffbasis zeigen im Temperaturbereich zwischen -40 °C und +60 °C keinen nennenswerten Einfluss von Nanofüllstoffen auf den dielektrischen Verlustfaktor bei 50 Hz [IYE-11].

Spezifische elektrische Leitfähigkeit: In sehr vielen Veröffentlichungen wird berichtet, dass die spezifische elektrische Leitfähigkeit polymerer Isolierwerkstoffe exponentiell mit der Temperatur zunimmt [CAO-88]; [IMA-06]; [LIU-15]; [TAG-10]; [ZAV-13]. Zur Beschreibung wird häufig die Arrhenius-Gleichung

$$\kappa = \kappa_0 e^{\left(-\frac{W_a}{k_B \cdot T}\right)} \quad \text{Gleichung 6}$$

herangezogen, mit der sich viele thermisch aktivierte, chemische und physikalische Prozesse beschreiben lassen [AMB-62]; [BEY-92]; [CAO-88]; [DIS-92]; [HUA-10]; [VIV-11]. Dabei ist W_a die Aktivierungsenergie und κ_0 eine Stoffkonstante. Beide Werte können empirisch bestimmt werden und sind in bestimmten Temperaturbereichen näherungsweise konstant [DIS-92]. Den Übergang zwischen den Temperaturbereichen konstanter Aktivierungsenergie markiert häufig die Glasstemperatur T_g . So zeigen Untersuchungen an Epoxidharzformstoff eine Erhöhung der Aktivierungsenergie im Bereich der Glasstemperatur [CAO-88]; [DIS-92]; [HUA-10]; [IMA-06]; [LIU-15]. Erklärt wird dieser Effekt mit einer erhöhten Beweglichkeit der Polymerketten und auch der Ladungsträger bei Temperaturen oberhalb von T_g , was eine schnellere Zunahme der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit mit der Temperatur zur Folge hat [HUA-10].

Die spezifische elektrische Leitfähigkeit wird signifikant durch den Feuchtegehalt des untersuchten Werkstoffs beeinflusst. Je höher der Feuchtegehalt ist, desto größer ist auch die spezifische elektrische Leitfähigkeit. Die physikalischen Ursachen dieses Effekts sind nicht vollständig erforscht. Eine zusätzliche Bereitstellung von Ladungsträgern durch Dissoziation von Wasser- oder Verunreinigungsmolekülen wird ebenso beschrieben wie

eine Begünstigung von Ladungsträgerinjektion und Ladungsträgerbeweglichkeit [LUT-11]; [STI-84].

Der Einfluss nanoskaliger Füllstoffe auf die spezifische elektrische Leitfähigkeit sowie deren Abhängigkeit von der Temperatur werden seit den 2000er Jahren untersucht. Die beobachteten Effekte sind vielfältig. Imai bestimmt die spezifische elektrische Leitfähigkeit von Nanokompositen auf Epoxidharzformstoffbasis im Temperaturbereich zwischen 20 °C und 170 °C. Als Füllstoff wird organisches, mit quartären Ammoniumverbindungen modifiziertes Schichtsilikat mit einem Anteil von 5 Gew. % verwendet. Das Nanokomposit zeigt im gesamten untersuchten Temperaturbereich etwa um eine Größenordnung höhere Werte für die spezifische elektrische Leitfähigkeit als der ungefüllte Epoxidharzformstoff [IMA-06]. Auch Huang ermittelt eine höhere spezifische elektrische Leitfähigkeit für ein Nanokomposit mit 3 Gew. % hydrophilem Nano-SiO₂ im Vergleich mit ungefülltem cycloaliphatischem Epoxidharzformstoff [HUA-10]. Begründet wird dieser Effekt durch zusätzliche ionische Ladungsträger. Durch OH-Gruppen und quartäre Ammoniumverbindungen, die im Füllstoff und somit auch im Nanokomposit vorhanden sind, steigt die Anzahl der zur elektrischen Leitfähigkeit beitragenden Ladungsträger im Polymer und folglich auch die spezifische elektrische Leitfähigkeit des Werkstoffs [HUA-10]; [IMA-06].

Tagami untersucht ungefüllten Bisphenol-A Epoxidharzformstoff sowie ein darauf basierendes Schichtsilikat-Nanokomposit im Temperaturbereich zwischen 40 °C und 195 °C. Der Anstieg der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit mit zunehmender Temperatur ist exponentiell, jedoch signifikant steiler für das Nanokomposit als für den ungefüllten Vergleichswerkstoff. Ab etwa 100 °C beträgt der Unterschied etwa eine Größenordnung. Als Erklärung wird eine höhere Beweglichkeit der Moleküle des Nanokomposits genannt, die durch die Messung einer geringeren Vernetzungsdichte gestützt wird [TAG-10].

Die Untersuchungen von Huang an Nanokompositen mit hydrophoben SiO₂ zeigen einen gegenteiligen Effekt. Der Einsatz von Nanofüllstoffen führt zu einer Verminderung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit im Vergleich zu ungefülltem Epoxidharzformstoff bei Temperaturen ab 95 °C. Als mögliche Ursache wird der Einsatz eines Haftvermittlers genannt, der möglicherweise die Anzahl an OH-Gruppen auf der Partikeloberfläche verringert. Dadurch stehen weniger Ladungsträger für den Ladungstransport zur Verfügung [HUA-10]. Die von Vivo untersuchten Werkstoffe auf Basis von Bisphenol A Epoxidharzformstoff in Kombination mit den kommerziell verfügbaren Schichtsilikaten Hydrotalcite (mittlere Schichtdicke: 20 nm) und Nanofil (mittlere Schichtdicke: 13 nm) weisen ebenfalls eine geringere spezifische elektrische Leitfähigkeit als der Referenzwerkstoff auf. Der Unterschied beträgt ab 50 °C etwa eine Größenordnung. Der Einsatz der Füllstoffe Cloisite 93A (mittlere Schichtdicke: 13 nm, hydrophob) und Cloisite 30B (mittlere

Schichtdicke: 13 nm, hydrophob) beeinflusst die spezifische elektrische Leitfähigkeit nur unwesentlich [VIV-11].

2.2 Beständigkeit gegenüber elektrischem Treeing

Teilentladungen (TE) sind elektrische Entladungen, die eine Isolierstrecke nicht vollständig überbrücken. TE in Hohlräumen oder an Schwachstellen eines Dielektrikums werden als innere Teilentladung bezeichnet [BEY-92]. Im Bereich der Hauptisolierung von Hochspannungsmaschinen kommen innere Teilentladungen häufig in Form von elektrischem Treeing vor und wachsen in Richtung des geerdeten Statorblechs [MIT-83].

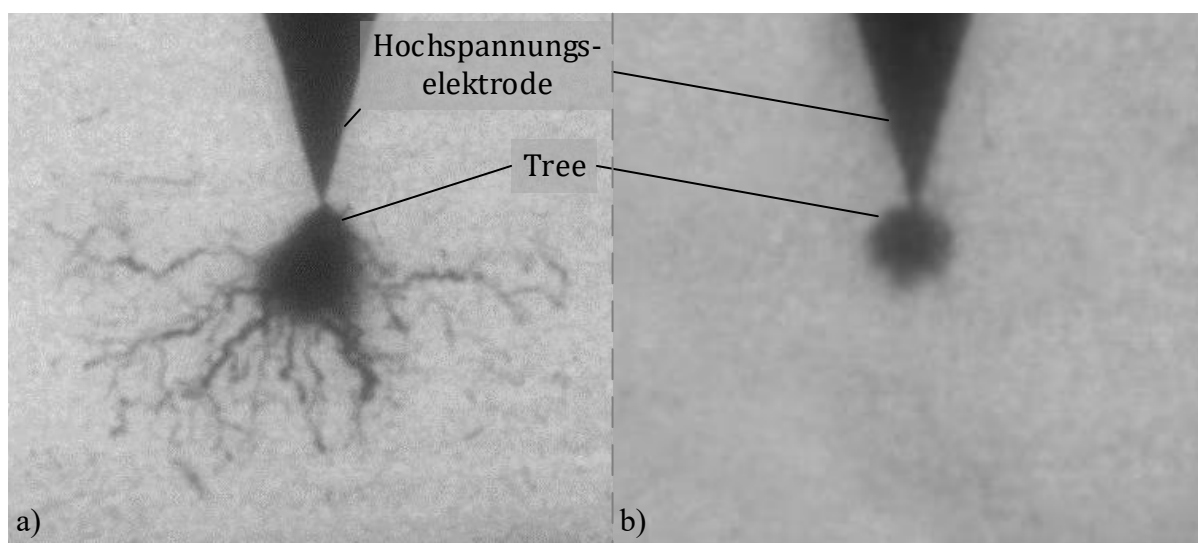


Abbildung 2: Elektrisches Treeing an einer Nadelspitze ($r = 5 \mu\text{m}$, $U = 20 \text{ kV}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$, 100 h Prüfdauer) in (a) einem ungefüllten Epoxidharzformstoff (b) einem Nanokomposit auf Basis von ungesättigtem Polyester gefüllt mit 1 Gew.-% Nano-SiO₂ (12 nm Primärpartikelgröße)

Treeing ist eine Form der Schädigung polymerer Isolierstoffe, die durch eine verzweigte, baum- oder bäumchenförmige Struktur gekennzeichnet ist (Abbildung 2). Grundsätzlich wird zwischen water treeing und elektrischem Treeing unterschieden, wobei Ersteres nur in Anwesenheit von Wasser auftritt und vornehmlich in Kabelisolierungen beobachtet wird. Zu elektrischem Treeing kommt es in polymeren Werkstoffen überwiegend in Bereichen hoher Feldstärke, also an Fehlstellen, metallischen Kanten oder Spitzen. Als Form innerer TE kann elektrisches Treeing in Betriebsmitteln mit den Methoden der Teilentladungsdagnostik festgestellt werden [DIS-92].

Das Augenmerk liegt auf elektrischem Treeing in Wechselfeldern, weshalb im Folgenden Treeing und elektrisches Treeing synonym verwendet werden und sich alle Ausführungen ausschließlich auf den Wechselfall beziehen. Wird elektrisches Treeing in Wechselfeldern untersucht, erfolgt dies üblicherweise an Nadel-Platte-

Elektrodenanordnungen, wobei die Nadelelektrode in den zu untersuchenden Werkstoff eingebettet ist [DIS-97]; [IIZ-09]; [MAS-81]; [TAN-92]. Sofern nicht explizit anders beschrieben, entstammen alle im Folgenden dargestellten Erkenntnisse Untersuchungen an diesen Elektrodenkonfigurationen.

Die Mechanismen, die dem Treeing zugrunde liegen, sind noch nicht abschließend erforscht. Es existieren mehrere, sich in Teilen widersprechende Theorien und Modelle [ALI-95]; [ARB-86]; [IED-72]; [SHI-77]; [SHI-98]; [TAN-91]. Nachfolgend werden die wichtigsten Modelle zusammengefasst.

2.2.1 Modelle zum elektrischen Treeing in Wechselfeldern

Elektrisches Treeing ist ein Mechanismus, der sich in mindestens zwei Stufen unterteilen lässt: Treeeinsatz und Treewachstum [DIS-02].

Treeeinsatz: Treeeinsatz beschreibt das Auftreten einer ersten Schädigung des Polymers in unmittelbarer Nähe einer Fehlstelle [DIS-92]. Unter dem Einfluss hoher Feldstärken entsteht an der Grenzfläche Elektrode/Polymer ein Hohlraum. Die Zeitspanne vom Beginn der Spannungsbelastung bis zum Treeeinsatz, d. h. bis zur ersten erkennbaren Schädigung des Polymers, wird als Treeeinsetzzeit t_i (engl. „inception time“ [DIS-02] bzw. „incubation period“ [TAN-01]) bezeichnet. Der Tree hat in diesem Stadium eine Länge von etwa 5 μm bis 10 μm [DIS-92].

Zahlreiche Untersuchungen deuten darauf hin, dass Ladungsträger von der Elektrode durch Schottky- bzw. Fowler-Nordheim-Emission ins Polymer injiziert werden [CHA-93]; [DIS-02]; [TAN-91]. Diese Ladungsträger verursachen oder begünstigen möglicherweise Vorgänge, die zu einer Schädigung des Werkstoffs und letztlich zur Ausbildung eines Hohlraums führen. Wie genau diese Schädigung erfolgt ist nicht abschließend geklärt. Eine mögliche Erklärung ist, dass die Energie einzelner Elektronen, sog. „hot electrons“ ausreicht, um Moleküle anzuregen oder zu ionisieren. Dies kann zur chemischen Zersetzung des Polymers, bei vorhandenem Sauerstoff zur Oxidation oder zum Aufbrechen von Polymerketten führen. Ebenso ist denkbar, dass die bei der Rekombination von Elektronen entstehende UV-Strahlung ursächlich für das Aufbrechen von Polymerketten ist [DIS-02]; [TAN-01].

In mehreren Modellen wird angenommen, dass die Injektion von Ladungsträgern zu einer Feldverstärkung führen kann. Die Vorstellung ist, dass in der negativen Halbwelle eingebrachte Elektronen in tiefen Haftstellen verharren und eine Raumladung aufbauen, die auch in der darauffolgenden positiven Halbwelle bestehen bleibt (heterocharge). Dies führt zu einer höheren Feldstärke vor der Hochspannungselektrode und begünstigt weitere Schädigungsprozesse [BEY-92]; [DIS-02]; [TAN-01].

Dissado beschreibt ein Modell für den Treeeinsatz, das möglichst viele experimentelle Beobachtungen erklären soll (Abbildung 3). Dabei wird davon ausgegangen, dass die ins Polymer eingebrachten Elektronen im elektrischen Feld über eine mittlere freie Weglänge λ beschleunigt werden. Ab einer materialabhängigen Mindestfeldstärke führt dies zur Anregung von Molekülen, was wiederum zum Aufbrechen chemischer Bindungen und der Ausbildung von Bereichen verringerter Dichte führen kann [DIS-02]; [SHI-98]. Mit fortschreitender Schädigung des Polymers steht den Ladungsträgern eine immer größer werdende mittlere freie Weglänge λ zur Verfügung. Folglich können sie im elektrischen Feld mehr Energie aufnehmen und es kommt vermehrt zur Ionisation von Molekülen. Diese Ionisation resultiert in einer stark beschleunigten Dissoziation der Polymerketten.

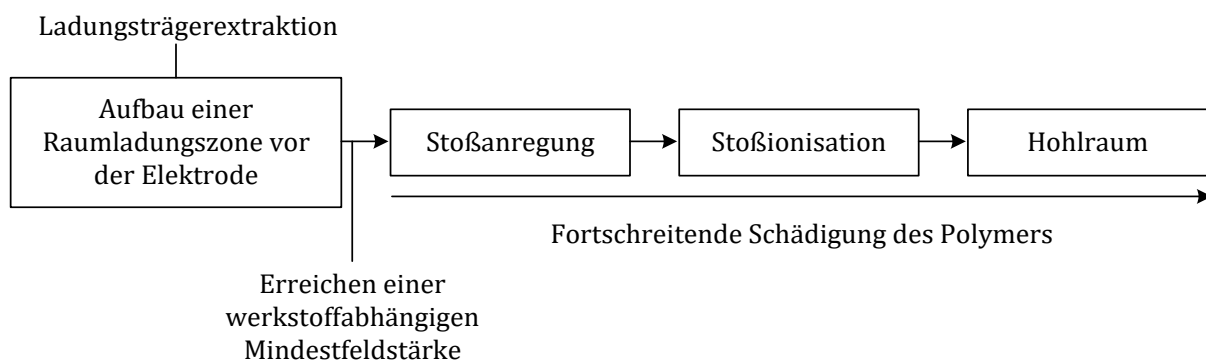


Abbildung 3: Vorgänge beim Treeeinsatz nach Dissado [DIS-02]

Für ausreichend hohe Feldstärken wird angenommen, dass die Schädigung von Beginn an vornehmlich durch Stoßionisation verursacht wird und die Anregung von Molekülen eine untergeordnete Rolle spielt. Auf diese Weise werden unterschiedliche Arten von UV-Emissionen erklärt, die vor dem Treeeinsatz bei verschiedenen Prüfspannungen gemessen werden können [DIS-02]; [SHI-98].

Treewachstum: Eine verbreitete Vorstellung ist, dass die Phase des Treewachstums durch Gasentladungen in hohlen Treekanälen gekennzeichnet ist [DIS-02]. Um Gasentladungen zu ermöglichen, muss dieser Hohlraum mindestens $5\ \mu\text{m}$ in der Länge sowie $1\ \mu\text{m}$ im Durchmesser aufweisen [HOZ-88]. Für das Auftreten der Entladung muss zudem eine kritische Feldstärke überschritten sein [CHA-94]; [WU-99]. Ist dies über die gesamte Kanallänge gegeben, kommt es zu einer Injektion von Ladungsträgern an der Spitze des Trees [KAN-00]. Dies führt zu Vorgängen vergleichbar mit dem Treeeinsatz an der Spitze einer Nadel [DIS-02].

Abweichend von dieser Theorie beschreiben Ding und Varlow den Vorgang des Treewachstums als diskreten Prozess. Hierbei wird angenommen, dass um einen Treekanal herum ein Bereich entsteht, der als Damage Process Zone (DPZ) bezeichnet wird. Die DPZ ist charakterisiert durch Brüche, Risse oder Mikrodefekte, die von der Entladungsaktivität

verursacht werden. Der Tree kann sich in diese zufällig verteilten Fehlstellen ausbreiten und verzweigen [DIN-05].

2.2.2 Einflussfaktoren

Es ist bekannt, dass sowohl Treeeinsatz als auch Treewachstum durch verschiedene Faktoren beeinflusst werden:

Werkstoff: Es scheint trivial, dass sich unterschiedliche Isolierwerkstoffe hinsichtlich ihrer Beständigkeit gegenüber elektrischem Treeing unterscheiden können. Dennoch sind die Ursachen werkstoffspezifischer Unterschiede nur in Ansätzen erforscht. Eine Annahme ist, dass das freie Volumen im Werkstoff die Treeingbeständigkeit beeinflusst. Ebenfalls denkbar ist eine werkstoffspezifische Beständigkeit gegenüber chemischer Erosion. Dies scheint besonders relevant, wenn die Zersetzungsprodukte des Werkstoffs reaktiv sind. Die molekularen Bindungskräfte hingegen liegen für alle technischen Polymere in derselben Größenordnung (3,5 eV bis 6,3 eV). Folglich ist es unwahrscheinlich, dass unterschiedliche Bindungskräfte im Polymer die mitunter erheblichen Abweichungen in der Treeingbeständigkeit verursachen [DIS-92].

Ein Einflussfaktor auf die Beständigkeit gegenüber elektrischem Treeing kann im molekularen Aufbau der Polymere gefunden werden. Bestimmte funktionelle Gruppen können als Ladungsträgerfallen fungieren und so die Ladungsträgerinjektion aus der Elektrode beeinflussen. Dies wiederum kann sich auf Treeeinsatz und Treewachstum gleichermaßen auswirken [DIS-92]. Diese Theorie wird durch Untersuchungen an unterschiedlichen Arten von Polyethylen (u. A. PE-HD, PE-LE, XLPE) gestützt, die tendenziell einen Zusammenhang zwischen der Beständigkeit gegenüber dem Einsetzen des Trees und der Beständigkeit gegenüber dem Wachstum des Trees aufzeigen [ASH-76].

Prüfspannung: Zahlreiche Untersuchungen kommen zu dem Ergebnis, dass die Treeeinsetzzeit eine Spannungsabhängigkeit zeigt, die mit

$$t_i \sim U^{-w} \qquad \text{Gleichung 7}$$

beschrieben werden kann [IED-72]; [NIE-13]; [RÄT-09b]; [TAN-91]; [TAN-11]; [YAM-14]. Dabei ist w eine werkstoffspezifische Größe.

Das Treewachstum wird ebenfalls von der Prüfspannung beeinflusst, wobei hierfür kein einfacher formelmäßiger Zusammenhang angegeben werden kann. Häufig werden abhängig von der Prüfspannung unterschiedliche Formen des Trees festgestellt. So wird in PE-LD und Epoxidharzformstoff bei niedrigen Spannungen (< 10 kV) eine Tendenz zur

Ausbildung von wenig verzweigten, schnell wachsenden Trees (Branch-Type) beobachtet. Bei Spannungen bis 20 kV kommt es zur Ausbildung von stark verzweigten Trees, die im Vergleich langsamer wachsen (Bush-Type) [CHA-94]; [DOD-03].

Frequenz: In Epoxidharzformstoff und XLPE ändert sich die Form des Trees mit der Frequenz der Prüfspannung. Je höher die Frequenz, desto häufiger werden schnell wachsende, wenig verzweigte Erscheinungsformen beobachtet [AUC-92]; [BAO-11]; [DU-11b].

Die Zeit bis zum Durchschlag einer Prüfanordnung wird erwartungsgemäß mit Erhöhung der Prüffrequenz geringer, da die Teilentladungshäufigkeit steigt. Jedoch wird kein linearer Zusammenhang festgestellt, was auf eine Änderung des Schädigungsmechanismus hindeutet. Zur Prüfung von Werkstoffen für den Einsatz in Betriebsmitteln ist eine definierte Beschleunigung der Prüfung durch Erhöhung der Frequenz der Prüfwechselspannung in solchen Fällen nicht möglich [AUC-92]; [ZHE-08].

Radius der Hochspannungselektrode: Eine Änderung des Radius der Nadelelektrode führt in Epoxidharzformstoff zu mehreren Effekten. Zum einen wird die Einsetz- und Durchschlagzeit, zum anderen die Form des Trees beeinflusst. Bei einer Prüfspannung von 10 kV führt die Verwendung von Elektroden mit 1 μm Radius hauptsächlich zu Trees vom Typ Branch-Type. Eine Erhöhung des Radius bis 5 μm resultiert vornehmlich in Bush-Type Trees. Prüfungen mit 10 μm Nadelradius ergeben keine eindeutigen Tendenzen. Radien der Hochspannungselektrode von 20 μm zeigen innerhalb von 800 h keinen Treeeinsatz. Es wird angenommen, dass im letztgenannten Fall eine für den Treeeinsatz erforderliche Mindestfeldstärke im Bereich der Nadelspitze nicht erreicht wird [AUC-92].

Temperatur: Eine Erhöhung der Prüftemperatur führt zu einem Anstieg der Treeeinsatzzeit bei RTV Silikonelastomer [DU-11a], jedoch zu einer Verringerung der Treeeinsatzzeit bei Polyethylen [IED-72]. Die Form des Trees wird dabei ebenfalls von der Temperatur beeinflusst [DU-11a]; [IED-72]; [PAR-13]. Im Temperaturbereich von 30 °C bis 90 °C treten unterschiedliche Erscheinungsformen auf, wobei für höhere Temperaturen die Auftrittswahrscheinlichkeit für Bush-Type Trees zu- und für Branch-Type Trees abnimmt [DU-11a]. Die Untersuchungen von Auckland und Varlow an PET und Epoxidharzformstoff zeigen, dass sich die Zeit bis zum Durchschlag bei Erhöhung der Temperatur bis zur Glasatemperatur signifikant verkürzt. Eine weitere Temperaturerhöhung führt zu keiner nennenswerten Verminderung der Ausfallzeit [AUC-96]; [AUC-93]; [VAR-98]. Die Ergebnisse von Champion, basierend auf Untersuchungen an Epoxidharzformstoff auf Basis von Bisphenol A, zeigen ebenfalls eine signifikante Verringerung der Treeingbeständigkeit bei Erhöhung der Prüftemperatur. Hier wird abweichend zu den Ergebnissen von Auckland und Varlow festgestellt, dass die Treeingbeständigkeit bei Temperaturen oberhalb der Glasatemperatur signifikant

verringert ist. So ist die Wachstumsgeschwindigkeit der Trees bei Temperaturen von 85 °C gegenüber den Werten bei 70 °C um das zwanzigfache erhöht ist [CHA-00].

Prüfkörperherstellung: Ein Nachvernetzen der Prüfkörper verlängert sowohl die Treeeinsetzzeit als auch die Durchschlagzeit für ungefüllte UP-Harze und Epoxidharzformstoffe. Je höher die Temperatur bei der Nachvernetzung ist, desto größer ist dieser Effekt [AUC-92]; [COO-90]. Als mögliche Ursache wird eine Veränderung der Vernetzungsdichte durch die Nachhärtung angeführt [COO-90]. Ein schnelles Abkühlen der Prüfkörper nach dem Härten kann bei Epoxidharzformstoff zu Mikrorissen im Bereich der Nadelspitze führen, was den Treeeinsatz begünstigt [NAK-79].

Mechanische Spannung: Mechanische Beanspruchung begünstigt die Bildung von Mikrorissen oder Pseudorissen. Mikrorisse sind Bereiche, an denen eine mechanische Überbeanspruchung zum Aufbrechen des Polymers geführt hat. Dadurch entstehen gasgefüllte Fehlstellen von etwa 5 µm Länge und 2 µm Durchmesser. Im Gegensatz dazu sind Pseudorisse keine echten, gasgefüllten Risse, sondern mit Fibrillen (Materie) gefüllte, amorphe Bereiche [LEC-14]. Beide Erscheinungen begünstigen den Treeeinsatz und führen so zu einer Verminderung der Treeeinsetzzeit [DIS-92].

Nakanishi zeigt, dass eine sehr niedrige Treeeinsetzspannung bei einigen Prüfkörpern seiner Untersuchung mit einem ausgeprägteren inneren mechanischen Spannungszustand einhergeht [NAK-79]. Eine systematische Untersuchung zeigt, dass das definierte Aufbringen einer Biegespannung von 35 MPa an Prüfkörpern aus einem Polyesterharz eine Verringerung der Treeeinsetzzeit von 36 h (bei 2,3 MPa) auf 14 h bewirkt [ARB-89]. Die Wachstumsgeschwindigkeit des Trees wird durch das Vorhandensein mechanischer Spannungen größer und folglich die Durchschlagzeit geringer [ARB-89]. Es wird vermutet, dass sich die Energie, die zum Aufbrechen von Bindungen in Polymeren erforderlich ist, bei vorhandener innerer mechanischer Spannung verringert [DIS-92].

Imai et al. konnten zeigen, dass die innere mechanische Spannung in Epoxidharzformstoff bei 145 °C deutlich geringer ist als bei 20 °C. Zudem stellten sie fest, dass sich die Zeit bis zum Durchschlag der Anordnung bei Erhöhung der Prüftemperatur verlängert. Dieser Effekt wird mit der Verringerung innerer mechanischer Spannungen erklärt [IMA-06].

Nanofüllstoffe: In vielen Veröffentlichungen wird festgestellt, dass durch die Zugabe weniger Gewichtsprozent nanoskaliger Füllstoffe das Treewachstum signifikant verlangsamt wird [AHM-12]; [ALA-12]; [HAR-16]; [HAR-15]; [HOF-11]; [IMA-06]; [MUS-13]; [NIE-13]; [TAN-06a]; [WEI-11]. Dieser Effekt ist bei höheren Prüfspannungen schwächer ausgeprägt [DIN-02]; [RÄT-09b].

Ein Einflussfaktor ist dabei die Größe der Füllstoffpartikel. SiO₂-Nanokomposite auf Epoxidharzformstoffbasis zeigen für Primärpartikelgrößen von 12 nm und 40 nm eine

Erhöhung der Ausfallzeit im Vergleich zum ungefüllten Werkstoff, während bei größeren Füllstoffpartikeln (90 nm und 300 nm) eine kürzere Durchschlagzeit ermittelt wird [IIZ-09]. In anderen Untersuchungen bewirken auch Mikrofüllstoffe eine Verlängerung der Ausfallzeit t_b , wobei ein proportionaler Zusammenhang zwischen dem Füllgrad und der Durchschlagzeit besteht. Ein Nanofüllstoff mit 65 nm Primärpartikelgröße führt zu einer überproportionalen Erhöhung der Durchschlagzeit mit steigendem Füllgrad ab 0,4 Gew. % Füllstoffanteil [DIN-02]. Ähnliche Zusammenhänge zwischen Füllgrad und Durchschlagzeit werden in weiteren Untersuchungen für unterschiedliche Werkstoff-Füllstoff-Kombinationen bestätigt [ALA-12]; [HAR-16]; [TAN-06a].

Die Ursache der in Experimenten gefundenen Verlängerung der Ausfallzeit beim Einsatz von Füllstoffen ist nicht eindeutig identifiziert. Häufig werden die Füllstoffpartikel als Barrieren oder Hindernisse für den Tree beschrieben [AHM-12]; [ALA-12]; [AND-10]; [DAN-09]; [HAR-16]. Unbestritten ist die hohe Teilentladungsbeständigkeit vieler Füllstoffe im Vergleich zum Basispolymer [ALA-08]; [DAN-09]. Daraus wird geschlossen, dass die Trees in einem Zick-Zack-Kurs um die Füllstoffpartikel herum wachsen (Abbildung 4). Der längere Weg, den der Tree von der Hochspannungselektrode zur Erdelektrode im Nanokomposit zurücklegt, führt zu längeren Ausfallzeiten. Die Untersuchungen von Danikas und Tanaka an Epoxy/SiO₂-Nanokompositen im Rasterelektronenmikroskop stützen diese Theorie. Sie zeigen, dass Trees um die Füllstoffpartikel herum wachsen [DAN-09]. Ebenfalls denkbar ist, dass dieser Effekt dadurch verstärkt wird, dass sich die Entladungsaktivität auf die Nanopartikel konzentriert. Dies wird mit der im Vergleich zum Basispolymer höheren relativen Permittivität der Füllstoffpartikel erklärt [ALA-12]; [DAN-09]; [TAN-06a].

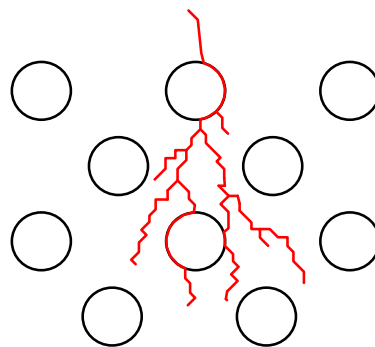


Abbildung 4: *Trees wachsen zwischen den Füllstoffpartikeln und um die Partikel herum. Modellvorstellung zum Treewachstum in Nanokompositen (nach [DAN-09])*

Auch für die Einsetzzeit t_i zeigen Nanokomposite gegenüber ungefüllten Werkstoffen größere Werte [ALA-12]; [CHE-10]; [RÄT-09b]; [WU-12]. Eine Begründung liefert Tanaka, der annimmt, dass mit den Nanofüllstoffen tiefe Haftstellen in das Polymer eingebracht werden. In diesen Haftstellen können die aus der Elektrode injizierten Ladungsträger

gefangen werden, was deren mittlere freie Weglänge verringert und so der Schädigung des Werkstoffs sowie dem Einsetzen des Trees entgegenwirkt [TAN-10a].

2.3 Beständigkeit gegenüber Oberflächenteilentladungen

Im Bereich der Hauptisolierung elektrischer Hochspannungsmaschinen stellt neben der inneren Teilentladung, die hauptsächlich in Form von elektrischem Treeing auftritt, auch die äußere Teilentladung einen wichtigen Schädigungsmechanismus dar. Oberflächenteilentladungen entstehen im Gegensatz zu inneren Teilentladungen entlang dielektrischer Grenzflächen, wobei die beteiligten Dielektrika häufig in unterschiedlichen Aggregatzuständen vorliegen [HIL-97]; [KRE-64]. Im Bereich der Statorisolierung der Hochspannungsmaschine entstehen äußere Teilentladungen vornehmlich an der Oberfläche der Hauptisolierung im Bereich des Nutaustritts und können durch Materialerosion irreversible Schäden verursachen [DYM-02].

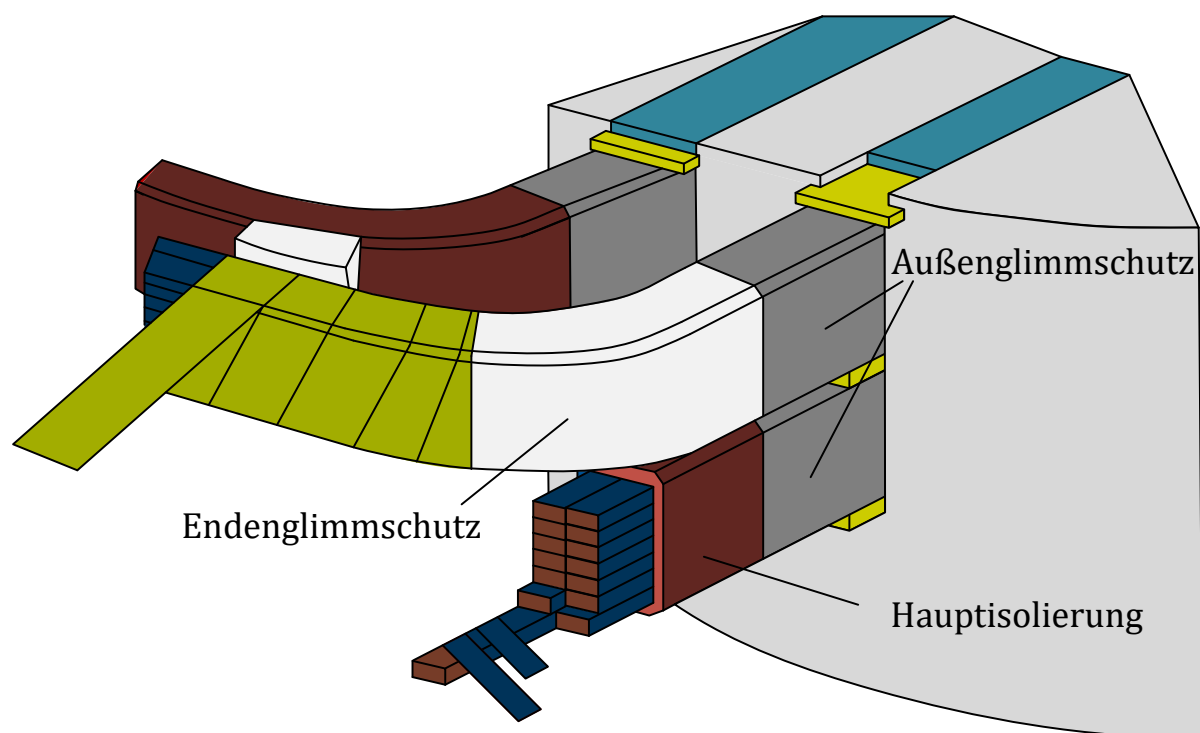


Abbildung 5: *Prinzipieller Aufbau der Wicklungsisolierung elektrischer Hochspannungsmaschinen im Bereich des Nutaustritts (nach [KAU-02])*

Durch den Einsatz von Außen- und Endenglimmschutz sowie Glimmerbarrieren wird der Einsatz von Teilentladungen unterdrückt und somit die Lebensdauer der Maschine verlängert [STO-04] (Abbildung 5). Trotz dieser Maßnahme kann es zu Oberflächenteilentladungen kommen, weshalb für die Hauptisolierung Isolierwerkstoffe zu bevorzugen sind, die eine hohe Beständigkeit gegenüber diesem Schädigungsmechanismus aufweisen [BRO-11].

2.3.1 Modellvorstellungen

Oberflächenteilentladung: Von technischer Relevanz für die Entstehung von Oberflächenteilentladungen (auch Gleitentladungen genannt) ist die Betrachtung der sog. Schräggrenzschichten. Schräggrenzschichten bezeichnen Anordnungen, bei denen an einer Grenzfläche (Gas-Feststoff oder Gas-Flüssigkeit) sowohl Normal- als auch Tangentialkomponenten der elektrischen Feldstärke existieren. Kommt es zu Entladungen, muss aufgrund der Normalkomponente davon ausgegangen werden, dass Ladungsträger auf der Isolierstoffoberfläche auftreffen und somit der Feststoff bzw. die Flüssigkeit direkt an der Entladung im Gasraum beteiligt ist [KAH-89]. Die Art des Isolierstoffs spielt dabei eine untergeordnete Rolle [BEY-92].

Sofern der Einfluss leitfähiger Fremdschichten vernachlässigt wird, ist die Gleitentladung vornehmlich von den Kapazitätsverhältnissen der Anordnung bestimmt [BEY-92]. Dabei ist zu beachten, dass durch das Vorwachsen der Gleitentladung, das durch die tangentielle Feldkomponente vorangetrieben wird, Kapazitäten an der Isolierstoffoberfläche überbrückt werden. Im Ersatzschaltbild einer Gleitanordnung wird dieser Umstand durch Funkenstrecken berücksichtigt, die parallel zu den Oberflächenkapazitäten geschaltet sind (Abbildung 6) [KAH-89].

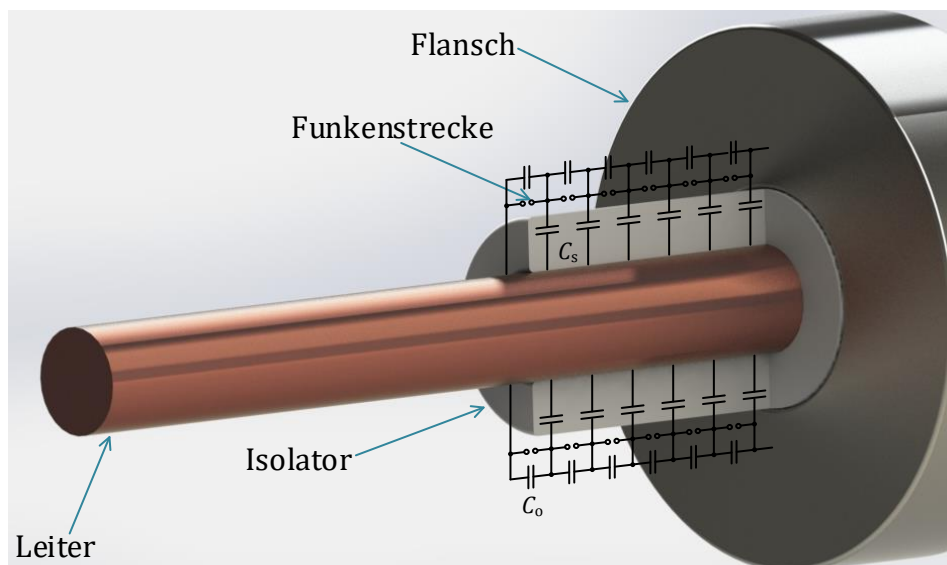


Abbildung 6: Skizze und Ersatzschaltbild einer Gleitanordnung (Durchführung) mit Oberflächenkapazität C_o , Isolierstoffkapazität C_s und Funkenstrecken (nach [KAH-89])

Analog zu Entladungen im freien Gasraum können in Abhängigkeit von Feld- und Kapazitätsverhältnissen verschiedene Arten der Oberflächenentladung unterschieden werden [BEY-92]:

Gleitbüschelentladungen: In manchen Elektrodenkonfigurationen können bei niedrigen Spannungen stabile Teilentladungen entstehen (Glimmen, Abbildung 7a). Oft tritt jedoch

direkt nach dem TE-Einsatz die sog. Gleitbüschelentladung auf (Abbildung 7b). Sie bildet das Analogon zur Streamerentladung im freien Gasraum [BEY-92]. Für eine scharfkantige Stab-Platte-Gleitanordnung bei netzfrequenter Wechselspannung wird ein empirischer Zusammenhang zwischen der Gleitbüschel einsetzspannung $U_{e,GB}$ und der relativen Permittivität des Isolierstoffs ϵ_r sowie der Dicke der Isolierstoffschicht d bestimmt [BÖN-55]; [KAP-49].

$$U_{e,GB} = K \cdot \left(\frac{1}{\epsilon_r} \cdot \frac{d}{\text{cm}} \right)^{0,45} \quad \text{Gleichung 8}$$

K ist dabei ein stoffabhängiger Proportionalitätsfaktor ($K = 8 \text{ kV}$ gilt für Metallelektroden in Luft).

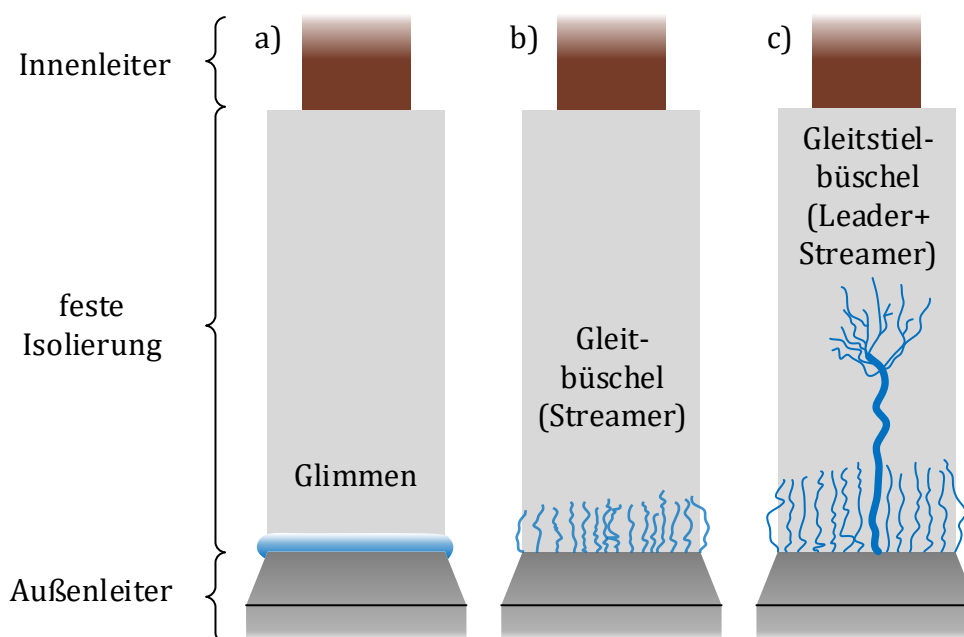


Abbildung 7: Unterschiedliche Arten der Gleitentladung (nach [KÜC-09])

Gleitstielbüschelentladungen: Im Gegensatz zur reinen Gasentladung ergeben sich in Gleitanordnungen vergleichsweise hohe Kapazitäten zur Gegenelektrode, weshalb der Verschiebungsstrom bei geringer Reichweite recht hohe Werte annehmen kann. Innerhalb weniger Zentimeter können Stromdichten erreicht werden, die eine Thermoionisation bewirken (vgl. Leaderentladung in Luft bei Schlagweiten von mehr als 1 m) [KIN-78]. Die resultierende Oberflächenentladung wird als Gleitstielbüschelentladung bezeichnet (Abbildung 7c). Dabei handelt es sich um einen Gleitstiel (Leaderkanal) mit vorgelagertem Gleitbüschel (Streamer). Empirische Untersuchungen ergeben eine Einsetzspannung für Gleitstielbüschelentladungen von

$$U_{e,GSB} = 75 \text{ kV} \cdot \left(\frac{1}{\epsilon_r} \cdot \frac{d}{\text{cm}} \right)^{0,44} \quad \text{Gleichung 9}$$

für 50 Hz Wechselspannung [BEY-92]; [BÖN-55]; [KAP-49]; [KIN-78].

Schädigungsprozesse: Elektrische Alterung bzw. Teilentladungsalterung bezeichnet eine teilentladungsinduzierte, über die Beanspruchungsdauer zunehmende Verschlechterung der Eigenschaften einer Isolierung. Aufgrund der Periodizität der Teilentladungen bei Wechselspannungsbelastung ist deren Auftreten für diese Anwendungsfälle besonders kritisch [BEY-92]. Elektrische Alterung in polymeren Isolierstoffen führt zum Aufbrechen chemischer Bindungen und über eine längere Zeit zur makroskopischen Erosion des Werkstoffs. Die zugrunde liegenden Mechanismen können in die Kategorien ‚Hervorgerufen durch Ionenbeschuss‘, ‚Hervorgerufen durch lokale, hohe Temperaturen‘, sowie ‚Hervorgerufen durch chemische Reaktionen‘ unterteilt werden [DIS-92]; [TAN-10b] (Abbildung 8).

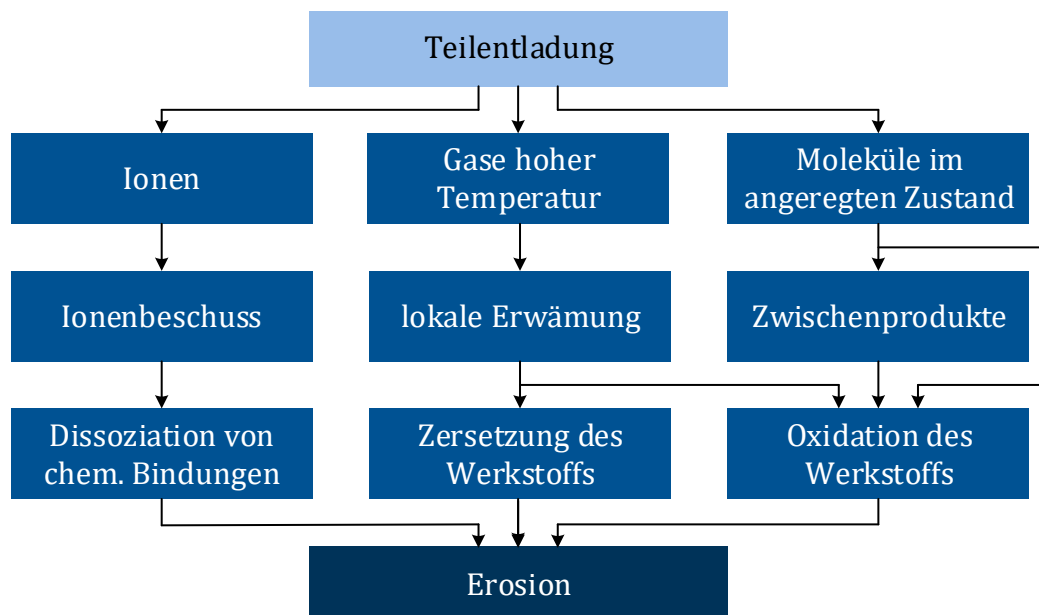


Abbildung 8: Mechanismen der Teilentladungsalterung (nach [TAN-86])

Zu einer Schädigung durch bewegte Ladungsträger kommt es, wenn deren kinetische Energie ausreicht, um eine chemische Bindung aufzubrechen. In polymeren Isolierwerkstoffen ist häufig die Bindungsenergie innerhalb der Hauptkette geringer als zwischen Haupt- und Nebenkette, weshalb erstere für die Schädigung maßgeblich von Bedeutung ist. Die Bindungsenergie in der Hauptkette, d. h. die Energie, die aufgewendet werden muss, um die kovalente Bindung zwischen zwei Atomen einer Molekülbindung vollständig zu spalten, liegt typischerweise im Bereich von 1,6 eV (N-N) bis 9,1 eV (C≡N) (typisch: C=C: 6,3 eV, C-C: 3,6 eV) [EHR-07]. Experimentelle Untersuchungen zeigen, dass sowohl Elektronen als auch Ionen eine Schädigung hervorrufen können. Mayoux führt dazu Untersuchungen mit einem Teilchenbeschleuniger durch. Dabei wird Polyethylen 10 Stunden lang mit in einem elektrischen Gleichfeld beschleunigten Teilchen beschossen.

Für Elektronen treten erste, mittels FTIR messbare Veränderungen in der Polymerstruktur ab einer Beschleunigungsspannung von etwa 500 V ($E_{\text{kin, start}}$ ca. 500 eV) auf. Argon-, Helium- und Neon-Ionen rufen unterhalb einer kinetischen Energie von 100 eV keine detektierbare Schädigung hervor. Der Grad der Schädigung nimmt mit der Masse der für den Beschuss verwendeten Teilchenart zu. Auffällig ist, dass Sauerstoffionen bereits bei 100 eV eine signifikant stärkere Schädigung hervorrufen als Helium-, Argon- oder Neon-Ionen [MAY-73]; [MAY-76]. Dies lässt darauf schließen, dass bei der Schädigung neben der physikalischen Einwirkung der Ionen auch eine Oxidationsreaktion eine Rolle spielt [TAN-86].

Oxidation ist der bedeutendste chemische Schädigungsprozess. Durch hochenergetische Ladungsträger und UV-Strahlung im Entladungskanal kann ausreichend Energie bereitgestellt werden, um an der Oberfläche des Polymers kovalente Bindungen aufzubrechen. Dadurch entstehen freie Radikale $R\cdot$ [DIS-92]; [HEP-00]; [HUD-93]. In Anwesenheit von Sauerstoff entstehen Peroxylradikale $ROO\cdot$ und daraus Hydroperoxide $ROOH$, die dazu neigen, in Alkoxyradikale $RO\cdot$ und $\cdot OH$ zu zerfallen. Alkoxyradikale wiederum können die Hauptkette des Polymers angreifen. Sie führen zu weiteren Kettenbrüchen, Verzweigungen oder Vernetzungen [DIS-92]; [EHR-07]; [HEP-94].

Ein weiterer Mechanismus der oxidativen Zersetzung geschieht durch Stickoxide, reaktive Sauerstoffspezies wie Ozon oder auch Salpetersäure, die bei elektrischen Entladungen in Luft entstehen können [QUI-93]. An der Oberfläche von geschädigten Polymeren werden häufig Oxalsäure, Glycolsäure, Glyoxylsäure oder Ameisensäure nachgewiesen. Diese Stoffe sind radikalbildend und stark oxidierend, wodurch die Kunststoffe angegriffen und irreversibel geschädigt werden können [CLA-95]; [EHR-07]; [HEP-00]; [HEP-94]; [HUD-95]; [HUD-91]; [PEY-82a]; [PEY-82b]; [QUI-93]. Es ist anzumerken, dass die Anwesenheit von Sauerstoff oxidative Vorgänge begünstigt. Typische Produkte bzw. Zersetzungsrückstände für Epoxidharz sind beispielsweise $C=O$, $C-OH$, $C-O-R$, $-COOH$ und $-COOR$, welche auf oxidative Prozesse schließen lassen und mittels FTIR detektiert werden können [DIS-92]; [HEP-00]; [HUD-93].

Einen weiteren durch Teilentladungen induzierten Schädigungsprozess stellt die lokale thermische Zersetzung des Polymers dar [TAN-86]. Die thermische Zersetzung ist ein Vorgang, bei dem chemische Bindungen in der Hauptkette depolymerisieren oder Nebenkette abgetrennt werden [HEP-94]. Ursächlich ist eine Überbeanspruchung der intramolekularen Bindungen aufgrund thermischer Bewegungen der Atome [EHR-07]. Es wird angenommen, dass durch eine Entladung mit einem Energieumsatz von etwa 10^{-7} J eine lokale Temperaturerhöhung von mehreren 100 K möglich ist, welche zum Kettenbruch und somit zur Schwächung des Polymers führen kann [MAS-78]; [TAN-86]. In experimentellen Untersuchungen werden lokale Temperaturerhöhungen durch Korona-

Entladungen ermittelt, welche weniger als 25 K betragen und deshalb wahrscheinlich nicht zu einer signifikanten Schädigung des Polymers beitragen [ANG-08]; [HEP-94]; [MOR-01]; [WAL-08].

2.3.2 Einflussfaktoren

Verschiedene Einflussfaktoren sind bekannt, welche die Ergebnisse von Prüfungen der Beständigkeit gegenüber Oberflächenteilentladungen beeinflussen.

Feldstärke: Bei konstanten Abmessungen der Prüfkörper führt eine Erhöhung der Amplitude der Prüfwechselfspannung zu einer überproportionalen Erhöhung der elektrischen Kenngrößen der Entladung (Impulsenergie, Impulsleistung). Ein Zusammenhang zwischen den Entladungskenngrößen und der Schädigung der Werkstoffe wird festgestellt. So führt eine höhere Prüfspannungsamplitude bzw. Feldstärke bei gleicher Prüfdauer zu einem überproportionalen Anstieg des erodierten Werkstoffvolumens [ANG-08]. Aus Untersuchungen an dünnen Polymerschichten ist bekannt, dass für weite Bereiche der elektrischen Feldstärke ein exponentieller Zusammenhang zwischen Schädigung und Feldstärke besteht. Messgröße bei entsprechenden Untersuchungen ist die Zeit bis zum Durchschlag der Prüfanordnung. Der Schädigungsexponent ist dabei von der Form und Anordnung der Elektroden sowie vom untersuchten Werkstoff abhängig [MCM-68]; [NAT-77]; [ROD-90].

Amplitude und Frequenz der Prüfspannung: In vielen Untersuchungen erfolgt eine Prüfung von Werkstoffen hinsichtlich der Oberflächenteilentladungsbeständigkeit bei einem Vielfachen der Netzfrequenz. Dadurch sollen die Alterungsmechanismen beschleunigt und folglich die Prüfdauer verkürzt werden [HEI-15]; [IIZ-14]; [KOZ-05]; [ROD-90]; [ROS-99]; [TAN-06b]. Der Faktor a , um den die Prüfung beschleunigt wird, entspricht dem Verhältnis der Frequenzen von Prüfwechselfspannung f_p und Betriebswechselfspannung f_b [NAT-77].

Eine derartige Beschleunigung der Prüfverfahren ist nur sinnvoll, wenn durch die erhöhte Frequenz der Schädigungsmechanismus nicht geändert wird. Untersuchungen von Baker an Acryl, Polyethylen und Hartpapier bei Frequenzen von 1500 Hz und 2500 Hz zeigen, dass die Ergebnisse vergleichender Untersuchungen durch Erhöhung der Frequenz der Prüfwechselfspannung beeinflusst werden können. Daher wird empfohlen, derartige Untersuchungen in einem für die Anwendung relevanten Frequenzbereich durchzuführen [BAK-63]. Hewitt und Waldi untersuchen den Einfluss der Frequenz der Prüfwechselfspannung auf die Oberflächenteilentladungsbeständigkeit für Polyethylen in einem Frequenzbereich zwischen 10 Hz und 2,5 kHz [HEW-63]; [WAL-08]. Erfolgt die Prüfung in trockener Luft, ist die Ausfallzeit im gesamten untersuchten Frequenzbereich umgekehrt proportional zum Beschleunigungsfaktor a [HEW-63]. Prüfungen in Luft mit

50 % RH, 60 % RH und 90 % RH zeigen, dass ab einer feuchteabhängigen Grenzfrequenz die Ausfallzeit mit steigender Frequenz überproportional abnimmt, was auf eine Änderung des Schädigungsmechanismus zurückgeführt wird [HEW-63]; [WAL-08]. Die Ursache wird in der dielektrischen Erwärmung des Werkstoffs gesehen, die bei höheren Frequenzen und Anwesenheit von Wasser zu nennenswerten lokalen Temperaturerhöhungen führt. Eine thermografische Bestimmung der Temperatur zeigt einen lokalen Anstieg um mehr als 80 K für Frequenzen ab 400 Hz (bei 90 % RH) bzw. ab 600 Hz (bei 50 % RH). Die hohe Temperatur führt zu einer beschleunigten Schädigung des Werkstoffs und letztlich zu kürzeren Ausfallzeiten [WAL-08]. Ein ähnlicher Effekt wird auch für Polystyrol beobachtet, das in Luft mit 50 % RH bereits ab Frequenzen von 300 Hz einen signifikant überproportionalen Einfluss der Frequenz auf die Ausfallzeit aufweist. In trockener Luft besteht bis 2,5 kHz kein nennenswerter Einfluss auf die lineare Frequenzabhängigkeit der Erosion [HEW-63].

Temperatur: Eine Erhöhung der Prüftemperatur führt für Polypropylen, Polyethylen, Epoxidharzformstoff und Hartpapier zu einer verringerten Beständigkeit gegenüber Oberflächenteilentladungen bzw. bei Dünnschichtuntersuchungen zu einer kürzeren Durchschlagzeit [BAK-63]; [HEW-63]; [MCK-65]; [REF-14]; [ROD-90]. Zwei mögliche Mechanismen können dieses Phänomen erklären. Der erste Erklärungsansatz beruht auf der Annahme, dass chemische oder physikalisch-chemische Vorgänge, die mit dem Erreichen bestimmter Schwelltemperaturen aktiviert oder beschleunigt werden, eine stärkere Schädigung der Polymere bei höheren Temperaturen verursachen [HEW-63]. Die Untersuchungen von Rodehead legen nahe, dass die Glasstemperatur T_g der Polymere dabei von Bedeutung ist. Das von ihm untersuchte Polyethylen zeigt bei Erhöhung der Temperatur auf Werte von $T > T_g$ eine signifikante Verringerung der Beständigkeit gegenüber Oberflächenteilentladungen. Eine weitere Temperaturerhöhung ändert die Zeiten bis zum Durchschlag der Dünnschichtanordnung nur unwesentlich [ROD-90].

Ebenso denkbar ist, dass eine stärkere Schädigung der Polymere mit einer Verminderung der Luftdichte bei höheren Temperaturen zusammenhängt. Bei Erwärmung dehnt sich die Luft entsprechend den Gesetzen von Avogadro aus. Der mittlere Molekülabstand und die mittlere freie Weglänge der im elektrischen Feld beschleunigten Ladungsträger erhöhen sich. Bei konstanter Feldstärke steigt im Mittel die kinetische Energie der Ladungsträger im erwärmten Gas. Infolgedessen wird die Entladungseinsetzspannung geringer, was stärkere aber auch häufigere Entladungen und somit eine erhöhte Beanspruchung des Werkstoffs bewirkt. Bislang wurden noch keine Untersuchungen des Einflusses der Gasdichte auf die Oberflächenteilentladungsbeständigkeit von Polymeren bei erhöhten Temperaturen publiziert.

Feuchte: In Abhängigkeit vom Werkstoff und den Prüfbedingungen kann ein ausgeprägter Einfluss der Luftfeuchte auf die Beständigkeit gegenüber Oberflächenteilentladungen bestehen, wobei in der Literatur teilweise widersprüchliche Tendenzen dargestellt werden.

So finden sich Hinweise auf eine lineare Erhöhung der Beständigkeit gegenüber Oberflächenteilentladung bei Erhöhung des relativen Feuchtegehalts der Prüfatmosphäre für Polystyren und PE-LD [EHA-12]; [HEW-63]. Für PE-HD wird eine exponentielle Erhöhung der Ausfallzeiten bei Erhöhung des Feuchtegehalts festgestellt [MCM-68]. Für PE und PET besteht ein Maximum der Teilentladungsbeständigkeit bei einem Feuchtegehalt der Prüfatmosphäre von etwa 50 % RH. [FUJ-75]; [TOR-71]. Erklärt wird die Verringerung der Schädigung bei höherem Feuchtegehalt durch ein geändertes Entladungsverhalten aufgrund leitfähiger Schichten an der Prüfkörperoberfläche. Diese werden durch Oxalsäure gebildet, die bei Entladungen in Luft unter Aufnahme von Wasser entsteht [MCM-68].

Gegenteilige Effekte beobachtet Refaey, der Epoxidharzformstoffe in einer Nadel-Platten-Elektrodenanordnung beansprucht. Er stellt ein größeres erodiertes Volumen bei höherem Feuchtegehalt der Prüfatmosphäre fest [REF-14]. Fan untersucht dünne Polyimid-Schichten, die in einer Elektrodenanordnung nach DIN EN 60343 bei einem Feuchtegehalt zwischen 35 % RH und 100 % RH beansprucht werden. Dabei wird eine exponentielle Verlängerung der Durchschlagzeit bei Verringerung des relativen Feuchtegehalts festgestellt [FAN-11]. Auch für PE-HD wird von einer größeren Schädigung durch Oberflächenteilentladungen bei höherem Feuchtegehalt berichtet [ZAH-12]. Als mögliche Ursache wird angeführt, dass bei Entladungen in der Luft entstehende radikalische Sauerstoffionen mit Wassermolekülen reagieren. Dadurch werden weitere Radikale und Ionen gebildet, die eine Schädigung des Polymers hervorrufen können [FAN-11].

Gasart: Die Art des Gases, in dem die Werkstoffe durch Oberflächen-TE beansprucht werden, beeinflusst das Prüfergebnis ebenfalls. So wird berichtet, dass Oberflächenteilentladungen in Sauerstoff zu einer gleichmäßigen Erosion der Oberfläche führen. Im Gegensatz dazu werden bei Untersuchungen von PE und XLPE in Stickstoff-Atmosphäre häufig kleine Vertiefungen in der Oberfläche beobachtet, die in englischsprachigen Veröffentlichungen als „Pits“ bezeichnet werden [GAM-87]; [TAN-86]; [TAN-10b].

Werden hingegen Kunststoffe in mit Stickoxid angereicherter Luft beansprucht, kommt es bei geringem Feuchtegehalt zu einer erhöhten Beständigkeit gegenüber Oberflächenteilentladungen, die mit einer Hemmung der Entladung in NO begründet wird. Bei hohem Feuchtegehalt des Gasgemischs hingegen kommt es zu einer signifikanten Verminderung der Oberflächenteilentladungsbeständigkeit im Vergleich zu Prüfungen in Luft. Ursächlich hierfür ist die Entstehung von Salpetersäure durch Reaktion von NO_x mit Wasser. Die

Säure wirkt stark oxidierend und führt so zu einer schnelleren Erosion des PE-LD [EHA-12]. Untersuchungen an PTFE ergeben hingegen keinen signifikanten Einfluss der Gasart (Luft, Argon, Stickstoff) auf die Koronabeständigkeit. Deshalb wird darauf geschlossen, dass oxidative Prozesse bei diesem Werkstoff nicht nennenswert zur Schädigung beitragen [MCM-68].

Werk- und Füllstoffe: Verschiedene polymere Isolierwerkstoffe zeigen Unterschiede bezüglich ihrer Beständigkeit gegenüber Oberflächenteilentladungen. 1977 untersucht Toriyama mehrere Arten von Polymerfilmen in einer Stab-Platte Anordnung bei Wechselspannung mit Amplituden zwischen 3 kV und 5 kV. Dabei zeigt sich, dass Polyethylen, Polycarbonat und Polypropylen unabhängig von der Höhe der Prüfspannung die größten Durchschlagzeiten aufweisen. Niedrigere Werte werden für PET und Celluloseacetat ermittelt. Untersucht wird zudem das Aramid Nomex, das für die Durchschlagzeit etwa eine Größenordnung niedrigere Werte aufweist als PET. Dies wird auf die faserige Struktur dieses Werkstoffs zurückgeführt [TOR-71].

Der Einsatz von Füllstoffen führt in einer Vielzahl von Untersuchungen zu einer signifikanten Erhöhung der Beständigkeit gegenüber Oberflächenteilentladungen. Auffällig ist, dass dieser Effekt für unterschiedliche Kombinationen aus Basispolymeren (PP, PA, Epoxidharzformstoff) und Füllstoffen (Schichtsilikate, Triglycidylisobutyl POSS, Böhmit, SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, SiC,) auftritt [BRO-11]; [HEI-15]; [HOF-10]; [IIZ-14]; [IYE-12]; [KOZ-04]; [KOZ-05]; [POD-16]; [PRE-11]; [TAN-10b]. Die Erhöhung der Oberflächenteilentladungsbeständigkeit ist bei Verwendung von Nanofüllstoffen ausgeprägter als beim Einsatz von Mikrofüllstoffen. Für Nanokomposite werden signifikante Eigenschaftsverbesserungen ab Füllgraden von 0,1 Gew. % festgestellt, die häufig bei höherem Füllgrad stärker ausgeprägt sind [HOF-10]; [IIZ-14]; [IYE-12]; [KOZ-04]; [PRE-11].

Für die Eigenschaftsverbesserungen durch Nanofüllstoffe werden in der Literatur im Wesentlichen folgende Ursachen diskutiert:

Nanoskalige Segmentierung: Mittels REM und TEM kann eine homogene Verteilung von Füllstoffpartikeln nachgewiesen werden. Tanaka bezeichnet mit homogen verteilten Nanopartikeln überzogene Oberflächen als „segmented surfaces“, da sich ungefüllte wie auch gefüllte Bereiche der Oberfläche ergeben [TAN-10b]. Es ist bekannt, dass die anorganischen Füllstoffkomponenten eine erhöhte Beständigkeit gegenüber Teilentladungen aufweisen. Bei Einwirkung von Oberflächenteilentladungen wird daher ausschließlich das Basispolymer, nicht jedoch der Füllstoff zersetzt [FUS-04]. Tanaka postuliert einen Zusammenhang zwischen der sog. segmentierten Oberfläche und der erhöhten TE-Beständigkeit (engl.: nanoscale segmentation effect). Je feiner die Segmentierung der Oberfläche, desto ausgeprägter ist dieser Effekt [TAN-10b]; [TAN-08].

Permittivitätsunterschiede: Ist die relative Permittivität des Füllstoffs signifikant höher als die des Polymers, so ist denkbar, dass sich durch eine Änderung der Feldverteilung an der Isolierstoffoberfläche die Entladungsaktivität auf die teilentladungsbeständigen Nanopartikel konzentriert. Bereiche unbeeinflussten Basispolymers werden nicht in gleichem Maße durch die Oberflächenteilentladung beansprucht wie im ungefüllten Isolierstoff. Dies verlangsamt die Erosion des Kompositwerkstoffs insgesamt [TAN-04].

Haftvermittler / Werkstoff-Füllstoff-Wechselwirkung: Eine weitere mögliche Erklärung für die erhöhte Oberflächenteilentladungsbeständigkeit von Nanokompositen stützt sich auf eine Wechselwirkung zwischen Polymerketten und Füllstoffpartikeln. In Nanokompositen existiert an der Polymer-Füllstoff-Grenzfläche ein Wechselwirkungsbereich, Interphase genannt. Seiler macht 2014 diesen Bereich mittels AFM sichtbar und zeigt, dass räumlich ausgedehnte Wechselwirkungsbereiche nicht bei allen Werkstoff-Füllstoff-Kombinationen auftreten [SEI-14]. Für Nanokomposite, die erhöhte Oberflächenteilentladungsbeständigkeit aufweisen, wird angenommen, dass in der Interphase eine eingeschränkte Kettenbeweglichkeit bzw. erhöhte Bindungskräfte vorherrschen, die einer Zersetzung entgegenwirken [HEI-15]; [KOZ-04]; [PRE-11]; [TAN-10b]; [TAN-06b]. Unter der Annahme sphärischer Füllstoffpartikel, homogener Verteilung und konstanter Dicke dieser Interphase können zahlreiche Versuchsergebnisse mithilfe des Interphasenvolumenmodells interpretiert werden. Das Modell beschreibt den Zusammenhang zwischen Füllstoffanteil, Interphasendicke und Grad der Eigenschaftsveränderung des Werkstoffs [RÄT-09a]; [RÄT-10]; [SEI-16].

Oberflächliche Ansammlung von Füllstoff: Eine Ansammlung von Nanopartikeln an der Isolierstoffoberfläche stellt eine weitere Erklärung für eine erhöhte Beständigkeit polymerer Nanokomposite gegenüber Oberflächenteilentladungen dar [IIZ-14]. Aufgrund der hohen Teilentladungsbeständigkeit der Füllstoffpartikel wird durch die Oberflächenteilentladung ausschließlich das Basispolymer zersetzt. REM- und EFM-Untersuchungen geschädigter Isolierstoffoberflächen zeigen, dass bei Nanokompositen inselartige Strukturen, umgeben von Gebieten tieferer Erosion, gebildet werden [KOZ-05]. Die räumliche Ausdehnung dieser Inseln wird mit etwa 5 μm angegeben [MAI-08]. Auch ungefüllte Werkstoffe zeigen im Erosionsgebiet ein ausgeprägtes Oberflächenrelief. Kompositwerkstoffe weisen jedoch im Vergleich dazu deutlich ausgeprägtere Unterschiede zwischen Erhöhungen und Vertiefungen auf. EDX-Analysen unterstützen die Vermutung, dass es sich bei den erhabenen Strukturen, die besonders deutlich in stark erodierten Bereichen auftreten, um Anhäufungen von Nanopartikeln handelt [KOZ-05]; [MAI-08] (Abbildung 9).

Bei hohen Füllgraden (17,4 Gew. % bis 25 Gew. %) kann Meichsner im erodierten Bereich eine zusammenhängende Schicht aus Nanopartikeln an der Werkstoffoberfläche nachweisen. Die Schichtdicke liegt in einem Bereich zwischen 30 nm und 200 nm und ist durch

einfache Reinigung (d. h. Abwischen der Oberfläche) nicht entfernbar. TEM-Untersuchungen legen nahe, dass die Partikel teilweise versintern, d. h. fest miteinander verbunden sind [MEI-12]. Es wird angenommen, dass darunterliegende, ungefüllte Polymerbereiche durch eine solche TE-beständige Partikelschicht geschützt werden [TAN-10b]. Das Fortschreiten der Erosion wird demnach gebremst, so dass die Beständigkeit des Werkstoffs gegenüber Oberflächenteilentladungen steigt [BRO-11]; [KOZ-05]; [MAI-08]; [TAN-10b]; [TAN-06b].

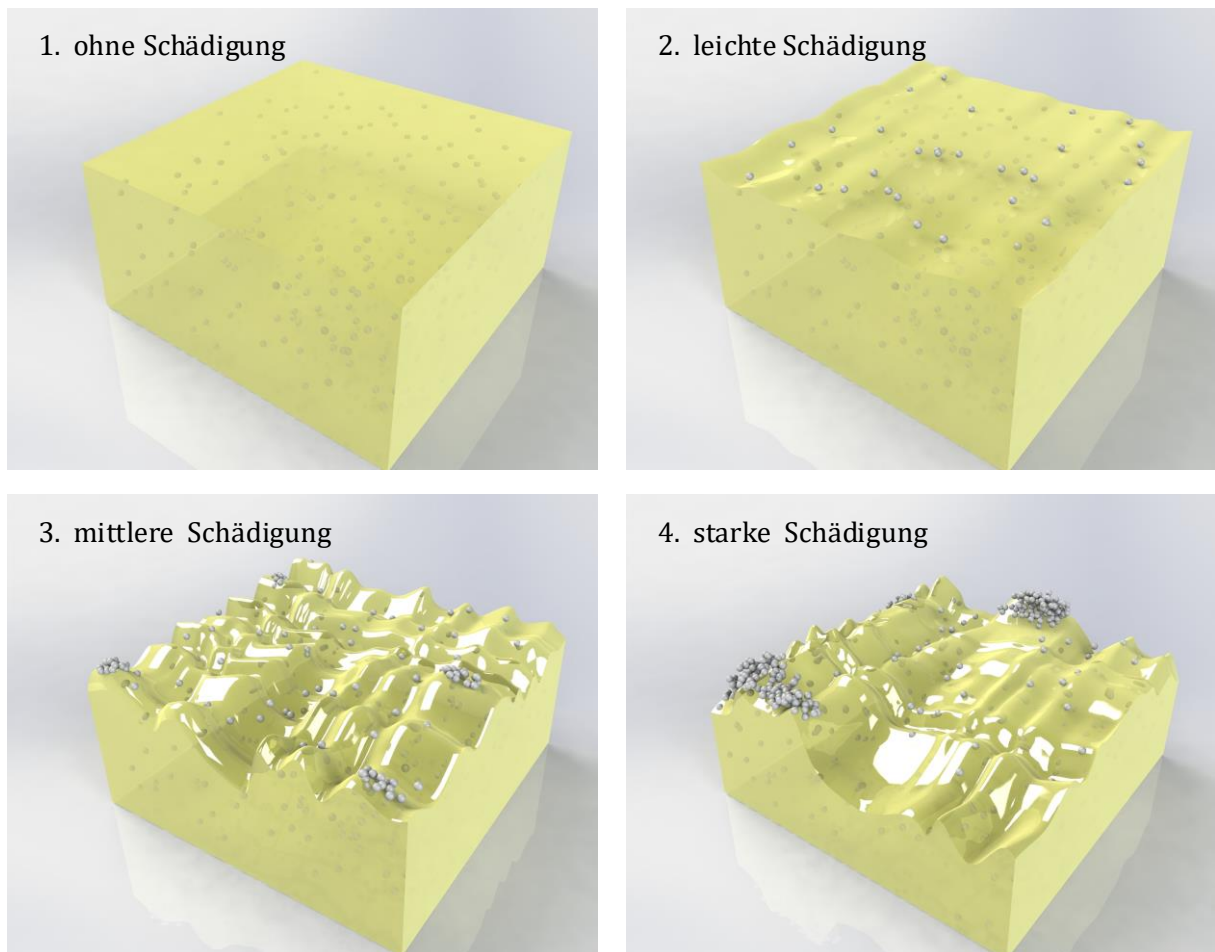


Abbildung 9: *Schädigung von Nanokompositen durch Oberflächenteilentladungen (nach [KOZ-05])*

Der überwiegende Teil der Untersuchungen zum Einfluss von Füllstoffen auf die Oberflächenteilentladungsbeständigkeit erfolgt bei Raumtemperatur. Preetha untersucht mit Aluminiumoxid gefüllte Nanokomposite auf Epoxidharzformstoffbasis. Der Fokus liegt dabei auf der Bestimmung des Einflusses der Feldstärke auf die Oberflächenteilentladungsbeständigkeit bei einer Temperatur von 60 °C. Untersuchungen bei Temperaturen oberhalb der Glasübergangstemperatur fehlen [PRE-14]. Weitere Untersuchungen zum Einfluss von Nanofüllstoffen auf die Oberflächenteilentladungsbeständigkeit bei erhöhten Temperaturen sind nicht bekannt.

3 Aufgabenstellung

Die Hauptisolierung elektrischer Hochspannungsmaschinen wird durch das gleichzeitige Auftreten hoher elektrischer Felder und hoher Temperaturen beansprucht. Das Vorhandensein von Teilentladungen im Nennbetrieb ist üblich und nach internationalen Produktnormen zulässig. Die dabei vorherrschenden Temperaturen erfordern Isolierstoffe der thermischen Klassen F oder H. Das bedeutet, dass eine Erwärmung des Isoliersystems im ungestörten Betrieb bis zu einer maximalen Temperatur von 155 °C (F) bzw. 180 °C (H) zulässig ist.

Die Wahl geeigneter Isolierwerkstoffe für diesen Anwendungsfall stellt aufgrund der Vielfalt verfügbarer Polymere sowie der Vielzahl von Eigenschaften zu deren Charakterisierung eine Herausforderung dar. Die Anzahl möglicher Werkstoffvarianten potenziert sich durch die Verwendung von Füllstoffen zur Optimierung des Eigenschaftsprofils der Tränklarze. Dabei zeigen sich nanoskalige Füllstoffe aufgrund der teilweise erheblichen Verbesserung der Teilentladungsbeständigkeit zur Optimierung von Tränklarzen in der Statorisolierung elektrischer Hochspannungsmaschinen als besonders geeignet. Gleichzeitig ist anzunehmen, dass im Gegensatz zu Mikrokompositen die Imprägnierbarkeit der Statorisolierung bei Verwendung von Nanokompositen mit sphärischen Partikel, die typischerweise einen Durchmesser kleiner 100 nm aufweisen, nicht beeinträchtigt ist.

Eine anwendungsnahe Bewertung möglicher Werkstoffvarianten im Isoliersystem ist mit erheblichem Zeit- und Kostenaufwand verbunden, weshalb zur Eingrenzung der Variantenzahl die Bestimmung für die Anwendung relevanter Eigenschaften von Werkstoffproben zu favorisieren ist. Da das Eigenschaftsprofil vieler Polymere stark von ihrer Temperatur abhängt, ist für ein Tränklarz zur Anwendung in der Hauptisolierung sicherzustellen, dass die erforderlichen Eigenschaften auch im Bereich der Betriebstemperaturen vorliegen.

Ziel dieser Arbeit ist es, den Einfluss nanoskaliger Füllstoffe auf das Eigenschaftsprofil von Tränklarzen für Hochspannungsmaschinen, insbesondere bei hohen Temperaturen, zu bewerten.

Um dieses Ziel zu erreichen, sind folgende Teilaufgaben zu lösen:

- Auswahl und gegebenenfalls Entwicklung geeigneter Prüfverfahren sowie die Definition von Prüfbedingungen
- Bestimmung des Einflusses nanoskaliger Füllstoffe auf die Eigenschaften der Tränkhharze
- Identifizierung von Wirkmechanismen nanoskaliger Füllstoffe im Tränkhharz

4 Versuchsaufbau und Durchführung

Im folgenden Kapitel erfolgt eine Beschreibung der Methoden zur Bestimmung betriebsrelevanter Werkstoffeigenschaften von Tränkharzen. Dabei wird erläutert, wie bei der Konditionierung von Prüfkörpern, der Durchführung von Werkstoffprüfungen sowie der Auswertung von Messdaten vorgegangen wird.

4.1 Dielektrische Eigenschaften

In dieser Arbeit werden der dielektrische Verlustfaktor $\tan \delta$ sowie die relative Permittivität ϵ_r , jeweils bei Netzfrequenz, in einem für die Anwendung relevanten Temperaturbereich bestimmt. Ziel ist eine Charakterisierung der Werkstoffeigenschaften.

Messanordnung: Die Messung erfolgt in einer Elektrodenanordnung mit Schutzring an platten- bzw. tafelförmigen Prüfkörpern der Dicke $d \approx 2$ mm (Abbildung 11a). Die Elektrodenanordnung ist ein Eigenbau mit Aluminium als Elektrodenmaterial und PTFE als Werkstoff der Haltevorrichtung. Die flächige Kontaktierung wird über eine Stahlfeder sichergestellt, welche die Elektroden auf die Prüfkörperoberfläche presst. Die Dicke der Prüfkörper bestimmt somit den Elektrodenabstand.

Zur Bereitstellung der netzfrequenten Prüfspannung dient ein Hochspannungsverstärker (TREK 2020C) mit einem Verstärkungsfaktor von 2000, der mit der Hochspannungselektrode verbunden ist. Das Eingangssignal wird von einem Signalgenerator (Agilent 33220A) bereitgestellt.

Die dielektrischen Eigenschaften werden mit einem elektronischen System von Mtronix (MI540) gemessen, das phasenrichtig und in Echtzeit die erdseitigen Stromverläufe der Elektrodenanordnung und einer Referenzkondensator ermittelt. Zur korrekten Bestimmung des dielektrischen Verlustfaktors sollte die Referenzkapazität eine relative Permittivität von $\epsilon_r = 1$ aufweisen, was üblicherweise durch einen gasgefüllten Kondensator realisiert wird. In dem hier verwendeten Aufbau wird ein Pressgaskondensator (96,21 pF, SF₆) von Hartmann & Braun mit einer Spannungsfestigkeit von 120 kV als Referenzkapazität eingesetzt.

Aus dem Phasenversatz der Ströme von Elektrodenanordnung und Referenz kann der Verlustwinkel δ ermittelt und somit der dielektrische Verlustfaktor $\tan \delta$ berechnet werden. Dies erfolgt über eine proprietäre Software an einem PC. Die Bestimmung der

Kapazität der Elektrodenanordnung mit Prüfling C_x erfolgt durch den Vergleich der Stromverläufe an Referenz- und gemessenem Kondensator. Über C_x und die Abmessungen der Elektrodenanordnung kann ein Zahlenwert für ϵ_r berechnet werden. Die Dicke d der Prüfkörper fließt linear in die Berechnung ein und ist je nach Werkstoff unterschiedlich [VDE 0303 Teil 4] (vgl. Kapitel 5.4). Die Dicke d wird für jeden Prüfkörper separat an vier unterschiedlichen Stellen im Bereich der Auflagefläche der Messelektrode bestimmt. Dazu wird ein digitaler Messschieber (MPE = 30 μm) verwendet. Zur Berechnung von ϵ_r wird der Mittelwert der ermittelten Prüfkörperdicken herangezogen.

Um die Temperatur bei der Messung vorgeben zu können, befinden sich die Elektrodenanordnung und der Prüfkörper in einem Trockenofen (Heraeus UT 6200), der im Umluftmodus betrieben wird (Abbildung 10).

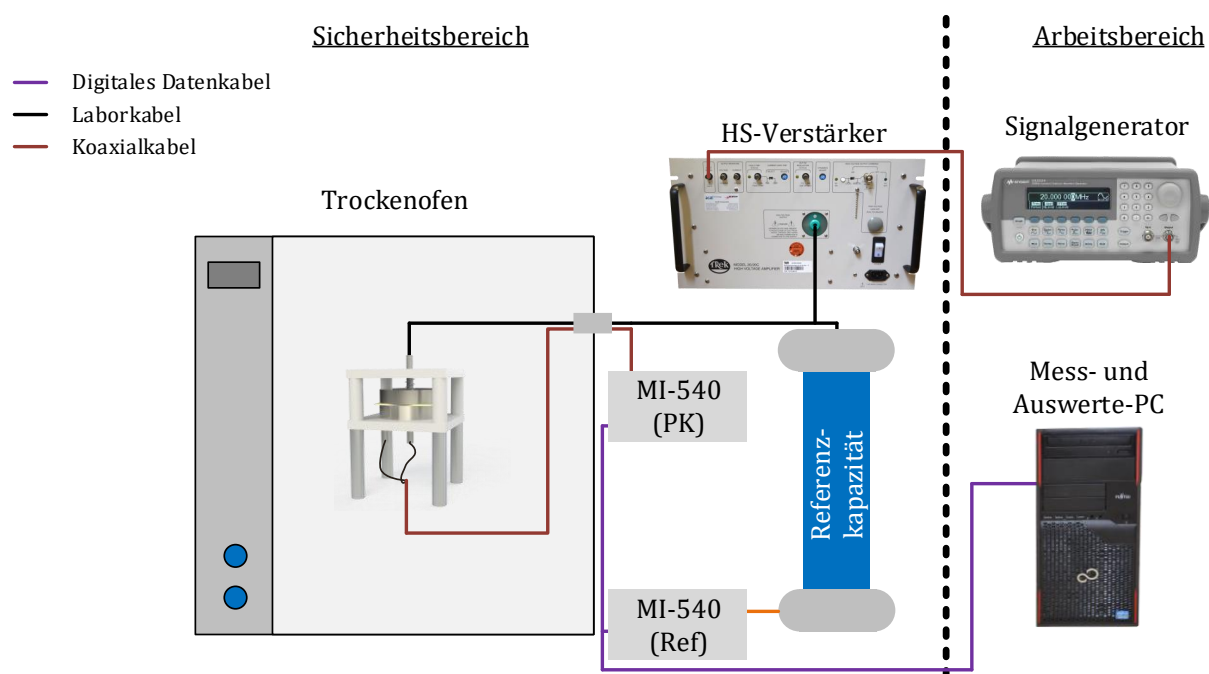


Abbildung 10: Messaufbau zur Bestimmung von ϵ_r und $\tan \delta$ bei unterschiedlichen Temperaturen

Konditionierung: Da die dielektrischen Eigenschaften von Isolierwerkstoffen maßgeblich von polarem Wasser im Prüfkörper beeinflusst werden, ist es sinnvoll, zu Beginn der Messung durch Konditionierung einen einheitlichen und möglichst niedrigen Feuchtegehalt der Proben sicherzustellen. In Vorversuchen werden dazu die plattenförmigen Prüfkörper über einen Zeitraum von drei Wochen bei 100 °C gelagert und dabei die Masseänderung der Prüfkörper bestimmt. Es zeigt sich, dass bereits nach etwa 4 h keine nennenswerte Masseänderung mehr stattfindet.

Es wird definiert, dass eine Trocknung für alle Prüfkörper bei 100 °C für mindestens 24 h durchgeführt wird. Im Anschluss erfolgt eine Lagerung in luftdichten Behältnissen für

mindestens 24 h, wobei eine geringe Feuchte durch den Einsatz von Silikagel in ausreichender Menge sichergestellt wird. Diese Art der Konditionierung wird nach DIN IEC 60093 als 24 h/18-28 °C/< 1,5 % bezeichnet [DIN IEC 60093].

Prüfbedingungen: Die Luft im Trockenofen wird mittels Silikagel möglichst trocken gehalten, um eine Änderung des Feuchtegehalts der Prüfkörper während der Messung zu verhindern. Zusätzlich wird trockene Druckluft (Feuchtegehalt ca. 10 % RH bei Raumtemperatur) über eine Durchföhrung in den Trockenofen eingebracht. Die Durchflussrate betrögt etwa 2 l/s. Eine Bestimmung der relativen Feuchte im Trockenofen bei einer Temperatur von 60 °C ergibt einen Wert von weniger als 2 % RH.

Der dielektrische Verlustfaktor und die relative Permittivitöt sind weitgehend unabhöngig von der Amplitude der angelegten Spannung. Um Durchschlöge, elektrische Alterung o. ä. der Prüfkörper durch hohe Feldstärken zu vermeiden, wird eine Spannung von $U = 1 \text{ kV}$ zur Messung verwendet.

Durchföhrung und Auswertung: Die Bestimmung der dielektrischen Eigenschaften erfolgt in einem Temperaturbereich zwischen 30 °C und 170 °C an $n = 5$ Prüfkörpern je Werkstoff. Hierfür wird ein zeitgesteuertes Programm verwendet, das die Temperatur ausgehend von 30 °C in 10-K-Schritten steigert. In Vorversuchen wird ermittelt, dass jeder Temperaturschritt für mindestens 2 h gehalten werden muss, damit Ofenvolumen, Elektrodenanordnung und Prüfkörper die eingestellte Temperatur aufweisen und sich für die dielektrischen Eigenschaften ein stationärer Zustand einstellt.

Wöhrend der gesamten Messdauer werden die Kapazitöt der Elektrodenanordnung sowie der dielektrische Verlustfaktor kontinuierlich erfasst. Das Messsystem ist so konfiguriert, dass die Werte von C_x und $\tan \delta$ alle 10 Sekunden in eine Datei gespeichert werden. Zur Auswertung wird der Mittelwert von mindestens 30 Datenpunkten ($\cong 5 \text{ min}$ Aufzeichnungsdauer) im stationären Zustand gebildet. Die Berechnung von ϵ_r erfolgt mithilfe einer genormten Berechnungsvorschrift [VDE 0303 Teil 4]. Zusötzlich wird beröcksichtigt, dass durch die thermische Ausdehnung der Prüfkörper die Dicke der Prüfkörper d und somit der Elektrodenabstand der Prüfanordnung eine temperaturabhöngige GröÖe darstellt. Über den Längenausdehnungskoeffizienten α der untersuchten Werkstoffe kann für die jeweiligen Temperaturen eine rechnerische Korrektur von d erfolgen (vgl. Kapitel 5.6).

4.2 Spezifische elektrische Leitföhmigkeit

Die spezifische elektrische Leitföhmigkeit ist eine charakteristische Eigenschaft von Isolierwerkstoffen. Im Rahmen dieser Arbeit erfolgt ihre Bestimmung in Abhöngigkeit von der Temperatur.

Messanordnung: Zur Bestimmung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit κ wird das Messsystem Keithley 6017 B verwendet, das eine Kombination aus einer Gleichspannungsquelle (bis 1000 V, Fehler: 0,15 % + 100 mV) und einem Elektrometer darstellt. Zur Messung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit wird eine Gleichspannung U über eine Elektrodenanordnung mit Schutzring an einen plattenförmigen Prüfkörper der Dicke $d \approx 1$ mm gelegt. Bedingt durch die Schwindung bei der Härtung der Polymere ist die Dicke d der Prüfkörper je nach Werkstoff unterschiedlich. Analog zum Vorgehen bei der Bestimmung der dielektrischen Eigenschaften wird die Dicke d für jeden Prüfkörper an vier unterschiedlichen Stellen im Bereich der Auflagefläche der Messelektrode mit einem digitalen Messschieber (MPE = 30 μ m) bestimmt. Zur Berechnung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit κ wird der Mittelwert der gemessenen Prüfkörperdicken herangezogen.

Mit dem Elektrometer des Messsystems wird der Strom I gemessen, der bei anliegender Spannung U durch den Prüfkörper fließt [SEA-82]. Die spezifische elektrische Leitfähigkeit wird mittels der Gleichung

$$\kappa = \frac{d}{A} \cdot \frac{I}{U} \quad \text{Gleichung 10}$$

berechnet, wobei die effektive Elektrodenfläche A von der Geometrie der Elektrodenanordnung mit Schutzring abhängt [DIN IEC 60093].

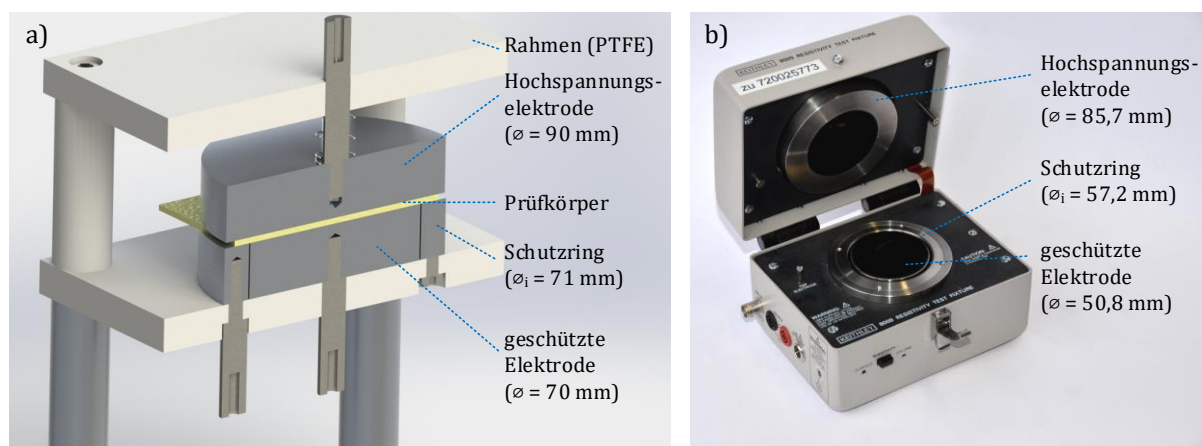


Abbildung 11: a) Schnittbild einer Elektrodenanordnung mit Schutzring (Eigenbau) zur Bestimmung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit und des dielektrischen Verlustfaktors; b) Elektrodenanordnung mit Schutzring Keithley 8009 zur Bestimmung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit

Zur Bestimmung der Werkstoffeigenschaften bei hohen Temperaturen befindet sich die Elektrodenanordnung in einem Trockenofen. Bei Temperaturen bis 80 °C wird eine kommerzielle Elektrodenanordnung mit Schutzring von Keithley (Modell: 8009) verwendet, deren Elektroden aus leitfähigem, elastischem Kunststoff bestehen (Abbildung 11b). Die

flexiblen Elektroden gleichen kleine Unebenheiten der Prüfkörperoberfläche aus und entsprechen den Empfehlungen der Norm IEC 60093. Die Leitung zwischen dieser Anordnung und dem Elektrometer ist doppelt geschirmt. So wird ein niedriger Störpegel und damit eine vergleichsweise hohe Empfindlichkeit der Strommessung ermöglicht.

Die Spezifikationen von Kabel und Messbox erlauben keinen Einsatz bei Temperaturen oberhalb von 80 °C, weshalb für diesen Temperaturbereich eine Elektrodenanordnung mit Schutzring nach Abbildung 11a verwendet wird. Um bei dieser Anordnung eine gute Kontaktierung der Prüfkörper sicherzustellen, kommt eine beidseitig mit temperaturbeständigem, leitfähigem Klebstoff beschichtete Kupferfolie zum Einsatz, die den Prüfkörper fest und flächig mit den Elektroden verbindet. Als Messleitung wird ein Koaxialkabel mit PTFE-Isolierung eingesetzt.

Konditionierung: Wie in Kapitel 2.1.3 ausgeführt, stellt der Feuchtegehalt im Prüfkörper für viele Werkstoffe einen entscheidenden Einflussfaktor auf die spezifische elektrische Leitfähigkeit dar. Durch eine Konditionierung der Prüfkörper wird sichergestellt, dass zu Beginn der Messung ein möglichst geringer Feuchtegehalt vorherrscht. Dazu werden die Prüfkörper bei 100 °C für 24 h getrocknet und anschließend bis zur Messung bei trockenen Bedingungen gelagert (24 h/18-28 °C/<1,5 %). Auf diese Weise wird ein einheitlicher, möglichst geringer Feuchtegehalt sichergestellt.

Prüfbedingungen: Die Prüfspannung U beträgt 1000 V DC, was dem Maximalwert für das verwendete Messsystem entspricht und im Bereich der Empfehlungen von DIN IEC 60093 liegt (100 V und 15000 V) [DIN IEC 60093]. Eine hohe Gleichspannung führt bei gegebener spezifischer elektrischer Leitfähigkeit zu einem hohen Strom I , wodurch der Einfluss des Messrauschens auf das Nutzsignal minimiert wird.

Der untersuchte Temperaturbereich ist begrenzt durch den Versuchsaufbau. Eine sinnvolle Messung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit für die eingesetzten Werkstoffe ist im Temperaturbereich $60\text{ °C} \leq T \leq 170\text{ °C}$ möglich. Temperaturen unter 60 °C führen für den überwiegenden Teil der Werkstoffe zu Strömen im Bereich der Größenordnung des Messrauschens ($< 1 \cdot 10^{-14}\text{ A}$) und werden somit nicht ausgewertet.

Trockenmittel im Ofen verhindern, dass die Prüfkörper während der Prüfung Feuchtigkeit aufnehmen, wodurch sich ihre spezifische elektrische Leitfähigkeit ändern würde. Der Feuchtegehalt kann bis zu einer Temperatur von 60 °C gemessen werden und beträgt $< 2\text{ \% RH}$. Somit ist anzunehmen, dass die Feuchtaufnahme während der Prüfung minimal ist.

Durchführung und Auswertung der Prüfung: Der Polarisationszustand des Prüfkörpers zu Beginn der Prüfung hat entscheidenden Einfluss auf das Ergebnis. Um diesen für alle Prüfkörper gleichermaßen zu definieren, werden Hochspannungs- und Messelektrode

vor der Messung kurzgeschlossen. Der Kurzschlussstrom wird mit dem Elektrometer erfasst. Sobald ein stationärer Zustand bei einem Mittelwert des Stromes von 0 A erreicht ist, wird die Prüfspannung angelegt. Dieser Schritt wird als Depolarisation bezeichnet und dauert bei einer Temperatur von 60 °C je nach Werkstoff zwischen 1,5 h und 3 h.

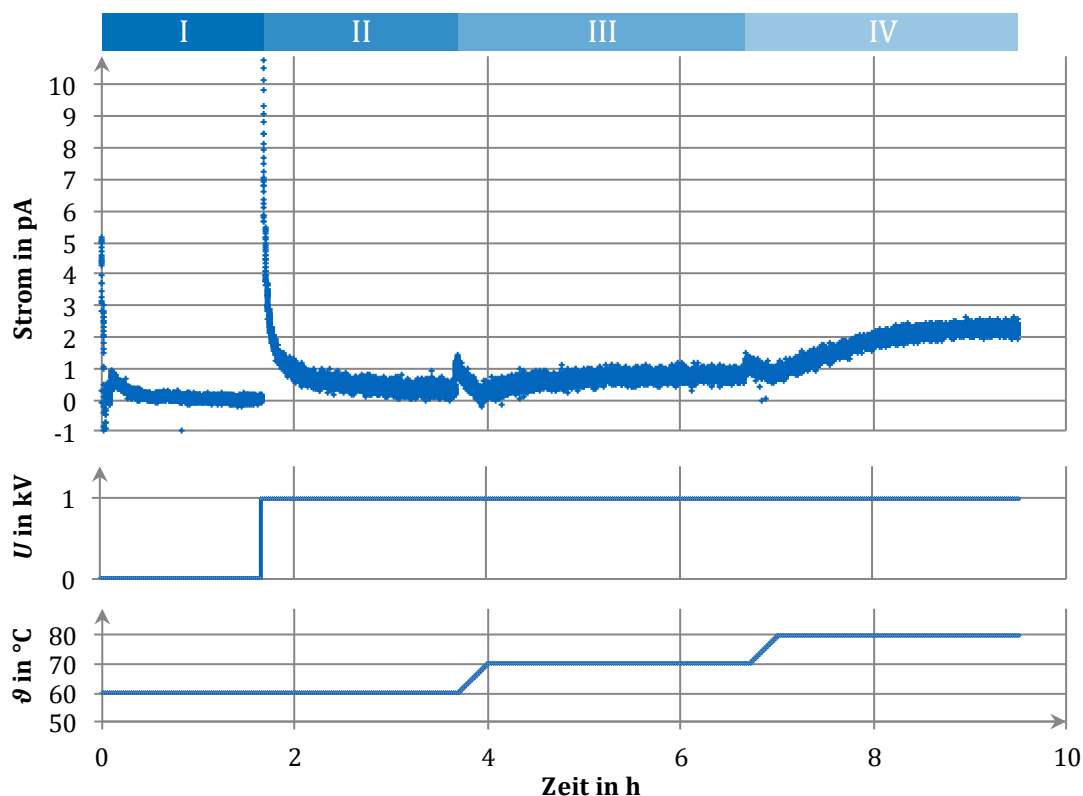


Abbildung 12: Exemplarischer Verlauf von Strom, Spannung und Temperatur bei der Prüfung eines ungesättigten Polyesterharzes gefüllt mit 1 Gew. % Nano-SiO₂ in der Elektrodenanordnung Keithley 8009

Am Ende der Depolarisation wird ein Signal (Rauschen) mit Scheitelwerten in der Größenordnung von $\pm 1 \cdot 10^{-13}$ A erfasst (Abbildung 12, Abschnitt I). Eine mögliche Ursache dieses Rauschens stellen triboelektrische Störspannungen im Messkabel dar, die durch mechanische Vibrationen (z. B. durch den Umluftventilator) entstehen können.

Der zeitliche Verlauf der Stromstärke besteht aus einer transienten und einer stationären Komponente. Die transiente Komponente klingt mit der Zeit ab. Die Relaxationszeit des Abklingvorgangs ist abhängig von den Abklingzeitkonstanten der wirksamen Polarisationsmechanismen und kann von wenigen Pikosekunden bis zu mehreren Monaten betragen [BEY-92]. Die spezifische elektrische Leitfähigkeit ist über den stationären Anteil des Stroms durch das Prüfkörpervolumen definiert. In Abhängigkeit von den Eigenschaften des Werkstoffs und den Prüfbedingungen ist es jedoch mitunter sehr zeitintensiv, transiente und stationäre Anteile voneinander zu unterscheiden. Bei Bestimmung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit nach DIN IEC 60093 wird der

Strom durch den Prüfkörper 1 min, 2 min, 5 min, 10 min, 50 min und 100 min nach dem Anlegen der Prüfspannung ermittelt. Sind zwei aufeinanderfolgende Messwerte identisch, wird ein stationärer Zustand angenommen und der entsprechende Stromwert zur Berechnung von κ herangezogen. Ist nach 100 min kein stationärer Zustand erreicht, stellt der zeitliche Verlauf des Stroms das Messergebnis dar [DIN IEC 60093]. Die Messungen im Rahmen dieser Arbeit können mit deutlich höherer zeitlicher Auflösung erfolgen. Ebenso ist eine Begrenzung der Messdauer aus wirtschaftlichen Gründen nicht erforderlich. Abweichend von der Prüfnorm wird folgendermaßen verfahren:

Die Prüfspannung wird nach der Depolarisation zugeschaltet, wodurch der Strom erwartungsgemäß aufgrund der Polarisierungseffekte sprunghaft ansteigt. Die Anstiegszeit ist kürzer als die zeitliche Auflösung des Elektrometers von 2 s, weshalb im Verlauf der Messwerte ein Sprung erscheint. Unmittelbar nach dem Sprung klingt der Strom im zeitlichen Verlauf überproportional ab. Nach etwa 2 h wird ein stationärer Wert erreicht (Abbildung 12, II). In Voruntersuchungen bei 60 °C konnte gezeigt werden, dass sich die Stromwerte 2 h und 12 h nach Zuschalten der Prüfspannung im Bereich der Messunsicherheit nicht unterscheiden. Dies gilt für alle untersuchten Werkstoffe. Deshalb wird angenommen, dass bei Temperaturen von mindestens 60 °C innerhalb von 2 h all jene Polarisationsmechanismen abgeklungen sind, die den Messwert signifikant beeinflussen. Demnach kann der Wert der Strommessung 2 h nach Anlegen der Prüfspannung bei Temperaturen von mindestens 60 °C in guter Näherung zur Bestimmung des stationären Wertes der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit herangezogen werden.

Im nächsten Schritt der Prüfung wird die Temperatur um 10 K gesteigert (Abbildung 12, III). Während der Aufheizphase kommt es verstärkt zu Störungen und folglich zu einem verfälschten Messsignal. Nach etwa 2 h erreicht der Strom einen annähernd stationären Wert. Es wird angenommen, dass dieser Anstieg ausschließlich auf thermische Effekte zurückzuführen ist. Folglich dauert es ca. 1,5 h bis 2 h, bis sich das gesamte Prüfkörpervolumen um 10 K erwärmt hat. In einem weiteren Schritt wird die Solltemperatur des Trockenofens um weitere 10 K erhöht und die Stromwerte werden für weitere 2 h aufgezeichnet (Abbildung 12, III und IV). Für den Temperaturbereich von 90 °C bis 170 °C ist das Prozedere der Messung analog. Die Prüfung wird mit einem Stichprobenumfang von $n = 3$ Prüfkörpern je Werkstoff durchgeführt.

Die Berechnung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit für die jeweiligen Prüftemperaturen erfolgt nach Gleichung 10. Der Strom durch den Prüfkörper I ist dabei der Mittelwert von mindestens 150 Messwerten (≈ 5 min Messdauer) im stationären Bereich am Ende eines Temperaturschrittes. Die Dicke d der Prüfkörper hängt von der Prüftemperatur ab. Analog zur Bestimmung der dielektrischen Eigenschaften wird dieser

Wert für jede Prüftemperatur über den Längenausdehnungskoeffizienten α des untersuchten Werkstoffs rechnerisch korrigiert. In der Norm DIN IEC 60093 ist eine derartige Korrektur nicht vorgesehen [DIN IEC 60093].

4.3 Beständigkeit gegenüber elektrischem Treeing

Elektrisches Treeing ist im Bereich des Isoliersystems von Hochspannungsmaschinen ein entscheidender Schädigungsmechanismus, der häufig für einen Ausfall und folglich für Stillstandzeiten der Maschine verantwortlich ist [BRÜ-08]; [VOG-06]. Elektrisches Treeing in der Hauptisolierung von Hochspannungsmaschinen führt fast ausschließlich zu einer Schädigung des Tränkharzes, da der Glimmer im Vergleich dazu eine viel höhere Teilentladungsbeständigkeit aufweist. Daher ist die Treeingbeständigkeit besonders für Tränkharze eine Schlüsseleigenschaft [STO-04]; [VOG-06].

Prüfanordnung: Die Bestimmung der Beständigkeit polymerer Isolierstoffe gegenüber elektrischem Treeing ist nicht genormt. Sie erfolgt häufig durch Beanspruchung von Isolierwerkstoffen in Nadel-Platte-Elektrodenanordnungen (z. B. [SHI-77], [LAU-80], [IIZ-09]). Dabei wird die Treeeinsetzzeit t_i , also die Zeitspanne zwischen dem Zuschalten der Prüfspannung und der Detektion einer ersten Schädigung des Werkstoffs, im Bereich der Nadelspitze gemessen. Ebenfalls wird die Durchschlagzeit t_b , d. h. die Zeit vom Treeinsatz bis zum Durchschlag der Anordnung, ermittelt. Eine vergleichende Untersuchung der Treeingbeständigkeit soll im Rahmen dieser Arbeit nach demselben Prinzip erfolgen.

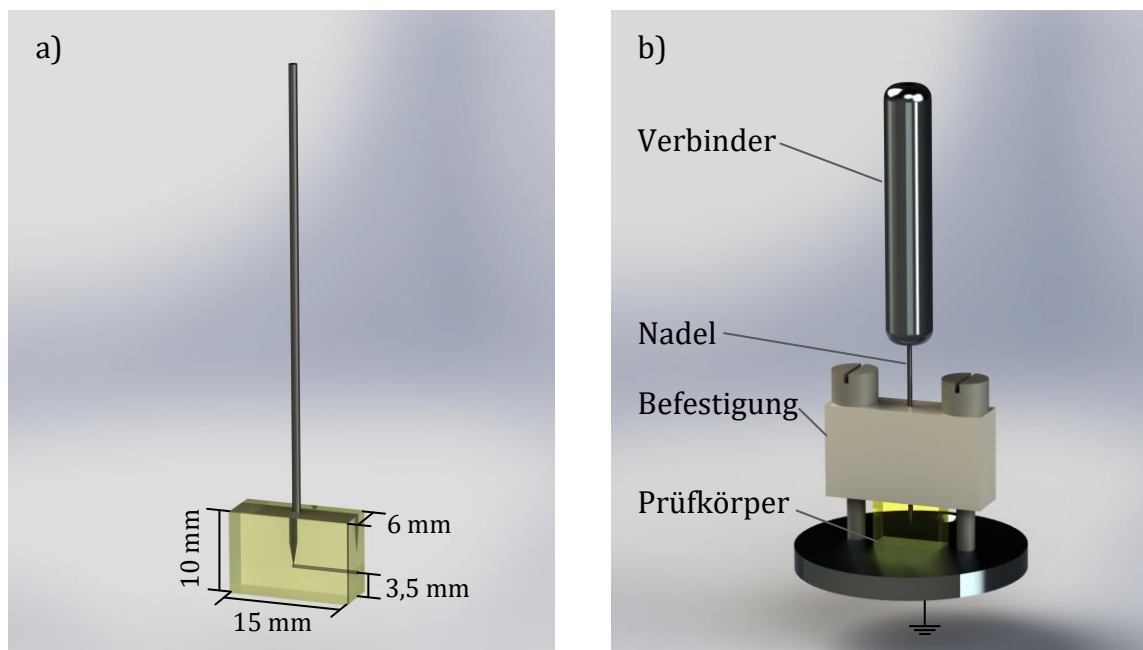


Abbildung 13: a) Prüfkörper mit Nadelelektrode zur Untersuchung der Treeingbeständigkeit; b) Prüfkörper mit Befestigungs- und Kontaktelementen

Als Hochspannungselektroden kommen Nadeln des japanischen Herstellers Ogura Jewel mit $\varnothing = 1$ mm und einem Spitzenradius von $r = 5$ μm zum Einsatz. Diese werden bei der Prüfkörperherstellung so im Werkstoff eingebettet, dass sich ein Abstand zwischen Nadelspitze und geerdeter Plattenelektrode von 3,5 mm ergibt (vgl. Kapitel 5.4 und Abbildung 13). Prüfanordnungen mit Ogura-Nadeln eignen sich besonders zur Untersuchung der Treeingbeständigkeit, da ein definierter Spitzenradius gewährleistet wird und somit über den Elektrodenabstand die maximale Feldstärke kontrolliert werden kann [ANG-11]; [CHA-93]; [COO-90]; [TAN-06a].

Die eingebetteten Nadeln werden mit einem Adapterstück aus Aluminium verbunden, das den Anschluss von 4-mm-Federsteckern ermöglicht. Als Erdelektrode wird eine Aluminiumplatte mit einem Durchmesser von 50 mm verwendet. Um mögliche Hohlräume zwischen Prüfkörper und Erdelektrode zu verhindern, wird die Unterseite des Prüfkörpers mit Silberleitlack bestrichen. Zur Befestigung steht eine mit Schrauben versehene Haltevorrichtung zur Verfügung. Über die Schrauben wird der Prüfkörper mit möglichst geringer mechanischer Kraft in Position gehalten. Vorversuche zeigten, dass ein sehr hohes Anzugdrehmoment das Treewachstum beschleunigt (vgl. Kapitel 2.2.2, [ARB-89]).

Die Bestimmung des Treeeinsatzes erfolgt über ein computergesteuertes Kamerasystem (PCO Sensicam Long-Exposure), das mit einem 180-mm-Zoom-Objektiv ausgestattet und auf den Bereich zwischen Hochspannungs- und Erdelektrode ausgerichtet ist. Der Fokuspunkt wird auf die Nadelspitze gesetzt und mithilfe einer Lampe wird eine geeignete Beleuchtungssituation geschaffen. So können kontrastreiche Bilder aufgenommen werden, welche die Detektion des Treeeinsatzes in vielen Fällen ermöglichen. Durch die vergleichende Betrachtung mehrerer aufeinanderfolgender Bilder ist es möglich, bereits sehr kleine Schädigungen zu erkennen. Es wird abgeschätzt, dass ein Treeeinsatz als solcher erkannt wird, wenn eine Ausdehnung der Schädigung von ca. 50 μm ($\cong 8$ Bildpunkte) erreicht ist.

Zur Untersuchung des Temperatureinflusses auf die Treeingbeständigkeit wird eine Anordnung entwickelt, mit deren Hilfe die Temperatur des Einbettungsmediums eingestellt werden kann. Der Aufbau, bestehend aus einem Borosilikatglasbecken und einem Einhängethermostat (Abbildung 14a), ermöglicht ein sicheres Arbeiten bei bis zu 150 °C Prüftemperatur. Aufgrund seiner hohen Temperatur- und Temperaturwechselbeständigkeit erlaubt das Borosilikatglas die Beobachtung von Treeeinsatz und Treewachstum sowie die Herstellung einer geeigneten Beleuchtungssituation für die Aufnahme kontrastreicher Bilder. Durch zusätzliche Gitterelemente sowie eine Ölauffangwanne wird die erforderliche Personen- und Anlagensicherheit hergestellt. Um die Prüfungen trotz Aufheiz- und Abkühlphasen von bis zu 12 h Dauer effizient durchführen zu können, werden zwei Prüfkörper gleichzeitig im Becken befestigt. Mit zwei Kamera-

und Beleuchtungssystemen ist es möglich, zwei Prüfkörper direkt nacheinander zu beanspruchen, ohne dass das Prüfgefäß geöffnet werden muss.

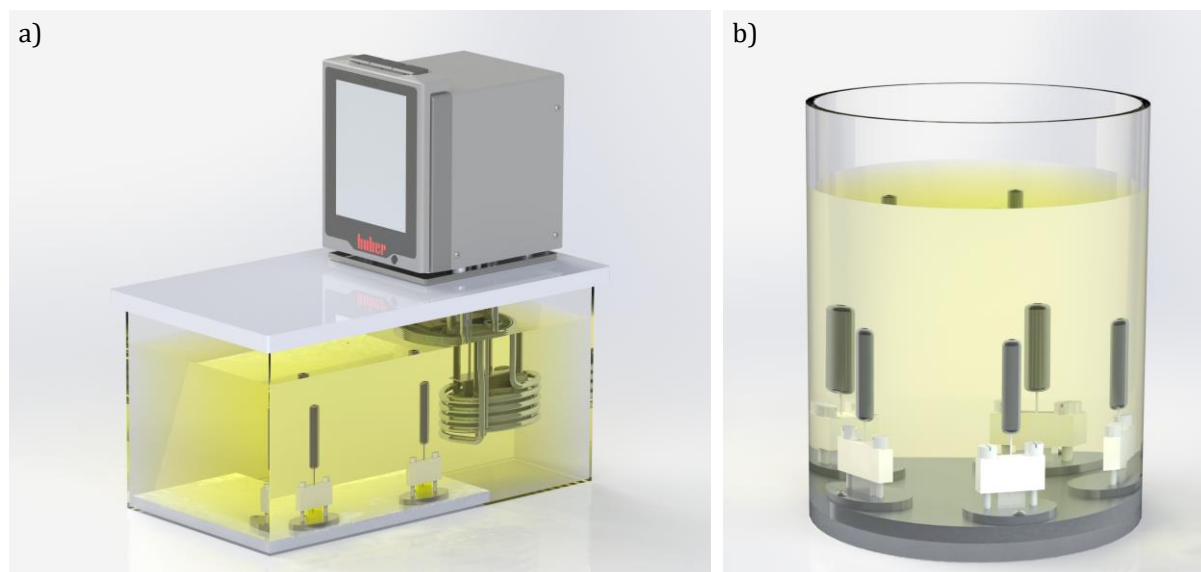


Abbildung 14: Anordnung zur Untersuchung der Beständigkeit gegenüber elektrischem Treeing für a) Temperaturen bis 150 °C und b) Raumtemperatur

Prüfungen bei Raumtemperatur werden in einem Prüfbecken aus Glas durchgeführt (Abbildung 14b). Die Elektrodenanordnung sowie die Befestigung der Prüfkörper entsprechen denjenigen für hohe Temperaturen, jedoch können in dieser Anordnung bis zu fünf Prüfkörper parallel beansprucht werden. Diese Parallelisierung der Prüfung ist zweckmäßig, um trotz langer Versuchszeiten einen statistisch belastbaren Stichprobenumfang bei allen untersuchten Werkstoffen zu ermöglichen. In der Konsequenz wird die Wechselstromprüfung beim Auftreten von Durchschlageignissen an einem Prüfling unterbrochen. Die Ermittlung der Durchschlagzeiten für die übrigen Prüfkörper wird durch sekundengenaue Erfassung von Durchschlageignissen sowie die elektronische Protokollierung der erneuten Zuschaltung der Prüfspannung realisiert.

Konditionierung: Bei der Herstellung der Prüfkörper werden im Vorfeld Temperaturprogramm, Formwerkstoffe und Trennmittel variiert und jeweils auf die verarbeiteten Werkstoffe abgestimmt. Das Ergebnis stellt einen Kompromiss dar, bei dem der Vernetzungsgrad hoch und die innere mechanische Spannung und somit die Neigung zur Rissbildung niedrig gehalten werden (vgl. Kapitel 5.4). Im Verlauf der ersten Versuche wird festgestellt, dass nach der Härtung im Prüfkörper vorhandene Spannungsrisse den Treeeinsatz und das Treewachstum maßgeblich beeinflussen. Daher werden alle Prüfkörper nach ihrer Härtung im Lichtmikroskop auf Spannungsrisse untersucht und ausschließlich solche Prüflinge beansprucht, die unbeschädigt sind (Abbildung 15).

Nach der Härtung sind die Prüfkörper trüb und matt, was auf eine nicht perfekte Oberflächenbeschaffenheit der Gießformen zurückzuführen ist. Um die Untersuchung im Lichtmikroskop durchführen und im Laufe der Prüfung Treteeinsatz und Treewachstum erkennen zu können, müssen die Prüfkörper möglichst klar und durchsichtig sein. Um dies zu erreichen, wird die Oberfläche mit einer abrasiv wirkenden Polierpaste und Watte nachbearbeitet.

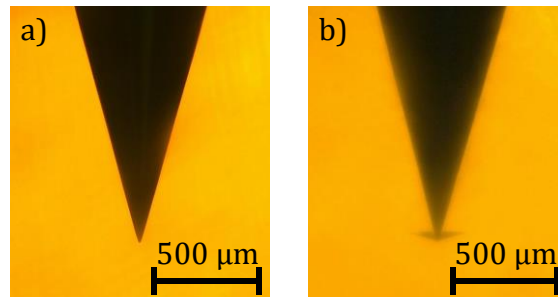


Abbildung 15: Mikroskopie von eingebetteten Nadelelektroden zur Erkennung von Spannungsrissen, a) ohne Schädigung (100-fache Vergrößerung, Durchlicht), b) mit sichtbarem Spannungsriss (100-fache Vergrößerung, Durchlicht)

Die Untersuchung der Prüfkörper im Mikroskop sowie die mechanische Bearbeitung der Oberfläche erfolgen unmittelbar nach ihrer Entnahme aus den Gießformen. Bis zur Prüfung werden die Prüfkörper bei definierten Umgebungsbedingungen für mindestens 120 h eingelagert (120 h/18-28 °C/50 %).

Prüfbedingungen: In ersten Versuchsreihen wird für ausgewählte Werkstoffe die Prüfspannung bei Raumtemperatur in einem Bereich zwischen 5 kV und 25 kV variiert und der in der Literatur häufig beschriebene überproportionale Zusammenhang zwischen Einsetzzeit t_i und Prüfspannung U bestätigt. Die Einsetzzeit bei 20 kV zeigt in dieser Versuchsreihe die beste Wiederholbarkeit. Die Werte von t_i liegen im Bereich weniger Minuten [NIE-13].

Für vergleichende Untersuchungen wird daher eine Prüfspannung von $U = 20$ kV als geeignet erachtet. Die Frequenz von $f = 50$ Hz entspricht der Betriebsfrequenz vieler rotierender Hochspannungsmaschinen und führt zu einer anwendungsnahen Beanspruchung der Werkstoffe. Als Spannungsquelle dient ein Hochspannungstransformator TEO 100/5 der Firma MWB, welcher von einem TuR SG 1 Stelltransformator gespeist wird. Zur Spannungsmessung werden ein kapazitiver Teiler und das Hochspannungsmesssystem HV-3000 der Firma H+H verwendet. Das Hochspannungsmesssystem bietet die Möglichkeit der Durchschlagerkennung, die eine automatische Abschaltung der Prüfspannungsversorgung sowie die Protokollierung von Durchschlagereignissen am

angeschlossenen Messrechner ermöglicht. Der Durchschlagzeitpunkt kann sekunden genau ermittelt werden. Zusätzlich wird der Prüfer per E-Mail über den Durchschlag in Kenntnis gesetzt.

Um Überschläge der Prüfanordnung bei Prüfspannungen über 10 kV zu vermeiden, wird Elantas BecFluid® 9902 als Einbettungsmedium eingesetzt. Dabei handelt es sich um eine synthetische, organische Esterflüssigkeit, die als umweltfreundliche Alternative zu Mineralölen in Transformatoren Anwendung findet. Vorteilhaft ist neben der geringen Toxizität eine günstige Permittivität, die mit einem Wert von $\epsilon_r = 3,2$ (bei 20 °C) im Bereich der zu untersuchenden Isolierstoffe liegt. Somit können Feldüberhöhungen im Bereich der Grenzfläche Prüfkörper-Einbettungsmedium gering gehalten werden. Durch Lagerung der Prüfkörper in Ester über einen Zeitraum von mehreren Wochen bei täglicher Massebestimmung wird festgestellt, dass BecFluid® 9902 nicht in die untersuchten Prüfkörper eindringt.

Für die Prüfung bei erhöhten Temperaturen werden in Vorversuchen Einsetzzeit und Durchschlagzeit für EP im Temperaturbereich zwischen 70 °C und 150 °C ermittelt. Es zeigt sich, dass die Durchschlagzeiten bei Prüftemperaturen über 100 °C im Bereich weniger Sekunden liegen. Dies wirkt sich ungünstig auf die Auswertbarkeit der Prüfung aus. Zudem treten bei Temperaturen über 100 °C noch vor der elektrischen Belastung bei Heizraten kleiner $0,3 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ gehäuft Risse im Bereich der Nadelspitze auf, wodurch die Prüfkörper unbrauchbar werden. Um den Einfluss der Temperatur auf die Treeingbeständigkeit zu bestimmen, werden die Untersuchungen bei Raumtemperatur durch Messungen bei 70 °C und 100 °C ergänzt.

Durchführung und Auswertung: Zur Prüfung werden die auf den Erdplättchen befestigten Prüfkörper auf eine im Prüfbecken befindliche Erdelektrode geschraubt. Über ein Kabel wird eine Verbindung zwischen Nadelelektrode und Transformator hergestellt. Für Prüfungen bei erhöhten Temperaturen wird ein Einhängethermostat so eingestellt, dass innerhalb von 4 h die gewählte Zieltemperatur erreicht ist. Eine geringe Heizrate verhindert, dass thermische Spannungen im Prüfkörper zu Spannungsrissen führen.

Die Prüfspannung wird mit einer Geschwindigkeit von $2 \text{ kV}\cdot\text{s}^{-1}$ bis auf 20 kV gesteigert. Bei Erreichen dieses Spannungswertes startet die Aufnahme von Bildern zur Einsetzzeitermittlung. Fortan wird für Raumtemperaturprüfungen alle 10 s, bei erhöhten Temperaturen alle 2 s je ein Bild vom Bereich der Nadelspitze aufgezeichnet. Über einen Vergleich aufeinanderfolgender Bilder kann der Treeeinsatz erkannt und über die Zeitstempel der Bilddateien die Einsetzzeit t_i bestimmt werden.

Bereits erste Versuche zeigen, dass bei einigen Raumtemperaturprüfungen innerhalb von mehreren hundert Stunden kein Durchschlagereignis auftritt. Eine Bestimmung der

Durchschlagzeit t_b innerhalb einer angemessenen Zeitspanne ist in diesen Fällen nicht möglich. Für vergleichende Messungen wird eine maximale Prüfdauer von 100 h festgelegt. Bleibt ein Durchschlageignis aus, wird dies durch eine Zensierung in der statistischen Auswertung berücksichtigt (vgl. Kapitel 6.1).

Der Stichprobenumfang für die Bestimmung der Beständigkeit gegenüber elektrischem Treeing beträgt $n = 5$ je Werkstoff. Für den Werkstoff UP-MF können nicht ausreichend Prüfkörper zur Verfügung gestellt werden, weshalb der Stichprobenumfang auf $n = 3$ verringert werden muss.

4.4 Beständigkeit gegenüber Oberflächenteilentladungen

Oberflächenteilentladungen bezeichnen eine Entladung entlang der Grenzflächen unterschiedlicher Isolierstoffe (häufig Gas-Feststoff). Sie stellen eine Entladungsart dar, die in zahlreichen hochspannungstechnischen Anordnungen auftreten kann und häufig mit einer Schädigung der Isolierstoffoberfläche einhergeht [KRE-64]. Bei rotierenden Hochspannungsmaschinen sind Oberflächenteilentladungen besonders im Bereich des Nutaustritts zu erwarten. In der Folge kann die Hauptisolierung beschädigt, das Entstehen von elektrischem Treeing begünstigt und die Lebensdauer der Maschine verkürzt werden. Für die Hauptisolierung ist anzunehmen, dass aufgrund der hohen Beständigkeit von Tape und Glimmer gegenüber Teilentladungen hauptsächlich das Tränkharz angegriffen wird [DYM-02]; [EME-05]. Um eine möglichst hohe Lebensdauer der Maschine sicherzustellen, sollte das eingesetzte Tränkharz auch bei im Betrieb herrschenden Temperaturen eine möglichst hohe Oberflächenteilentladungsbeständigkeit aufweisen.

Prüfanordnung: Im Rahmen dieser Arbeit soll die Untersuchung der Beständigkeit gegenüber Oberflächenteilentladungen in Anlehnung an die Norm DIN EN 60343 erfolgen. Diese beschreibt ein Prüfverfahren zur Bestimmung der Beständigkeit gegenüber Durchschlag infolge von Oberflächenteilentladung [DIN EN 60343]. Dazu wird eine Prüfanordnung verwendet, die aus einer senkrecht auf einem plattenförmigen Prüfkörper ruhenden zylindrischen Hochspannungselektrode ($\varnothing 6$ mm) besteht (Abbildung 16b). Der Prüfkörper liegt auf einer ausreichend dimensionierten, flachen Erdelektrode. An der zylindrischen Elektrode wird die netzfrequente Prüfspannung angelegt, die ausgehend vom Tripelpunkt eine Oberflächenteilentladung hervorruft. Diese Entladung führt zu einer Schädigung der Isolierstoffoberfläche und letztlich zu einem Durchschlag der Anordnung, der das Ende der Prüfung darstellt. Die Zeit bis zum Durchschlag stellt das Ergebnis der Prüfung dar.

Problematisch bei der Anwendung dieser Norm ist, dass die Prüfdauer für moderne polymere Isolierwerkstoffe mehrere Wochen betragen kann, da die Beanspruchung nur

in geringem Maße skalierbar ist. Eine Erhöhung der Prüfspannung führt rasch zu Überschlügen und somit zu einer anderen Belastungsart [REF-14]. Die Beanspruchung lässt sich auch erhöhen, indem die Prüfkörperdicke verringert wird. Bei Tränkhharzen ist dies jedoch fertigungstechnisch aufwendig und ab einem gewissen Grad nur durch den Einsatz von Weichmacheradditiven möglich. Daher wird festgestellt, dass die Prüfung verschiedener Tränkhharzvarianten bei unterschiedlichen Umgebungsbedingungen unter Anwendung der Vorschriften von DIN EN 60343 in einem überschaubaren zeitlichen Rahmen nicht möglich ist.

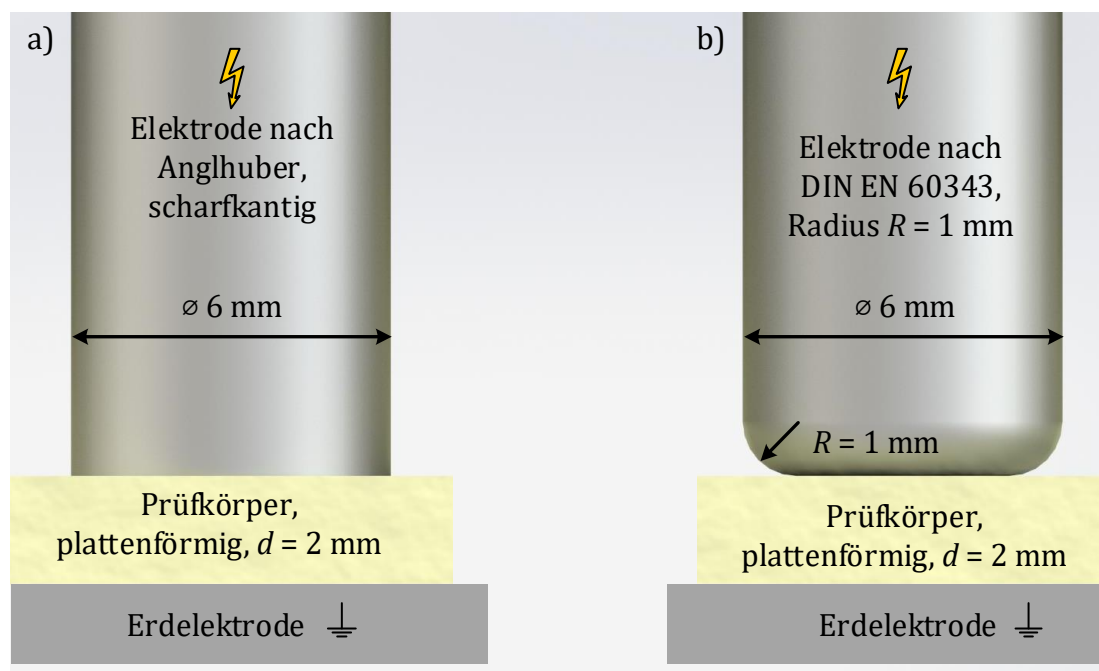


Abbildung 16: Elektrodenanordnungen zur Prüfung der Beständigkeit gegenüber Oberflächenteilentladungen, a) nach Anghuber [ANG-11], b) nach DIN EN 60343 [DIN EN 60343]

Zur Lösung dieser Problematik entwickelte Anghuber ein modifiziertes Prüfverfahren in Anlehnung an DIN EN 60343, das auch in dieser Arbeit Anwendung findet. Dabei erfolgt die Beanspruchung von plattenförmigen Prüfkörpern der Dicke $d = 2 \text{ mm}$ mit Oberflächenteilentladungen über einen Zeitraum von 100 h. Messgröße ist dabei der Grad der Schädigung der Prüfkörperoberfläche. Als Elektrode wird eine Stab-Platte Anordnung in Anlehnung an DIN EN 60343 verwendet, wobei abweichend davon eine scharfkantige Elektrode (Radius $R \cong 100 \mu\text{m}$) eingesetzt wird (Abbildung 16a). Diese Änderung führt zu einer geringfügigen Erhöhung der Erosionstiefe und des erodierten Volumens [ANG-11]. Untersuchungen von Seiler legen jedoch nahe, dass die Ergebnisse vergleichender Untersuchungen von dieser Änderung der Elektrodengeometrie nicht nennenswert beeinflusst werden [SEI-13]. Ein Vorteil scharfkantiger Elektroden ist, dass die Erosion in

einem sehr definierten Bereich um die Elektrode herum stattfindet, was die Bestimmung der Erosionstiefe und des erodierten Volumens erleichtert [ANG-11].

In Vorversuchen wird festgestellt, dass einige Prüfkörper nach der Prüfung auf der Unterseite teilentladungsbedingte Beschädigungen aufweisen. Dies wird auf eine Entladungsaktivität in kleinen Lufteinschlüssen zurückgeführt. Diese können zwischen Erdelektrode und Prüfkörper entstehen, sofern deren Oberflächen kleine Unebenheiten aufweisen. Um diese unerwünschte Entladung zu verhindern, wird auf der Unterseite der Prüfkörper im Bereich der Hochspannungselektrode ein Stück Kupferfolie aufgeklebt. Folie und Klebstoff sind leitfähig und temperaturbeständig bis 170 °C.

Zur effizienten Durchführung der Prüfung werden analog zu den Vorschlägen in DIN EN 60343 in einer geeigneten Vorrichtung und in ausreichendem Abstand zueinander mehrere Stellen auf einem oder mehreren verschiedenen Prüfkörpern simultan beansprucht [DIN EN 60343]. Beim Verfahren nach Anghuber ist mit einem Durchschlag während der Prüfung nicht zu rechnen, was die simultane Beanspruchung mehrerer Prüfkörper oder Belastungsstellen vereinfacht.

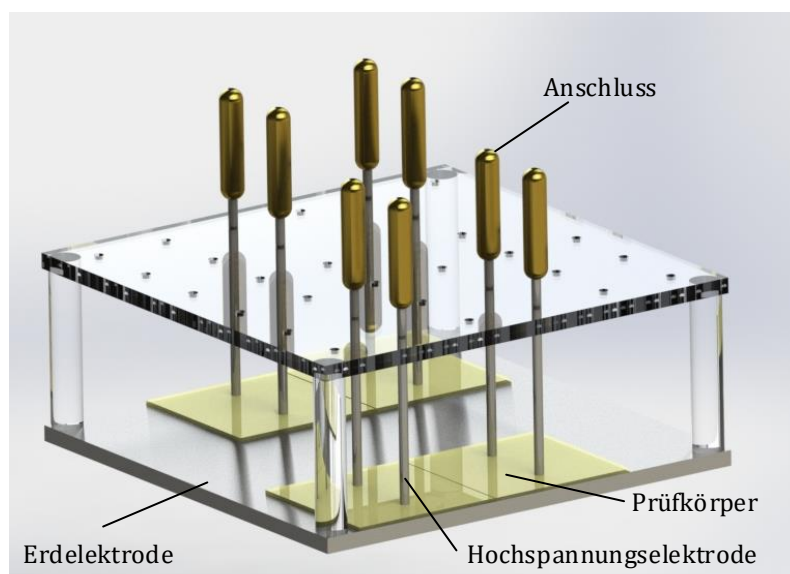


Abbildung 17: *Prüfanordnung zur Untersuchung der Beständigkeit gegenüber Oberflächenteilentladungen unter Laborbedingungen*

Für Untersuchungen unter Laborbedingungen wird eine von Anghuber und Seiler etablierte Versuchsanordnung verwendet (Abbildung 17). Auf die in DIN EN 60343 geforderte erzwungene laminare Strömung getrockneter Luft wird hierbei verzichtet. Eine weitere Abweichung zur Norm stellt die Masse der Elektroden von 160 g dar, welche den in DIN EN 60343 festgesetzten Wert von 30 g übersteigt. Der Einfluss der Elektrodenmasse wird bei Prüfung nicht-elastischer Werkstoffe als vernachlässigbar erachtet. Die Prüfspannung wird über einen Hochspannungsverstärker (TREK 20/20c) zur Verfügung gestellt, der von einem Signalgenerator (Agilent 33220A) gespeist wird.

Um die Beständigkeit gegenüber Oberflächenteilentladungen bei erhöhten Temperaturen zu bestimmen, wird diese Anordnung weiterentwickelt. Ziel dabei ist es, den Einfluss der Temperatur auf das Prüfergebnis zu ermitteln, während die elektrische Festigkeit und somit die Entladungsintensität des Gases, in dem die Prüfung durchgeführt wird, konstant gehalten werden.

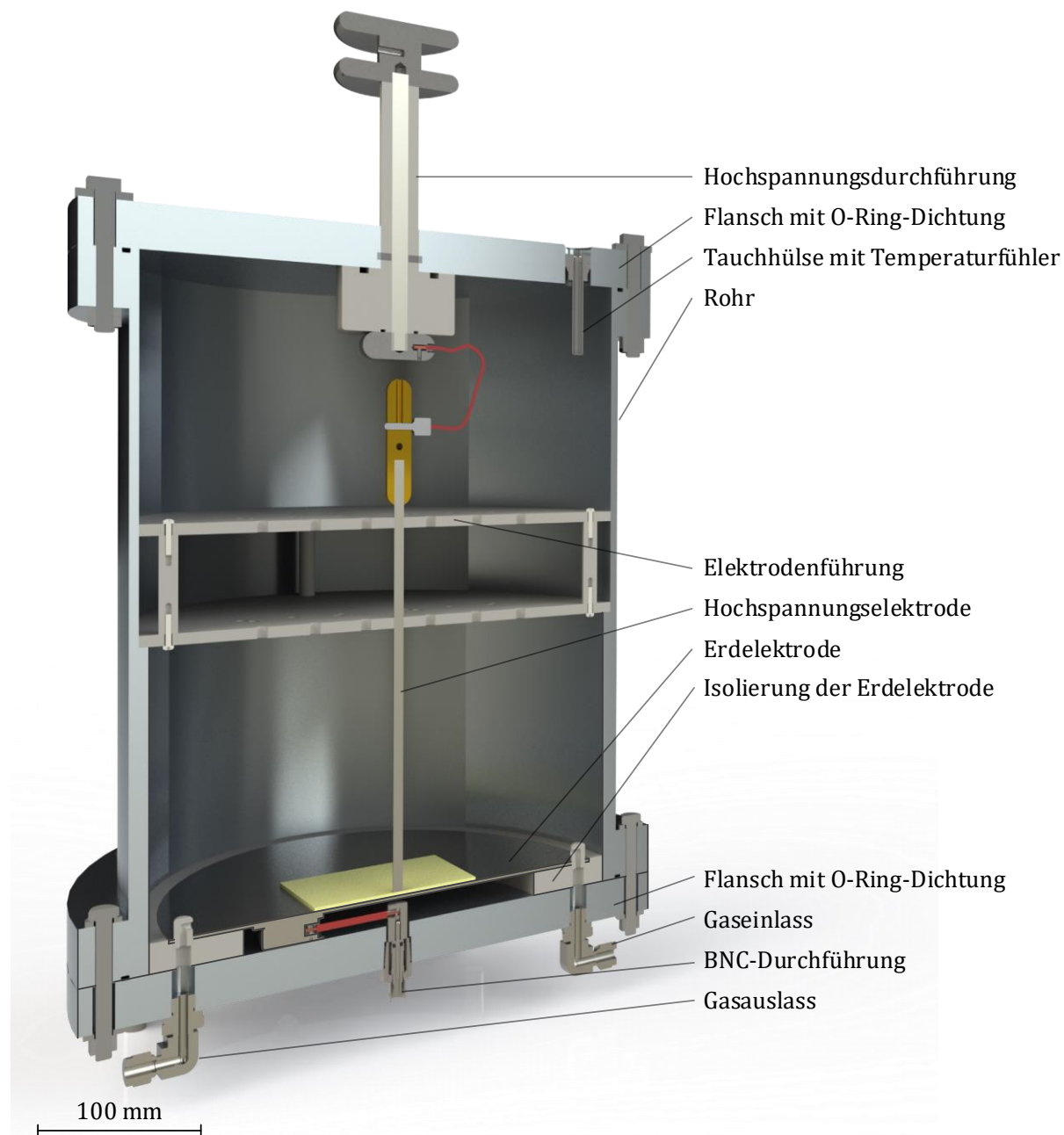


Abbildung 18: *Schnittbild des Druckbehälters zur Prüfung der Beständigkeit gegenüber Oberflächenteilentladungen bei Temperaturen bis 150 °C*

Bekannt ist, dass Gase bei höheren Temperaturen und konstantem Druck nach dem Gesetz von Avogadro ein größeres Volumen beanspruchen bzw. eine geringere Dichte aufweisen. Da die elektrische Festigkeit von Gasen von deren Dichte abhängt, wird

geschlussfolgert, dass die Gasdichte über der Temperatur konstant gehalten werden muss, um eine konstante temperaturunabhängige Entladungsintensität herzustellen. Bei Durchführung der Prüfungen im Labor herrscht eine Temperatur von ca. 298 K bei einem Luftdruck von im Mittel 952 hPa (nach der Höhenformel für München, 519 m über NN). Dementsprechend ist ein absoluter Druck p bei erhöhter Temperatur T nach

$$p(T) = \frac{952 \text{ hPa}}{298 \text{ K}} \cdot T \quad \text{Gleichung 11}$$

einzustellen.

Aus dieser Überlegung heraus wird ein Prüfgefäß konzipiert, dimensioniert und hergestellt, das eine Druckhaltung bei erhöhten Temperaturen ermöglicht. Es besteht aus einem Aluminiumrohr mit je einem Blindflansch an der Ober- und Unterseite, das in einen Trockenofen gestellt und dadurch temperiert werden kann. Die Auslegung der Wandstärken für das Prüfgefäß und die Blindflansche erfolgt mit ausreichenden Sicherheitsaufschlägen auf Grundlage gängiger Berechnungsvorschriften. Bei zu erwartenden Überdrücken von maximal 0,05 MPa (bei 150 °C) wird vor der Inbetriebnahme eine Druckprüfung mit Wasser bei 0,45 MPa erfolgreich durchgeführt. Um die Dichtigkeit des Behälters zu gewährleisten, wird eine Flanschdichtung mit einem O-Ring aus Silikon verwendet (Abbildung 18).

Im Inneren des Prüfgefäßes befindet sich die Elektrodenanordnung zur Prüfung der Beständigkeit gegenüber Oberflächenteilentladungen. Der Durchmesser des Prüfgefäßes erlaubt die simultane Prüfung von bis zu zwei Prüfkörpern von 100 mm Kantenlänge mit jeweils maximal vier aufliegenden Hochspannungselektroden.

Im oberen Blindflansch ist eine Hochspannungsdurchführung aus PEEK mit einem Innenleiter aus Edelstahl eingebracht. Durch eine Konstruktion mit aufgeschraubten Anschlusselementen innerhalb und außerhalb des Prüfbehälters wird eine Verpressung von zwei O-Ringen hergestellt und somit die Gasdichtigkeit der Durchführung sichergestellt. Zusätzlich ist eine Tauchhülse an der Oberseite des Druckbehälters angebracht, in der ein PT-1000-Temperaturfühler positioniert wird. Dieser ist mit einem Datenlogger (Agilent 34980A) verbunden, der den Sensor ausliest und den Temperaturwert zur Protokollierung und Anzeige an einen PC weiterleitet (vgl. Übersicht, Abbildung 19).

Der untere Blindflansch wird mit einer druckdichten BNC-Durchführung ausgestattet, deren Außenleiter leitend mit dem Druckbehälter verbunden ist. Der Innenleiter wird über ein kurzes Kabelstück an der Erdelektrode angeschlossen. Diese ist gegenüber der Kesselwand elektrisch isoliert. Zwischen Erdelektrode und Gehäuse wird ein Shunt (50 Ω) geschaltet. Der Spannungsfall über diesem Messwiderstand wird mit einem Oszilloskop (Agilent DS05014A) bestimmt, das über ein temperaturbeständiges BNC-

Kabel sowie einen Überspannungsableiter (kombinierter Gasableiter mit Z-Diode) angeschlossen ist. Die Daten, die das Oszilloskop aufzeichnet, können über einen PC ausgelesen werden. Diese Anordnung ermöglicht es, kapazitive Ströme über die Erdelektrode zu messen, die durch Teilentladungsereignisse an der Hochspannungselektrode hervorgerufen werden. So kann bei geschlossenem Druckbehälter geprüft werden, ob die Prüfung ordnungsgemäß läuft und Oberflächenteilentladungen stattfinden.

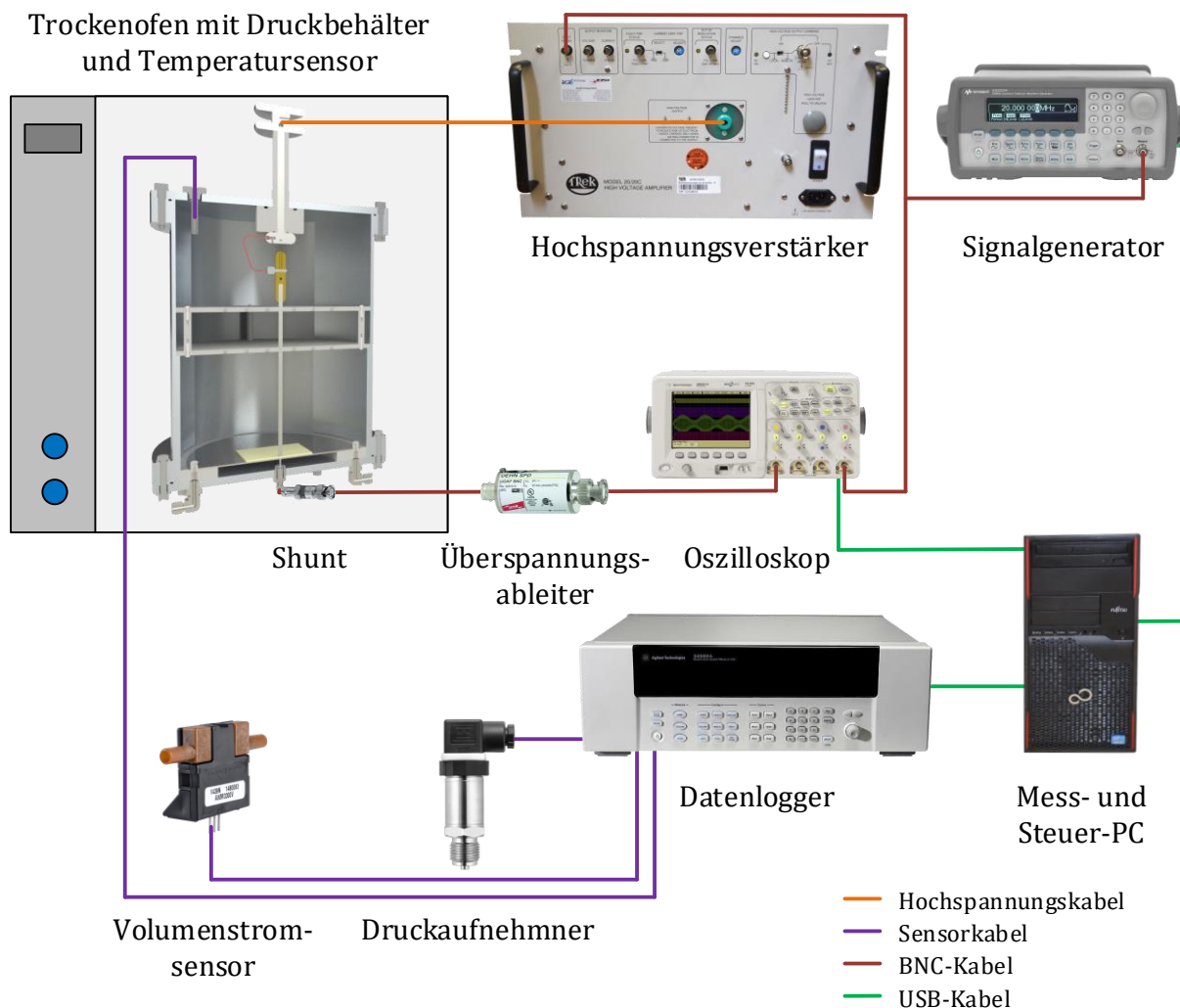


Abbildung 19: Übersicht der Verschaltung elektrischer Komponenten zur Prüfung der Oberflächenteilentladungsbeständigkeit bei erhöhten Temperaturen

In ersten Vorversuchen wird deutlich, dass ein kontinuierlicher Austausch der Gasatmosphäre im Prüfbehälter erforderlich ist, um wiederholbare Ergebnisse zu erzielen. Als Ursache hierfür wird angenommen, dass die Zersetzungsprodukte von Gas und Prüfkörper im Prüfgefäß sowohl die Entladung beeinflussen als auch die Prüfkörper chemisch angreifen. Deshalb werden am unteren Flansch zwei Anschlüsse für Druckluftleitungen angebracht (vgl. Gaseinlass, Gasauslass Abbildung 18). Über eine Umlenkdüse

aus PTFE kann eingebrachtes Gas in Richtung der Prüfkörper und der Hochspannungselektroden geführt werden. Auf der gegenüberliegenden Seite des Prüfbehälters wird ebenfalls eine Gasleitvorrichtung angebracht, die eine Verbindung zum zweiten Druckluftanschluss herstellt. Damit das zugeführte Gas mit Erreichen des Druckbehälters die im Trockenofen eingestellte Temperatur aufweist, wird eine Zuleitung von ca. 2 m Länge verwendet, die innerhalb des Ofens entlang der Heizwendel geführt wird.

Um den Druck im Behälter einzustellen, steht ein Druckregler (0 MPa – 0,068 MPa) zur Verfügung, der mit dem Gaseinlass des Prüfbehälters verbunden ist (Abbildung 20). Zur Druckmessung wird ein Druckaufnehmer eingesetzt, der über den Datenlogger ausgelesen wird. Bei Arbeiten unter Druck muss sichergestellt sein, dass auch bei einer Fehlbedienung oder einem unvorhergesehenen Ereignis, das zu einem Druckanstieg im Inneren des Behälters führt, die Personen- und Anlagensicherheit stets gewährleistet ist. Im hier verwendeten Aufbau ist deshalb ein Überdruckventil vorhanden, das ab einem Druck von ca. 0,1 MPa rel. öffnet und einen gefährlichen Druckanstieg verhindert.

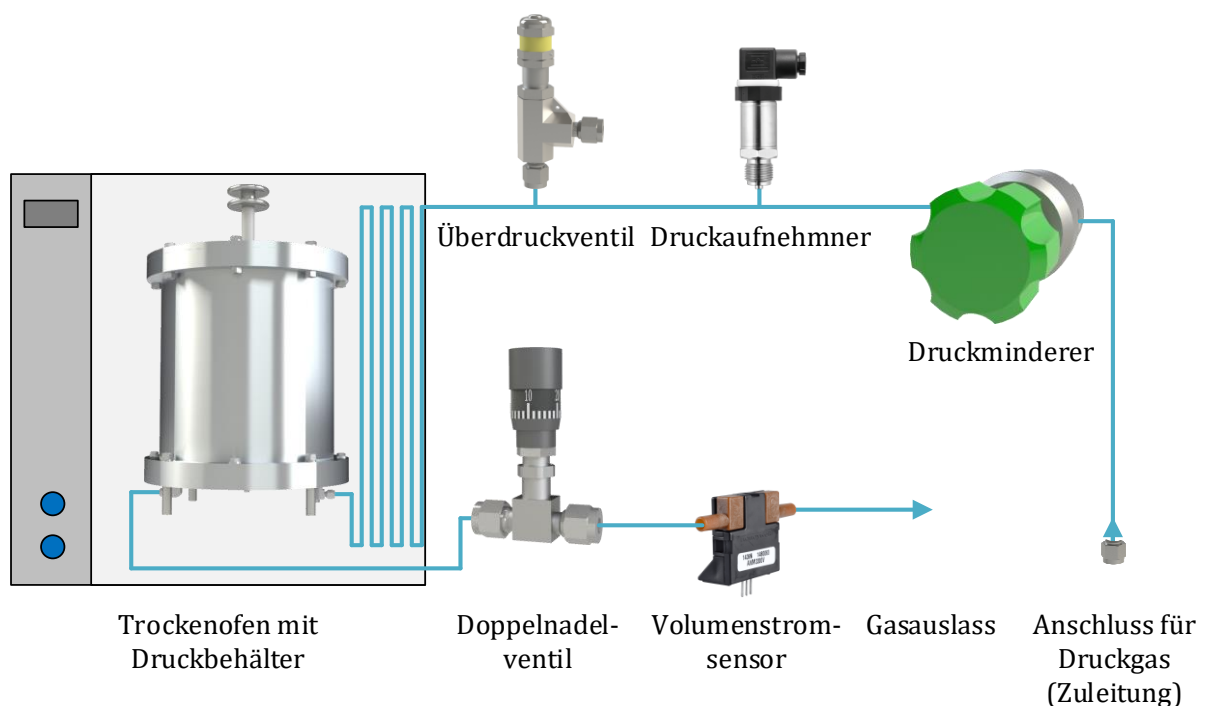


Abbildung 20: *Anschlusschema für die Spülgasführung bei der Prüfung der Oberflächenteilentladungsbeständigkeit bei hohen Temperaturen*

Der Volumenstrom des eingebrachten Gases wird über ein Feindosierventil mit Mikrometerkopf am Gasauslass gesteuert. Der Hersteller gibt im Datenblatt eine Kennlinie an, die den Zusammenhang zwischen dem Durchflusskoeffizienten und den Umdrehungen der Einstellschraube beschreibt. Unter Berücksichtigung von Druckdifferenz am Dosierventil und Durchflusskoeffizient sowie Gasart und Gastemperatur kann der

Volumenstrom des Gases berechnet werden. Um den eingestellten Gasvolumenstrom überprüfen zu können, ist ein Luftmengensensor am Dosierventil angebracht, der vom Datenlogger ausgelesen wird.

Je nach Gasart wird das Spülgas über ein zentrales Versorgungssystem bzw. über Druckgasflaschen bereitgestellt. Das Versorgungssystem liefert verdichtete und getrocknete Luft mit einem Feuchtegehalt von 10 % RH bis 15 % RH. Gase aus Druckgasflaschen sind sehr trocken. Im Datenblatt wird eine Feuchte von maximal 5 Vol.-ppm angegeben. Um Gase bei Bedarf mit Feuchtigkeit anzureichern, können diese durch ein Behältnis mit gesättigter Salzlösung (Magnesiumnitrat-Hexahydrat) geleitet werden. Dadurch stellt sich ein Feuchtegehalt des Spülgases von ca. 50 % RH bei Raumtemperatur ein.

Die Prüfspannungsversorgung wird analog zu den Versuchen bei Raumtemperatur über einen Hochspannungsverstärker erzeugt, wobei hier zusätzlich eine Anbindung an den Mess- und Steuer-PC zur Verfügung steht. Somit ist ein zeit- und ereignisgesteuertes Zuschalten der Prüfspannung möglich (z. B. 2 h nach Erreichen einer Temperatur von 100 °C).

Konditionierung: Nach ihrer Härtung werden alle Prüfkörper für mindestens 24 h ohne Gießform bei 100 °C nachgehärtet und anschließend für mindestens 24 h trocken bei Raumtemperatur gelagert (24 h/18-28 °C/<1,5 %). Durch diese Behandlung liegen Prüfkörper mit einem niedrigen Feuchtegehalt vor, die während einer 100-stündigen Beanspruchung bei trockenen Bedingungen nicht nennenswert Feuchtigkeit aufnehmen. Einzelne Prüfkörper werden für Wiederholmessungen ein weiteres Mal beansprucht. Die Elektrode liegt dabei an einem anderen Punkt auf dem Prüfkörper auf, der mindestens 30 mm von der ursprünglichen Belastungsstelle entfernt ist. In diesem Fall erfolgt vor der Wiederholmessung eine erneute Konditionierung.

Prüfbedingungen: In Anlehnung an [SEI-13] und [ANG-11] beträgt der Effektivwert der netzfrequenten Prüfwechselfspannung 11 kV. Wird zwischen Hochspannungselektrode und Prüfkörper eine Abstände von mindestens 25 mm eingehalten, so kommt es bei diesem Spannungswert sowohl unter Laborbedingungen als auch bei erhöhten Prüftemperaturen zu keinen Überschlügen auf die Erdelektrode.

Bei Prüfungen in der offenen Anordnung (Abbildung 17) können die Umgebungsbedingungen nicht kontrolliert werden. Im Labor herrscht bei diesen Versuchen eine Temperatur von 25 °C ± 2 K bei einer Feuchte von 50 % RH ± 30 % RH vor. Der Abtransport von Zersetzungsprodukten erfolgt durch natürliche Konvektion in den Laborraum.

Die Druckbehälteranordnung (Abbildung 18) ermöglicht die Kontrolle von Gasart, Spülgasstrom, Gasdruck und Temperatur. Dies sind bekannte Einflussgrößen auf das Ergebnis der Prüfung, welche für eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse kontrolliert

werden müssen (vgl. Kapitel 2.3.2). Als Spülgase werden getrocknete Druckluft, synthetische Luft (20 % Sauerstoff, 80 % Stickstoff), befeuchtete synthetische Luft sowie reiner Stickstoff (Reinheit $\geq 99,999\%$) eingesetzt. Vergleichende Untersuchungen zum Einfluss der Temperatur und der Wirkung nanoskaliger Füllstoffe erfolgen in einer Atmosphäre aus trockener, synthetischer Luft.

Die Prüfungen im Druckbehälter werden bei Temperaturen von 25 °C, 70 °C und 100 °C durchgeführt. Prüftemperaturen über 100 °C führen zu einem Erweichen der Werkstoffe so dass die Elektroden in den Werkstoff einsinken, was die Elektrodengeometrie und somit das Prüfergebnis beeinflusst. Bei vergleichenden Untersuchungen bei erhöhten Temperaturen wird die Gasdichte konstant gehalten und der Gasdruck entsprechend Gleichung 11 auf 1096 hPa für 70 °C bzw. 1192 hPa für 100 °C eingestellt. Um einen definierten Volumenstrom einstellen zu können, müssen Versuche bei Raumtemperatur im Prüfgefäß ebenfalls bei leicht erhöhtem Druck durchgeführt werden. Dieser Überdruck von ca. 2 hPa ergibt einen absoluten Druck von 957 hPa bis 962 hPa in Abhängigkeit von der Wetterlage. Aufgrund von Wetteränderungen, tageszeitbedingten Luftdruckschwankungen, Änderung des Eingangsdrucks am Druckregler und auch einer Regelabweichung bzw. einer Drift des Druckreglers selbst lässt sich der Gasdruck nur mit begrenzter Präzision einstellen. Während der Versuchsdurchführung wird eine Abweichung von 1,5 % vom Sollwert akzeptiert. Bei Überschreitung dieses Werts wird am Druckregler manuell nachgeregelt.

Voruntersuchungen an EP bei 100 °C Prüftemperatur zeigen, dass die Schädigung der Werkstoffoberfläche mit zunehmendem Spülgasstrom im Bereich zwischen $5\text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$ und $25\text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$ zunimmt. Zwischen $25\text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$ und $60\text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$ (größtmögliche Öffnung des Dosierventils) besteht kein Zusammenhang zwischen der Schädigung der Werkstoffoberfläche und dem Volumenstrom des Spülgases. Für vergleichende Untersuchungen wird ein Spülgasstrom vom $40\text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$ eingestellt, was einem doppelten Luftwechsel je Stunde Prüfdauer entspricht.

Um die Prüfung effizient zu gestalten, werden in einem Versuchsdurchlauf bis zu vier Elektroden auf einen Prüfkörper aufgesetzt. Dabei ist durch ausreichend Abstand sichergestellt, dass sich die Belastungsstellen nicht gegenseitig beeinflussen oder sich erodierte Bereiche überschneiden. Die offene Anordnung für Prüfungen unter Laborbedingungen erlaubt somit eine gleichzeitige Beanspruchung von 36 Belastungsstellen. Im geschlossenen Prüfgefäß können maximal zwei Prüfkörper mit jeweils 4 Belastungsstellen geprüft werden.

Durchführung und Auswertung: Nach 100-stündiger Beanspruchung der Prüfkörper mit Oberflächenteilentladungen wird die Erosion der Prüfkörperoberfläche bewertet. Dazu wird ein Laserprofilometer verwendet. Mit diesem ist es möglich, die Oberflächenstruktur

von reflektierenden, opaken Objekten zu bestimmen. Um die durchsichtigen bzw. teildurchsichtigen Tränkharpzprüflinge damit vermessen zu können, werden Silikonabgüsse der erodierten Bereiche angefertigt, deren Oberflächen in guter Näherung ein Negativabbild des Prüfkörpers darstellen [SEI-13]. Die Abtastung erfolgt in einem Raster von $10\ \mu\text{m}$ in x- und y-Richtung. Tiefenwerte können mit einer Auflösung von $500\ \text{nm}$ erfasst werden.

Bedingt durch das Messprinzip des Laserprofilometers kommt es vor, dass einzelne Messpunkte zu hohe Werte aufweisen. Wenn das Gerät nicht auf die Oberfläche des Prüfkörpers fokussieren kann, wird ein Messwert gespeichert, der sich in der Nähe des positiven oder negativen Maximums des Messbereichs befindet. Um, wie in der Literatur üblich (z. B. [BRO-11]; [IIZ-14]; [MEI-12]; [POD-16]), die maximale Erosionstiefe zu bestimmen, ist es erforderlich, fehlerhafte Messwerte zu erkennen und zu filtern. Dies geschieht durch Interpolation umliegender korrekter Werte. Eine vollständige Korrektur aller fehlerhaften Werte ist dabei nicht möglich. Aus diesem Grund wird eine Messgröße verwendet, die jenen Tiefenwert darstellt, in dem 95 % aller Messpunkte liegen (vgl. [ANG-12]; [SEI-13]). Somit ist sichergestellt, dass alle fehlerhaften Messwerte ignoriert und dennoch annäherungsweise das Maximum der Erosionstiefe zur Bestimmung herangezogen wird. Diese Größe wird als 95%-Erosionstiefe bezeichnet. Die Bestimmung des erodierten Volumens erfolgt in einem numerischen Verfahren, aufbauend auf der Trapezregel.

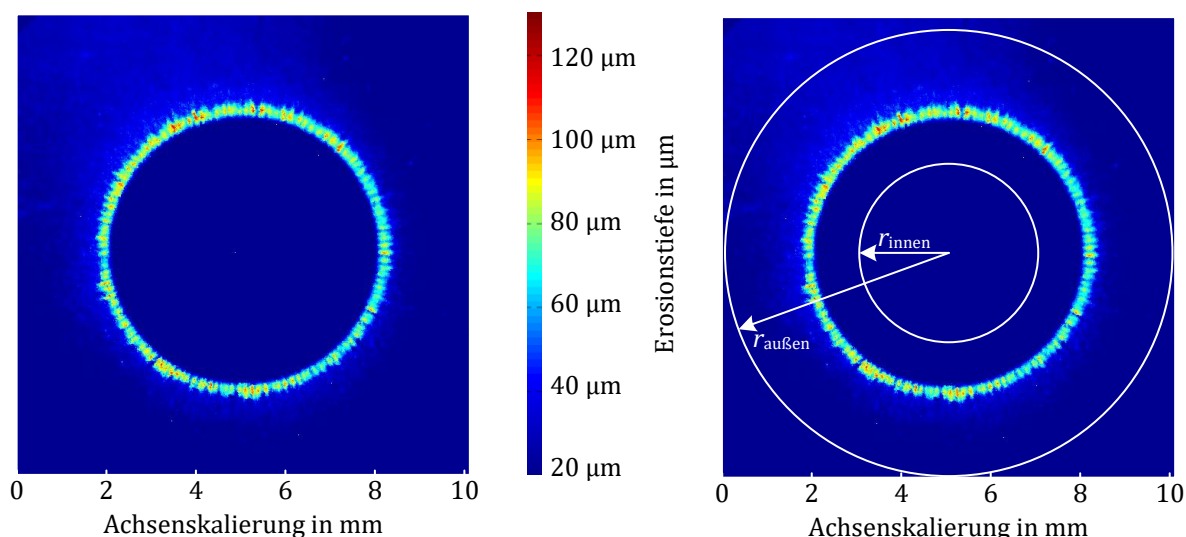


Abbildung 21: Oberflächenstruktur eines Prüfkörpers aus UP-LE mit 2 Gew.-% SiO_2 nach 100 h Beanspruchung bei $100\ \text{°C}$ mit eingezeichneten Grenzen des Auswertebereichs

Um die Erosion verschiedener Werkstoffe vergleichen zu können, wird eine von den Radien $r_{\text{innen}} = 2\ \text{mm}$ und $r_{\text{außen}} = 5\ \text{mm}$ um den Mittelpunkt der Belastungsstelle

beschränkte Fläche zur Auswertung herangezogen. Für einen Großteil der ausgewerteten Belastungsstellen beinhaltet dieser Bereich die gesamte von der Erosion betroffene Oberfläche (Abbildung 21). Werden für $r_{\text{außen}}$ größere Werte gewählt, so nimmt der Einfluss der Rauheit der Prüfkörperoberfläche auf das Ergebnis zu. Um zu gewährleisten, dass die Tiefenwerte direkt am Elektrodenrand erfasst werden, wird r_{innen} auf 2 mm festgesetzt (der Radius der Elektrode beträgt 3 mm). Je Werkstoff und Prüftemperatur stehen mindestens vier Belastungsstellen für eine statistische Auswertung zur Verfügung.

4.5 Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie¹

Um die Werkstoffproben nach Prüfung der Beständigkeit gegenüber Oberflächenteilentladungen genauer untersuchen zu können, wird ein Rasterelektronenmikroskop (REM) verwendet. Dieses bietet die Möglichkeit der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX). So kann neben der mikroskopischen Untersuchung der Erosionsgebiete die molekulare Zusammensetzung des dargestellten Bildes bestimmt werden.

REM: In einem Rasterelektronenmikroskop wird ein Strahl hochenergetischer Elektronen zeilenweise über ein Objekt geführt. Der Elektronenstrahl wechselwirkt dabei mit dem Objekt und es kommt zur Emission von Elektronen und Strahlung, die von unterschiedlichen Detektoren erfasst wird. Voraussetzung dafür ist, dass die Probe leitfähig ist, damit Ladungen abgeführt werden können und eine elektrische Aufladung der Probe verhindert wird. Zur Untersuchung von Isolierstoffproben ist es erforderlich, eine oberflächliche elektrische Leitfähigkeit herzustellen. Dies geschieht durch Aufdampfen einer dünnen Metallschicht. Für die hier untersuchten Proben wird eine ca. 2 nm dicke Goldschicht auf die erodierten Prüfkörper aufgedampft [WEI-12].

Zur Darstellung der Topografie werden die Informationen des sog. SE-Detektors genutzt. Dieser zeigt das Auftreffen von Sekundärelektronen an, die aus den obersten Nanometern der Probe freigesetzt werden. Aus den Sekundärelektronen wird ein Grauwert berechnet und an einem PC zeilenweise ein Bild erstellt. Das verwendete Gerät ermöglicht Aufnahmen mit einer bis zu 2000-fachen Vergrößerung. Vorteilhaft gegenüber der Lichtmikroskopie ist dabei die deutlich bessere Tiefenschärfe von REM.

EDX: Durch den Elektronenstrahl werden die Atome der untersuchten Probe angeregt. Dieser Anregungszustand ist instabil. Die Energie, die frei wird, wenn das Elektron in den stabilen Zustand zurückkehrt, wird als elektromagnetische Welle abgegeben. Die

¹ Diese Untersuchungen werden am Fachgebiet Elektronenmikroskopie der Technischen Universität München durchgeführt.

Wellenlänge bzw. Energie dieser Strahlung ist charakteristisch für ein bestimmtes Element. Mit dem EDX-Detektor wird die frei werdende Strahlung erfasst und ihre Wellenlänge (Energie) bestimmt. Die Intensität der Strahlung wird ebenfalls erfasst und ist annähernd proportional zur Konzentration des jeweiligen Elements in der Probe [WEI-12]. Üblicherweise erfolgt eine Darstellung der Ergebnisse als EDX-Spektrum, wobei die Intensität auf der Ordinate und die Wellenlänge bzw. Energie auf der Abszisse angetragen werden. Ist ein bestimmtes Element im untersuchten REM-Bildausschnitt vorhanden, so kommt es zu einer erhöhten Intensität bei der korrespondierenden Wellenlänge. Dies wird als EDX-Linie bezeichnet [WEI-12].

5 Untersuchte Werkstoffe

Im Rahmen dieser Arbeit werden verschiedene kommerziell erhältliche Werkstoffgruppen bewertend verglichen. Es handelt sich um einen Epoxidharzformstoff (EP), zwei unterschiedliche ungesättigte Polyesterharze (UP-LE, UP-MF) sowie ein Polyblend (UP-EP). Bei allen Werkstoffen handelt es sich um Tränkhharze zur Imprägnierung der Statorisolierung elektrischer Hochspannungsmaschinen. Um eine wirtschaftliche und hochwertige Verarbeitung zu gewährleisten, weisen sie neben einer niedrigen Viskosität auch kurze Gelzeiten auf. Die Gelzeit bezeichnet bei isothermen Bedingungen der Härtung die Zeitdauer bis zum Erreichen eines pseudoelastischen Zustands [DIN EN ISO 472]. Eine kurze Gelzeit stellt ein Qualitätsmerkmal dar, da die Verarbeitung des Isolierstoffs so effizienter und kostengünstiger erfolgen kann. Ebenfalls von Bedeutung für die Verarbeitbarkeit ist eine möglichst geringe Reaktionsschwindung der Werkstoffe, wodurch innere mechanische Verspannungen und auch Risse im Formstoff vermieden werden können. Im Folgenden werden die chemische Zusammensetzung und Herstellung der in dieser Arbeit verwendeten Werkstoffe genauer erläutert. Außerdem wird das Vorgehen bei ihrer Verarbeitung zu Prüfkörpern dargestellt.

5.1 Ungesättigte Polyesterharze

Ungesättigte Polyesterharze zählen zur Klasse der Duroplaste und sind engmaschig vernetzte Polymernetzwerke, die im gehärteten Zustand nicht schmelzbar und unlöslich sind [LEC-14]. Verwendet werden zwei unterschiedliche Systeme: UP-LE und UP-MF.

UP-LE: UP-LE stellt ein Einkomponentensystem dar, bei dessen Härtung nur geringe Mengen organischer Verbindungen freigesetzt werden (LE = Low Emission). UP-LE wird in einer Polykondensation von Maleinsäureanhydrid, bzw. Maleinsäure mit einem Diol dargestellt (Abbildung 22). Bei der Polykondensation werden Makromoleküle in einem Stufenprozess durch die Reaktion von Monomeren mit bereits gebildeten Oligomeren (hier: Maleinsäure und Diolen) unter Abspaltung einfacher Moleküle (hier: Wasser) aufgebaut [LEC-14]; [WIT-13].

Das gewonnene Grundharz zeigt üblicherweise eine sehr hohe Viskosität, die für die Anwendung als Tränk- und Imprägnierharz unerwünscht ist. Um die Fließbarkeit zu erhöhen, wird deshalb eine Polymerlösung hergestellt, wobei acrylathaltige Monomere oder Oligomere als Verdünner dienen.

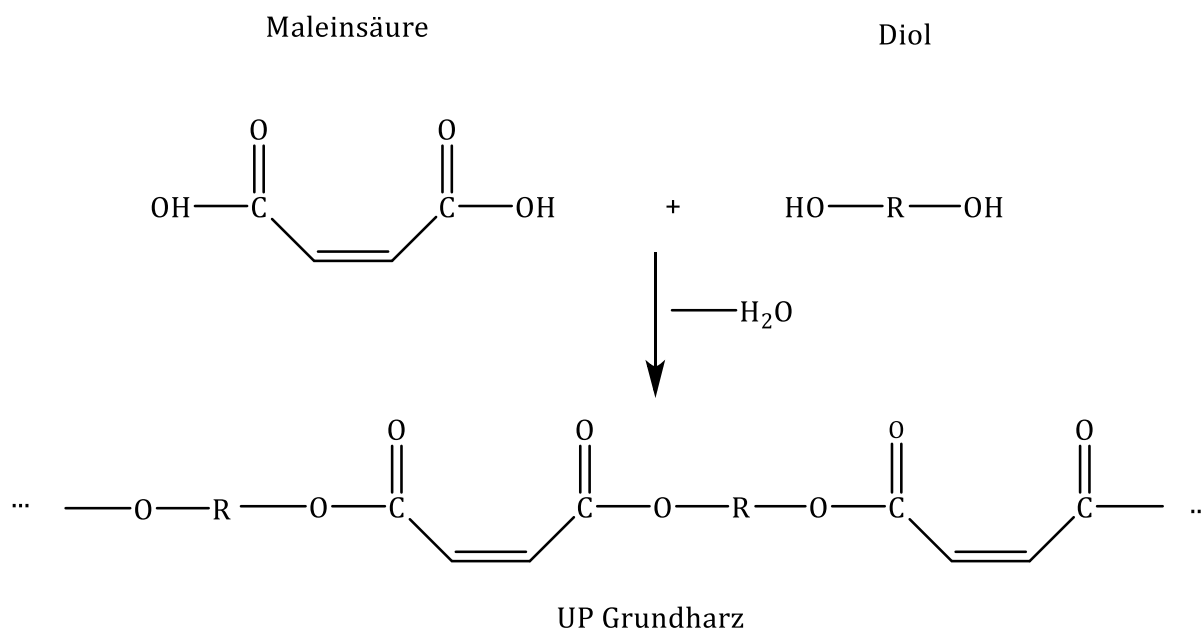


Abbildung 22: Polykondensation des UP-LE Grundharzes (nach [DOM-08])

Die Härtung erfolgt – wie bei vielen einkomponentigen Systemen – mit radikalischen Initiatoren, die bei einer bestimmten Temperatur zerfallen. Diese Temperatur ist charakteristisch für den jeweiligen Initiator und wird als SADT (self-accelerating decomposition temperature) bezeichnet. Über die SADT werden Lager- und Vernetzungstemperatur eingestellt [BAE-13]. Bei dem hier verwendeten System kommt als Initiator ein Peroxid zum Einsatz.

Die Härtungsreaktion ist eine radikalische Copolymerisation. Dabei handelt es sich um eine Reaktion, in der zwei oder mehrere unterschiedliche Doppelbindungen miteinander verknüpft werden [KUR-12]. Die Copolymerisation aus dem UP-Grundharz und dem Acrylat ergibt eine komplexe dreidimensionale Polymerstruktur, deren genauer chemischer Aufbau u. a. vom Verhältnis Grundharz zu Verdünner sowie von der Härtungstemperatur und der Härtezeit abhängt [LEC-14].

UP-MF: UP-MF ist ein monomerfreier ungesättigter Polyester auf Basis ungesättigter Polyesterimide (MF = monomerfrei). Bei diesem Tränkharz wird auf den Einsatz monomerer Verdünner verzichtet, was zur Verminderung von Umweltschädlichkeit, Toxizität und Geruch führt [GLO-08]. Um eine geringere Viskosität auch ohne monomere Lösungsmittel zu erreichen, wird üblicherweise das mittlere Molekulargewicht des Grundharzes verringert [HEG-03]. Dafür werden monofunktionelle Verbindungen eingebracht, die das Wachstum der Polymerketten stoppen. Die Funktionalität f_{mol} bezeichnet in diesem Zusammenhang die Anzahl der reaktionsfähigen Stellen eines Moleküls. Monofunktionale Verbindungen ($f_{\text{mol}} = 1$) beenden das Wachstum einer Polymerkette (Kettenabbruch). Für die Bildung von Makromolekülen ist $f_{\text{mol}} \geq 2$ notwendig. Lineare

Strukturen entstehen bei $f_{\text{mol}} = 2$ [ELI-01]. Bei UP-MF werden zur Verringerung der Viskosität auch spezielle oligomere bzw. polymere Reaktivverdünner eingesetzt. Dabei findet auch eine Copolymerisation mit dem Reaktivverdünner statt (vgl. UP-LE) [SCH-08].

5.2 Epoxidharz

Epoxidharzformstoffe basieren auf der hohen Reaktivität der Epoxidgruppe (Abbildung 23) [MÖC-90]. Unter entsprechenden Bedingungen reagiert die Epoxidgruppe mit der OH-Gruppe von Säuren, wobei durch Verschiebung des Wasserstoffatoms eine neue HO-Gruppe gebildet wird, die wiederum additiv mit einer weiteren Epoxidgruppe reagieren kann [DOM-08].

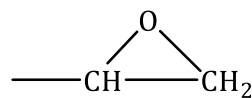


Abbildung 23: Epoxidgruppe

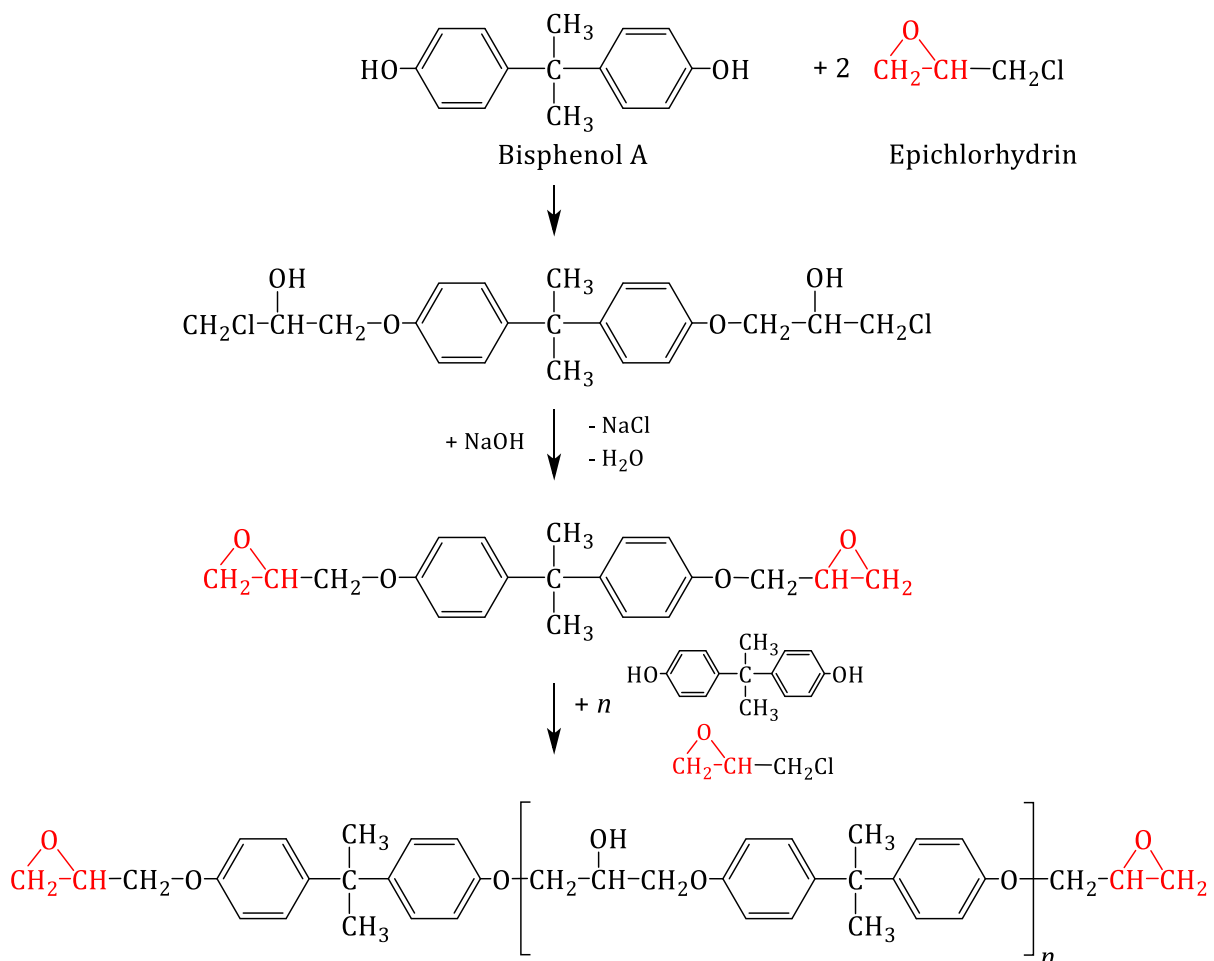


Abbildung 24: Herstellung von Epoxidharzformstoff aus Bisphenol A und Epichlorhydrin. Epoxidgruppen sind rot gekennzeichnet (nach [DOM-08]).

Die so entstandenen Polyepoxide werden üblicherweise in aromatische und aliphatische bzw. cycloaliphatische Verbindungen unterteilt [DOM-08]. In dieser Arbeit wird ein aromatisches Epoxidharz (EP) verwendet. Es besteht u. a. aus Bisphenol A und Bisphenol F, welche mit Epichlorhydrin umgesetzt werden (Abbildung 24, Abbildung 25) [DOM-08]; [MÖC-90]. So entstehen lineare Polyether mit Epoxidgruppen an den Kettenenden.

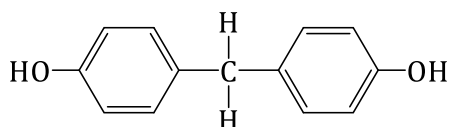


Abbildung 25: *Bisphenol F* (nach [DOM-08])

Durch Vernetzung bzw. Härtung, die bei Epoxidharz über eine Öffnung der reaktiven Epoxidgruppe erfolgt, werden aus den Harzen Formstoffe. In zweikomponentigen Systemen, die in der elektrotechnischen Anwendung weit verbreitet sind, ist der Einsatz von Säureanhydriden als Härter gebräuchlich [DOM-08]. Es handelt sich dabei um Stoffe, die bei Haut- oder Augenkontakt reizend oder stark sensibilisierend wirken [NEI-14]. Zur Härtung reagiert das Anhydrid zunächst mit einer Hydroxygruppe, die innerhalb der Epoxidharzkette vorhanden ist und anschließend verknüpft sich der entstandene Dicarbonsäurehalbester mit dem Epoxidring einer weiteren oligomeren Epoxidharzkette. Durch diese Art der Vernetzung werden besonders dichte Polymernetzwerke generiert [BRA-09].

In der vorliegenden Arbeit wird ein Epoxidharzformstoff eingesetzt, der als einkomponentiges System formuliert ist. Die Vernetzungsreaktion ist eine kationische Ringöffnungs-Polymerisation. Ein Härter wird für diese Art der Vernetzung nicht benötigt. Stattdessen muss ein geeigneter Initiator bzw. Katalysator eingesetzt werden. Dabei handelt es sich um einen Stoff, der eine gute Lagerbeständigkeit aufweist und bei einer definierten Temperatur ein Kation bildet, das mit der Epoxidgruppe einer oligomeren EP-Kette reagiert [COW-97]. Durch Additionsreaktionen kommt es zum Wachstum linearer Ketten (Abbildung 26) [CZW-07].

Bei der kationischen Polymerisation treten häufig Kettenabbrüche auf. Ursächlich ist meist eine Kettenübertragung, d. h. die Übertragung des aktiven Zentrums gekennzeichnet durch * einer wachsenden Polymerkette Q auf ein weiteres Molekül Z: $Q^* + ZH \rightarrow QH + Z^*$. Hierdurch beendet die Kette Q ihr Wachstum. Des Weiteren kann eine Reaktion mit einem Gegenion zum Kettenabbruch führen, weshalb die Kettenlänge in dieser Art Formstoff stark variieren kann [LEC-14].

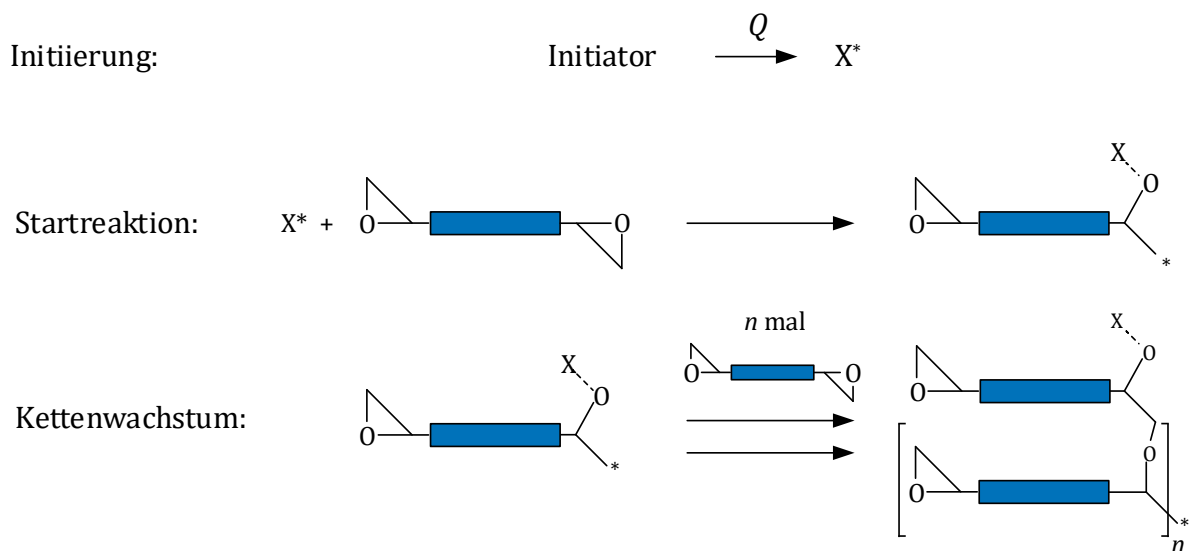


Abbildung 26: Mechanismus der temperaturinduzierten kationischen Polymerisation von Epoxidharz (nach [CZW-07])

Bei der Verarbeitung der Werkstoffe zeigt sich eine deutlich geringere Reaktionsgeschwindigkeit von EP- gegenüber UP-Harzen. Neben der Beschaffenheit von Nebengruppen und dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten bestimmt auch eine chemische Komponente die Reaktionsschwindigkeit von EP: Der Epoxidring beansprucht im geschlossenen Zustand ein kleineres Volumen als nach seiner Öffnung. Bei der Vernetzung verringert sich der Abstand zwischen den beweglichen, durch Van-der-Waals-Kräfte gebundenen Polymerketten auf den einer kovalenten Bindung. Der Bindungsabstand bei Van-der-Waals-Kräften, also bei schwachen Kräften zwischen jedweder Materie, beträgt rund 1 nm [HOL-01]. Kovalente Bindungen (auch Elektronenpaarbindung oder chemische Bindung) sind dadurch charakterisiert, dass für bestimmte Elektronen an mehreren Atomen die gleiche Aufenthaltswahrscheinlichkeit besteht. Hier liegt der Bindungsabstand im Bereich von ca. 0,1 nm [DOM-08]. Der Unterschied im Bindungsabstand ist ursächlich für die charakteristische, chemisch bedingte Schwindung bei der Vernetzung im Allgemeinen. Durch die Öffnung der Epoxidringe kommt es zu einer Volumenzunahme, die der Volumenabnahme durch die Vernetzung entgegenwirkt [HOL-01]. Das Prinzip der Verringerung der Reaktionsschwindigkeit durch Öffnung von Ringstrukturen wird gezielt genutzt, um Kunststoffe herzustellen, die eine möglichst geringe Volumenverkleinerung bei der Härtung aufweisen sollen. Dazu werden geeignete Ringstrukturen als Seitengruppen in das Polymer eingebracht, die bei einer Ringöffnungsreaktion ein erheblich größeres Volumen einnehmen [PIG-95].

5.3 Polyblends

Polyblends (oder auch Polymerblends, Polymermischungen) bezeichnen physikalische Mischungen verschiedener Kunststoffe [DOM-08]. Dabei wird durch Additive sichergestellt, dass die Ketten gut miteinander verträglich sind [WEI-12]. Polyblends sind im Gegensatz zu Copolymeren mithilfe geeigneter Lösungsmittel trennbar [LEC-14]. Die spezifischen Eigenschaften des entstehenden Werkstoffs sind abhängig vom Mischungsverhältnis und stellen üblicherweise einen Kompromiss aus den Eigenschaften der Grundwerkstoffe dar [WEI-12]. Der in dieser Arbeit verwendete Stoff (UP-EP) ist eine Mischung aus einem ungesättigten Polyester und einem Epoxidharz.

5.4 Prüfkörper und deren Herstellung

Das Mischen gefüllter Harze sowie die Härtung der in dieser Arbeit verwendeten Prüfkörper erfolgt zum überwiegenden Teil in einem Labor am Lehrstuhl für Hochspannungs- und Anlagentechnik der Technischen Universität München. Die Verfahren zur Prüfkörperherstellung werden in enger Zusammenarbeit mit dem Hersteller der Werkstoffe entwickelt und optimiert.

Im Wesentlichen erfolgt die Herstellung von Prüfkörpern nach dem folgenden Prinzip: Zunächst werden Harz und Härter des unvernetzten Polymers vermischt (dieser Schritt entfällt bei einkomponentigen Systemen). Sollen gefüllte Systeme verarbeitet werden, wird mit geeigneten Methoden der Füllstoff in das Basispolymer eingebracht. Das Gemisch wird in Formen gegeben und vernetzt. Die Vernetzung kann durch UV-Licht, Temperatur oder Luftfeuchte erfolgen. In dieser Arbeit werden ausschließlich temperaturvernetzende, einkomponentig formulierte Polymere verarbeitet. Die im Folgenden getroffenen Aussagen beziehen sich auf diese Art von Werkstoffen.

Um Prüfkörper aus Tränklarzen erfolgreich herzustellen, müssen Gießform, Formtrennmittel und Temperaturprogramm in geeigneter Weise konstruiert bzw. definiert werden. Die Parameter der Prüfkörperherstellung werden für jeden Werkstoff, den es zu verarbeiten gilt, einzeln eingestellt. Ziel dabei ist es, Prüfkörper mit hoher Ausbeute zu produzieren. Dabei müssen die Prozesse möglichst präzise definiert werden, um eine wiederholbare Qualität der Prüfkörper zu erreichen.

Form: Bei der Konstruktion der Gießformen wird darauf geachtet, dass die verwendeten Materialien zum einen weich genug sind, um die Prüfkörper beschädigungsfrei entformen zu können, und zum anderen die Entfernung von Harz- und Trennmittelrückständen ermöglichen, ohne die Form zu beschädigen. Kombinationen aus Stahl, PTFE oder PEEK zeigen sich hierfür als besonders geeignet (Abbildung 27). Preisgünstige Einwegformen aus Glas sind ebenfalls geeignet, sofern sie in einer passenden Geometrie erhältlich sind.

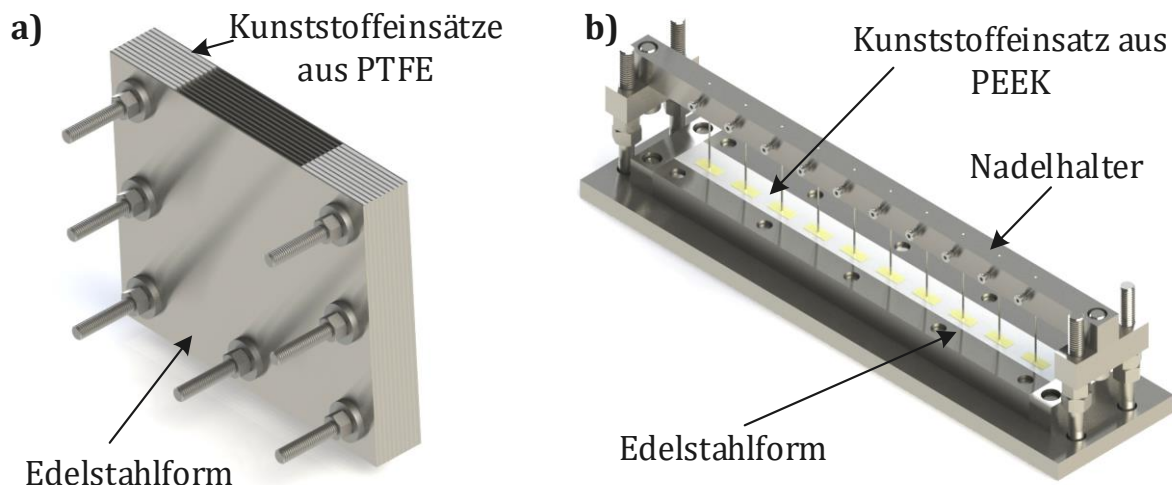


Abbildung 27: a) Mehrfachgießform zur Herstellung von zehn plattenförmigen Prüfkörpern; b) Mehrfachgießform zur Herstellung von zehn Prüfkörpern mit eingebetteten Nadelelektroden

Es wird festgestellt, dass die verwendeten Inlay-Werkstoffe bei der Härtung die Neigung der Prüfkörper zur Rissbildung signifikant beeinflussen (Abbildung 27). Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtung sind unterschiedliche Längenausdehnungskoeffizienten der eingesetzten Materialien. So zeigt beispielsweise PTFE einen nichtlinearen Längenausdehnungskoeffizienten von $1 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ bis $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ im für die Härtung relevanten Temperaturbereich zwischen 20 °C und 200 °C . Im Gegensatz dazu ist der Längenausdehnungskoeffizient von PEEK über der Temperatur bis 150 °C annähernd konstant (typisch: $5 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) [DOM-08]. In Abhängigkeit vom verarbeiteten Harz und dessen Volumenschwindung werden optimale Ergebnisse mit unterschiedlichen Formwerkstoffen erzielt.

Harze hoher Viskosität neigen zur Bildung von Lufteinschlüssen. Dieser Effekt tritt hauptsächlich bei Prüfkörpern mit kleinen Abmessungen auf. Hier werden größere Ausbeuten erreicht, indem die mit Harz gefüllten Formen für 15 Minuten einem Vakuum von ca. 50 hPa ausgesetzt werden. Dadurch wird das Aufsteigen und Aufplatzen von Luften einschläüssen vor der Härtung begünstigt.

Formtrennmittel: Formtrennmittel werden eingesetzt, um zu verhindern, dass das Harz eine chemische oder physikalische Verbindung mit dem Formmaterial eingeht [WIT-13]. Dies ist von Bedeutung, da gerade Imprägnierharze dazu neigen, an glatten Oberflächen zu haften. Durch die unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten von Gießform und Formstoff kommt es infolge der Haftung zu mechanischen Verspannungen, die bis hin zu Spannungsrissen führen können. Auch die beschädigungsfreie Entnahme von Prüfkörpern aus den Gießformen wird durch geeignete Trennmittel ermöglicht.

Viele Formtrennmittel bestehen aus verdünnten Lösungen von Silikonen und werden vorwiegend als Flüssigkeiten oder als Sprays vertrieben [KÄU-81]. Bei der Untersuchung von Oberflächeneigenschaften (z. B. Hydrophobiebeständigkeit) ist zu beachten, dass diese durch die Trennmittel beeinflusst werden können [CER-08].

In dieser Arbeit wird für die metallischen Teile der Gießformen Struktol® Permalsee 90 eingesetzt. Dabei handelt es sich um ein semipermanentes Spray, bestehend aus einer wässrigen Lösung vernetzbarer Präpolymere auf Silikonbasis. Die sorgfältig gesäuberten Formen werden im heißen Zustand gleichmäßig mit dem Trennmittel besprüht. Durch das Auftragen von zwei Schichten übereinander wird die Trennwirkung optimiert [STR-04]. Für alle nichtmetallischen Formteile kommt Würtz PAT® 626 zum Einsatz, ein flüssiges Universaltrennmittel auf Polymerbasis, das durch Sprühen, Wischen oder Pinseln auf die Gießformen aufgebracht werden kann.

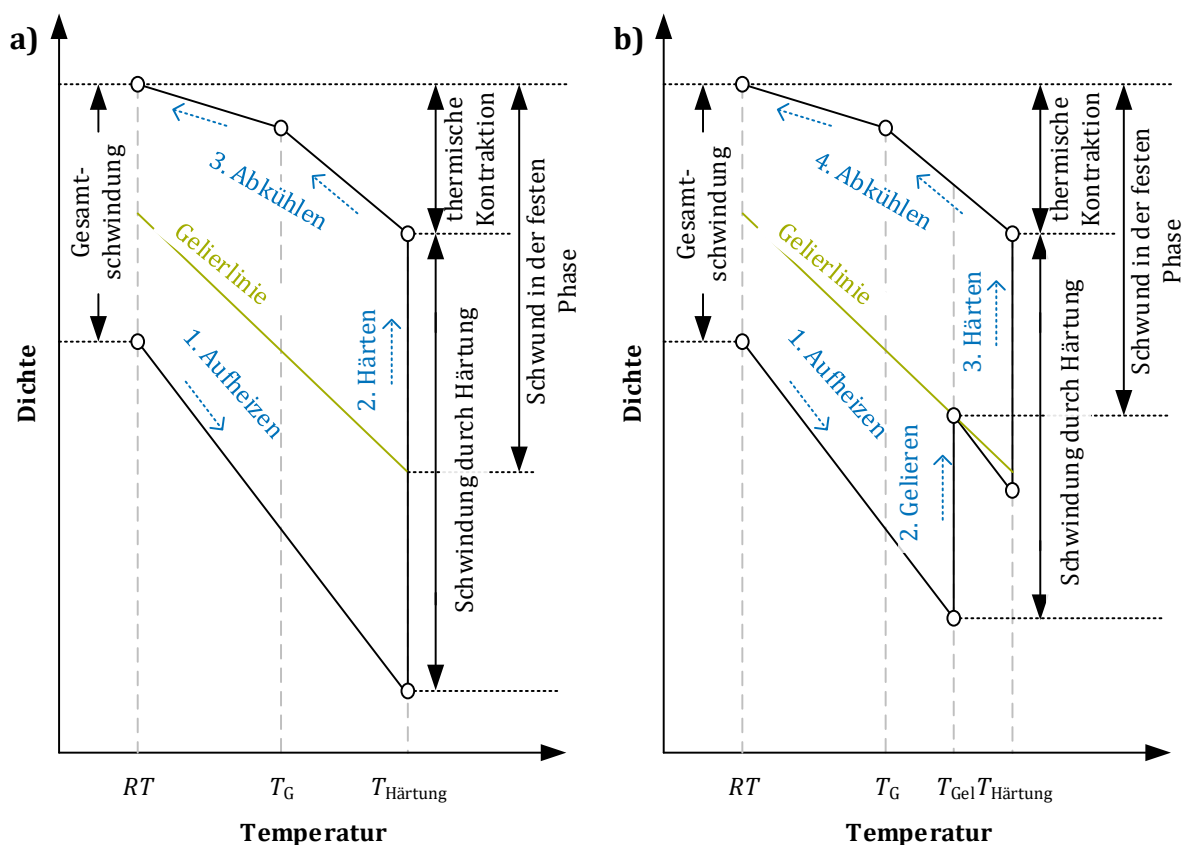


Abbildung 28: a) Einstufige Volumenschwindung bei der Härtung von Epoxidharzen; b) Volumenschwindung mit zusätzlicher Temperaturstufe (nach [SHI-81] und [FIS-61])

Temperaturprogramm: Bei der Temperaturhärtung von Polymeren kommt es in vielen Fällen zu einer Dichtezunahme, die in der thermischen Kontraktion sowie der Schwindung durch Härtung begründet ist (Abbildung 28a) [HOL-01]; [SHI-81]. Diese Reaktionschwindung ist in vielen Fällen unerwünscht, da innere mechanische Spannungen im

Werkstoff entstehen, die eine Rissbildung begünstigen oder die Werkstoffeigenschaften verändern können.

Schwindung durch Härtung tritt auf, da kovalente Bindungen gebildet werden und sich dadurch der mittlere Molekülabstand verringert. Eine Verringerung dieses Anteils an der Gesamtschwindung ist bei gegebener Polymerstruktur nur durch eine Verringerung der Netzwerkdicke bzw. des Vernetzungsgrades möglich [HOL-01], [ROT-77]. Ebenfalls von Bedeutung für die Ausbildung innerer mechanischer Spannungen sind thermisch bedingte Volumenänderungen, die beim Aufheizen sowie beim Abkühlen stattfinden. Der Volumenausdehnungskoeffizient γ des Werkstoffs beschreibt den Grad der temperaturabhängigen Volumenänderung. Üblicherweise ist dieser Wert für die Edukte der Polymerisationsreaktion größer als für das gehärtete Polymer. Außerdem ändert sich typischerweise beim Glasübergang von Polymeren der Wert von γ . So zeigen Formstoffe bei Temperaturen kleiner T_g häufig einen kleineren Volumenausdehnungskoeffizienten als oberhalb T_g [HOL-01] (Abbildung 28, 3. bzw. 4. Abkühlen).

Sobald ein Polymer geliert ist, d. h. erhärtet, führen Änderungen der Dichte zu unerwünschten Eigenspannungen [WIT-13]. Um die maximale Dichteänderung nach dem Gelieren so gering wie möglich zu halten, ist es zielführend, die Härtung in mindestens zwei Temperaturstufen durchzuführen. Während einer ersten, niedrigen Temperatur geliert das Harz. Je niedriger diese Temperatur gewählt wird, desto geringer sind die mechanischen Spannungen in der festen Phase [FIS-61]. Der Umsatz beim Erreichen des Gelpunktes ist abhängig vom Werkstoff und beträgt bei Epoxidharzen typischerweise 50 % bis 70 % und bei UP-Harzen 10 % [HOL-01]; [SCH-07]. Durch ein zweites, höher gelegenes Temperaturniveau wird ein hoher Vernetzungsgrad sichergestellt. Bei UP-Harzen werden in dieser Phase der Vernetzung etwa 90 % umgesetzt. Folglich findet der Großteil der Reaktionsschwindung in diesem Teil des Herstellungsprozesses statt, was im Vergleich zu Epoxidharzformstoffen zu größeren Eigenspannungen und somit zu einer erhöhten Rissanfälligkeit führt [SCH-07].

Eine weitere Maßnahme zur Verringerung innerer mechanischer Spannungen ist es, die Härtungstemperatur niedrig einzustellen [FIS-61]. Um einen hohen Vernetzungsgrad und somit optimale Werkstoffeigenschaften zu erhalten, ist die Härtezeit entsprechend der Reaktionskinetik zu erhöhen. Dieses Vorgehen begünstigt eine langsamere und weniger exotherme Reaktion und folglich eine geringere Verspannung im Formstoff [FIS-61]. Die Geschwindigkeit der Temperaturänderung beeinflusst ebenfalls den Spannungszustand der Formstoffe, wobei flache Temperaturrampen zu bevorzugen sind [DOM-08]. Eine hohe Ausbeute bei der Herstellung wird erzielt, wenn für die jeweiligen Werkstoffe angepasste Temperaturprogramme verwendet werden. Die im Rahmen dieser Arbeit

verwendeten Prüfkörper werden abhängig vom Werkstoff und der Art des Prüfkörpers mit einem der in Abbildung 29 dargestellten Temperaturprofile gehärtet.

Prüfkörper ohne eingegossene Elektroden werden für 24 h bei 160 °C ohne Form nachgehärtet bzw. getempert. Dies gewährleistet einen hohen Vernetzungsgrad. Gleichzeitig werden innere mechanische Spannungen durch Erhitzen auf Temperaturen über der Glastemperatur und anschließend langsames Abkühlen verringert. Die Überprüfung des Vernetzungsgrades wird mit einer differenzkalorischen Messung (DSC) durchgeführt und ergibt einen Wert größer 99 %.

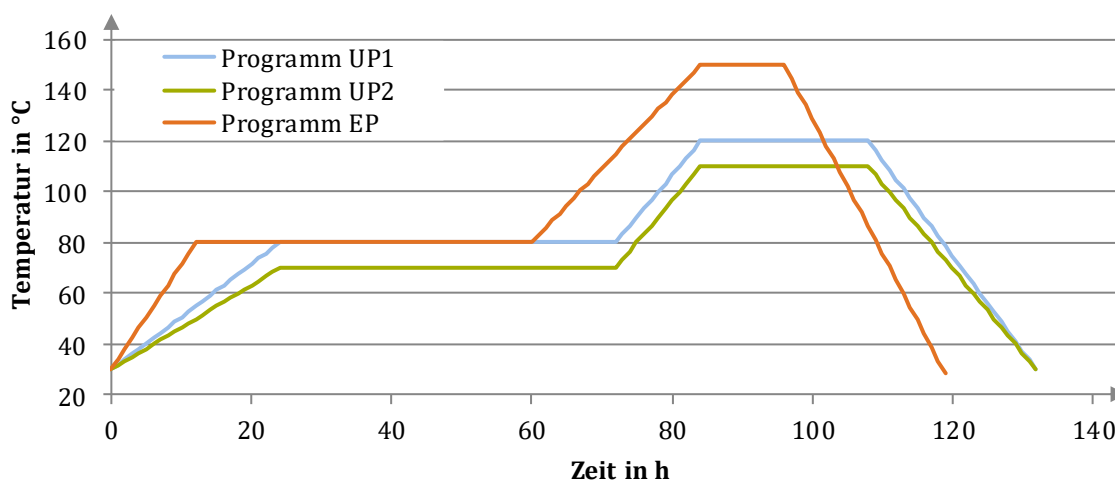


Abbildung 29: Verlauf der Ofentemperatur während der Härtung der Prüfkörper

Bei Prüfkörpern mit eingegossenen Elektroden ist eine Nachhärtung nicht möglich. Es kommt dabei an der Grenzfläche zwischen Polymer und Elektrode stets zu Ablösung, Rissen oder Brüchen, wodurch die Prüfkörper unbrauchbar werden. Alle hergestellten Prüfkörper weisen nach der Härtung ohne Tempern abhängig vom Werkstoff einen Vernetzungsgrad zwischen 90 % und 95 % auf.

5.5 Gefüllte Werkstoffe

Herstellung: Um den Einfluss von nanoskaligen Füllstoffen untersuchen zu können, werden entsprechende Nanokomposite hergestellt. Aufgrund der geringen Toxizität sowie vielversprechender Ergebnisse in der Literatur wird nanoskaliges Siliziumoxid mit einer Primärpartikelgröße von 12 nm als Füllstoff gewählt. Die Oberfläche der in Flammenhydrolyse hergestellten Partikel ist hydrophil. Vorversuche zeigten vielversprechende Eigenschaften von UP-LE. Um das gute Eigenschaftsprofil weiter zu verbessern, basieren alle Nanokomposite auf dem Harzsystem UP-LE.

Um auch den Einfluss des Füllgrades bestimmen zu können, werden Prüfkörper mit 0,5 Gew. %, 1 Gew. %, 2 Gew. % und 5 Gew. % Füllstoffanteil hergestellt. Das Einbringen

der Partikel erfolgt mit einem Scheibendisperser unter Vakuum bei ca. 50 hPa. Bei der Herstellung der Nanokomposite zeigt sich, dass mit steigendem Füllgrad auch die Viskosität der Werkstoffe zunimmt. Ungefülltes UP-LE weist eine Viskosität von 1000 mPa·s auf. Gefüllt mit 1 Gew. % nanoskaligem Füllstoff erhöht sich dieser Wert auf ca. 1250 mPa·s. Bei 5 Gew. % Füllstoffanteil wird eine Viskosität von 1650 mPa·s ermittelt. Dies deutet auf eine chemische oder physikalische Verbindung des Füllstoffs mit dem Basispolymer hin. Die zur Dispersion erforderlichen Scherkräfte bewirken gerade bei hohen Füllgraden bzw. hoher Viskosität eine deutliche Erwärmung, die im ungünstigsten Fall zur teilweisen Härtung der Werkstoffe führen kann. Um das zu vermeiden, wird die durch die Verformung eingebrachte Wärme über ein doppelwandiges Temperiergefäß und einen auf 15 °C eingestellten Umlaufkühler abgeführt.

Füllstoffverteilung: Die Füllstoffverteilung in einem Nanokomposit beeinflusst das Verbesserungspotenzial der Werkstoffeigenschaften entscheidend [NEL-10]. Um die Leistungsfähigkeit des verwendeten Dispergiervorgangs zu überprüfen, wird die Füllstoffverteilung in den Nanokompositen mittels FIB („Focused Ion Beam“) untersucht². Mit dieser Technik ist sowohl eine Bearbeitung als auch eine mikroskopische Untersuchung von Werkstoffen möglich. Niedrige Intensitäten eines Ionenstrahls werden zur Mikroskopie genutzt, während mit höheren Intensitäten Material abgetragen wird. Zur Untersuchung der Partikelverteilung wird mithilfe des hochenergetischen Strahls ein 10 µm tiefer Keil aus dem Prüfkörper entfernt und die Schnittkante im Anschluss mit geringer Strahlintensität mikroskopisch untersucht (Abbildung 30).

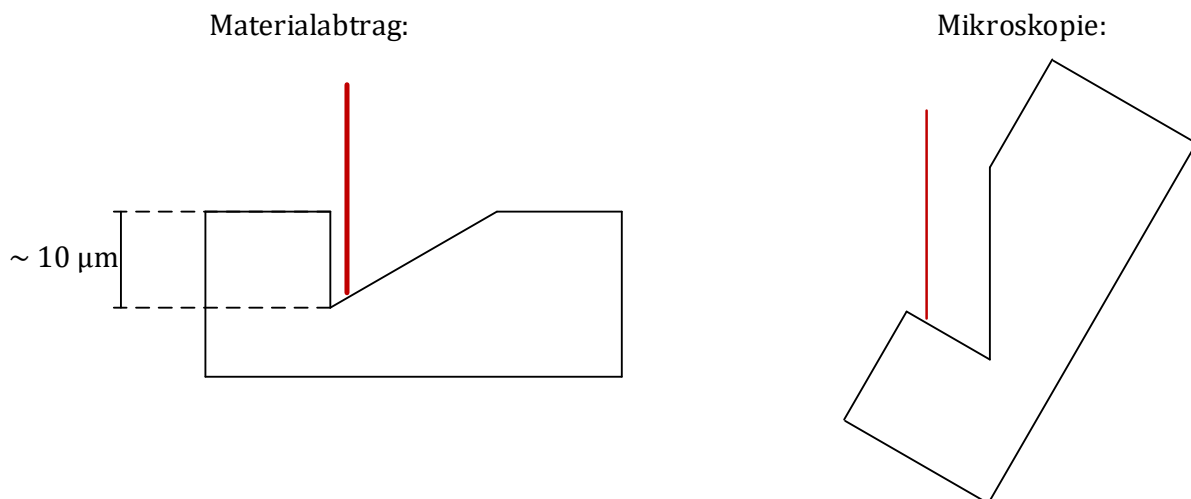


Abbildung 30: *Bearbeitung und Untersuchung gefüllter Prüfkörper mittels FIB (nach [ANG-12])*

² Die Untersuchungen werden am Lehrstuhl für Technische Elektronik der Technischen Universität München durchgeführt.

Um einen Einfluss der Prüfkörperoberfläche (durch Gießen, Trennmittel etc.) auszuschließen, werden Aufnahmen an einer Bruchkante gemacht (Abbildung 31). Der Kontrast dieser Bilder ist aufgrund von Abschattung verringert. Soweit erkennbar, weisen alle untersuchten Stellen der Bruchkante eine homogene Füllstoffverteilung mit geringer Agglomeration auf.

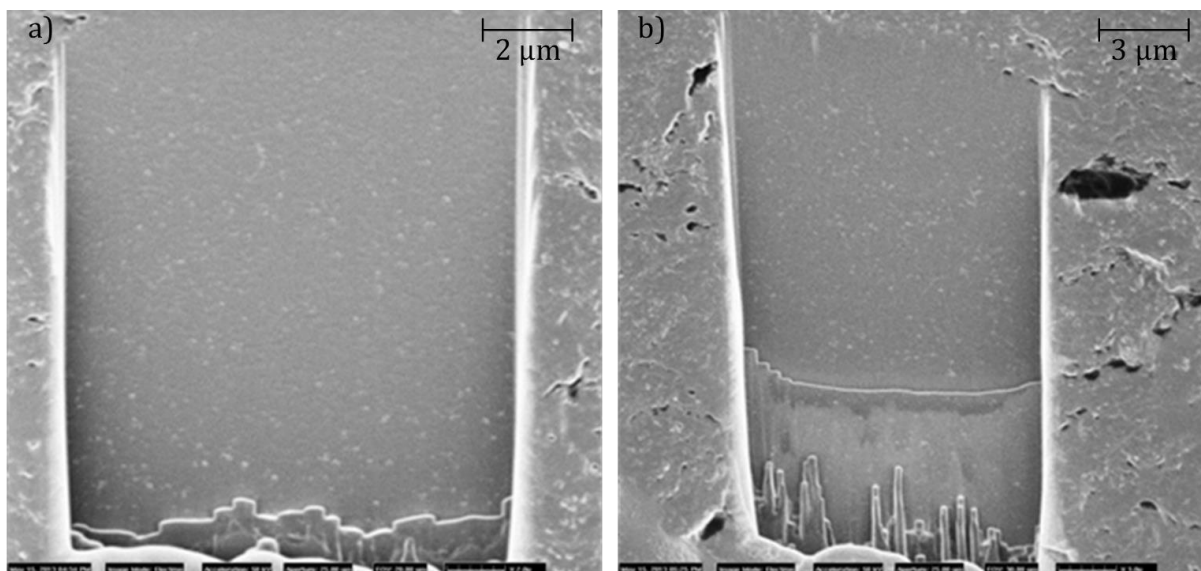


Abbildung 31: FIB-Aufnahmen mit Füllstoffverteilung von 5 Gew. % gefülltem UP-LE, aufgenommen jeweils an einer Bruchkante eines plattenförmigen Prüfkörpers

5.6 Thermische Charakterisierung der Werkstoffe

Mithilfe der thermischen Analyse lassen sich die Tränkharze hinsichtlich wichtiger physikalischer Eigenschaften charakterisieren, die für die weitere Auswertung und Interpretation elektrischer Kenngrößen verwendet werden.

a) Dynamische Differenzkalorimetrie: Die Glasübergangstemperatur T_g ist, wie in Kapitel 2 dargestellt, eine entscheidende Materialkenngröße. Am Glasübergang ändert sich die Beweglichkeit von Kettensegmenten und Ladungsträgern, was verschiedene technische Eigenschaften bedeutend beeinflussen kann [EHR-03]; [EHR-07]. Die Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC, engl. Differential Scanning Calorimetry) ist eine Methode zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur T_g [WID-90]. Es gibt verschiedene Arten der DSC, wobei in dieser Arbeit ein sog. Wärmestrom-Differenzkalorimeter eingesetzt wird (Abbildung 32). Dabei werden in einem homogenen Temperaturfeld eine inerte Referenzprobe und der zu untersuchende Werkstoff gleichförmig erwärmt. Gleichzeitig erfolgt eine möglichst präzise Messung der Temperaturen von Probe und Referenz bzw. der Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz [EHR-03].

Beim Aufheizvorgang fließt ein Wärmestrom vom Ofen in die Probe \dot{Q}_{OP} und die Referenz \dot{Q}_{OR} . In Temperaturbereichen, in denen keine endothermen oder exothermen Vorgänge stattfinden, sind diese Wärmeströme als konstant anzunehmen. Somit ergibt sich eine konstante Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz [EHR-03].

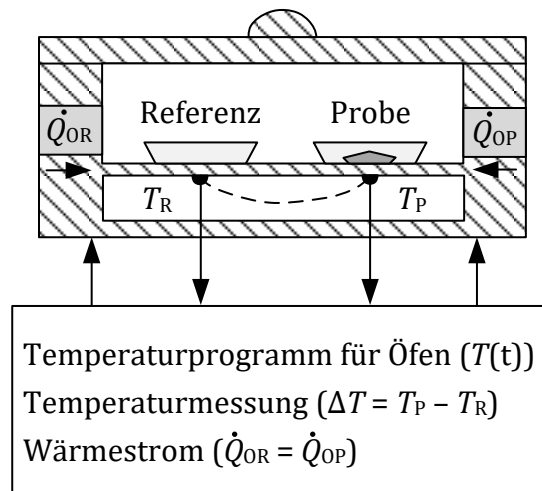


Abbildung 32: Schematischer Aufbau einer DSC-Messzelle (nach [EHR-03])

Wird angenommen, dass die Probensubstanz exotherm reagiert, ist der stationäre Zustand gestört. Bedingt durch die in der Probe frei werdende Energie nimmt deren Temperatur stärker zu als jene der Referenzsubstanz, die weiterhin gleichmäßig erwärmt wird. Aufgrund der höheren Temperatur verringert sich die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Ofen und somit auch der Wärmestrom vom Ofen in die Probe (\dot{Q}_{OP}). In dieser idealisierten Betrachtung entspricht der Betrag dieser Abnahme genau dem Wert des augenblicklich frei werdenden Reaktionswärmestroms. Die Temperaturdifferenz zwischen Ofen und Probe ist somit ein Maß für die freigesetzte Reaktionswärme. In thermisch symmetrischen Messeinrichtungen ist die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz ΔT proportional zum Reaktionswärmestrom und außerhalb des Reaktionsintervalls gleich null. Der Proportionalitätsfaktor wird mittels Kalibrierung an Referenzwerkstoffen ermittelt [HEM-89].

Der Glasübergang ist durch eine sprunghafte Änderung der spezifischen Wärmekapazität gekennzeichnet. Dies führt beim Aufheizen zu einem größeren Wärmestrom \dot{Q}_{OP} vom Ofen in die Probe und folglich zu einem charakteristischen, stufenförmigen Verlauf der DSC-Kurve (Abbildung 33). Der Temperaturbereich, in dem die Wärmekapazitätsänderung stattfindet, wird als Glasübergangsbereich und der Temperaturwert bei halber Wärmekapazitätsänderung als Glastemperatur T_g bezeichnet.

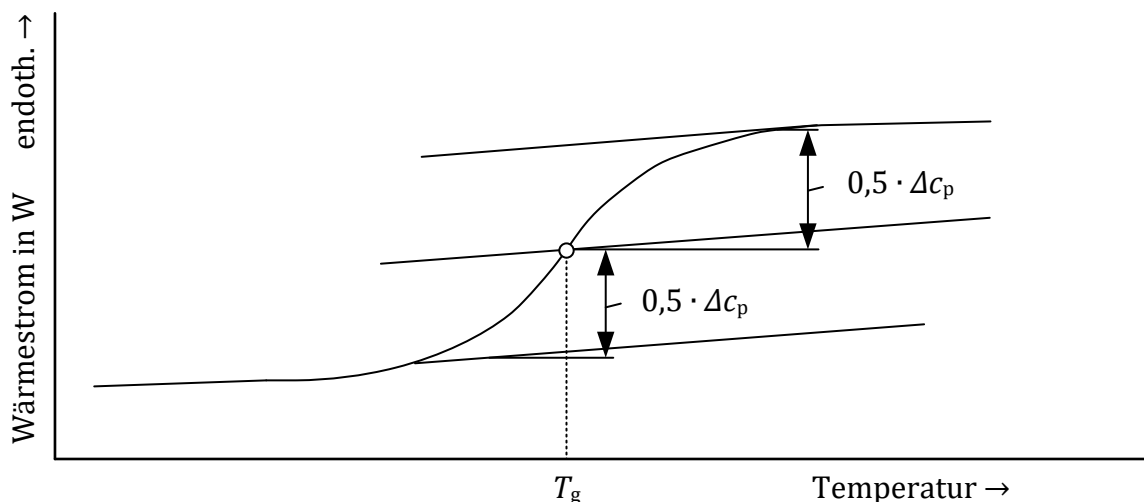


Abbildung 33: Typischer Verlauf einer DSC-Kurve am Glasübergang (nach [DIN EN 53765])

Die mit DSC bestimmten Werte der Glastemperatur T_g für alle untersuchten Werkstoffe sind in Tabelle 1 und Tabelle 2 dargestellt. Die Glastemperatur liegt für alle untersuchten Werkstoffe in einem Temperaturbereich zwischen 61 °C und 77 °C. Dabei ist auffällig, dass die Glastemperatur mit dem Füllgrad bis 2 Gew. % ansteigt. Der Wert von T_g ist für den Werkstoff mit 5 Gew. % Füllstoffanteil etwa 0,5 K geringer als bei 2 Gew. %. Ein solcher Zusammenhang zwischen Füllgrad und Glastemperatur wird in der Literatur mit einer eingeschränkten Kettenmobilität in der Interphase erklärt [SIN-08]; [ZHA-06]. Im Temperaturbereich bis 150 °C sind mittels DSC keine weiteren Relaxationsbereiche erkennbar.

Tabelle 1: Glastemperaturen T_g für die ungefüllten Werkstoffe UP-LE, UP-MF, EP und UP-EP

Werkstoff	Glastemperatur T_g
UP-LE	70,9 °C
UP-MF	61,9 °C
EP	68,3 °C
UP-EP	73,1 °C

Tabelle 2: Glastemperaturen T_g für gefülltes und ungefülltes UP-LE

Werkstoff	Glastemperatur T_g
ungefüllt	70,9 °C
0,5 Gew. %	71,5 °C
1,0 Gew. %	74,3 °C
2,0 Gew. %	76,3 °C
5,0 Gew. %	75,8 °C

b) Dilatometrie: Tränkharze erfahren bei Erwärmung eine räumliche Ausdehnung, die bei isotropen Stoffen wie den hier verarbeiteten Tränkharzen durch den Längenausdehnungskoeffizienten α beschrieben werden kann. Gerade bei der Untersuchung des Temperatureinflusses auf elektrische und dielektrische Werkstoffeigenschaften kann die thermische Ausdehnung der Polymere das Prüfergebn beeinflussen, da die Elektrodengeometrie und somit die Feldstärke von den Abmessungen der Prüfkörper abhängen (vgl. Kapitel 4.1 und 4.2). Um diesen Einfluss quantitativ bestimmen und rechnerisch korrigieren zu können, ist es erforderlich, den Längenausdehnungskoeffizienten im relevanten Temperaturbereich zu messen [EHR-03]. Dies erfolgt durch dilatometrische Untersuchung geeigneter Werkstoffproben mit dem Gerät NETZSCH DIL 402 C³.

Bei der Dilatometrie wird eine Probe in einer geeigneten Anordnung mit möglichst homogenem Temperaturfeld erwärmt. Über eine Schubstange wird die thermische Ausdehnung auf einen i. d. R. induktiv arbeitenden Wegsensor übertragen. Aufgrund der thermischen Ausdehnung der Probenhalterung und der Schubstange sind für die korrekte Auswertung des Längenausdehnungskoeffizienten einer unbekannten Probe Nullmessungen erforderlich. Die Kraft, die vom Wegsensor auf die Probe wirkt, ist bei diesem Verfahren möglichst gering (Abbildung 34) [HEM-89].

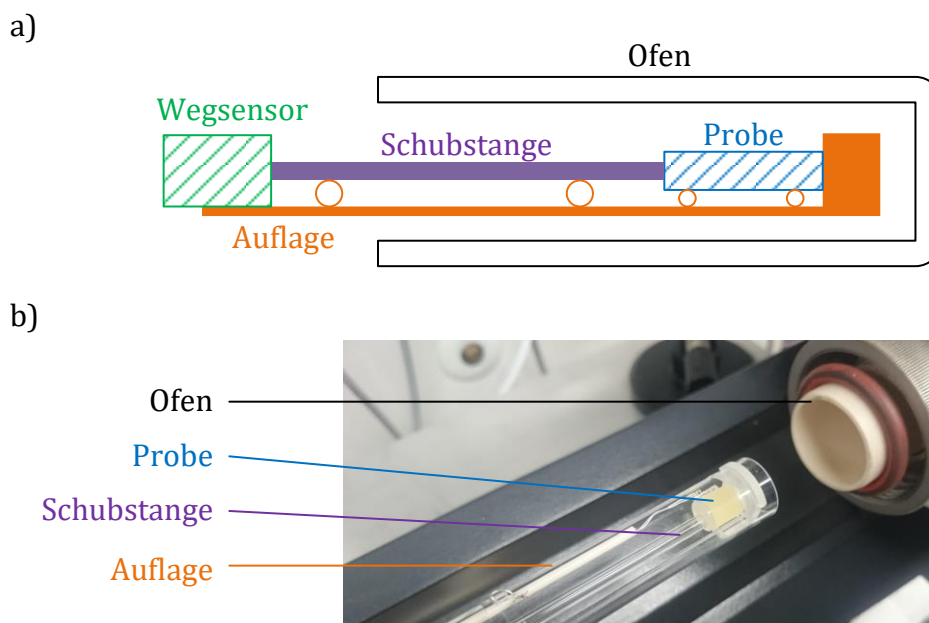


Abbildung 34: a) Prinzip eines Dilatometers (nach [HEM-89]); b) Werkstoffprobe (EP) in der Messzelle des NETZSCH DIL 402 C

³ Diese Untersuchungen werden am Lehrstuhl für Mineralogie und Petrologie der Ludwig-Maximilians-Universität München durchgeführt.

Es zeigt sich für alle untersuchten Werkstoffe ein mit der Temperatur steigender Längenausdehnungskoeffizient. Im hier relevanten Temperaturbereich von 23 °C bis 170 °C werden durch Mittelwertbildung die in Tabelle 3 angegebenen Werte ermittelt. Der Einsatz von nanoskaligen Füllstoffen beeinflusst den Wert von α im untersuchten Temperaturbereich nicht signifikant, weshalb auf eine gesonderte Darstellung der Nanokomposite verzichtet wird.

Im konkreten Anwendungsfall, wie beispielsweise bei der Prüfung plattenförmiger Prüfkörper aus UP-MF bei einer Prüftemperatur von 170 °C ($\cong \Delta\vartheta = 147$ K), ergibt sich eine thermisch bedingte Längenausdehnung von rund 2 %.

Tabelle 3: *Längenausdehnungskoeffizienten der untersuchten Werkstoffe*

UP-LE	UP-MF	EP	UP-EP
$1,2 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$	$1,5 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$	$1,3 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$

6 Untersuchungsergebnisse

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der durchgeführten Werkstoffprüfungen dargestellt. Die verschiedenen Tränkhartzarten werden bezüglich ihrer Eigenschaften im untersuchten Temperaturbereich verglichen sowie die Auswirkung von Nanofüllstoffen auf die Eigenschaften von UP-LE bewertet.

Um den Einfluss von Werkstoffart, Temperatur oder Füllstoffanteil (im Folgenden als unabhängige Variablen oder Einflussvariablen bezeichnet) auf eine abhängige Variable oder Zielvariable (z. B. dielektrischer Verlustfaktor, erodiertes Volumen etc.) objektiv bewerten zu können, werden die Methoden der Statistik angewendet ⁴.

6.1 Methoden der statistischen Auswertung

Die im Rahmen dieser Arbeit erhobenen Messdaten sollen, soweit möglich, mit statistischen Regressionsmodellen beschrieben werden. Ein passendes Regressionsmodell erlaubt es, den Einfluss von Einflussvariablen auf die abhängige Variable mathematisch zu beschreiben. Dazu wird ein funktionaler Zusammenhang zwischen abhängiger Variable und den unabhängigen Variablen gefunden, der von einer zufälligen Störung überlagert sein kann [FAH-09].

Die hier behandelten statistischen Fragestellungen können mit vier verschiedenen Arten von statistischen Modellen beschrieben werden. Anhand von Art und Eigenschaften der abhängigen Variablen wird ein passendes Modell ausgewählt, wobei das in Abbildung 35 dargestellte Entscheidungsschema Anwendung findet. Die theoretischen Grundlagen zu den Modellen werden im Folgenden kurz zusammengefasst.

⁴ Die statistische Auswertung erfolgt in Zusammenarbeit mit TUM|Stat, der statistischen Beratungsstelle der Technischen Universität München.

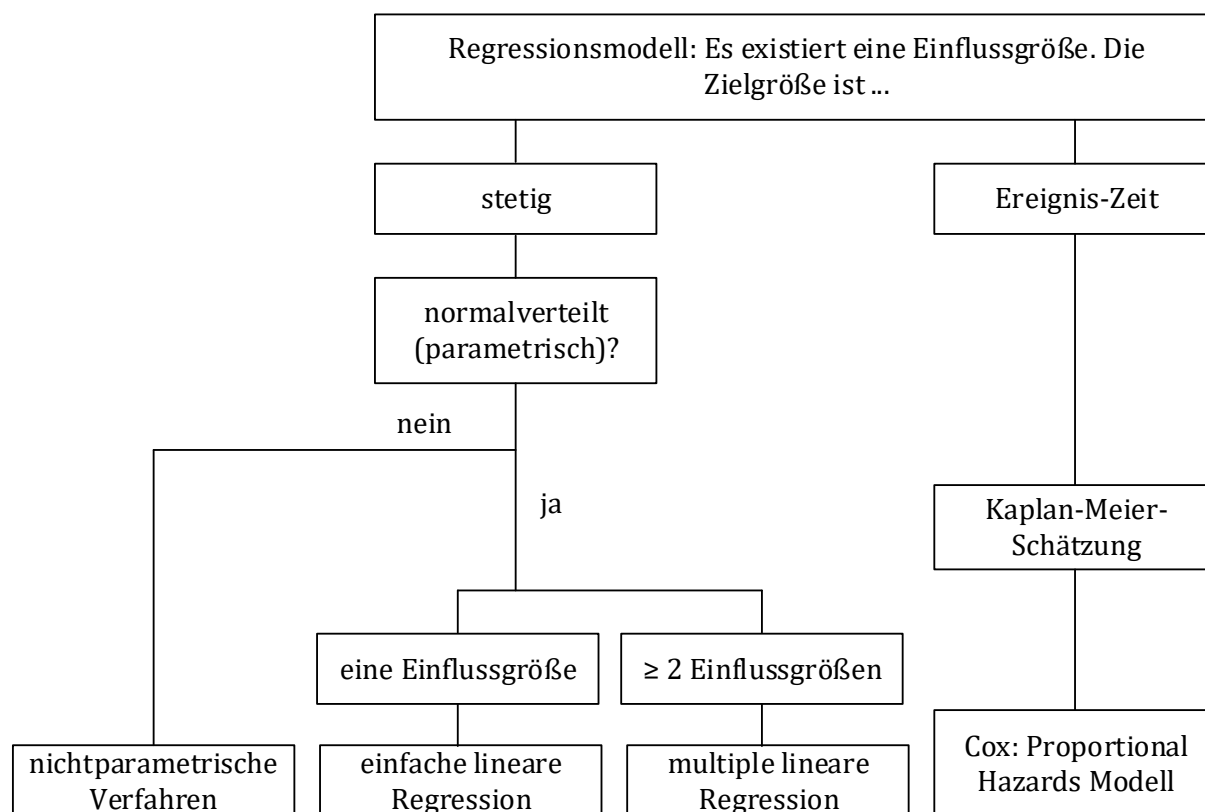


Abbildung 35: Entscheidungsbaum zur Auswahl eines geeigneten Regressionsmodells bei Vorhandensein von mindestens einer unabhängigen Variable (nach [HED-12])

Einfache lineare Regression: Ist eine einzelne Einflussgröße x_i vorhanden, so können mithilfe der linearen Einfachregression die Beobachtungen y_i über folgenden Zusammenhang beschrieben werden:

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 x_i + \varepsilon_i, \quad i = 1, \dots, n, \quad \text{Gleichung 12}$$

β_0 und β_1 sind Parameter, die nach der Methode der kleinsten Abstandsquadrate geschätzt werden. Wenn für den Fehlerterm ε_i folgende Annahmen zutreffen

- statistisch unabhängig
- normalverteilt und im Erwartungswert gleich null
- konstante Varianz (Homoskedastizität)

können Konfidenzintervalle konstruiert und die Methoden der Teststatistik angewendet werden, um die Signifikanz der Einflussgrößen zu beurteilen [FAH-09].

Nichtlineare (z. B. exponentielle) Zusammenhänge zwischen abhängigen und unabhängigen Variablen können teilweise durch geeignete Transformation abhängiger oder unabhängiger Variablen in lineare Regressionsmodelle überführt werden. Auch kann so

der Einfluss von Extremwerten abgeschwächt sowie die Varianzgleichheit im Modell verbessert werden [CRA-13]. Ist eine geeignete Transformation nicht ersichtlich oder aus der Theorie bekannt, kann mit der Box-Cox-Methode ein geeigneter Exponent für die abhängige Variable bestimmt werden. Dabei wird der Exponent so gewählt, dass die Voraussetzung der Varianzgleichheit für das Modell möglichst optimal erfüllt wird [CRA-13].

Handelt es sich bei der unabhängigen Variable um eine kategoriale Größe (z. B. Werkstoff⁵), so liegt ein spezielles lineares Modell vor, das als Varianzanalyse bezeichnet wird. Hier erfolgt die Bewertung von Einflussgrößen durch multiple Mittelwertvergleiche [TOU-03].

Multiple lineare Regression: Dieses Modell stellt eine Erweiterung der linearen Einfachregression dar, die es ermöglicht, mehr als eine Einflussgröße auf die abhängige Variable zu betrachten [DOR-13]. Die Modellgleichung für n Beobachtungen und v Einflussgrößen kann wie folgt dargestellt werden [HED-12]:

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 x_{i1} + \beta_2 x_{i2} + \dots + \beta_v x_{iv} + \varepsilon_i, \quad i = 1, \dots, n, \quad \text{Gleichung 13}$$

Auch hier erfolgt die Bestimmung der Parameter β nach dem Prinzip der kleinsten Abstandsquadrate.

Die Anforderungen an den Fehlerterm entsprechen der einfachen linearen Regression [SCH-13]. Besteht eine Interaktion zwischen mehreren Einflussvariablen, so kann das Modell der multiplen linearen Regression angepasst werden. Die Interaktion wird als zusätzliche Einflussvariable behandelt. Die Interaktion von Einflussvariablen wird in Modellgleichungen durch einen Asterisk gekennzeichnet (z. B. $x_1 * x_2$) [HED-12].

Cox Proportional Hazard Modell: Handelt es sich bei der abhängigen Variablen um eine Zeit bis zum Eintreten eines Ereignisses (typisch: Lebensdauer, Ausfallzeit etc.), so sind spezielle Regressionsmodelle erforderlich. In dieser Arbeit wird das Proportional Hazard Modell von David Cox verwendet. Die Modellgleichung

$$h(t; x) = h_0(t) \cdot e^{\beta \cdot x} \quad \text{Gleichung 14}$$

beschreibt ein Ausfallrisiko h , das aus einem Grundrisiko $h_0(t)$ besteht, das für alle Individuen gleich ist und nur von der Zeit abhängt. Der zweite Teil des Ausfallrisikos ist $e^{\beta \cdot x}$. Dieser Teil ist von der Zeit unabhängig und stellt einen multiplikativen Einfluss dar, der exponentiell von der Einflussgröße x abhängt [SCH-13]. β ist der Regressionskoeffizient, den es abzuschätzen gilt. Vorteilhaft ist bei diesem Modell, dass es keine

⁵ Die kategoriale Einflussgröße „Werkstoff“ bezeichnet im Folgenden verschiedene ungefüllte Werkstoffe aber auch Nanocomposite unterschiedlicher Füllgrade.

Vorgaben bezüglich der Verteilung der Ausfallzeiten bzw. Ausfallwahrscheinlichkeiten gibt. Einzige Voraussetzung ist, dass die abhängige Variable eine Zeit bis zum Eintreten eines Ereignisses ist [CRA-13]. Das Cox-Proportional-Hazard-Modell kann auch auf Daten angewendet werden, bei denen die Untersuchung beendet wurde, bevor das Ereignis eingetreten ist. Diese Art von Daten werden als rechtszensiert bezeichnet [HED-12].

Residuenanalyse: Um Schlussfolgerungen aus einem statistischen Modell ziehen zu können, ist es erforderlich, dass der Fehlerterm bestimmte Eigenschaften aufweist. Eine Überprüfung dieser Voraussetzungen erfolgt durch die Analyse der Residuen. In der Statistik werden die Abweichungen zwischen den Beobachtungen und den modellierten Daten als Residuen bezeichnet [DOR-13].

Es existieren statistische Tests, mit denen es möglich ist, die Voraussetzungen zu überprüfen, dass die Residuen normalverteilt, ihr Erwartungswert gleich null und gleiche Varianzen vorhanden sind. Diese Tests haben jedoch selbst Voraussetzungen, die womöglich nicht erfüllt werden. So reagieren sie unterschiedlich empfindlich auf Ausreißer oder abweichende Verteilungen. Deshalb ist es üblich, die Voraussetzungen für die Anwendung von Regressionsmodellen anhand grafischer Darstellungen der Residuen visuell zu überprüfen [CRA-13]; [STA-00].

Mithilfe der Matrixalgebra kann gezeigt werden, dass der Fehlerterm ε des statistischen Modells (der empirisch nicht bestimmt werden kann) normalverteilt ist, wenn für die normierten Residuen Normalverteilung angenommen werden kann [STA-00]. Die Überprüfung der Normalverteilung des Fehlerterms erfolgt grafisch anhand eines Normalverteilungs-Diagramms (Abbildung 36a). Dazu werden die Residuen mit ihrer Standardabweichung normiert und in aufsteigender Größe geordnet an der Ordinatenachse aufgetragen. An der Abszissenachse sind die Quantile der Normalverteilung aufgetragen. Ein linearer Verlauf stellt somit eine ideale Normalverteilung des Fehlerterms ε_i dar und ist in Normalverteilungsdiagrammen üblicherweise gekennzeichnet (Abbildung 36a, rote gepunktete Linie). Weichen die normierten Residuen signifikant von dieser Linie ab, kann eine Normalverteilung für den Fehlerterm nicht angenommen werden [STA-00].

Die Voraussetzung gleicher Varianzen (Homoskedastizität) kann mit dem Tukey-Anscombe-Plot (Abbildung 36b) überprüft werden. Dabei werden die Residuen eines Modells gegen die angepassten Werte aufgetragen. Als angepasste Werte werden in der Statistik jene Werte bezeichnet, die ein statistisches Modell ohne Berücksichtigung des Fehlerterms liefert. Liegen gleiche Varianzen vor, so weisen die Residuen über die gesamte Breite der angepassten Werte in etwa eine konstante Streubreite auf. Häufig werden die Residuen zusätzlich als geglättete Kurve dargestellt. Damit kann die Voraussetzung geprüft werden, dass der Erwartungswert der Residuen gleich null ist. In

einem ideal angepassten Modell verläuft die geglättete Kurve horizontal bei einem Wert von null [CRA-13]; [STA-00].

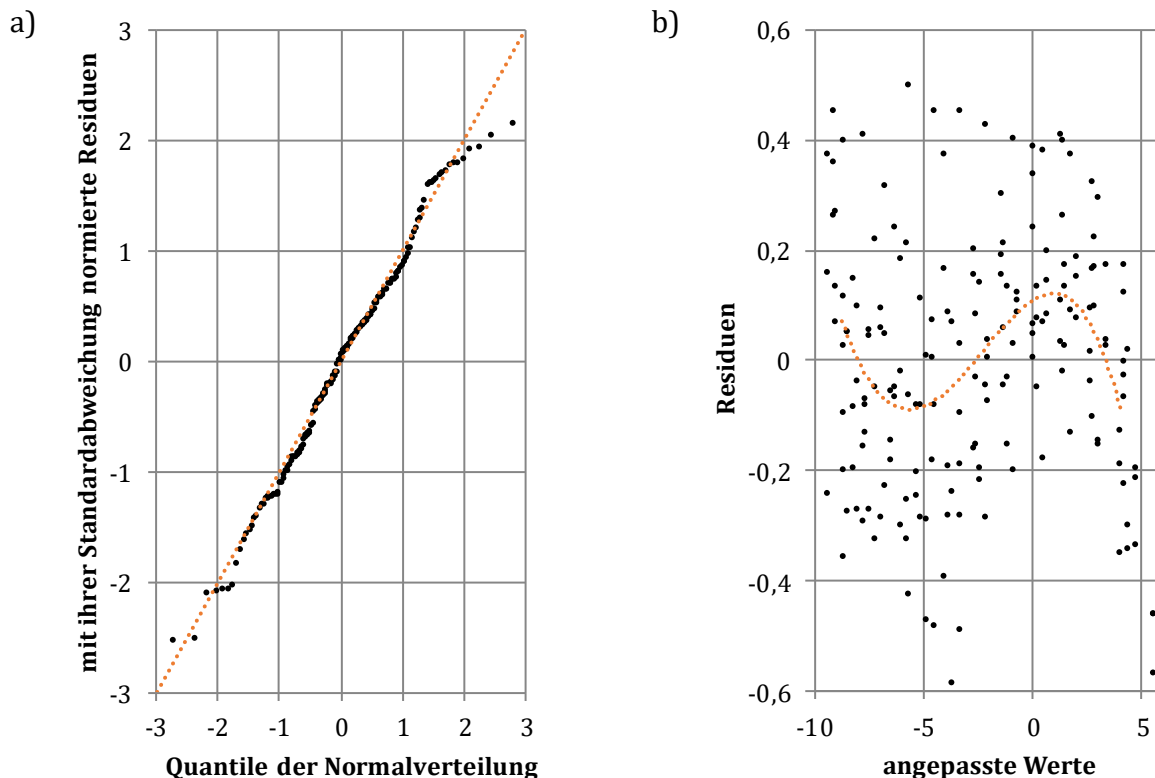


Abbildung 36: a) Normalverteilungs-Diagramm mit theoretischem Verlauf der Normalverteilung (rot markiert); b) Tukey-Anscombe-Plot mit gleitendem Mittelwert der Residuen (rot markiert); Die Diagramme beruhen auf Daten der gemessenen spezifischen elektrischen Leitfähigkeit im Temperaturbereich zwischen 60 °C und 170 °C von UP-LE (gefüllt und ungefüllt), angepasst mit einfacher linearer Regression

Gewichtete Modelle: Ist in einem statistischen Modell die Voraussetzung der Varianzgleichheit nicht gegeben, weil die Varianz von einer Einflussvariablen abhängt (z. B. große Streuung der Ergebnisse eines Werkstofftyps), so kann eine Anpassung durch Gewichtung zu Homoskedastizität führen. Bei der Berechnung der Modellparameter nach der Methode der kleinsten Quadrate ist das Gewicht aller Datenpunkte gleich eins. Die Methode der gewichteten kleinsten Quadrate bietet Anpassungsmöglichkeiten bei der Schätzung. Hängt beispielsweise die Varianz von der Einflussvariable „Werkstoff“ ab, so erfolgt eine Gewichtung mit dem Reziprokwert der Varianz für die jeweilige Werkstoffgruppe. Dadurch wird der Einfluss von Werkstoffgruppen, deren Ergebnisse stark streuen und somit wenig Information beinhalten, auf die Ergebnisse der Parameterschätzung abgeschwächt [CRA-13].

Nichtparametrische Verfahren: Für den Fall, dass für die zu untersuchenden Daten die Voraussetzung der Normalverteilung nicht gegeben ist oder keine Varianzgleichheit angenommen werden kann, werden parameterfreie statistische Methoden angewendet. Mit dem H-Test von Kruskal und Wallis kann geprüft werden, ob Gruppen von Stichproben derselben Grundgesamtheit entstammen. Voraussetzung dabei ist, dass die einzelnen Gruppen dieselbe Verteilungsfunktion aufweisen, die jedoch nicht der Normalverteilung entsprechen muss [HED-12].

Im Ergebnis liefert dieser Test eine binäre Entscheidung, ob sich mindestens eine Gruppe signifikant von den restlichen Gruppen unterscheidet. Um Informationen darüber zu gewinnen, welche Gruppen signifikante Unterschiede zueinander aufweisen, ist ein Post-Hoc-Test erforderlich. Dabei werden Mehrfachvergleiche der Gruppen untereinander durchgeführt [HED-12].

Problem des multiplen Testens: Mit der Anzahl paarweiser Vergleiche steigt die Wahrscheinlichkeit, Unterschiede zwischen Gruppen fälschlicherweise als statistisch signifikant zu bewerten. Durch eine Anpassung des Signifikanzniveaus kann dieser Effekt eliminiert werden. Dafür stellt die Statistik verschiedene Methoden zur Verfügung. In dieser Arbeit werden für parametrische Vergleiche (normalverteilt, homogene Varianz) Mehrfachvergleiche mit dem Tukey-Test durchgeführt. Im parameterfreien Fall erfolgen paarweise Vergleiche mit dem Dunn's Test. Das Signifikanzniveau wird bei letzterem Verfahren nach der Methode von Benjamini und Hochberg korrigiert. Beide Verfahren werden weder als übermäßig liberal noch als konservativ erachtet [CRA-13].

Software: Zur Durchführung der statistischen Berechnungen wird die Software R-Studio verwendet, die eine Entwicklungsumgebung für die freie Programmiersprache R darstellt. Mit R ist es möglich, statistische Modelle zu erstellen, Tests durchzuführen und Grafiken anzufertigen. Eine nachvollziehbare Dokumentation statistischer Auswertungen zählt ebenfalls zum Leistungsumfang.

6.2 Dielektrische Eigenschaften

Die dielektrischen Eigenschaften, Permittivität ϵ und dielektrischer Verlustfaktor $\tan \delta$, werden nach den in Kapitel 4.1 beschriebenen Verfahren an gefüllten und ungefüllten Werkstoffen ermittelt und ausgewertet. In einer Elektrodenanordnung mit Schutzring werden die plattenförmigen Prüfkörper der Dicke $d = 2$ mm untersucht. Die Prüfspannung beträgt 1 kV. Als Messsystem wird das elektronische MI-540 von Mtronix verwendet. Um den Einfluss der Temperatur erfassen zu können, wird die Prüfung in einem Trockenofen durchgeführt und die Temperatur im Bereich zwischen 30 °C und 170 °C in 10-K-Schritten erhöht.

6.2.1 Permittivität

Die relative Permittivität oder Dielektrizitätszahl ϵ_r der ungefüllten Werkstoffe UP-LE, UP-MF, EP und UP-EP wird bestimmt (Abbildung 37). Mit den Methoden der Statistik sollen signifikante Unterschiede zwischen den Werkstoffen erkannt und bewertet werden. Der Zusammenhang zwischen der Permittivität und der Temperatur kann mit linearer Regression nicht derart modelliert werden, dass die Voraussetzungen für die Anwendung des Modells erfüllt sind. Folglich erfolgt eine parameterfreie Bewertung nach Kruskal-Wallis. Dabei wird jede untersuchte Temperaturstufe separat betrachtet und die Nullhypothese H_0 „Die gemessenen Werte der relativen Permittivität der untersuchten Werkstoffe entstammen einer Grundgesamtheit“ formuliert. Im Temperaturbereich zwischen 30 °C und 160 °C wird H_0 abgelehnt.

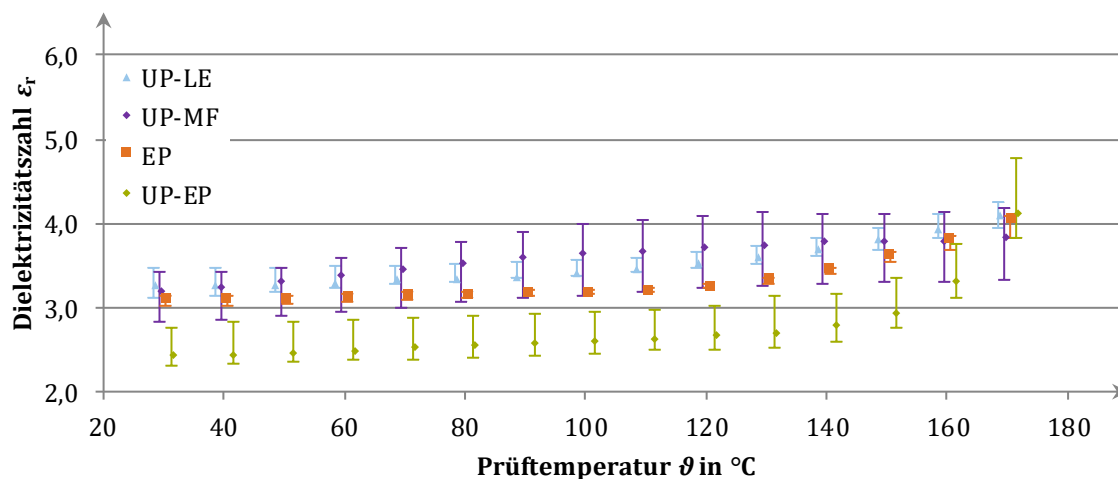


Abbildung 37: Relative Permittivität in Abhängigkeit von der Temperatur für ungefüllte Werkstoffe ($U = 1 \text{ kV}$, $f = 50 \text{ Hz}$, $d = 2 \text{ mm}$, $n = 5$, Elektrodenanordnung mit Schutzring, Median und Spannweite leicht versetzt zur tatsächlichen Prüftemperatur)

Im Post-Hoc-Test nach Dunn erfolgt ein paarweiser Vergleich der Werkstoffe. Die Nullhypothese lautet „Zwischen den beiden Werkstoffgruppen besteht kein signifikanter Unterschied“. Im Ergebnis werden statistisch signifikante Unterschiede zwischen den UP-Harzen (UP-LE, UP-MF) und dem Polyblend UP-EP im Temperaturbereich zwischen 30 °C und 150 °C festgestellt. Zwischen den Werkstoffen UP-LE und UP-MF bestehen im gesamten untersuchten Temperaturbereich keine signifikanten Unterschiede. Das parameterfreie, mit Rängen arbeitende Verfahren weist eine geringe Teststärke auf. Für mögliche Unterschiede zwischen EP und den übrigen Werkstoffen wird keine statistische Signifikanz festgestellt.

Die ungefüllten Werkstoffe unterscheiden sich hinsichtlich des Verlaufs der relativen Permittivität über der Temperatur. So weist der dielektrische Verlustfaktor von UP-MF einen stufenförmigen Anstieg im Bereich von 70 °C auf. Bei kleineren sowie größeren

Temperaturen besteht für UP-MF kaum eine Temperaturabhängigkeit. Die relative Permittivität von EP und UP-EP unterliegt bis zu einer Prüftemperatur von 110 °C bzw. 130 °C kaum einem Temperatureinfluss. Für höhere Temperaturen werden größere Werte für ϵ_r ermittelt, wobei dieser Effekt bei UP-EP stärker ausgeprägt ist als bei EP. Die mittlere Permittivität von UP-LE ist im Temperaturbereich 30 °C $\leq \vartheta \leq$ 110 °C annähernd linear von der Temperatur abhängig ($\cong 2,3 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$), ab 130 °C steigt sie überproportional mit der Temperatur an.

Die Ergebnisse der Untersuchungen zum Einfluss von Füllstoffen auf die relative Permittivität von UP-LE sind in Abbildung 38 dargestellt. Da die Voraussetzungen für einen parametrischen Test aufgrund von Varianzunterschieden zwischen den Werkstoffen nicht erfüllt sind, wird ein nichtparametrisches Verfahren nach Kruskal und Wallis verwendet. Dabei werden keine signifikanten Unterschiede zwischen den Werkstoffen im gesamten untersuchten Temperaturbereich festgestellt.

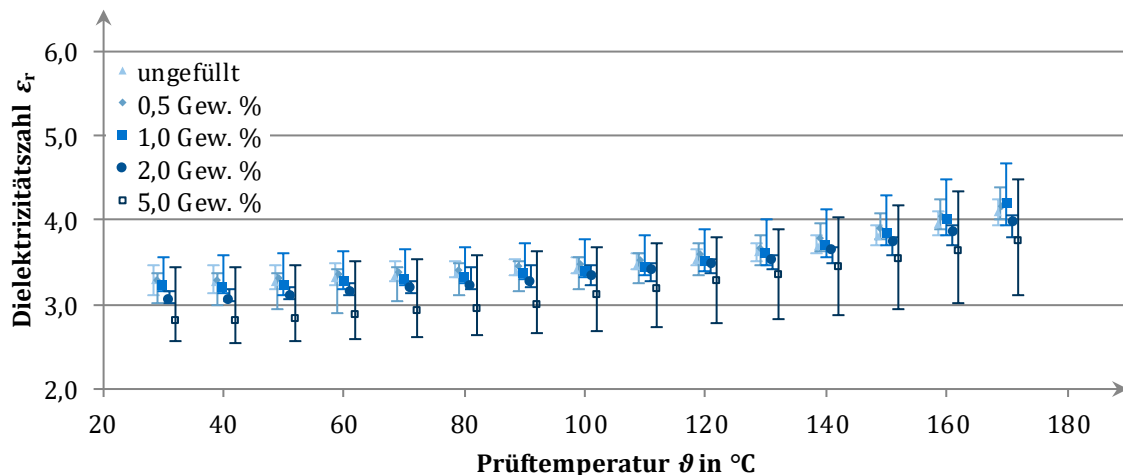


Abbildung 38: Einfluss von Nanofüllstoffen auf die relative Permittivität von UP-LE ($U = 1 \text{ kV}$, $f = 50 \text{ Hz}$, $d = 2 \text{ mm}$, $n = 5$, Elektrodenanordnung mit Schutzring, Median und Spannweite leicht versetzt zur tatsächlichen Prüftemperatur)

6.2.2 Dielektrischer Verlustfaktor

Für die Ergebnisse der Verlustfaktormessung ungefüllter Werkstoffe (Abbildung 39) wird ein multiples lineares Regressionsmodell entwickelt. Die unabhängigen Variablen sind dabei der Werkstoff, der Reziprokwert der absoluten Temperatur sowie der quadrierte Reziprokwert der absoluten Temperatur. Alle Einflussvariablen weisen Kovarianzen auf. Die abhängige Variable wird mit der Box-Cox-Methode transformiert. Ein optimaler Exponent ist -0,75. In der R-Syntax wird der Zusammenhang folgendermaßen formuliert, wobei die Temperatur T in Kelvin einzusetzen ist:

$$(\tan \delta)^{-0,75} \sim \text{Werkstoff} * \frac{1}{T} * \frac{1}{T^2} \quad \text{Gleichung 15}$$

Um eine erhöhte Varianz der Ergebnisse für einzelne Werkstoffe zu berücksichtigen, wird eine Gewichtung durchgeführt. Der Gewichtungsfaktor ergibt sich aus dem Kehrwert der Standardabweichung der Residuen, die dem jeweiligen Werkstoff zuzuordnen sind.

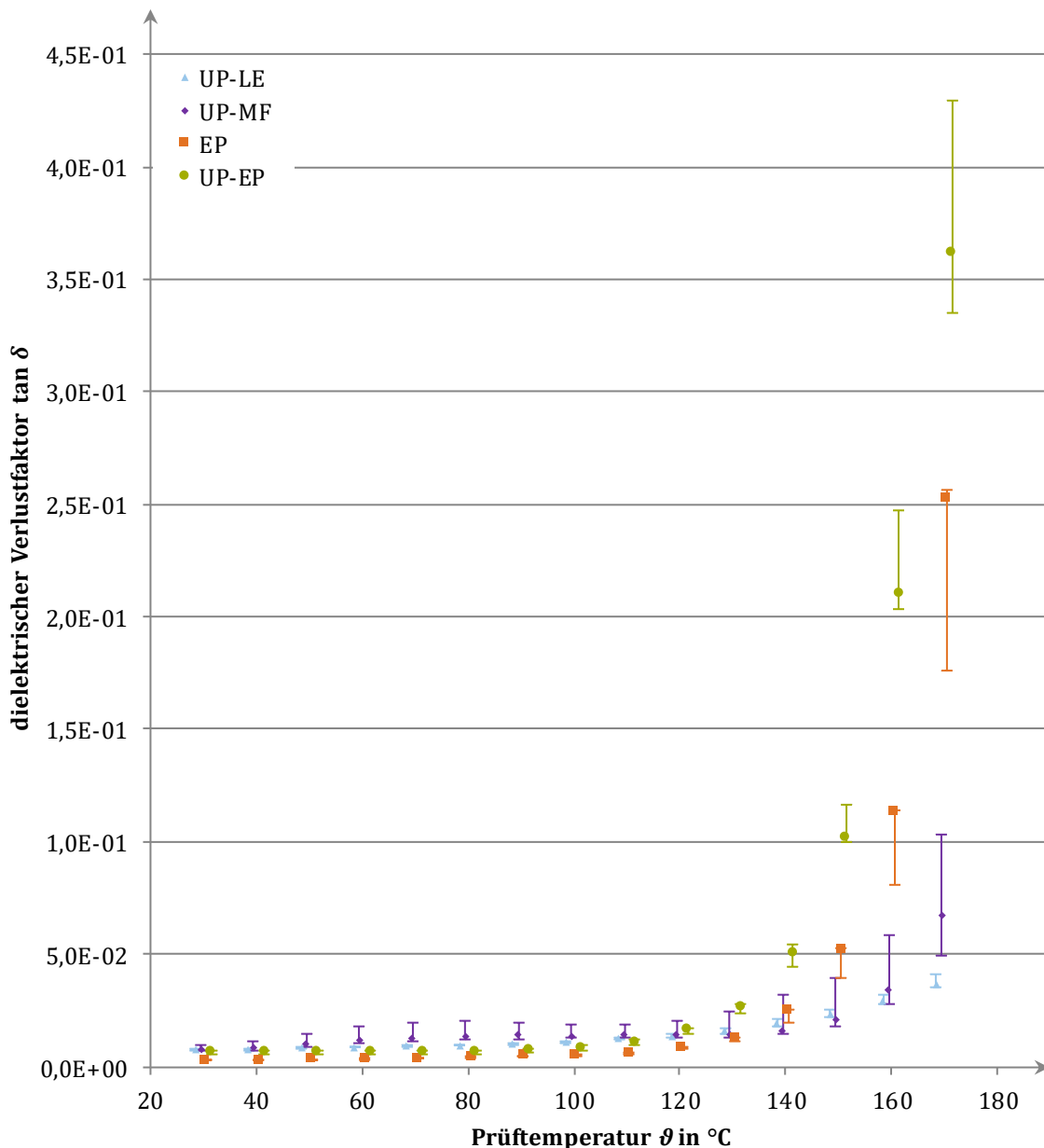


Abbildung 39: Dielektrischer Verlustfaktor in Abhängigkeit von der Temperatur für ungefüllte Werkstoffe ($U = 1 \text{ kV}$, $f = 50 \text{ Hz}$, $d = 2 \text{ mm}$, $n = 5$, Elektrodenanordnung mit Schutzring, Median und Spannweite leicht versetzt zur tatsächlichen Prüftemperatur)

Die Analyse der Residuen zeigt, dass diese einer normalverteilten Grundgesamtheit entstammen. Die Varianz für hohe und niedrige angepasste Werte fällt etwas ab, liegt

jedoch noch in einem tolerierbaren Bereich. Der Erwartungswert der Residuen ist im gesamten Bereich der angepassten Werte annähernd gleich null. Die Voraussetzungen für die Verwendung des multiplen linearen Regressionsmodells sind somit erfüllt; Konfidenzbereiche können errechnet und Messdaten der einzelnen Werkstoffe miteinander verglichen werden. Die Bewertung von Unterschieden zwischen den Werkstoffen erfolgt mit paarweisen Vergleichen bei allen Prüftemperaturen. Der erhöhte Fehler 1. Art aufgrund von Mehrfachvergleichen wird mit der Methode von Tukey korrigiert.

Im Temperaturbereich zwischen 50 °C und 100 °C bestehen signifikante Unterschiede zwischen allen ungefüllten Werkstoffen. Der dielektrische Verlustfaktor von EP ist am geringsten, der von UP-MF am höchsten. Die dielektrischen Verlustfaktoren von UP-EP und EP steigen ab 110 °C bzw. 130 °C überproportional mit der Temperatur an. Ab 140 °C weist UP-EP den signifikant höchsten dielektrischen Verlustfaktor auf. Ab 150 °C sind die dielektrischen Verluste von EP signifikant höher als die der UP-Harze. Unterschiede hinsichtlich des dielektrischen Verlustfaktors von UP-MF und UP-LE sind für Temperaturen über 140 °C statistisch nicht signifikant.

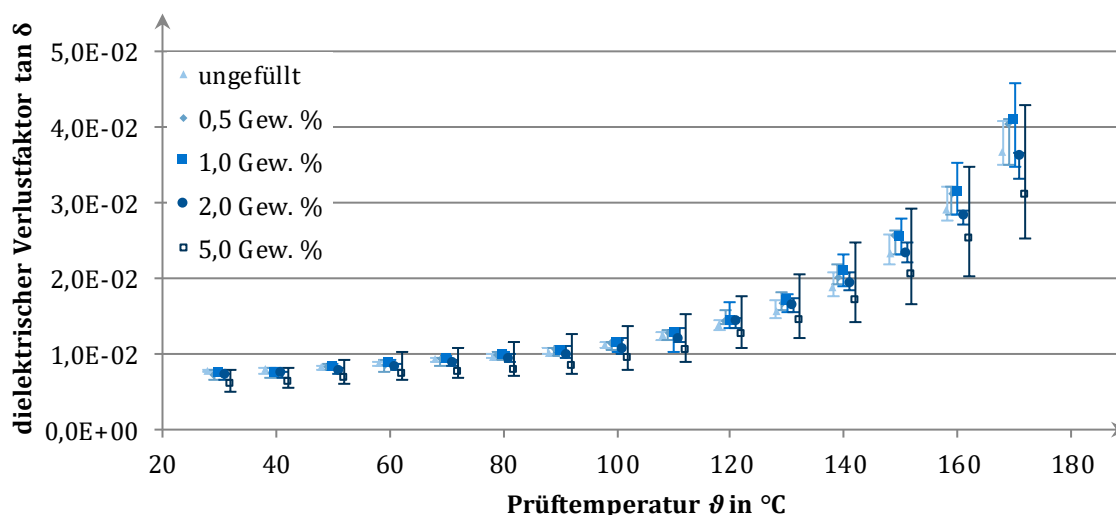


Abbildung 40: Dielektrischer Verlustfaktor in Abhängigkeit von der Temperatur für UP-LE mit und ohne Nanosilika ($U = 1 \text{ kV}$, $f = 50 \text{ Hz}$, $d = 2 \text{ mm}$, $n = 5$, Elektrodenanordnung mit Schutzring, Median und Spannweite leicht versetzt zur tatsächlichen Prüftemperatur)

Die Messergebnisse des dielektrischen Verlustfaktors von gefülltem und ungefülltem UP-LE im Temperaturbereich von 30 °C bis 170 °C können der Abbildung 40 entnommen werden. Erhebliche Unterschiede in der Varianz, bedingt vor allem durch die große Messwertstreuung von Proben mit 5 Gew. % Füllstoffanteil, führen dazu, dass eine Modellierung des Datensatzes mit linearer Regression nicht möglich ist.

Eine Auswertung erfolgt für jede Stufe der Prüftemperatur separat mit dem parameterfreien Verfahren von Kruskal und Wallis. Dabei wird mit einem Signifikanzniveau von 5 %

die Hypothese H_0 „Die Messdaten der unterschiedlichen Werkstoffe entstammen einer Grundgesamtheit“ geprüft. H_0 wird im gesamten untersuchten Temperaturbereich angenommen.

6.3 Spezifische elektrische Leitfähigkeit

Die spezifische elektrische Leitfähigkeit wird an einer Elektrodenanordnung mit Schutzring bei einer Spannung von 1 kV nach den Anforderungen von DIN IEC 60093 bestimmt. Die Dicke der Prüfkörper beträgt 1 mm, die Temperatur wird in 10-K-Schritten zwischen 60 °C und 170 °C erhöht. Im Detail ist die Mess- und Auswertemethode in Kapitel 4.2 beschrieben.

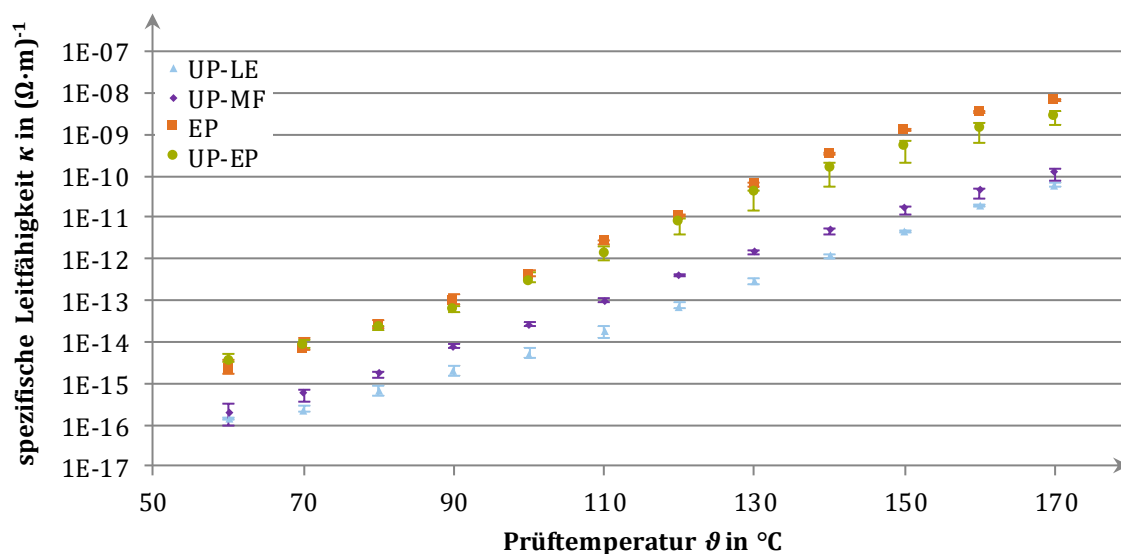


Abbildung 41: Median und Spannweite der Messwerte der spezifischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene ungefüllte Werkstoffe ($U = 1000 \text{ V}$, $d = 1 \text{ mm}$, $n = 3$, Elektrodenanordnung mit Schutzring)

Die temperaturabhängige, spezifische elektrische Leitfähigkeit der ungefüllten Werkstoffe (Abbildung 41) kann mit einem linearen Regressionsmodell beschrieben werden. Als Modellgleichung kann der aus der Literatur bekannte, exponentielle Zusammenhang zwischen spezifischer Leitfähigkeit und Temperatur genutzt werden (Gleichung 7). Im statistischen Modell besteht eine Kovarianz zwischen den Einflussvariablen „Temperatur“ (T in Kelvin) und „Werkstoff“, die den werkstoffabhängigen Konstanten in der physikalischen Gleichung entspricht. Um den exponentiellen Zusammenhang in ein lineares Regressionsmodell zu überführen, erfolgt eine Transformation der abhängigen Variablen (κ in $(\Omega \cdot m)^{-1}$) durch Logarithmieren. Zur besseren Anpassung des Modells an den vorliegenden Datensatz ist es günstig, wenn ein zusätzlicher quadratischer Einfluss ($1/T^2$) berücksichtigt wird, der für alle Werkstoffe gleichermaßen auf die spezifische elektrische Leitfähigkeit wirkt. Die vollständige Modellgleichung lautet:

$$\log(\kappa) \sim \text{Werkstoff} * \frac{1}{T} + \frac{1}{T^2} \quad \text{Gleichung 16}$$

Um den Einfluss unterschiedlicher, werkstoffabhängiger Messwertstreuungen zu berücksichtigen, erfolgt eine geeignete Gewichtung des Datensatzes.

In der Residuenanalyse werden die Voraussetzungen zur Anwendung des linearen Regressionsmodells bestätigt. Es kann gezeigt werden, dass die Residuen eine in etwa konstante Varianz aufweisen. Der Erwartungswert der Residuen zeigt kleine Abweichungen von null, die jedoch als wenig einflussreich erachtet werden. Der Normalverteilungsplot legt den Schluss nahe, dass Normalverteilung für den Fehlerterm angenommen werden kann (Abbildung 36).

Ein multipler Vergleich der Erwartungswerte für die Prüftemperaturen wird mit der Tukey-Methode korrigiert. Aus den Ergebnissen kann geschlussfolgert werden, dass für Temperaturen bis 90 °C keine signifikanten Unterschiede der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit zwischen den Werkstoffen EP und UP-EP bestehen. Beide Werkstoffe unterscheiden sich jedoch signifikant von den UP-Harzen, welche wiederum signifikante Unterschiede zueinander aufweisen. Bei Prüftemperaturen ab 100 °C bestehen statistisch signifikante Unterschiede zwischen den spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten aller ungefüllten Werkstoffe.

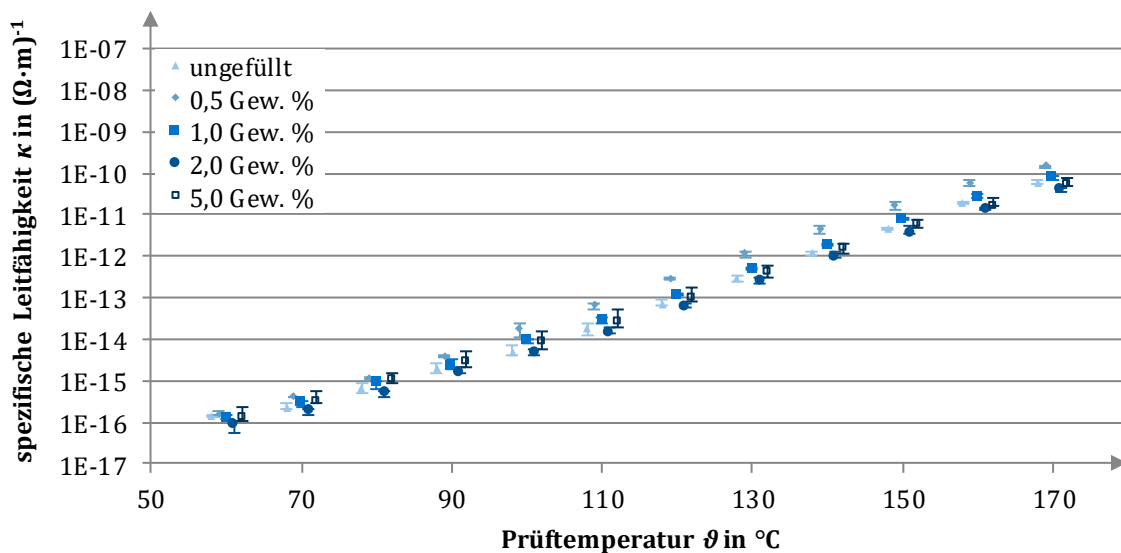


Abbildung 42: Median und Spannweite der Messwerte der spezifischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur für UP-LE und Nanokompositen auf Basis von UP-LE ($U = 1000 \text{ V}$, $d = 1 \text{ mm}$, $n = 3$, Elektrodenanordnung mit Schutzring, Füllstoff: Nanosilika, leicht versetzt zur tatsächlichen Prüftemperatur)

Die Messergebnisse zur Untersuchung des Einflusses von nanoskaligem Füllstoff auf die spezifische elektrische Leitfähigkeit von UP-LE zeigt Abbildung 42. Die statistische

Bewertung erfolgt mit dem statistischen Modell für ungefüllte Werkstoffe (Gleichung 16). Die Residuenanalyse ergibt, dass das Modell den Datensatz gut beschreibt und alle Anforderungen an den Fehlerterm erfüllt sind.

Es erfolgt ein paarweiser Vergleich der spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten der Werkstoffe für die jeweiligen Prüftemperaturen, wobei eine Korrektur der p-Werte mit der Tukey-Methode durchgeführt wird. Im Ergebnis werden signifikante Unterschiede zwischen den Werkstoffen im gesamten untersuchten Temperaturbereich festgestellt. Von besonderem Interesse sind dabei die Unterschiede zwischen den Nanokompositen und dem ungefüllten Werkstoff. So ist im Temperaturbereich zwischen 80 °C und 140 °C die spezifische elektrische Leitfähigkeit der Proben mit 0,5 Gew. %, 1 Gew. % und 5 Gew. % signifikant höher, die der Probe mit 2 Gew. % signifikant niedriger als die des ungefüllten Vergleichswerkstoffes. Bei Temperaturen ab 160 °C sind die Unterschiede der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit zwischen dem ungefüllten Werkstoff und Proben mit 0,5 Gew. % sowie Proben mit 1 Gew. % statistisch signifikant bei einem Signifikanzniveau von 5 %. Aus technischer Sicht sind die Unterschiede zwischen ungefüllten und gefüllten Werkstoffen hinsichtlich der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit ohne Relevanz.

Tabelle 4: *Stoffkonstanten zur Charakterisierung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit für ungefüllte Werkstoffe*

Werkstoff:	κ_0	W_a
UP-LE	1,1E+07 ($\Omega \cdot m$) ⁻¹	1,6 eV
UP-MF	1,4E+08 ($\Omega \cdot m$) ⁻¹	1,6 eV
EP	8,7E+12 ($\Omega \cdot m$) ⁻¹	1,9 eV
UP-EP	6,8E+10 ($\Omega \cdot m$) ⁻¹	1,7 eV

Tabelle 5: *Stoffkonstanten zur Charakterisierung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit für Nano-SiO₂-gefülltes UP-LE*

Werkstoff:	κ_0	W_a
ungefüllt	1,1E+07 ($\Omega \cdot m$) ⁻¹	1,6 eV
0,5 Gew. %	8,2E+08 ($\Omega \cdot m$) ⁻¹	1,7 eV
1,0 Gew. %	5,9E+07 ($\Omega \cdot m$) ⁻¹	1,6 eV
2,0 Gew. %	9,8E+06 ($\Omega \cdot m$) ⁻¹	1,6 eV
5,0 Gew. %	5,6E+06 ($\Omega \cdot m$) ⁻¹	1,5 eV

Die Bestimmung der Werkstoffkonstanten κ_0 und der ebenfalls werkstoffabhängigen Aktivierungsenergie W_a (Gleichung 6) kann in guter Näherung nach der Methode der kleinsten Abstandsquadrate erfolgen (Tabelle 4 und Tabelle 5). Es bestehen zwischen den UP-Harzen und dem Polyblend keine nennenswerten Unterschiede bezüglich der

Aktivierungsenergie ($1,6 \text{ eV} < W_a < 1,7 \text{ eV}$). Der Epoxidharzformstoff zeigt im Vergleich dazu höhere Werte von W_a sowie den größten Wert für κ_0 (Tabelle 4).

Der Einsatz nanoskaliger Füllstoffe beeinflusst die Aktivierungsenergie. Dabei zeigt das Nanokomposit mit 0,5 Gew. % Füllstoffanteil den größten Wert für W_a . Auch die Stoffkonstante κ_0 ist für den Werkstoff mit 0,5 Gew. % Nano-SiO₂ maximal. Die geringsten Werte für W_a und κ_0 werden für den Werkstoff mit 5 Gew. % Füllstoffanteil ermittelt (Tabelle 5).

6.4 Beständigkeit gegenüber elektrischem Treeing

Um die Beständigkeit der Werkstoffe gegenüber elektrischem Treeing zu ermitteln, werden Prüflinge mit eingegossener Nadelelektrode beansprucht. Nach Anlegen einer Prüfspannung von 11 kV werden die Treeeinsetzzeit t_i und die Durchschlagzeit der Elektrodenanordnung t_b ermittelt. Die Treeingbeständigkeit wird bei 25 °C, 70 °C und 100 °C untersucht, um den Einfluss der Temperatur zu bestimmen. Details zur Prüf- und Auswertemethode sind in Kapitel 4.3 beschrieben.

6.4.1 Treeinsatz

Ein Vergleich der Treeeinsetzzeit für die ungefüllten Werkstoffe UP-LE, UP-MF und UP-EP wird durchgeführt (Abbildung 43). Dabei ist anzumerken, dass für EP die optische Detektion des Treeeinsatzes nicht möglich ist.

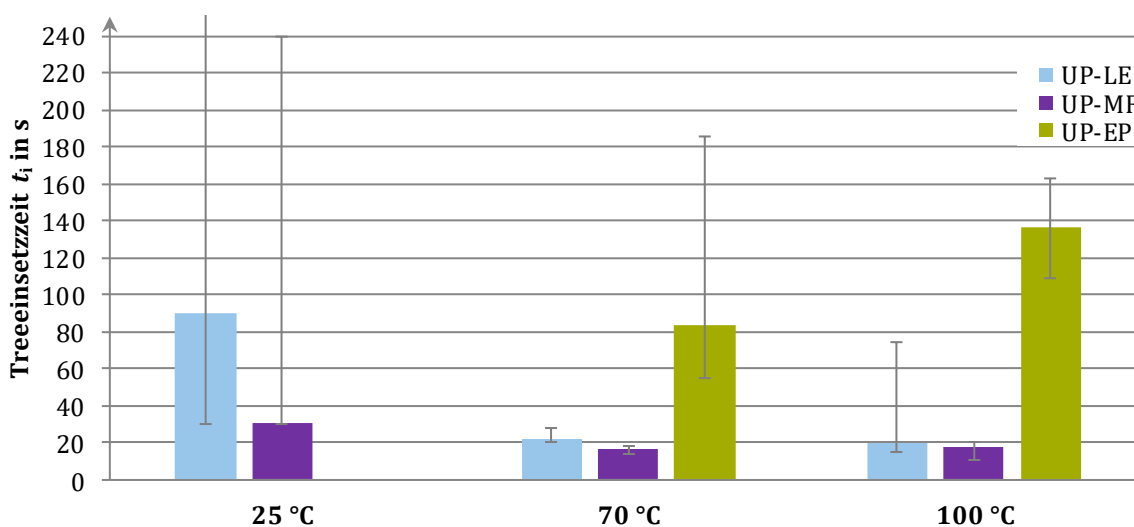


Abbildung 43: Treeeinsetzzeiten ungefüllter Tränkharze bei Prüftemperaturen bis 100 °C ($U = 20 \text{ kV}$, $f = 50 \text{ Hz}$, $r = 5 \text{ }\mu\text{m}$, $d = 3,5 \text{ mm}$, $n = 5$, $n_{UP-MF} = 3$, Median und Spannweite)

Die Trees zeigen eine sehr feine Struktur und weisen im Vergleich zum unbeschädigten Werkstoff kaum einen Kontrast auf. Bis zum Durchschlag der Anordnung kann mit dem

vorhandenen Aufbau optisch keine Schädigung festgestellt werden. Gleiches gilt für den Treeinsatz von UP-EP bei Raumtemperatur. Bei diesem Werkstoff ist der Tree bei erhöhten Temperaturen jedoch gut erkennbar. Auch für alle weiteren Werkstoffe ist der Treeinsatz nicht immer einfach zu erkennen, was die große Streubreite der Messwerte mitverursachen könnte.

Die statistische Bewertung der Einsetzzeiten für ungefüllte Werkstoffe erfolgt mit einem linearen Regressionsmodell. Neben der kategorialen Einflussgröße „Werkstoff“ wird der Einfluss der Temperatur ebenfalls als kategoriale Größe betrachtet. Da die Untersuchungen lediglich bei drei Temperaturstufen durchgeführt werden, steigt die Anzahl der abzuschätzenden Parameter nicht übermäßig. Da für die unterschiedlichen Werkstoffe ein unterschiedlicher Einfluss der Temperatur (in °C) besteht, wird die Kovarianz der beiden Einflussvariablen berücksichtigt. Eine optimale Transformation der abhängigen Variablen (t_i in s) wird mit der Box-Cox-Methode gefunden und folgende Modellgleichung aufgestellt:

$$t_i^{-0,5} \sim \text{Werkstoff} * \text{Temperatur} \quad \text{Gleichung 17}$$

Die Residuenanalyse zeigt, dass das Modell gut angepasst ist. Die Residuen sind in guter Näherung normalverteilt und weisen konstante Varianz auf. Der Erwartungswert im Bereich mittlerer angepasster Werte ist leicht erhöht, bewegt sich jedoch in einem tolerierbaren Rahmen. Dies sollte die Schlussfolgerungen der statistischen Bewertung nicht nennenswert beeinflussen.

Die paarweisen Vergleiche der Werkstoffe bei den drei Prüftemperaturen ergeben keine statistisch signifikanten Unterschiede zwischen den beiden UP-Harzen im gesamten Temperaturbereich. Für erhöhte Temperaturen erfolgt der Treeinsatz im Polyblend UP-EP signifikant später als in den Vergleichswerkstoffen.

Für die UP-Harze zeigt sich im Vergleich zu erhöhten Prüftemperaturen eine signifikant höhere Treeeinsetzzeit bei Raumtemperatur. Zwischen den Werten bei 70 °C und 100 °C bestehen für alle untersuchten Werkstoffe keine signifikanten Unterschiede.

Die statistische Modellierung zur Bestimmung des Einflusses von Nano-SiO₂ auf die Treeeinsetzzeit von UP-LE (Abbildung 44) erfolgt ebenfalls mit einem linearen Regressionsmodell nach Gleichung 17. Die grafische Residuenanalyse zeigt im gesamten Bereich der angepassten Werte einen Erwartungswert der Residuen, der annähernd gleich null ist. Die Varianz kann in guter Näherung als konstant bezeichnet werden. Der Quantile-Quantile Plot zeigt leichte, symmetrische Abweichungen von der Normalverteilung. Ein lineares Regressionsmodell lässt sich dennoch anwenden. Die durch grafische Residuenanalyse bewertete Anpassung wird insgesamt für ausreichend erachtet.

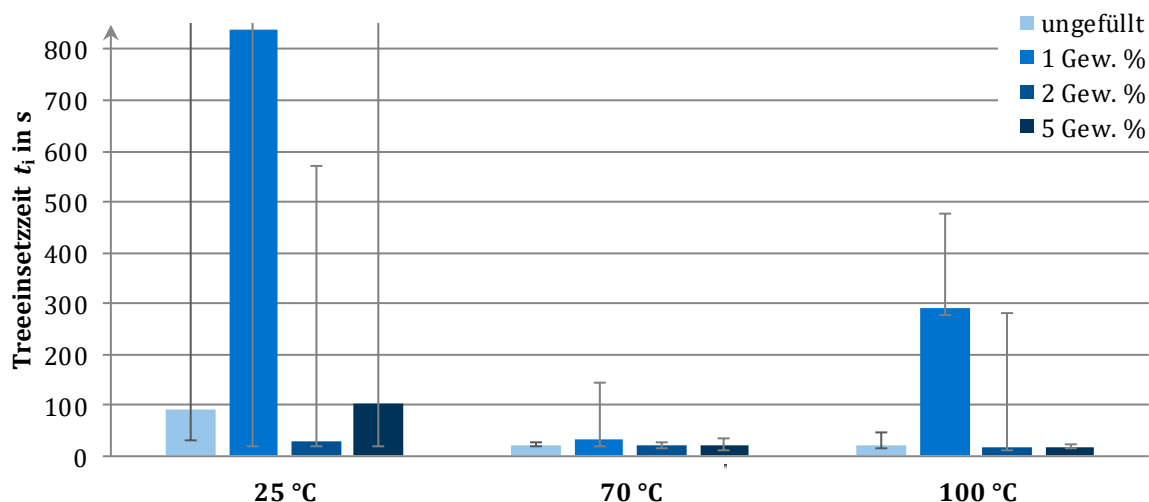


Abbildung 44: Treeeinsetzzeit von UP-LE und Nanokompositen auf Basis von UP-LE mit Nanosilika ($U = 20 \text{ kV}$, $f = 50 \text{ Hz}$, $r = 5 \mu\text{m}$, $d = 3,5 \text{ mm}$, $n = 5$, Median und Spannweite)

Der paarweise Vergleich der Werkstoffe bei den jeweiligen Prüftemperaturen ergibt keine signifikanten Unterschiede der Einsetzzeiten bei 25 °C und 70 °C. Bei 100 °C ist der Wert von t_i für Prüfkörper mit 1 Gew. % Füllstoffanteil signifikant höher als für die übrigen Werkstoffe.

Die statistische Bewertung des Temperatureinflusses auf die Treeeinsetzzeit der gefüllten Werkstoffe zeigt, dass UP-LE mit 5 Gew. % Füllstoffanteil signifikant höhere Werte bei Raumtemperatur aufweist als bei 100 °C. Bei Proben mit 1 Gew. % Füllstoffanteil setzt das Treeing bei 70 °C signifikant schneller ein als bei 100 °C.

6.4.2 Treewachstum

Nach dem Einsetzen des Trees erfolgt die Phase des Treewachstums. Die bäumchenförmige Schädigung breitet sich in dieser Phase immer weiter Richtung Erdelektrode aus, bis ein Durchschlagereignis eintritt. Ist dies innerhalb von 100 h nicht der Fall, wird die Prüfung beendet. Aufgrund der Eigenschaften der Messgröße (Zeit bis zu einem Ereignis = Durchschlag) wird eine Modellierung mit dem Lebensdauermodell nach Cox durchgeführt. Aus den gemessenen Durchschlagzeiten werden folglich im statistischen Modell Ausfallwahrscheinlichkeiten errechnet. Das Abschaltkriterium (100 h) wird in der statischen Auswertung berücksichtigt. Datenpunkte, welche auch nach 100 h noch nicht ausgefallen sind werden gesondert markiert. In der statistischen Modellbildung werden diese Daten als zensiert bezeichnet. Das Modell berücksichtigt diese Werte derart, dass die Durchschlagzeit mindestens 100 h beträgt, jedoch unbekannt ist.

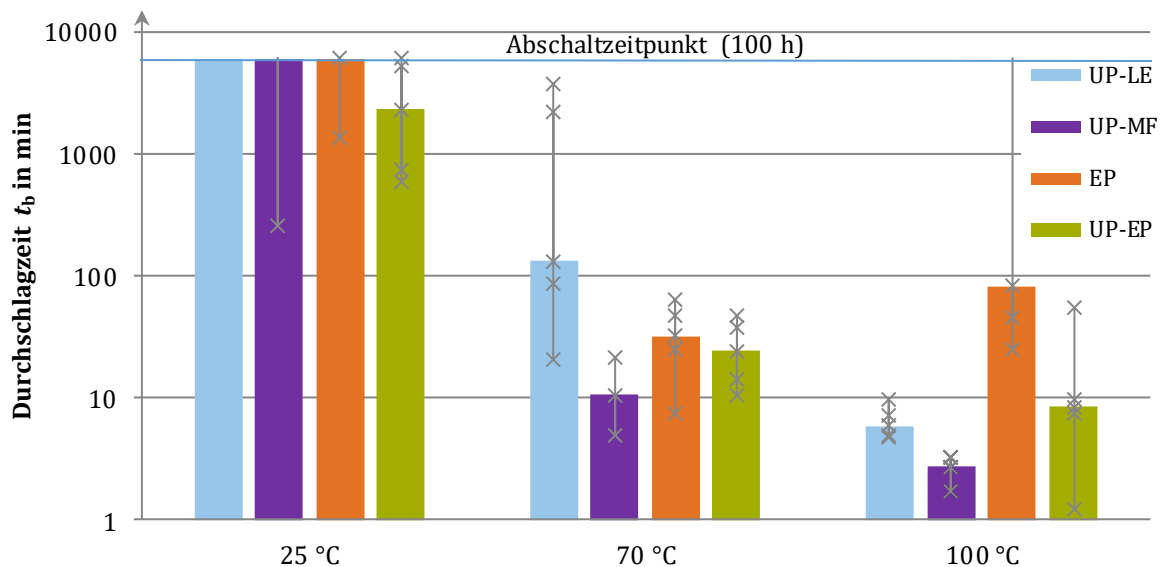


Abbildung 45: Median und Spannweite der Durchschlagzeiten eingebetteter Nadel-Platte-Elektrodenanordnungen zur Bestimmung der Treeingbeständigkeit für ungefüllte Werkstoffe ($U = 20 \text{ kV}$, $f = 50 \text{ Hz}$, $r = 5 \mu\text{m}$, $d = 3,5 \text{ mm}$, $n = 5$, $n_{UP-MF} = 3$, Markierung: Durchschlag)

Eine statistische Auswertung der Durchschlagzeiten für die ungefüllten Werkstoffe (Abbildung 45) erfolgt durch paarweise Vergleiche der Ausfallwahrscheinlichkeiten bei den jeweiligen Prüftemperaturen. Bei Raumtemperatur ist die Ausfallwahrscheinlichkeit für UP-LE signifikant niedriger als für EP und UP-MF. Bei einer Prüftemperatur von 70 °C ist die Ausfallwahrscheinlichkeit für EP und UP-LE signifikant geringer als für UP-MF. Bei einer Prüftemperatur von 100 °C ist Wahrscheinlichkeit eines Ausfalls für EP signifikant niedriger als für die übrigen Werkstoffe.

Eine signifikante Verringerung der Ausfallzeit bei erhöhten Temperaturen im Vergleich zu Raumtemperatur wird für alle Werkstoffe mit UP-Anteilen festgestellt. Das Polyblend UP-EP weist dabei keine signifikanten Unterschiede zwischen den Ausfallwahrscheinlichkeiten bei 70 °C und 100 °C auf. Bei den UP-Harzen UP-MF und UP-LE führt eine Temperaturerhöhung von 70 °C auf 100 °C hingegen zu einer signifikanten Erhöhung der Ausfallwahrscheinlichkeit. Die Wahrscheinlichkeit eines Ausfalls von EP ist von der Temperatur unabhängig.

Die statistische Bewertung der Durchschlagzeiten für UP-LE und Nanokomposite auf Basis von UP-LE (Abbildung 46) erfolgt ebenfalls mit dem Lebensdauermodell von Cox. Für die Untersuchungen bei Raumtemperatur sind dabei bis auf ein Durchschlagereignis alle Werte zensiert. Folglich bestehen auch keine signifikanten Unterschiede zwischen den Werkstoffen. Bei 70 °C ergeben die paarweisen Mittelwertvergleiche signifikante Unterschiede für die Ausfallwahrscheinlichkeiten von Prüfkörpern aus UP-LE mit 1 Gew. % und Nanokompositen mit 5 Gew. % Füllstoffanteil. Bei 100 °C können bei einem

Signifikanzniveau von 5 % keine statistisch signifikanten Unterschiede zwischen den Werkstoffen gefunden werden.

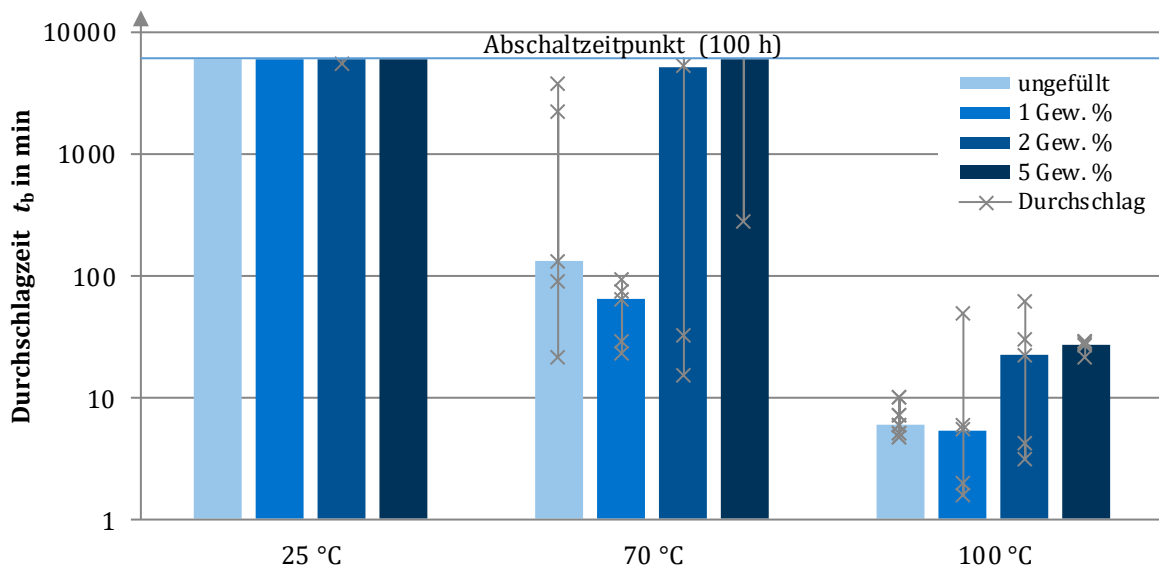


Abbildung 46: Median und Spannweite der Durchschlagzeiten eingebetteter Nadel-Platte-Elektrodenanordnungen zur Bestimmung der Treeingbeständigkeit für gefüllte und ungefüllte Varianten von UP-LE ($U = 20 \text{ kV}$, $f = 50 \text{ Hz}$, $r = 5 \text{ }\mu\text{m}$, $d = 3,5 \text{ mm}$, $n = 5$, Markierung: Durchschlag)

Die statistische Bewertung des Temperatureinflusses ergibt für alle untersuchten Nanokomposite eine signifikante Erhöhung der Ausfallwahrscheinlichkeit mit zunehmender Temperatur.

6.5 Beständigkeit gegenüber Oberflächenteilentladungen

Die Prüfung der Beständigkeit gegenüber Oberflächenteilentladungen wird in Anlehnung an DIN EN 60343 durchgeführt, wobei ein plattenförmiger Prüfkörper in einer Stab-Platte-Elektrodenanordnung bei einer Prüfspannung von 11 kV für 100 h einer Entladung ausgesetzt wird. Mit einem Laserprofilometer erfolgt die Messung von 95%-Erosionstiefe und erodiertem Volumen (Details in Kapitel 4.4).

6.5.1 Raumtemperaturprüfung bei Laborbedingungen

Es wird eine Versuchsreihe bei Raumtemperatur durchgeführt, wobei die Prüfung im Laborraum ohne kontrollierten Gasaustausch sowie ohne Vorgabe einer definierten Gasatmosphäre erfolgt. Die statistische Auswertung für die Schädigung ungefüllter Werkstoffe durch Oberflächenteilentladungen (Abbildung 47 und Abbildung 48) erfolgt mit einfachen linearen Regressionsmodellen sowohl für das erodierte Volumen als auch für die 95%-Erosionstiefe. Die einzige Einflussvariable ist die kategoriale Variable

„Werkstoff“. Weitere Anpassungen des Modells sind nicht erforderlich. Die Residuenanalyse zeigt, dass alle Anforderungen an ein lineares Regressionsmodell erfüllt sind.

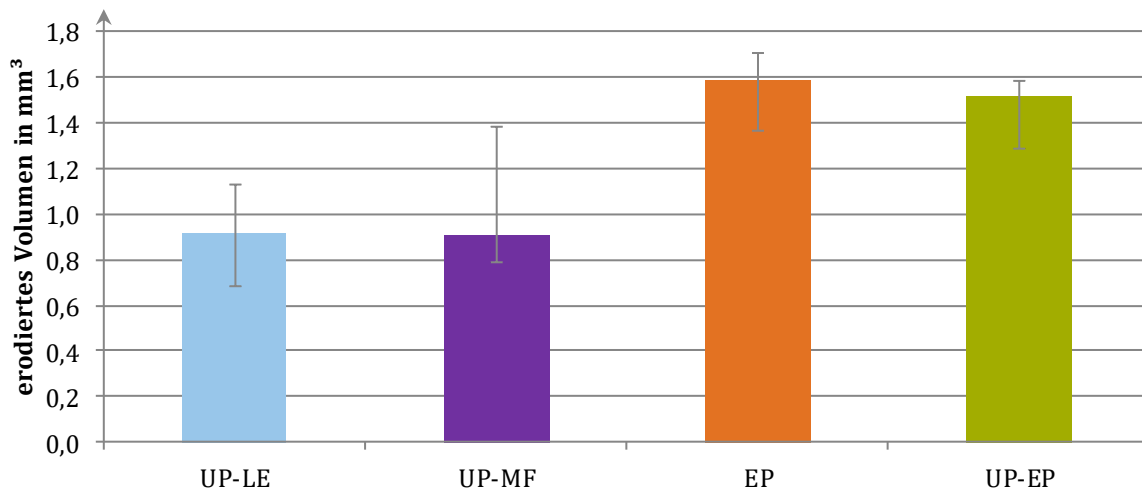


Abbildung 47: *Erodiertes Volumen ungefüllter Werkstoffe nach 100 h Belastung im Prüfverfahren zur Bestimmung der Oberflächenteilentladungsbeständigkeit in Anlehnung an DIN EN 60343 bei Laborbedingungen ($U = 11 \text{ kV}$, $f = 50 \text{ Hz}$, $d = 2 \text{ mm}$, 25 °C , $n = 5$, Median und Spannweite)*

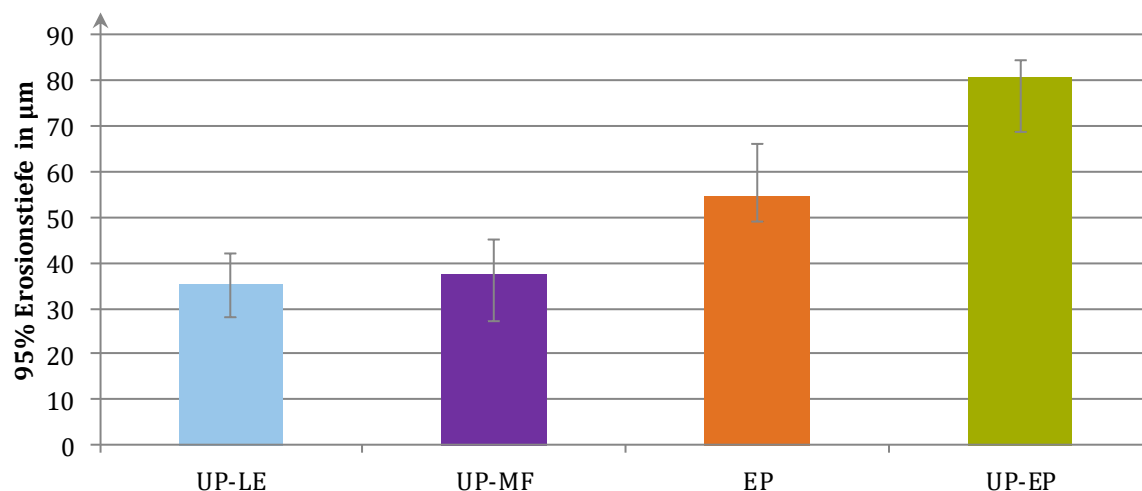


Abbildung 48: *95%-Erosionstiefe ungefüllter Werkstoffe nach 100 h Belastung im Prüfverfahren zur Bestimmung der Oberflächenteilentladungsbeständigkeit in Anlehnung an DIN EN 60343 bei Laborbedingungen ($U = 11 \text{ kV}$, $f = 50 \text{ Hz}$, $d = 2 \text{ mm}$, 25 °C , $n = 5$, Median und Spannweite)*

Die Einflussvariable „Werkstoff“ stellt sowohl für die Erosionstiefe als auch für das erodierte Volumen eine statistisch signifikante Einflussgröße dar. Ein Post-Hoc-Test erfolgt nach Tukey und zeigt für das erodierte Volumen zwei Werkstoffgruppen an, die sich signifikant unterscheiden. Die UP-Harze weisen im Vergleich zu EP und UP-EP ein signifikant geringeres erodiertes Volumen auf, wobei innerhalb beider Gruppen keine signifikanten Unterschiede bestehen. Dieses Ergebnis kann im Wesentlichen für die 95%-

Erosionstiefe übertragen werden. Zusätzlich wird für die 95%-Erosionstiefe ein statistisch signifikanter Unterschied zwischen EP und UP-EP angezeigt.

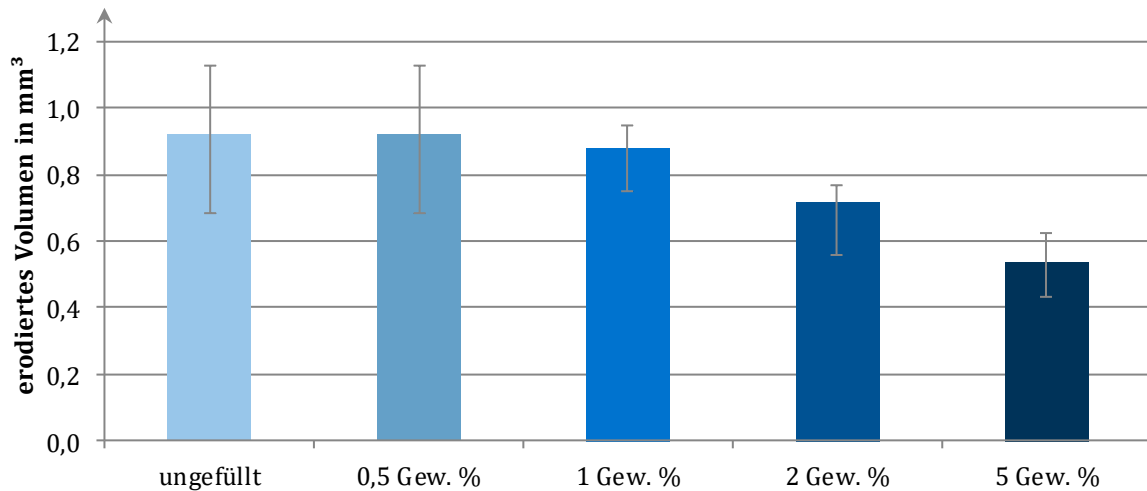


Abbildung 49: *Erodiertes Volumen von UP-LE ungefüllt und gefüllt mit Nanosilika nach 100 h Belastung im Prüfverfahren zur Bestimmung der Oberflächenteilentladungsbeständigkeit in Anlehnung an DIN EN 60343 bei Laborbedingungen ($U = 11 \text{ kV}$, $f = 50 \text{ Hz}$, $d = 2 \text{ mm}$, 25 °C , $n = 5$, Median und Spannweite)*

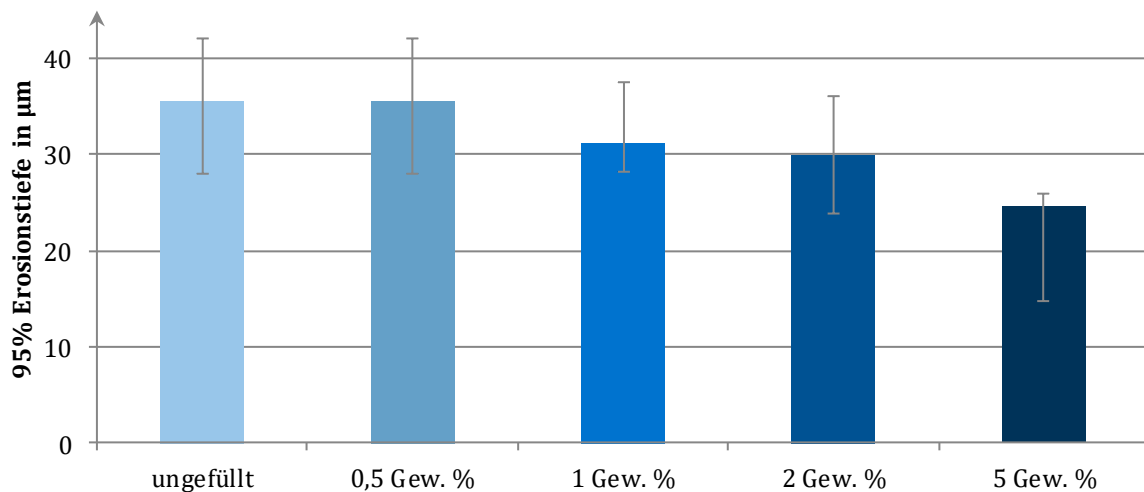


Abbildung 50: *95%-Erosionstiefe von UP-LE ungefüllt und gefüllt mit Nanosilika nach 100 h Belastung im Prüfverfahren zur Bestimmung der Oberflächenteilentladungsbeständigkeit in Anlehnung an DIN EN 60343 bei Laborbedingungen ($U = 11 \text{ kV}$, $f = 50 \text{ Hz}$, $d = 2 \text{ mm}$, 25 °C , $n = 5$, Median und Spannweite)*

Die Ergebnisse der Prüfung des Einflusses nanoskaliger Füllstoffe auf die Oberflächenteilentladungsbeständigkeit von UP-LE bei Raumtemperatur und unkontrollierten atmosphärischen Bedingungen sind in Abbildung 49 und Abbildung 50 dargestellt.

Auch hier kann mit einem einfachen linearen Regressionsmodell ohne weitere Anpassungen ein gutes Ergebnis erzielt werden. Die Residuenanalyse zeigt eine konstante Varianz

mit einem Erwartungswert nahe null für die gesamte Breite der angepassten Werte. Zudem ist anzunehmen, dass die Residuen einer normalverteilten Grundgesamtheit entstammen. Der Füllstoffanteil beeinflusst Erosionstiefe und erodiertes Volumen signifikant.

Die paarweisen Mittelwertvergleiche nach Tukey zeigen, dass Werkstoffe auf Basis von UP-LE mit keinem und wenig Füllstoff (ungefüllt und 0,5 Gew. %) ein signifikant höheres erodiertes Volumen aufweisen als Werkstoffe mit größerem Füllstoffanteil (2 Gew. % und 5 Gew. %). Vergleiche der 95%-Erosionstiefe zeigen ein ähnliches Bild. Hierfür bestehen ebenfalls signifikante Unterschiede zwischen Werkstoffen mit wenig oder keinem Füllstoff (ungefüllt und 0,5 Gew. %) und dem Nanokomposit mit 5 Gew. % Füllstoffanteil.

6.5.2 Prüfungen bei erhöhten Temperaturen

Um mögliche Einflussfaktoren auf die Prüfung der Beständigkeit gegenüber Oberflächenteilentladungen bei erhöhten Temperaturen identifizieren zu können, werden Untersuchungen unter Variation der Prüfbedingungen an EP durchgeführt.

Wie in den Kapiteln 2.3.2 und 4.4 ausführlich beschrieben, besteht ein Einfluss der Gasdichte auf das Entladungsverhalten. So wird erwartet, dass bei höherer Gasdichte die Entladungseinsetzspannung steigt. Dementsprechend ist auch ein Einfluss der Gasdichte auf die von Oberflächenteilentladungen verursachte Schädigung der Prüfkörper zu erwarten. Um diesen zu quantifizieren, wird eine Prüfung bei 100 °C mit angepasster Luftdichte durchgeführt, wobei eine Druckerhöhung derart erfolgt, dass sich eine Gasdichte entsprechend Umgebungsdruck und 25 °C einstellt. Eine weitere Prüfung erfolgt bei Umgebungsdruck und folglich im Vergleich zu Versuchen bei Raumtemperatur verringerter Gasdichte (Abbildung 51 und Abbildung 52). Bei beiden Varianten besteht ein Spülgasvolumenstrom von 40 l/h synthetischer Druckluft (80 % N₂, 20 % O₂, trocken). Die ermittelte Verringerung der Schädigung bei erhöhtem Gasdruck ist überdeutlich, weshalb auf eine statistische Modellierung verzichtet werden kann.

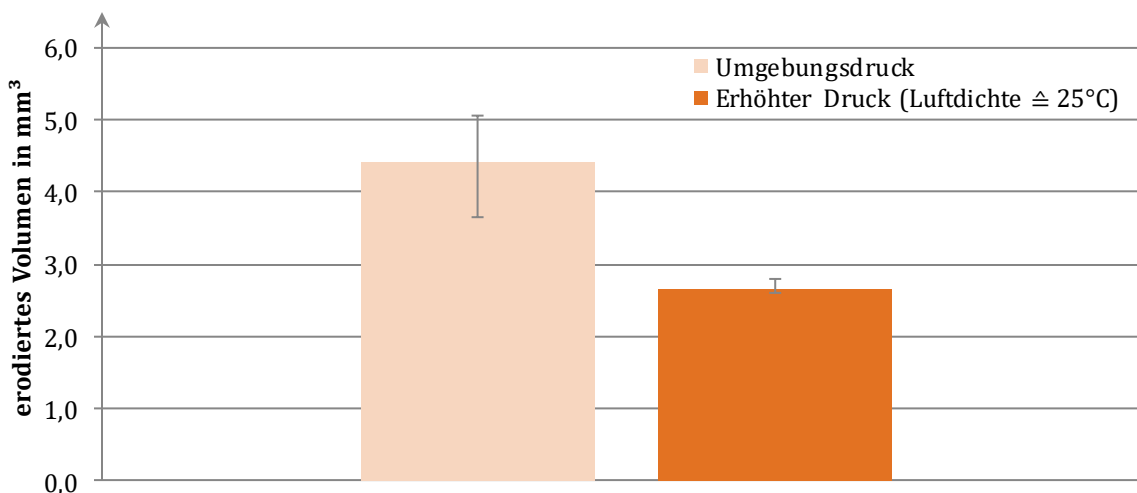


Abbildung 51: Einfluss der Gasdichte auf das erodierte Volumen von EP nach 100 h Belastung im Prüfverfahren zur Bestimmung der Oberflächenteilentladungsbeständigkeit in Anlehnung an DIN EN 60343 bei einer Prüftemperatur von 100 °C ($U = 11$ kV, $f = 50$ Hz, $d = 2$ mm, 40 l/h synthetische Druckluft, $n = 4$, Median und Spannweite)

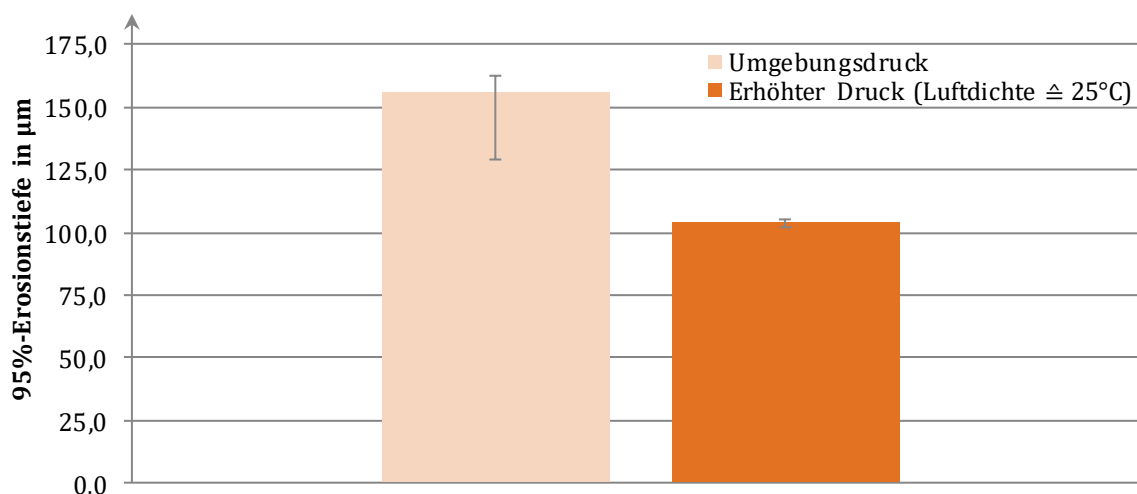


Abbildung 52: Einfluss der Gasdichte auf die 95% Erosionstiefe von EP nach 100 h Belastung im Prüfverfahren zur Bestimmung der Oberflächenteilentladungsbeständigkeit in Anlehnung an DIN EN 60343 bei einer Prüftemperatur von 100 °C ($U = 11$ kV, $f = 50$ Hz, $d = 2$ mm, 40 l/h synthetische Druckluft, $n = 4$, Median und Spannweite)

Im Zuge dieser Versuchsreihe wird die Teilentladungseinsetzspannung mit dem Messsystem Omicon MPD-600 ermittelt. Dazu wird ein Koppelkondensator parallel zur Prüfanordnung eingebracht und über einen Ankoppelvierpol (CPL 543) mit dem Messingang verbunden. Da mit heftigen Entladungen gerechnet werden muss, sobald die Teilentladung einsetzt, muss das Messsystem geschützt werden. Dazu wird ein 20-dB-Dämpfungsglied zwischen Messimpedanz und Messsystem eingebracht. Nach der Kalibrierung auf eine scheinbare Ladung von 100 pC wird die Spannung gleichförmig von

0 V auf 2,7 kV gesteigert. Der Entladungseinsatz wird bei einer Temperatur von 100 °C bei Umgebungsdruck (verringerte Luftdichte) und erhöhtem Druck (Luftdichte \pm 25 °C) sowie bei 30 °C und Umgebungsdruck ermittelt (Abbildung 53).

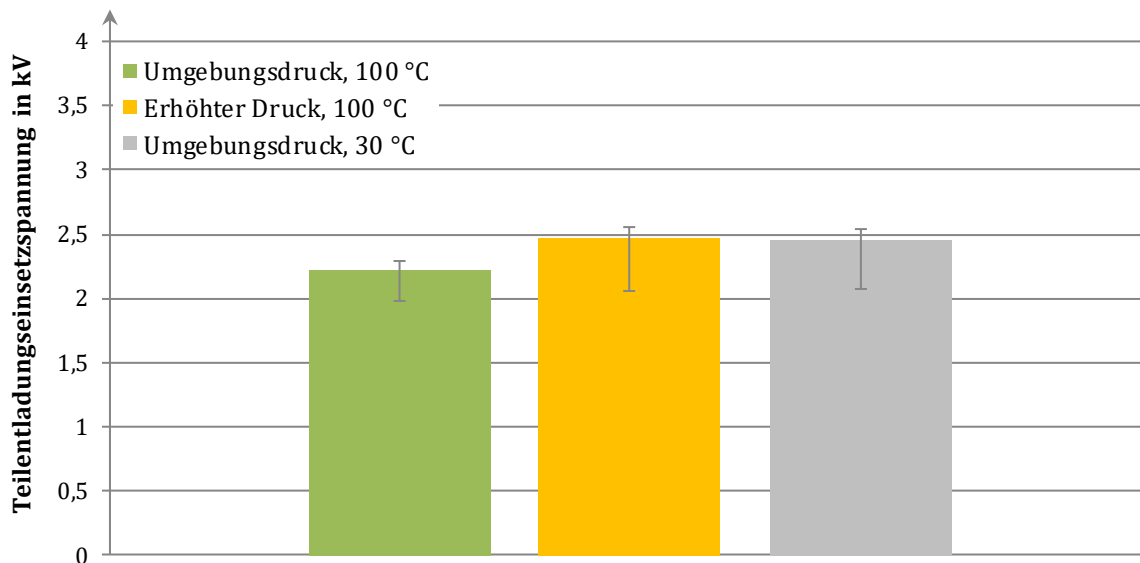


Abbildung 53: *TE-Einsetzspannung für die Prüfanordnung zur Untersuchung der Beständigkeit gegenüber Oberflächenteilentladungen für unterschiedliche Gasdrücke und Temperaturen ($f = 50$ Hz, $n = 5$, $d = 2$ mm, 40 l/h synthetische Druckluft, Median und Spannweite,)*

Die statistische Modellierung erfolgt als einfache lineare Regression mit der kategorialen Variable „Druck“ und der abhängigen Variable „Teilentladungseinsetzspannung“. Die Residuenanalyse ergibt, dass der Fehlerterm des Modells alle erforderlichen Voraussetzung zur Anwendung der Teststatistik erfüllt. Der Unterschied zwischen den Einsetzspannungen bei 100 °C ist statistisch signifikant und beträgt etwa 13 %. Es besteht kein statistisch signifikanter Unterschied zwischen den Einsetzspannungen bei 100 °C bei erhöhtem Druck und 30 °C bei Umgebungsdruck.

Der Einfluss von Spülgasart und Feuchtegehalt der Spülgasatmosphäre wird bei einem Volumenstrom von 40 l/h und einer Prüftemperatur von 100 °C bestimmt. Als Spülgas werden synthetische Luft mit einem Feuchtegehalt von 5 Vol.-ppm, befeuchtete synthetische Luft (16500 Vol.-ppm H₂O, entsprechend 50 % RH bei Raumtemperatur), getrocknete Druckluft (ca. 6800 Vol.-ppm H₂O, entsprechend 20 % RH bei Raumtemperatur) und Stickstoff (5 Vol.-ppm H₂O) eingesetzt (Abbildung 54 und Abbildung 55).

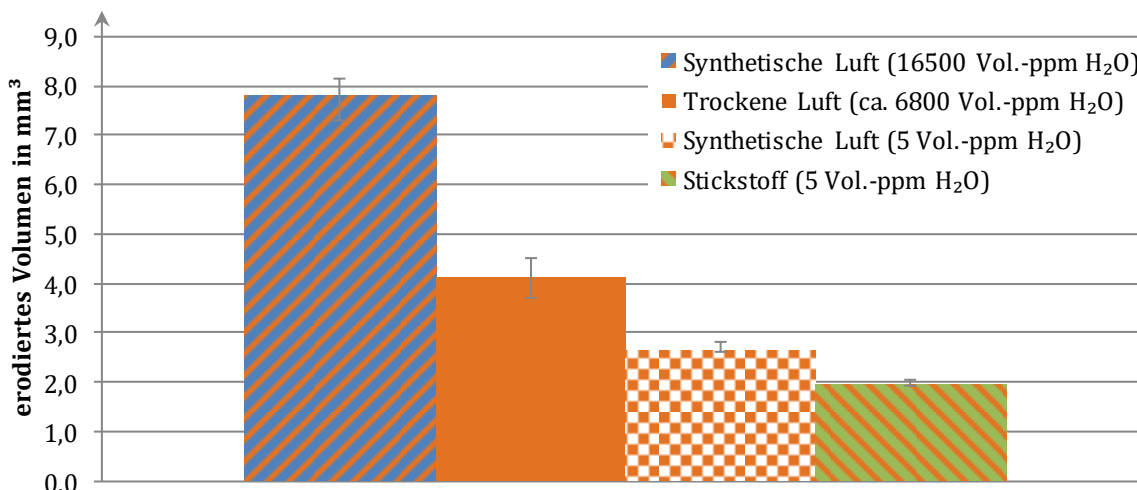


Abbildung 54: Einfluss verschiedener Gasatmosphären auf das erodierte Volumen von EP im Prüfverfahren zur Bestimmung der Oberflächenteilentladungsbeständigkeit in Anlehnung an DIN EN 60343 nach 100 h Belastung bei einer Prüftemperatur von 100 °C ($U = 11$ kV, $f = 50$ Hz, $n = 4$, $d = 2$ mm, Median und Spannweite, Volumenstrom: 40 l/h)

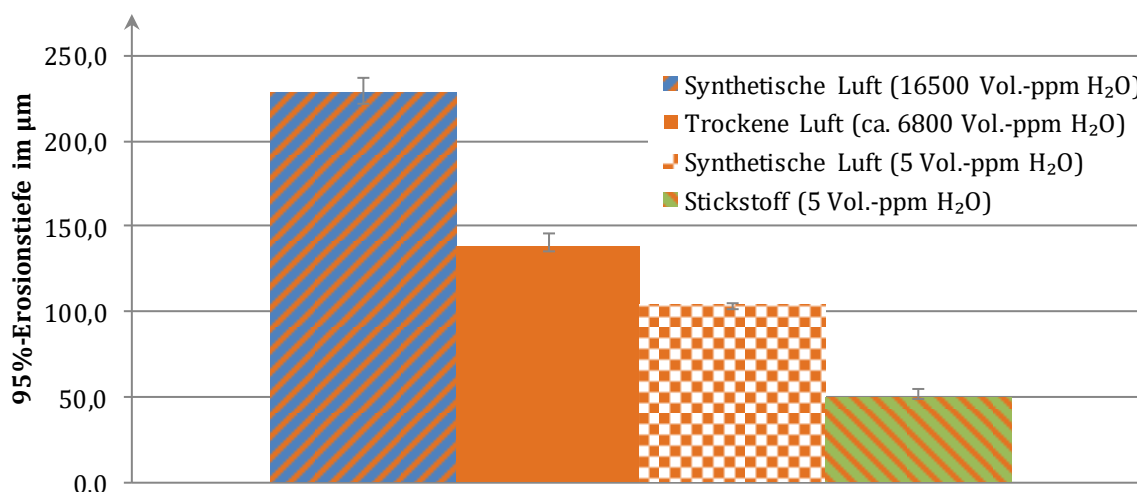


Abbildung 55: Einfluss verschiedener Gasatmosphären auf die 95%-Erosionstiefe von EP im Prüfverfahren zur Bestimmung der Oberflächenteilentladungsbeständigkeit in Anlehnung an DIN EN 60343 nach 100 h Belastung bei einer Prüftemperatur von 100 °C ($U = 11$ kV, $f = 50$ Hz, $n = 4$, $d = 2$ mm, Median und Spannweite, Volumenstrom: 40 l/h)

Da bei einer Prüftemperatur von 100 °C der relative Feuchtegehalt von Gasen nicht definiert ist, wird dieser bei Raumtemperatur ermittelt. Die Gasdichte wird durch Anpassung des Gasdrucks im abgeschlossenen Druckgefäß nach Gleichung 11 eingestellt und entspricht dem Wert bei Raumtemperatur und Umgebungsdruck. Bei diesem Versuch wird aufgrund der offensichtlichen Unterschiede zwischen den Ergebnissen aller Gasarten sowohl für 95%-Erosionstiefe als auch für das erodierte Volumen auf eine

statistische Bewertung verzichtet. Es bestehen signifikante Unterschiede zwischen allen untersuchten Gasarten.

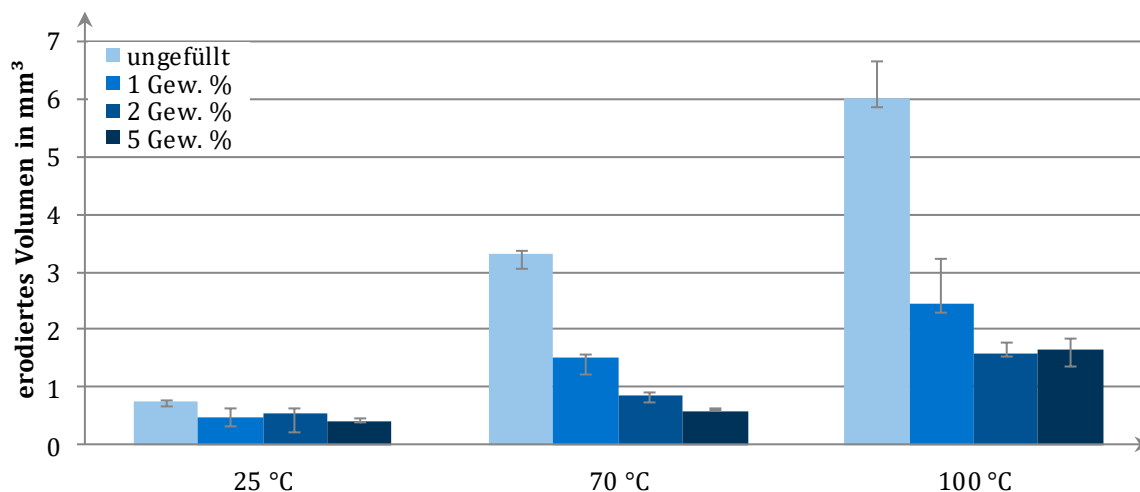


Abbildung 56: *Erodiertes Volumen von ungefülltem und gefülltem UP-LE nach 100 h Belastung im Prüfverfahren zur Bestimmung der Oberflächenteilentladungsbeständigkeit in Anlehnung an DIN EN 60343 in einem geschlossenen Prüfbehälter bei verschiedenen Temperaturen und konstanter Gasdichte ($U = 11 \text{ kV}$, $f = 50 \text{ Hz}$, $n = 4$, $d = 2 \text{ mm}$, 40 l/h synthetische Luft, Median und Spannweite)*

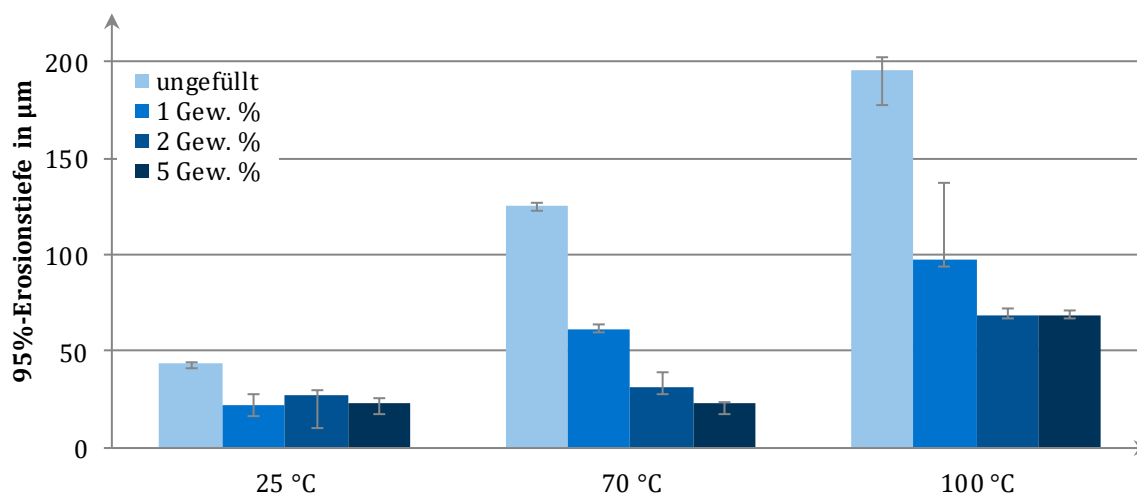


Abbildung 57: *95%-Erosionstiefe von ungefülltem und gefülltem UP-LE nach 100 h Belastung im Prüfverfahren zur Bestimmung der Oberflächenteilentladungsbeständigkeit in Anlehnung an DIN EN 60343 in einem geschlossenen Prüfbehälter bei verschiedenen Temperaturen und konstanter Gasdichte ($U = 11 \text{ kV}$, $f = 50 \text{ Hz}$, $n = 4$, $d = 2 \text{ mm}$, synthetische Luft 40 l/h , Median und Spannweite)*

Der Einfluss von Temperatur und Füllstoffanteil auf das erodierte Volumen und die 95%-Erosionstiefe (Abbildung 56 und Abbildung 57) wird für UP-LE bei einem Spülgasvolumenstrom von 40 l/h unter synthetischer Luftatmosphäre untersucht. Auch bei dieser Versuchsreihe wird die Gasdichte vorgegeben und entspricht dem Wert bei

Raumtemperatur. Die statistische Modellierung des erodierten Volumens erfolgt mit einem linearen Regressionsmodell. Dabei ist die Temperatur (in K) eine kategoriale Einflussvariable. Es erfolgt eine Transformation der abhängigen Variablen „erodiertes Volumen“ (in mm³) mit der Box-Cox-Methode. Zur Optimierung der Anpassung wird eine Gewichtung durchgeführt, wobei der Reziprokwert der Varianz der Residuen der jeweiligen Werkstoffgruppe als Gewichtungsfaktor verwendet wird.

Im Ergebnis kann ein gut angepasstes Modell gefunden werden, dessen Residuen in guter Näherung normalverteilt sind. Zwei Messwerte weichen symmetrisch von der Normalverteilung ab, was weitere statistische Tests und die aus dem Modell abgeleiteten Schlussfolgerungen jedoch nicht beeinflusst. Die Varianz der Residuen ist sehr homogen und ihr Erwartungswert beschreibt die Nulllinie im Tukey-Anscombe-Plot.

Die Modellgleichung für das erodierte Volumen (in mm²) lautet:

$$\text{erodiertes Volumen}^{0,5} \sim \text{Werkstoff} * \text{Temperatur} \quad \text{Gleichung 18}$$

Die statistische Modellierung der Erosionstiefe (in µm) erfolgt analog dazu. Das Modell

$$\text{Erosionstiefe}^{0,65} \sim \text{Werkstoff} * \text{Temperatur} \quad \text{Gleichung 19}$$

zeigt eine ähnlich gute Anpassung wie das des erodierten Volumens. Der Erwartungswert ist annähernd gleich null und die Varianzen sind homogen. Auch hier wird eine symmetrische Abweichung von der Normalverteilung für zwei einzelne Messwerte festgestellt.

Durch korrigierte Mehrfachvergleiche wird für die einzelnen Prüftemperaturen der Einfluss des Füllstoffs auf die Beständigkeit gegenüber Oberflächenteilentladungen ermittelt. Die Schlussfolgerungen für das erodierte Volumen und die Erosionstiefe sind deckungsgleich:

Für alle untersuchten Prüftemperaturen ist die Schädigung durch Oberflächenteilentladungen für den ungefüllten Werkstoff signifikant größer als für Nanokomposite. Der Füllgrad stellt bei 25 °C Prüftemperatur keinen signifikanten Einflussfaktor dar. Bei 70 °C und 100 °C bestehen je nach Füllstoffanteil Unterschiede hinsichtlich der Schädigung durch Oberflächenteilentladungen. So wird UP-LE mit 1 Gew. % Füllstoffanteil signifikant stärker geschädigt als Werkstoffe mit 2 Gew. % und 5 Gew. % Füllstoffanteil.

6.5.3 pH-Wert-Messung

Um festzustellen, ob Säuren im Zusammenhang mit den Zersetzungsprozessen in der Prüfung auf Beständigkeit gegenüber Oberflächenteilentladungen eine Rolle spielen, wird unmittelbar nach Beendigung einer Prüfung (100 °C, 100 h, synthetische Luft, EP) auf einen Prüfkörper jeweils im Bereich der Erosionsstelle sowie im nichterodierten Bereich

5 ml destilliertes Wasser gegeben. Im Anschluss werden mehrere pH-Indikatorstreifen für den Bereich pH = 0 bis pH = 6 auf die entstandenen Feuchtigkeitsfilme gelegt. Der Farbumschlag für den nicht-erodierten Bereich zeigt einen pH-Wert von ca. 6 an. Im erodierten Bereich wird ein pH-Wert von ca. 3 ermittelt.

6.5.4 Untersuchungen mit REM und EDX

Nach der Beanspruchung durch Oberflächenteilentladungen erfolgt eine Untersuchung des Erosionsgebiets je eines Prüfkörpers mit 1 Gew. % und 5 Gew. % Füllstoffanteil mit REM/EDX. Aufnahmen in unterschiedlichen Vergrößerungsstufen (65x und 2000x) werden angefertigt. Dabei werden stark erodierte Bereiche direkt am Elektrodenrand (II), schwach erodierte Bereiche in etwas größerem Abstand von der Hochspannungselektrode (I) und unbeschädigte Bereiche (III) untersucht (Abbildung 58).

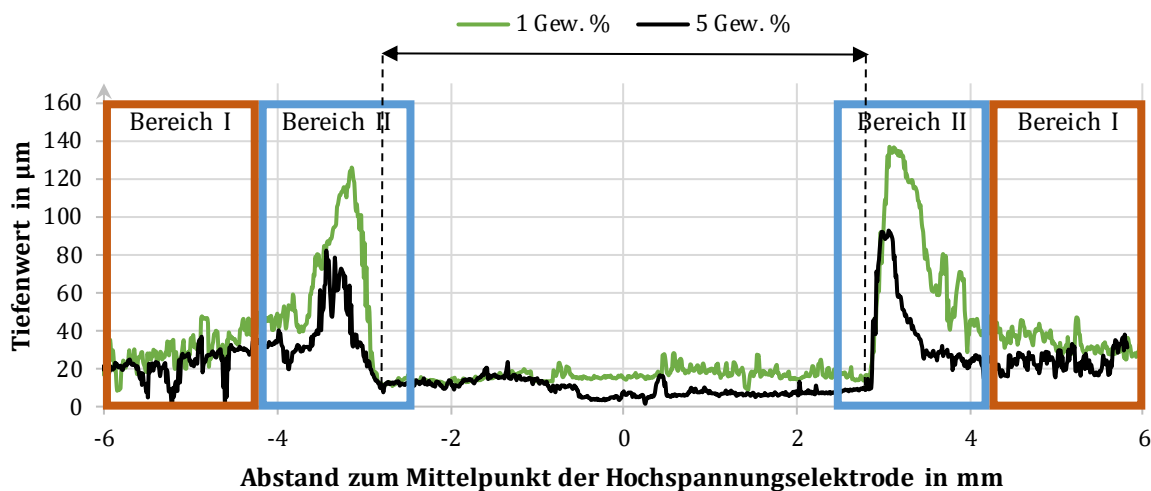


Abbildung 58: Rohdaten der Abtastung im Laserprofilometer für im REM/EDX untersuchte Belastungsstellen des Prüfkörpers mit 1 Gew. % und 5 Gew. % Nano-SiO₂ nach 100 h Beanspruchung mit 11 kV im Prüfverfahren zur Bestimmung der Oberflächenteilentladungsbeständigkeit in Anlehnung an DIN EN 60343 in einem geschlossenen Prüfbehälter bei 100 °C in Trockenluftatmosphäre (Blaue und Rote Felder markieren die Bereiche der REM/EDX-Aufnahmen)

1 Gew. % SiO₂ (Abbildung 59): Der Prüfkörper mit 1 Gew. % Füllstoffanteil zeigt im Bereich I Flächen unregelmäßiger Topografie. In 2000-facher Vergrößerung ist zu erkennen, dass die Oberfläche stellenweise sehr glatt ist (Abbildung 59, EDX b) und an anderen Stellen weiße Strukturen (bis etwa 50 µm) aufweist (Abbildung 59, EDX a). Die Struktur scheint dabei aus einzelnen Teilchen oder Fragmenten einer Größe < 1 µm zusammengesetzt zu sein. Eine Auswertung mittels EDX zeigt in den strukturierten Bereichen deutlich größere Intensitäten der Si- und O-Linien als in den glatten, dunklen Bereichen (Abbildung 60).

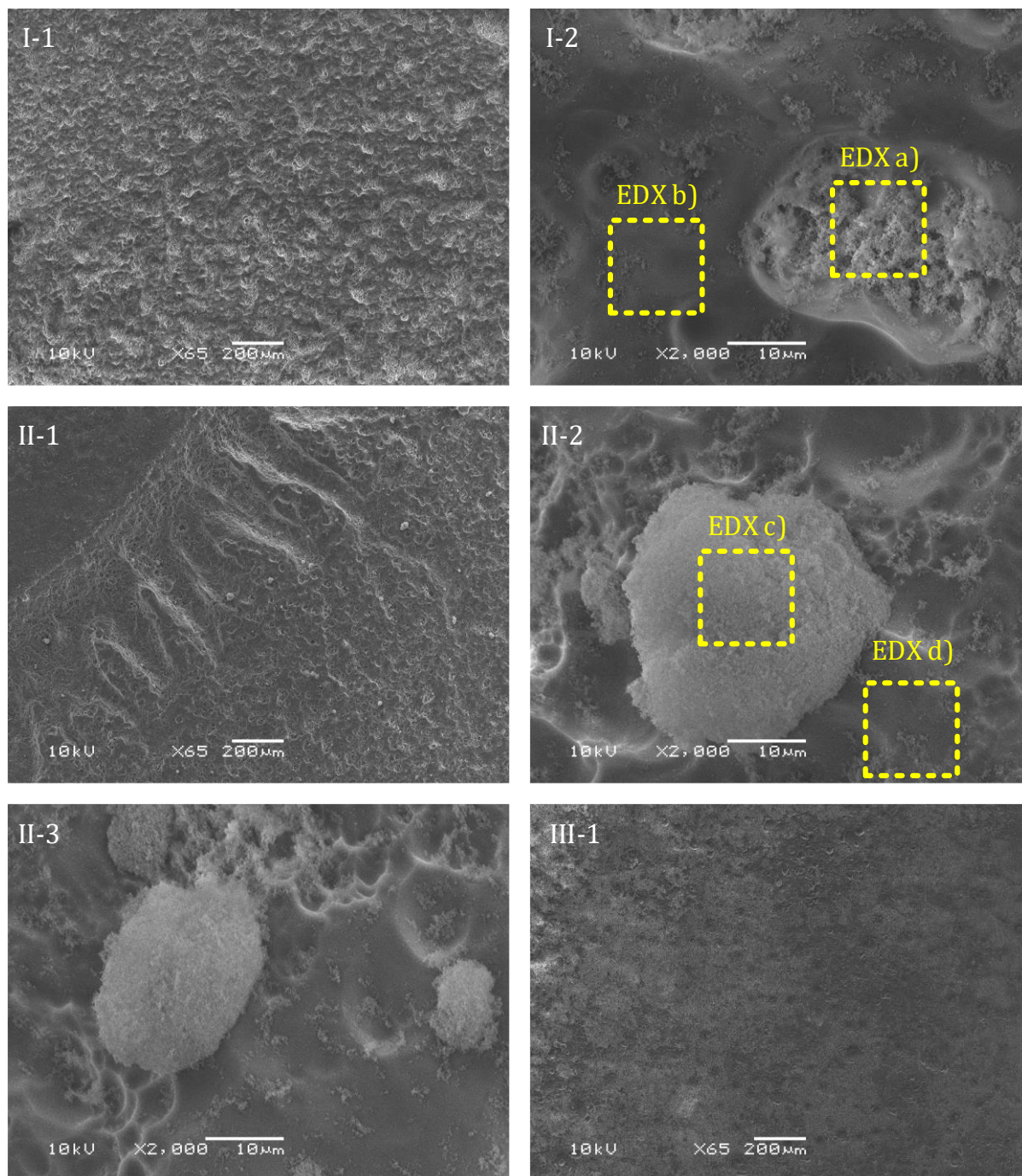


Abbildung 59: REM-Aufnahmen von einem Prüfkörper aus UP-LE mit 1 Gew. % Nano-SiO₂ nach 100 h Beanspruchung mit 11 kV im Prüfverfahren zur Bestimmung der Oberflächenteilentladungsbeständigkeit in Anlehnung an DIN EN 60343 in einem geschlossenen Prüfbehälter bei 100 °C in Trockenluftatmosphäre. Die Bilder entstammen schwach geschädigten (I), stark geschädigten (II) und nicht geschädigten (III) Bereichen. In gelb umrahmter Linie: Mit EDX untersuchte Bildbereiche.

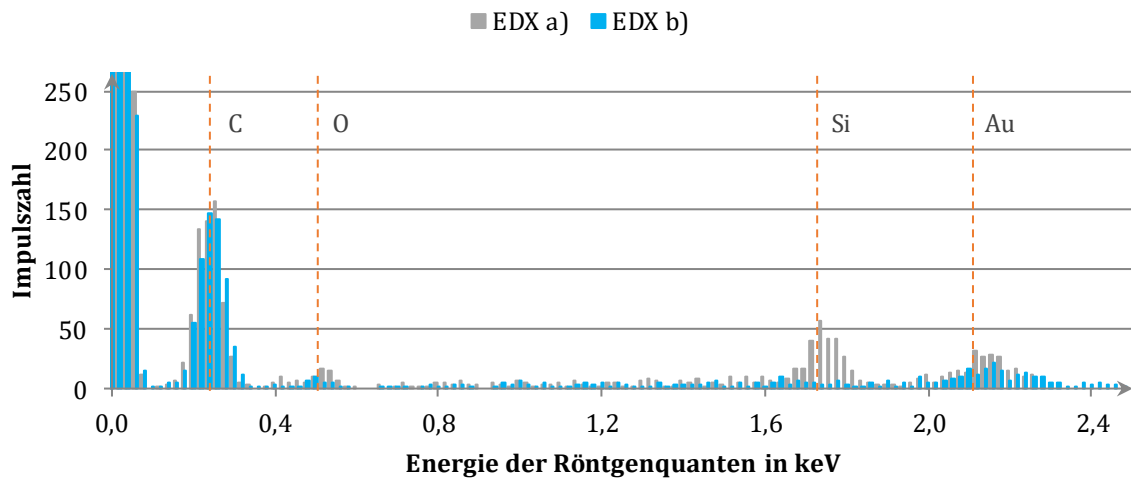


Abbildung 60: EDX-Spektren für Bild I-2 (schwach erodierter Bereich, Abbildung 59) mit 2000-facher Vergrößerung für UP-LE mit 1 Gew. % Nano-SiO₂ (Primärpartikelgröße: 12 nm, nach 100 h Beanspruchung im Prüfverfahren zur Bestimmung der Oberflächenteilentladungsbeständigkeit in Anlehnung an DIN EN 60343 bei 100 °C)

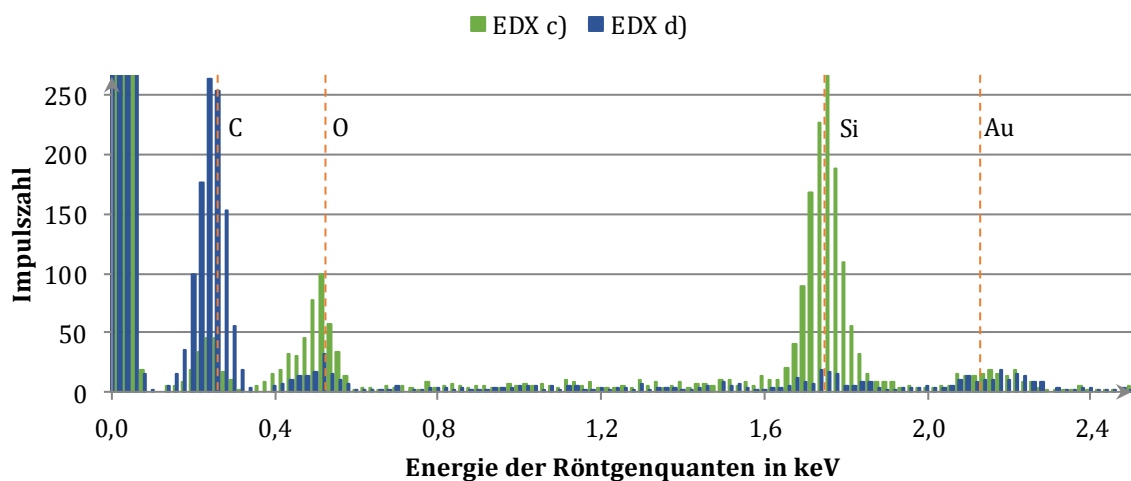


Abbildung 61: EDX-Spektren für Bild II-2 (stark erodierter Bereich, Abbildung 59) mit 2000-facher Vergrößerung für UP-LE mit 1 Gew. % Nano-SiO₂ (Primärpartikelgröße: 12 nm, nach 100 h Beanspruchung im Prüfverfahren zur Bestimmung der Oberflächenteilentladungsbeständigkeit in Anlehnung an DIN EN 60343 bei 100 °C)

Bereich II grenzt unmittelbar an die Hochspannungselektrode an. Bereits bei 65-facher Vergrößerung sind im REM weiße Flecken zu erkennen. Die restliche Struktur ähnelt derer von Bereich I. In 2000-facher Vergrößerung kann die Größe der weißen Flecken auf etwa 35 µm im Durchmesser abgeschätzt werden. Auch in diesem Bild ist die Oberfläche um den weißen Fleck herum vergleichbar mit den Beobachtungen in Bereich I. Vereinzelt sind Anhäufungen körniger Strukturen erkennbar. Andere Bereiche scheinen eine sehr

glatte Oberfläche aufzuweisen. Ein Bildausschnitt mit großen, weißen Strukturen wird mit EDX untersucht (Abbildung 59, EDX c). Eine weitere Messung wird für die dunkleren Bildbereiche durchgeführt (Abbildung 59, EDX d). Im Vergleich zu EDX d) wird im Bereich EDX c) eine signifikant höhere Intensität der Si- und O-Linien sowie eine deutlich geringere Intensität der C-Linie festgestellt (Abbildung 61).

Neben der detaillierten Untersuchung einzelner Strukturen in 2000-facher Vergrößerung erfolgt eine EDX-Analyse des gesamten Bildausschnitts bei 65-facher Vergrößerung für die Bilder I-1, II-1 und III-1. Es werden C-, O- und Si-Linien detektiert. Ebenso treten hohe Intensitäten im Bereich 0 eV auf, was durch den eingesetzten EDX-Detektor verursacht wird. Eine erhöhte Intensität im Bereich 2,1 eV ist auf die oberflächlich aufgebraute Goldschicht zurückzuführen. Zwischen den einzelnen Bildausschnitten werden keine signifikanten Unterschiede festgestellt, weshalb auf eine bildliche Darstellung der Ergebnisse verzichtet wird.

5 Gew. % SiO₂ (Abbildung 62): Aufgrund einer elektrischen Aufladung des Prüfkörpers können lediglich drei Aufnahmen des Prüfkörpers mit 5 Gew. % Füllstoffanteil angefertigt werden, die in Abbildung 62 dargestellt sind. Dabei handelt es sich um Übersichtsaufnahmen mit 65-facher Vergrößerung in den Bereichen I und II sowie eine Detailaufnahme in 2000-facher Vergrößerung in Bereich II (vgl. Abbildung 58).

In Bereich I sind glatte, eisschollenartige Gebilde erkennbar, welche die Prüfkörperoberfläche überziehen und von kleinen Zwischenbereichen unterbrochen sind (Abbildung 62, I-1). Diese Zwischenbereiche weisen eine körnige Struktur auf. Die sehr hellen, weißen Flecken in der oberen Bildhälfte sind Darstellungsfehler, welche durch die elektrostatische Aufladung verursacht werden. Eine EDX-Messung über den gesamten Bildausschnitt, für jeweils einen Bereich, zeigt eine hohe Intensität der Si- und O-Linien (Abbildung 63, EDX e).

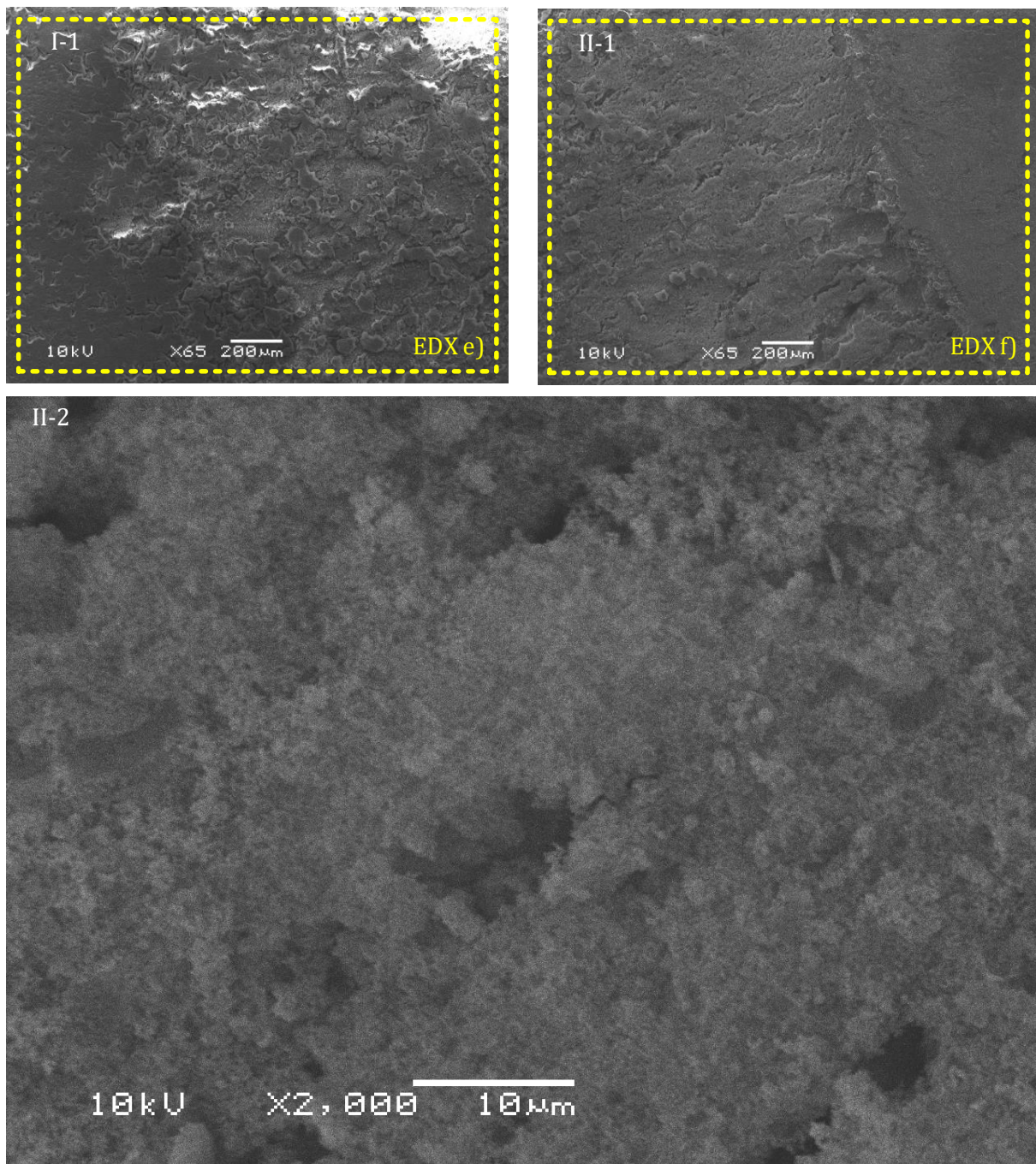


Abbildung 62: REM-Aufnahmen von einem Prüfkörper aus UP-LE mit 5 Gew. % Nano-SiO₂ nach 100 h Beanspruchung im Prüfverfahren zur Bestimmung der Oberflächenteilentladungsbeständigkeit in Anlehnung an DIN EN 60343 mit 11 kV bei 100 °C. Die Bilder entstammen schwach- (I) und starkgeschädigten (II) Bereichen. In gelb umrahmter Linie: Mit EDX untersuchte Bildbereiche.

Im stark erodierten Bereich II sind in der Übersichtsaufnahme (Abbildung 62, II-1) nur wenige eisschollenartige Strukturen vorhanden, annähernd der gesamte Bereich weist eine körnige Topografie auf. EDX-Messungen des gesamten Bildausschnittes (EDX f) zeigen eine im Vergleich zu Bereich I (EDX e) erhöhte Intensität der Si- und O-Linien

(Abbildung 63). Eine Aufnahme in 2000-facher Vergrößerung (Abbildung 62, II-2) zeigt eine zerklüftete Struktur, die aus einzelnen Gebilden einer Strukturgröße $\ll 1 \mu\text{m}$ zu bestehen scheint.

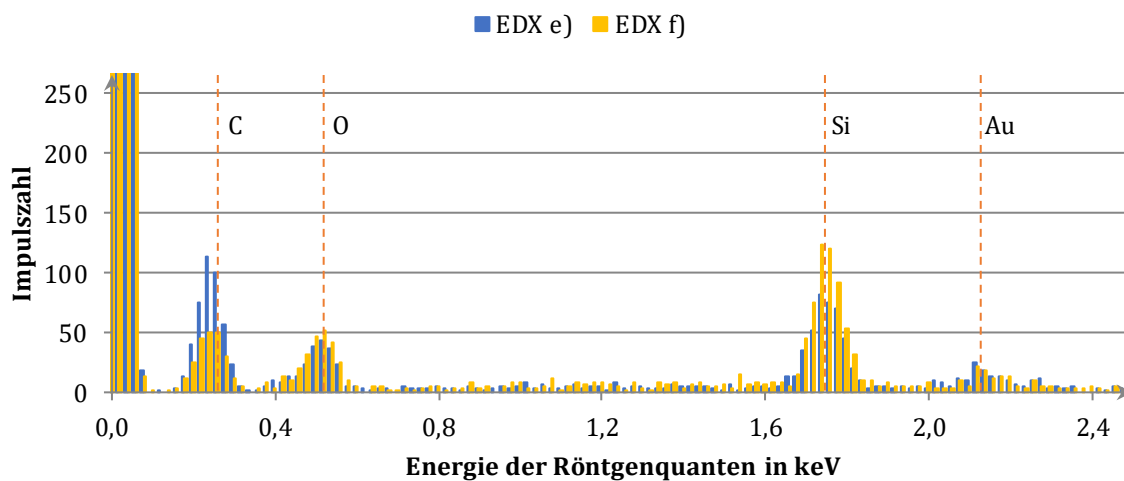


Abbildung 63: EDX-Spektren für Bild I-1 und Bild II-1 in Abbildung 62 mit 65-facher Vergrößerung für UP-LE mit 5 Gew. % Nano-SiO₂ (Primärpartikelgröße: 12 nm, nach 100 h Beanspruchung im Prüfverfahren zur Bestimmung der Oberflächenteilentladungsbeständigkeit in Anlehnung an DIN EN 60343 bei 100 °C)

7 Diskussion der Ergebnisse

Im folgenden Abschnitt erfolgt eine Diskussion der im vorangegangenen Kapitel dargestellten Messergebnisse.

7.1 Elektrische und dielektrische Eigenschaften

Durch Kenntnis der elektrischen und dielektrischen Eigenschaften der Tränkharze in einem relevanten Temperaturbereich kann eine Vorauswahl geeigneter Harzsysteme für die Anwendung als Tränkharz in elektrischen Hochspannungsmaschinen getroffen werden. Da sich diese Eigenschaften gegenseitig beeinflussen, erfolgt eine zusammenfassende Interpretation der Ergebnisse.

7.1.1 Ungefüllte Werkstoffe

Der für die relative Permittivität in der Literatur häufig beschriebene stufenförmige Anstieg bei der Glasstemperatur T_g kann für das ungefüllte Tränkharz UP-MF bestätigt werden [HYU-09]; [KOS-71]; [TAG-10]. Eine Glasstemperatur von 62 °C wird ermittelt und ein stufenförmiger Anstieg der relativen Permittivität im Temperaturbereich zwischen 60 °C und 90 °C ist ersichtlich. Für die übrigen Werkstoffe wird keine Veränderung der Permittivität im Bereich von T_g festgestellt (Abbildung 37, Seite 79). Für die Harze EP, UP-LE und UP-EP zeigt sich eine deutliche Erhöhung der Permittivität bei höheren Temperaturen (> 130 °C). Eine mögliche Erklärung besteht darin, dass entscheidende Relaxations- und Erweichungsvorgänge für UP-EP, UP-LE und EP bei Temperaturen über 130 °C stattfinden, die in der thermischen Analyse nicht ausgemacht werden können (vgl. Kapitel 5.6).

In guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Literatur ist der gefundene exponentielle Zusammenhang zwischen spezifischer elektrischer Leitfähigkeit und Temperatur [CAO-88]; [IMA-06]; [LIU-15]; [TAG-10]; [VIV-11]; [ZAV-13] (Abbildung 41, Seite 83). Die ermittelte Aktivierungsenergie des untersuchten Epoxidharzformstoffs von 1,9 eV (Tabelle 4, Seite 85) ist höher als Vergleichswerte aus der Literatur (1,0 eV bis 1,5 eV) [LUT-11]; [ZAV-13]. Eine ebenfalls in der Literatur berichtete signifikante Änderung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit bei Erreichen der Glasübergangstemperatur kann nicht festgestellt werden [CAO-88]; [DIS-92]; [HUA-10]; [IMA-06]; [LIU-15].

Der dielektrische Verlustfaktor ist in einem weiten Temperaturbereich für alle ungefüllten Werkstoffe annähernd konstant (Abbildung 39, Seite 81). Ab einer werkstoffabhängigen Grenztemperatur wird ein überproportionaler Anstieg mit zunehmender Temperatur festgestellt. Ausgehend von der etablierten Modellvorstellung wird erwartet, dass bei Temperaturen, bei denen Relaxationsprozesse auftreten, der dielektrische Verlustfaktor ein lokales Maximum aufweist [BEY-92]. Dieses ist in den vorliegenden Untersuchungen andeutungsweise für UP-MF im Bereich um 70 °C identifizierbar. Für die übrigen Werkstoffe, die auch keinen stufenförmigen Anstieg der relativen Permittivität im Bereich der Glas temperatur aufweisen, ist der dielektrische Verlustfaktor im Temperaturbereich bis 120 °C über der Temperatur annähernd konstant. Der überproportionale Anstieg des dielektrischen Verlustfaktors für höhere Temperaturen wird in vielen Publikationen beschrieben [GOR-10]; [GUO-13]; [HAR-15]; [JIA-10]; [VIS-15]. Erklärt werden kann dieses Verhalten durch ohmsche Verluste, die exponentiell mit zunehmender Temperatur ansteigen und ab einer werkstoffspezifischen Schwelltemperatur den dielektrischen Verlustfaktor maßgeblich bestimmen [BEY-92]. Bei den Werkstoffen UP-EP und EP, die im gesamten Temperaturbereich die höchste spezifische elektrische Leitfähigkeit aufweisen, wird der Einfluss ohmscher Verluste bereits bei signifikant niedrigeren Temperaturen festgestellt als bei den UP-Harzen [GOR-10]; [GUO-13].

7.1.2 Nanokomposite

Der Einfluss nanoskaliger, pyrogener Kieselsäure mit 12 nm Primärpartikelgröße und hydrophober Oberfläche auf die relative Permittivität (Abbildung 38, Seite 80) und den dielektrischen Verlustfaktor (Abbildung 40, Seite 82) des Werkstoffs UP-LE bei 50 Hz ist im Temperaturbereich von 30 °C bis 170 °C nicht signifikant. Das ist insofern verwunderlich, da durch den Füllstoff zusätzliche Dipole in den Werkstoff eingebracht werden, die in der Theorie sowohl die Permittivität als auch den dielektrischen Verlustfaktor erhöhen [BLY-05]; [CIU-10]; [JIA-10]. Eine andere Erklärung hierfür könnte sein, dass eine Interphase zwischen Füllstoff und Basispolymer zu einer eingeschränkten Kettenbeweglichkeit führt und somit den dielektrischen Verlustfaktor und die Permittivität verringert [GOR-10]; [IMA-06]. Hinweise auf fehlende signifikante Einflüsse von Nanofüllstoffen auf die Permittivität und den dielektrischen Verlustfaktor bei Netzfrequenz können ebenfalls in der Literatur gefunden werden [IYE-11]; [SEI-16]. Denkbar ist, dass sich die Effekte, die eine Erhöhung oder eine Verringerung des dielektrischen Verlustfaktors bewirken, gegenseitig aufheben.

In Übereinstimmung mit zahlreichen Literaturquellen besteht ein exponentieller Zusammenhang zwischen der Prüftemperatur und der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit von ungefülltem UP-LE und darauf basierenden Nanokompositen [IMA-06]; [KAT-13]; [TAG-10]; [VIV-11] (Abbildung 42, Seite 84). Es wird gezeigt, dass die spezifische elektrische Leitfähigkeit des Nanokomposits mit 0,5 Gew. % SiO₂ für einen Temperaturbereich zwischen 80 °C und 170 °C signifikant höher ist als die des ungefüllten Werkstoffs. Außerdem wird auch eine signifikant höhere spezifische elektrische Leitfähigkeit im Vergleich zum ungefüllten Werkstoff bei Kompositen mit 2 Gew. % Füllstoffanteil im Temperaturbereich zwischen 80 °C und 140 °C ermittelt. Untersuchungen, deren Ergebnisse eine Erhöhung oder einer Verringerung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit von Nanokompositen im Vergleich zum ungefüllten Referenzwerkstoff ergeben [HUA-10]; [KAT-13], können ebenso gefunden werden wie Berichte, die keinen signifikanten Einfluss der Füllstoffe auf die spezifische elektrische Leitfähigkeit feststellen [SEI-16].

7.2 Beständigkeit gegenüber elektrischem Treeing

Die Beständigkeit gegenüber elektrischem Treeing ist eine der Schlüsseleigenschaften für Tränklarze zur Imprägnierung der Hauptisolierung elektrischer Hochspannungsmaschinen [VOG-06]. Die physikalischen und chemischen Prozesse, die zu elektrischem Treeing führen und dieses beeinflussen, sind nicht vollständig verstanden [DIS-92]; [TAN-11]. Es existieren zu diesem Thema jedoch mehrere Theorien und Modelle, auf deren Basis eine Interpretation der Messergebnisse erfolgt.

7.2.1 Ungefüllte Werkstoffe

Treeeinsatz: Es zeigt sich, dass die Treeeinsatzzeit (Abbildung 43, Seite 86) eine Größe ist, die nur schwer zu messen ist. Bei einzelnen Werkstoffen oder Prüftemperaturen kann das Einsetzen des Trees nicht festgestellt werden. Für die erfassten Treeeinsatzzeiten stellt sich eine teilweise erhebliche Streuung der Ergebnisse dar. Die gefundenen Unterschiede können folgendermaßen erklärt werden:

Für das Polyblend UP-EP werden für 70 °C und 100 °C signifikant höhere Treeeinsatzzeiten als für die UP-Harze festgestellt. Eine mögliche Ursache dafür sind Unterschiede im molekularen Aufbau. So können für UP-Harze vermehrt tiefe Haftstellen im Werkstoff vorhanden sein, wodurch die Feldstärke an der Nadelelektrode erhöht sowie letztendlich die Zeit bis zum Treeeinsatz verkürzt werden kann [DIS-92]; [TAN-01].

Ein weiterer möglicher Einflussfaktor auf die Treeeinsetzzeit sind innere mechanische Spannungen im Prüfkörper [ARB-89]; [DIS-92]; [NAK-79]. UP-Harze weisen bei der Härtung eine im Vergleich zum Polyblend größere Schwindung auf. Folglich ist es naheliegend, dass UP-EP eine geringere innere Spannung aufweist, wodurch der Treeeinsetz verzögert stattfindet (vgl. Kapitel 5.4). Eine signifikante Verringerung der Treeeinsetzzeit bei erhöhten Temperaturen im Vergleich zu Werten bei Raumtemperatur bei UP-Harzen kann ebenfalls durch den Einfluss innerer mechanischer Spannungen erklärt werden. Durch den Aufheizvorgang werden bei Temperaturen unterhalb der Erweichungstemperatur zusätzliche mechanische Spannung in den Werkstoff eingebracht, welche zu kürzeren Treeeinsetzzeiten führen können. Eine weitere Erhöhung der Temperatur führt folglich zu keiner weiteren signifikanten Verringerung der Treeeinsetzzeit.

Treewachstum: UP-Harze zeigen bei Raumtemperatur die vergleichsweise niedrigste Ausfallwahrscheinlichkeit. Bei 100 °C ist die Treeingbeständigkeit der Epoxidharzformstoffe signifikant größer als die der übrigen Werkstoffe (Abbildung 45, Seite 89). Eine mögliche Ursache für diese Unterschiede ist der unterschiedliche molekulare Aufbau, der die Ladungsträgerinjektion und somit das Treewachstum beeinflusst [DIS-92]. Eine Korrelation zwischen der Beständigkeit gegenüber Treeeinsetz und Treewachstum ist, abweichend von Ergebnissen in der Literatur [ASH-76], bei den vorliegenden Messwerten nicht gegeben.

Für UP-EP kann die Beobachtung von Auckland und Varlow bestätigt werden, dass für $T > T_g$ die Temperatur die Treeingbeständigkeit nicht signifikant beeinflusst. Für $T < T_g$ wird in Übereinstimmung mit der Literatur eine signifikante Verringerung der Treeingbeständigkeit bei Temperaturerhöhung beobachtet [AUC-96]; [VAR-98]. Die UP-Harze zeigen ebenfalls eine signifikante Erhöhung der Ausfallwahrscheinlichkeit bei Erhöhung der Prüftemperatur von 25 °C auf 70 °C. Abweichend von den Ergebnissen in der Literatur wird eine signifikante Verringerung der Treeingbeständigkeit bei einer Temperaturerhöhung im Bereich $T > T_g$ festgestellt [AUC-96]; [VAR-98].

7.2.2 Nanokomposite

Treeeinsetz: Die statistische Auswertung der Treeeinsetzzeit für Nanokomposite (Abbildung 44, Seite 88) ergibt keinen signifikanten Einfluss des Füllstoffs für 25 °C und 70 °C. Bei einer Prüftemperatur von 100 °C erfolgt der Treeeinsetz für Werkstoffe mit 1 Gew. % Füllstoffanteil signifikant später als für die Vergleichswerkstoffe. Ein tendenziell höherer Wert für die Treeeinsetzzeit kann für die Variante mit 1 Gew. % auch bei den Prüftemperaturen 25 °C und 70 °C beobachtet werden. Eine Verlängerung der Treeeinsetzzeit bei Nanokompositen wird auch in [ALA-12]; [CHE-10]; [RÄT-09b]; [TAN-10a];

[WU-12] festgestellt. Als Erklärungsansatz werden tiefe Haftstellen angeführt, die durch den Füllstoff in das Komposit eingebracht werden. Sie stellen Ladungsträgerfallen dar und verringern die mittlere freie Weglänge der injizierten Ladungsträger.

Die mittlere Energie, die von diesen Ladungsträgern aufgenommen werden kann, ist somit geringer und die erste sichtbare Schädigung des Polymers wird verzögert [TAN-10a]. Ebenfalls denkbar ist, dass die eingebrachten Haftstellen eine Erhöhung der Potenzialbarriere zwischen Elektrode und Polymer bewirken und dadurch die Injektion von Ladungsträgern verringert wird [TAN-05]. Weitere Untersuchungen sind erforderlich, um festzustellen, warum entsprechende Effekte ausschließlich bei der Variante mit 1 Gew. % Füllstoffanteil bestehen.

Für den überwiegenden Anteil der Nanokomposite besteht kein statistisch signifikanter Einfluss der Temperatur auf die Treeeinsetzzeit. Einflüsse von statistischer Signifikanz zeigen unterschiedliche Tendenzen. So wird bei 5 Gew. % gefülltem UP-LE eine Verringerung der Treeeinsetzzeit bei 100 °C im Vergleich zu den Werten bei Raumtemperatur festgestellt. Dieser Effekt wird auch bei ungefülltem UP-LE im Rahmen dieser Arbeit bestimmt sowie für ungefülltes Polyethylen in der Literatur beschrieben [IED-72]. Prüfungen der Werkstoffvariante mit 1 Gew. % Füllstoffanteil bei 100 °C zeigen hingegen signifikant höhere Werte der Treeeinsetzzeit im Vergleich zu Untersuchungen bei 70 °C. Eine Erhöhung der Treeeinsetzzeit mit zunehmender Temperatur wird in der Literatur ebenfalls berichtet [DU-11a]. Zur abschließenden Einordnung dieser Ergebnisse sind weitere Untersuchungen erforderlich.

Treewachstum: Das Basispolymer weist bei 25 °C eine sehr hohe Beständigkeit gegenüber elektrischem Treeing auf, weshalb innerhalb der Prüfdauer von 100 h bei insgesamt 20 untersuchten Prüfkörpern lediglich ein Durchschlagereignis eintritt (Abbildung 46, Seite 90). Bei 70 °C besteht für den Werkstoff mit 5 Gew. % eine signifikant geringere Ausfallwahrscheinlichkeit als für Prüfkörper mit 1 Gew. % Füllstoffanteil. Bei 100 °C sind die Unterschiede statistisch nicht signifikant. Sowohl für 70 °C als auch für 100 °C besteht in der Tendenz ein Zusammenhang zwischen Durchschlagzeit und Füllstoffanteil. Der Median der Ausfallzeit für Werkstoffe mit hohem Füllstoffanteil ist tendenziell größer als für Werkstoffe mit niedrigem oder keinem Nanofüllstoffanteil. Ähnliche Zusammenhänge werden bei Raumtemperatur [ALA-12]; [HOF-10]; [MUS-13]; [TAN-06a]; [WEI-11] wie auch bei erhöhten Temperaturen [IMA-06]; [PAR-13] in der Literatur beschrieben. Dabei ist die Ursache für die erhöhte Beständigkeit von Nanokompositen gegenüber elektrischem Treeing nicht abschließend geklärt. Es bestehen Hinweise darauf, dass die Füllstoffpartikel nicht von Tree-Kanälen durchdrungen werden können [DAN-09].

Dadurch ergibt sich eine Verlängerung des Pfades zwischen Erdelektrode und Hochspannungselektrode durch ein Herumwachsen um die Füllstoffpartikel und somit eine erhöhte Durchschlagzeit [ALA-08]; [DAN-09]; [HAR-16].

Wie auch für ungefülltes UP-LE wird für alle gefüllten Varianten eine signifikante Erhöhung der Ausfallwahrscheinlichkeit mit steigender Temperatur festgestellt. Abweichend zu den Ergebnissen von Auckland und Varlow führt hier eine Erhöhung der Temperatur im Bereich $T > T_g$ zu einer weiteren signifikanten Verringerung der Treeingbeständigkeit [AUC-96]; [VAR-98]. Für UP-LE scheinen die Eigenschaften des Basispolymers das Temperaturverhalten der Nanokomposite hinsichtlich Treewachstum zu bestimmen.

7.3 Beständigkeit gegenüber Oberflächenteilentladungen

Die Prüfung der Oberflächenteilentladungsbeständigkeit ist ein Schwerpunkt dieser Arbeit. Um neben Werkstoffprüfungen bei Raumtemperatur Tränklarze im Bereich der Betriebstemperaturen elektrischer Hochspannungsmaschinen untersuchen zu können, wird ein etabliertes Prüfverfahren modifiziert. Dabei müssen relevante Einflussgrößen identifiziert und kontrolliert werden, um die Eignung des Verfahrens zur Werkstoffprüfung sicherzustellen.

7.3.1 Untersuchungen bei Raumtemperatur

Untersuchungen bei Raumtemperatur ergeben für UP-Harze die höchste Beständigkeit gegenüber Oberflächenteilentladungen (Abbildung 47 und Abbildung 48, Seite 91). Die Werkstoffe UP-EP und EP weisen nach einer Beanspruchung über 100 h bei Laborbedingungen eine höhere Schädigung auf. In der Literatur finden sich keine Hinweise auf Vergleiche zwischen diesen Werkstoffgattungen. Es ist anzunehmen, dass die Abweichungen der Entladungsbeständigkeit auf Unterschiede in der molekularen Zusammensetzung zurückzuführen sind, die im Ergebnis eine erhöhte Beständigkeit gegenüber den in der Prüfung auftretenden Beanspruchungen (Ionenbeschuss, lokale Erwärmung und Oxidation) bewirken.

Bekannterweise hängt die Einsetzspannung der Oberflächenteilentladung von der relativen Permittivität der Entladekapazität ab (vgl. Kapitel 2.3.1). So wird bei den ungefüllten Werkstoffen für UP-Harze bei Raumtemperatur die signifikant höchste relative Permittivität festgestellt, wodurch nach Gleichung 8 die signifikant niedrigste Entladungseinsetzspannung erwartet werden kann. Für UP-EP hingegen wird bei Raumtemperatur die niedrigste relative Permittivität ermittelt, so dass die höchste Entladungseinsetzspannung erwartet werden kann. Es ist folglich anzunehmen, dass die

Beanspruchung in der Prüfung für die UP-Harze größer ist als für UP-EP. Dennoch ist die Schädigung infolge der Oberflächenteilentladungen für UP-Harze geringer.

Bei der Untersuchung des Einflusses von Nanofüllstoffen auf die Beständigkeit gegenüber Oberflächenteilentladungen von UP-LE wird deutlich, dass in der Tendenz ein hoher Füllgrad mit einer geringeren Schädigung einhergeht (Abbildung 49 und Abbildung 50, Seite 92). Vergleiche zwischen ungefülltem Werkstoff und Nanokompositen mit 2 Gew. % bzw. 5 Gew. % sind als statistisch signifikant zu bewerten. Die Beanspruchung durch Teilentladungen ist für die verschiedenen Werkstoffe als konstant anzunehmen, da keine nennenswerten Unterschiede in der relativen Permittivität bestehen. Damit werden Ergebnisse zahlreicher Studien bestätigt, die ebenfalls zeigen, dass die Beständigkeit gegenüber Oberflächenteilentladungen bei Raumtemperatur mit Erhöhung des Füllgrades steigt [BRO-11]; [IYE-12]; [KOZ-04]; [KOZ-05]. Die Ursache dieses Effekts ist nicht abschließend geklärt. Eine Vermutung ist, dass die nanoskalige Segmentierung der Oberfläche [FUS-08]; [TAN-10b], Permittivitätsunterschiede zwischen Füllstoff und Basispolymer [TAN-04], eine Füllstoff-Werkstoff-Wechselwirkung [HEI-15]; [KOZ-04]; [PRE-11]; [TAN-10b] oder eine oberflächliche Ansammlung von Füllstoffpartikeln [BRO-11]; [KOZ-05]; [MAI-08]; [TAN-10b]; [TAN-06b] die erhöhte Beständigkeit von Nanokompositen bewirken.

7.3.2 Einfluss der Gasatmosphäre bei erhöhten Temperaturen

Einfluss der Gasdichte: Die Dichte des Gases, in dem die Prüfung erfolgt, hat bei einer Prüftemperatur von 100 °C für den Werkstoff EP einen signifikanten Einfluss auf das Ergebnis der Prüfung (Abbildung 51, Seite 94 und Abbildung 52, Seite 94). Das verwendete Spülgas ist synthetische Druckluft (20 % O₂, 80 % N₂, Feuchte: 5 Vol.-ppm). Es erfolgt ein kontinuierlicher Austausch der Prüfatmosphäre bei einem Volumenstrom des Spülgases von 40 l/h.

Dieses Ergebnis entspricht aufgrund des gut bekannten Zusammenhangs zwischen Gasdichte und Entladungseinsatz den Erwartungen. So setzen bei Verringerung der Gasdichte elektrische Entladungen bereits bei niedrigeren Spannungen ein [BEY-92]. Diese These wird im Experiment durch die Messung der Teilentladungseinsatzspannung (Abbildung 53, Seite 95) der Anordnung bei unterschiedlichen Drücken und Temperaturen bestätigt. Die Verringerung der TE-Einsatzspannung führt zu einer größeren Beanspruchung durch Oberflächenteilentladungen, die eine stärkere Schädigung der Prüfkörper verursacht.

Um die Prüfung der Beständigkeit gegenüber Oberflächenteilentladungen bei erhöhten Temperaturen ohne signifikante Beeinflussung der Entladungsintensität durchführen zu können, ist eine Anpassung der Luftdichte nach Gleichung 11 erforderlich. Dadurch wird

erreicht, dass eine Erhöhung der Temperatur keine signifikante Änderung der Entladungseinsetzspannung und letztlich der Teilentladungsbeanspruchung verursacht.

Einfluss von Feuchtigkeit im Gas: Bei einer Prüftemperatur von 100 °C führt eine Erhöhung des Feuchtgehalts der Prüfatmosphäre (synthetische Luft) für den Werkstoff EP zu einer signifikant stärkeren Schädigung durch Oberflächenteilentladungen (Abbildung 54, Seite 96 und Abbildung 55, Seite 96). Erfolgt die Prüfung in trockener synthetischer Luft (5 Vol.-ppm), so wird eine Schädigung festgestellt, die signifikant geringer ist als in getrockneter Druckluft (ca. 20 % RH bei 25 °C). Eine Prüfung in befeuchteter synthetischer Luft (ca. 50 % RH bei 25 °C) hingegen führt im Vergleich zur Prüfung mit getrockneter Druckluft (ca. 20 % RH bei 25 °C) zu einer signifikant stärkeren Schädigung des Werkstoffs.

Dieses Ergebnis stimmt überein mit Hinweisen aus der Literatur auf eine signifikante Verminderung der Teilentladungsbeständigkeit von Polyimid, Epoxidharzformstoff und PE-HD bei erhöhtem Feuchtegehalt der Prüfatmosphäre [FAN-11]; [REF-14]; [ZAH-12]. Mögliche Ursachen für diesen Effekt sind chemische Reaktionen des Polymers mit Ionen, die bei der Entladung entstehen. Die Anwesenheit von Feuchtigkeit beeinflusst das Reaktionsgeschehen und führt zu mehr freien Ionen im Gasraum, was letztlich eine erhöhte Schädigung des Werkstoffs bewirkt [FAN-11]. Es ist ebenfalls möglich, dass Salpeter-, Kohlen- oder Oxalsäure, die bei Korona-Entladungen in feuchter Luft entstehen können [CLA-95]; [HEP-94]; [KIN-82]; [MAS-78]; [QUI-93], mit dem Polymer in Kontakt kommen, den Isolierwerkstoff oxidativ stark angreifen und irreversibel schädigen [HEP-94]. Gestützt wird diese These in der vorliegenden Untersuchung durch den Nachweis eines sauren Milieus im Erosionsgebiet direkt im Anschluss an die Beanspruchung durch Oberflächenteilentladungen.

Einfluss der Gasart: Neben dem Feuchtegehalt beeinflusst die Art des Isoliergases die Schädigung durch Oberflächenteilentladungen bei erhöhten Temperaturen. So führt die Prüfung in reinem, trockenem Stickstoff (Abbildung 54, Seite 96 und Abbildung 55, Seite 96) zu einer signifikant geringeren Schädigung von EP als die Prüfung in trockener, synthetischer Luft. Als Ursache ist denkbar, dass Oxidationsreaktionen durch die Abwesenheit von Sauerstoff nur noch eingeschränkt stattfinden [DIS-92]. Die Schädigung des Werkstoffs erfolgt in diesem Fall ausschließlich durch Ionenbombardement. In der Literatur beschriebene kleine Löcher im Erosionsgebiet werden bei einer Prüfung in Stickstoff nicht festgestellt [GAM-87]; [TAN-10b].

7.3.3 Nanokomposite bei erhöhten Temperaturen

Im Temperaturbereich zwischen 25 °C und 100 °C wird ein signifikanter Einfluss von Nanofüllstoffen auf die Oberflächenteilentladungsbeständigkeit von UP-LE festgestellt (Abbildung 56 und Abbildung 57, Seite 97). Im gesamten Temperaturbereich führen die Entladungen in synthetischer Luft bei gefüllten Werkstoffen zu einer signifikant geringeren Schädigung als bei ungefülltem UP-LE. Für erhöhte Temperaturen besteht ein statistisch signifikanter Einfluss des Füllgrades auf die Schädigung. Der Werkstoff mit 1 Gew. % Füllstoffanteil zeigt nach 100 h Beanspruchung ein signifikant größeres erodiertes Volumen sowie auch eine größere Erosionstiefe als die Werkstoffe mit 2 Gew. % und 5 Gew. %.

In der Literatur wird häufig von einer Erhöhung der Beständigkeit gegenüber Oberflächenteilentladungen bei Raumtemperatur durch den Einsatz von Nanofüllstoffen berichtet, die mit dem Füllgrad skaliert [BRO-11]; [IYE-12]; [KOZ-04]; [KOZ-05]; [POD-16]; [PRE-11]; [SEI-16]. Hinweise auf eine Untersuchung des Einflusses von Füllstoffen auf die Erosionsbeständigkeit bei Temperaturen oberhalb der Glasübergangstemperatur konnten in der Literatur nicht gefunden werden.

Als Erklärung für die geringere Schädigung im Nanokomposit werden verschiedene Ansätze verfolgt. So wird angenommen, dass eine nanoskalige Segmentierung [TAN-10b]; [TAN-08], lokale Permittivitätsunterschiede [TAN-04], aber auch Werkstoff-Füllstoff-Wechselwirkungen [HEI-15]; [KOZ-04]; [PRE-11]; [TAN-10b] zu einer erhöhten Oberflächenteilentladungsbeständigkeit führen. Ein weiterer Erklärungsansatz ist eine oberflächliche Ansammlung von Füllstoffpartikeln, die durch Untersuchungen mit REM, EFM, TEM und EDX nachgewiesen werden kann [KOZ-05]; [MAI-08]; [MEI-12].

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Untersuchung in REM und EDX zeigt eine Ansammlung von SiO₂ im Erosionsgebiet der Oberflächenteilentladung nach 100 h Beanspruchung bei 11 kV und 100 °C. Bei 1 Gew. % Füllstoffanteil werden im gesamten Erosionsgebiet lokale Ansammlungen von Füllstoffpartikeln ausgemacht (Abbildung 59, Seite 100, Abbildung 60 und Abbildung 61, Seite 101). Im stark erodierten Bereich nahe des Elektrodenrandes befinden sich SiO₂-Klumpen mit einem Durchmesser von bis zu 50 µm. Bei 5 Gew. % Füllstoffanteil kann mittels EDX eine zusammenhängende SiO₂-Deckschicht im gesamten Erosionsgebiet ausgemacht werden (Abbildung 62, Seite 103 und Abbildung 63, Seite 104).

Zur genauen Bestimmung der Schichtdicke sind weitere Untersuchungen erforderlich. Auf Grundlage der im Vergleich zur Kohlenstofflinie sehr hohen Impulszahlen für Silizium und Sauerstoff wird die Größenordnung der Schichtdicke abgeschätzt. Sie liegt im Bereich der Eindringtiefe des Elektronenstrahls (ca. 1 µm). Es wird angenommen, dass diese SiO₂-

Schicht eine hohe Teilentladungsbeständigkeit aufweist und das darunterliegende Polymer schützt. Die verbesserte Beständigkeit gegenüber Oberflächenteilentladungen der Nanokomposite auf Basis von UP-LE wird auf diesen Effekt zurückgeführt.

8 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Ermittlung des Einflusses nanoskaliger Füllstoffe auf die relevanten Werkstoffeigenschaften von Tränklarzen für den Einsatz in hochtemperaturbelastbaren Isolierungen von Hochspannungsmaschinen. Dazu zählen elektrische und dielektrische Eigenschaften sowie die Beständigkeit gegenüber Erosion, hervorgerufen durch innere Teilentladungen sowie Oberflächenteilentladungen. Alle Werkstoffeigenschaften werden bei Raumtemperatur wie auch bei erhöhten Temperaturen bestimmt, da das Eigenschaftsprofil von Polymeren maßgeblich von der Temperatur beeinflusst wird. Untersucht werden ungefüllte Tränklarze aus ungesättigten Polyestern (monomerfrei und monomerhaltig), ein Epoxidharzformstoff sowie ein Polyblend. Ebenso werden gefüllte Varianten mit nanoskaliger pyrogener Kieselsäure (Primärpartikeldurchmesser: 12 nm) auf Basis des monomerhaltigen ungesättigten Polyesters geprüft. Der Einfluss des Füllgrades wird bis zu einem Anteil von 5 Gew. % bestimmt.

Die Permittivität, der dielektrische Verlustfaktor sowie die spezifische elektrische Leitfähigkeit der Tränklarze werden bis zu einer Temperatur von 170 °C unter Anwendung der Prüfnormen DIN VDE 0303 Teil 4 und DIN IEC 60093 ermittelt. Dabei werden signifikante Unterschiede zwischen UP-Harzen und Harzen mit Epoxidgruppen festgestellt, wobei erstere bei hohen Temperaturen eine niedrigere spezifische elektrische Leitfähigkeit sowie einen niedrigeren dielektrischen Verlustfaktor aufweisen. Die untersuchten Nanosilika führen im gesamten untersuchten Temperatur- und Füllstoffbereich zu teilweise signifikanten, jedoch für die Praxis vernachlässigbaren Änderungen der elektrischen und dielektrischen Eigenschaften.

Zur Prüfung der Beständigkeit gegenüber inneren Teilentladungen in Form von elektrischem Treeing wird eine in der Literatur häufig beschriebene Elektrodenanordnung mit im Isolierstoff eingegossener Nadel genutzt. Bei dieser Prüfung werden Treeeinsetzzeit sowie die Durchschlagzeit einer Prüfanordnung bei Raumtemperatur, 70 °C und 100 °C bestimmt. Bei höheren Temperaturen tritt ein Durchschlag innerhalb weniger Sekunden auf, wodurch überwiegend keine Unterschiede zwischen den ungefüllten Werkstoffen feststellbar sind. Bei Raumtemperatur besteht kein signifikanter Einfluss des Füllstoffanteils auf die Treeingbeständigkeit. Bei 70 °C und 100 °C wird eine im Vergleich zum ungefüllten Werkstoff teils signifikant höhere Beständigkeit der Nanokomposite gegenüber dem Vorwachsen des Trees festgestellt. Die Ursache wird darin vermutet, dass der

Füllstoff eine sehr hohe TE-Beständigkeit aufweist und somit die Trees um die Füllstoffpartikel herum wachsen. Die Länge der einzelnen Tree-Kanäle, wie auch die Durchschlagzeit der Elektrodenanordnung verlängern sich dadurch.

Die Bestimmung der Beständigkeit gegenüber Oberflächenteilentladungen erfolgt durch elektrische Beanspruchung plattenförmiger Prüfkörper in einer Stab-Platte-Elektrodenanordnung für 100 h und anschließende Messung von Erosionstiefe und erodiertem Volumen. Um den Einfluss der Temperatur auf die Oberflächenteilentladungsbeständigkeit vom Einfluss der Temperatur auf die Entladungsintensität unterscheiden zu können, wird eine Prüfanordnung entwickelt, welche die Variation von Temperatur und Dichte des Gases, in dem die Entladung stattfindet, erlaubt. Zudem besteht die Möglichkeit, einen definierten Gaswechsel einzustellen, die Gasart zu ändern sowie den Feuchtegehalt des Gases zu definieren.

Mithilfe dieses Prüfaufbaus wird gezeigt, dass eine im Vergleich zu normalen Umgebungsbedingungen verringerte Luftdichte bei einer Prüftemperatur von 100 °C die Erosion signifikant erhöht. Durch Messung wird eine geringere Einsetzspannung der Entladung nachgewiesen. Eine dadurch hervorgerufene erhöhte TE-Aktivität bei geringerer Luftdichte wird als Ursache der stärkeren Erosion angesehen. Um die Beständigkeit gegenüber Oberflächenteilentladungen über einen ausgedehnten Temperaturbereich unter konstanter elektrischer Beanspruchung untersuchen zu können, ist eine Anpassung der Luftdichte erforderlich.

Die Art des Gases, in dem die Oberflächenteilentladung stattfindet, beeinflusst das Prüfergebnis bei 100 °C ebenfalls. Die Erosion in Stickstoff ist signifikant niedriger als in synthetischer trockener Luft. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass durch Abwesenheit von Sauerstoff die Oxidation, ein entscheidender Schädigungsmechanismus, gehemmt und dadurch der Isolierwerkstoff in geringerem Maße erodiert wird.

Einen weiteren entscheidenden Einflussfaktor stellt der Feuchtegehalt der Gasatmosphäre dar. Für den Epoxidharzformstoff EP wird eine signifikant stärkere Schädigung durch Oberflächenteilentladungen bei Prüfung in feuchter (ca. 16500 Vol-ppm H₂O) synthetischer Luft festgestellt als bei trockener synthetischer Luft mit einem Feuchtegehalt von 5 Vol.-ppm. Dieser Effekt kann dadurch erklärt werden, dass bei Entladungen auf polymeren Isolierstoffoberflächen in feuchter Luft Säuren wie z. B. Salpetersäure oder Oxalsäure entstehen können, die stark oxidierend wirken und das Polymer zersetzen. Ein saures Milieu auf der Prüfkörperoberfläche, das unmittelbar nach der Prüfung nachgewiesen wird, untermauert diese Theorie.

Der Einfluss nanoskaliger Füllstoffe auf die Beständigkeit gegenüber Oberflächenteilentladungen bei erhöhten Temperaturen wird in dieser Arbeit erstmalig untersucht.

Dabei wird festgestellt, dass bei 70 °C und 100 °C bereits bei 1 Gew. % Füllstoffanteil (SiO₂, 12 nm Primärpartikelgröße, Basispolymer: ungesättigter Polyester) eine signifikant geringere Schädigung durch Teilentladungen stattfindet als im ungefüllten Werkstoff. Eine Erhöhung des Füllgrades auf 2 Gew. % oder 5 Gew. % führt bei 70 °C und 100 °C Prüftemperatur zu einer weiteren signifikanten Verringerung von Erosionstiefe und erodiertem Volumen.

Zur Untersuchung dieses Effekts werden gefüllte Prüfkörper, die bei 100 °C über 100 h einer Oberflächenteilentladung ausgesetzt waren, mit REM und EDX untersucht. Dabei werden Füllstoffansammlungen an der Oberfläche festgestellt. Bei 1 Gew. % Füllstoffanteil werden im Bereich starker Erosion in unmittelbarer Umgebung der Hochspannungselektrode konzentrierte, oberflächliche Füllstoffansammlungen mit einem Durchmesser von bis zu 50 µm ausgemacht. Bei 5 Gew. % Füllstoffanteil wird eine durchgehende SiO₂-Schicht im stark erodierten Bereich identifiziert. Diese Beobachtung wird als Ursache für die erhebliche Verbesserung der Oberflächenteilentladungsbeständigkeit durch den Einsatz von Nano-SiO₂ als Füllstoff in ungesättigtem Polyester angenommen.

9 Literatur

- [AHM-12] AHMAD, M. H., et al.: *Electrical treeing in silicone rubber/organo-montmorillonite*. In: Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, CEIDP, 2012, S. 898–901
- [ALA-08] ALAPATI, S.; THOMAS, M. J.: *Electrical treeing in polymer nanocomposites*. In: National Power Systems Conference, NPSC, 2008, S. 351–355
- [ALA-12] ALAPATI, S.; THOMAS, M. J.: *Electrical treeing and the associated PD characteristics in LDPE nanocomposites*, In: IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 19, Nr. 2, S. 697–704, 2012
- [ALI-95] ALISON, J. M., et al.: *Dynamic bipolar charge recombination model for electroluminescence in polymer based insulation during electrical tree initiation*, In: Journal of Physics D: Applied Physics, Vol. 28, Nr. 8, S. 1693–1701, 1995
- [AMB-62] AMBORSKI, L. E.: *Structural dependence of the electrical conductivity of polyethylene terephthalate*, In: Journal of Polymer Science, Vol. 62, Nr. 174, S. 331–346, 1962
- [AND-10] ANDRITSCH, T. M.: *Epoxy based nanodielectrics for high voltage DC applications*, Delft University of Technology, Delft, Dissertation, 2010
- [ANG-08] ANGLHUBER, M., et al.: *Erosion von Kunststoffoberflächen bei Koronabelastung*. In: ETG-Fachtagung: Grenzflächen in elektrischen Isoliersystemen, 2008, ETG-Fachbericht 112.
- [ANG-11] ANGLHUBER, M.: *Untersuchungen zum Verhalten nanoskalig gefüllter Epoxidharzformstoffe unter elektrischer Beanspruchung*, Technische Universität München, München, Dissertation, 2011
- [ANG-12] ANGLHUBER, M.; KINDERSBERGER, J.: *Quantification of surface erosion and microscopic analysis of particle distribution in polymer nanocomposites*, In: IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 19, Nr. 2, S. 408–413, 2012

- [ARB-86] ARBAB, M. N.; AUCKLAND, D. W.: *The influence of vibration on the initiation of trees in dielectrics*, In: Physical Science, Measurement and Instrumentation, Management and Education, IEE Proceedings A, Vol. 133, Nr. 9, S. 618–622, 1986
- [ARB-89] ARBAB, M. N.; AUCKLAND, D. W.: *Growth of electrical trees in solid insulation*, In: Physical Science, Measurement and Instrumentation, Management and Education, IEE Proceedings A, Vol. 136, Nr. 2, S. 73–78, 1989
- [ASH-76] ASHCRAFT, A. C., et al.: *Laboratory studies of treeing in solid dielectrics and voltage stabilization of polyethylene*. In: International Symposium on Electrical Insulation, ISEI, 1976, S. 213–218
- [AUC-92] AUCKLAND, D. W., et al.: *Factors affecting electrical tree testing*, In: IEE Proceedings - Science, Measurement and Technology, Vol. 139, Nr. 1, S. 9–13, 1992
- [AUC-93] AUCKLAND, D. W., et al.: *Correlation of mechanical properties with electrical treeing behaviour at elevated temperatures*. In: Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, CEIDP, 1993, S. 636–641
- [AUC-96] AUCKLAND, D. W., et al.: *Mechanical interaction of electrical trees and barriers in insulating resins*, In: IEE Proceedings - Science, Measurement and Technology, Vol. 143, Nr. 5, S. 265–269, 1996
- [BAE-13] BAERNS, M.: *Technische Chemie*, 2. Aufl., Wiley, Weinheim, 2013
- [BAK-63] BAKER, W. P.; ROLLINSON, W.: *The estimated lives of some common insulating materials under conditions of discharge*, In: Dielectrics, Vol. 1, Nr. 1, S. 14–21, 1963
- [BAO-11] BAO, M., et al.: *Structure characteristics of electrical treeing in XLPE insulation under high frequencies*, In: Physica B: Condensed Matter, Vol. 406, Nr. 14, S. 2885–2890, 2011
- [BAU-14] BAUMANN, M., et al.: *Aktuelle Entwicklungen der globalen Energieversorgung und ihre Auswirkungen auf den nationalen und europäischen Energiemarkt*, Österreichische Energieagentur, Wien, 2014
- [BEY-92] BEYER, M., et al.: *Hochspannungstechnik*, Springer, Berlin u. a., 1992
- [BLY-05] BLYTHE, A. R.; BLOOR, D.: *Electrical properties of polymers*, 2. Aufl., Cambridge University Press, Cambridge, New York, 2005
- [BÖN-55] BÖNING, P.: *Kleines Lehrbuch der elektrischen Festigkeit*, Braun, Karlsruhe, 1955

- [BRA-09] BRAHM, M.: *Polymerchemie kompakt*, 2. Aufl., Hirzel, Stuttgart, 2009
- [BRO-11] BROCKSCHMIDT, M., et al.: *Testing of nano-insulation materials: Some ideas, some experiences*. In: Electrical Insulation Conference, EIC, 2011, S. 506–510
- [BRÜ-08] BRÜTSCH, R., et al.: *Insulation failure mechanisms of power generators*, In: IEEE Electrical Insulation Magazine, Vol. 24, Nr. 4, S. 17–25, 2008
- [BRÜ-10] BRÜTSCH, R.; CHAPMAN, M.: *Insulating systems for high voltage rotating machines and reliability considerations*. In: International Symposium on Electrical Insulation, ISEI, 2010, S. 1–5
- [CAO-88] CAO, X., et al.: *The possible influence of charge injection on the electrical properties of an epoxy resin*. In: Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, CEIDP, 1988, S. 481–486
- [CER-08] CERVINKA, R., et al.: *Untersuchungen zur Beständigkeit der Hydrophobie von polymeren Isolierstoffoberflächen und ihrer Wiederkehr mit dem Dynamischen Tropfen-Prüfverfahren*. In: ETG-Fachtagung: Grenzflächen in elektrischen Isoliersystemen, 2008, ETG-Fachbericht 112.
- [CHA-00] CHAMPION, J. V.: *The effect of material composition and temperature on electrical tree growth in epoxy resins*. In: International Conference on Dielectric Materials, Measurements and Applications, 2000, S. 30–34
- [CHA-93] CHAMPION, J. V., et al.: *Quantitative measurement of light emission during the early stages of electrical breakdown in epoxy and unsaturated polyester resins*, In: Journal of Physics D: Applied Physics, Vol. 26, Nr. 5, S. 819–828, 1993
- [CHA-94] CHAMPION, J. V., et al.: *Analysis and modelling of electrical tree growth in synthetic resins over a wide range of stressing voltage*, In: Journal of Physics D: Applied Physics, Vol. 27, Nr. 5, S. 1020–1030, 1994
- [CHE-10] CHEN, Y., et al.: *Tree initiation phenomena in nanostructured epoxy composites*, In: IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 17, Nr. 5, S. 1509–1515, 2010
- [CIU-10] CIUPRINA, F., et al.: *Dielectric properties of LDPE-SiO₂ nanocomposites*. In: International Conference on Solid Dielectrics, ICSD, 2010, S. 1–4
- [CLA-95] CLAUS, O.: *Charakterisierung des Oberflächenzustandes zylindrischer Prüfkörper aus Epoxidharz-Formstoff vor und nach Beanspruchung mit wässrigen salzhaltigen Fremdschichten und 50Hz-Wechselspannung*, Technische Hochschule Darmstadt, Darmstadt, Dissertation, 1995

- [COO-90] COOPER, J. M.; STEVENS, G. C.: *The influence of physical properties on electrical treeing in a cross-linked synthetic resin*, In: Journal of Physics D: Applied Physics, Vol. 23, Nr. 12, S. 1528–1535, 1990
- [COW-97] COWIE, JOHN M. G.: *Chemie und Physik der synthetischen Polymeren*, Vieweg, Braunschweig, Wiesbaden, 1997
- [CRA-13] CRAWLEY, M. J.: *The R book*, 2. Aufl., Wiley, Weinheim, 2013
- [CZW-07] CZWIENCZEK, S.: *Hochtemperaturstabile Gießharze für die Elektrotechnik und Mikroelektronik*, Technische Universität München, München, Dissertation, 2007
- [DAN-09] DANIKAS, M.; TANAKA, T.: *Nanocomposites - a review of electrical treeing and breakdown*, In: IEEE Electrical Insulation Magazine, Vol. 25, Nr. 4, S. 19–25, 2009
- [DIN-02] DING, H.-Z.; VARLOW, B. R.: *A new model for propagation of electrical tree structures in polymeric insulation*. In: Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, CEIDP, 2002, S. 934–937
- [DIN-05] DING, H.-Z.; VARLOW, B. R.: *Thermodynamic model for electrical tree propagation kinetics in combined electrical and mechanical stresses*, In: IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 12, Nr. 1, S. 81–89, 2005
- [DIS-02] DISSADO, L. A.: *Understanding electrical trees in solids: from experiment to theory*, In: IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 9, Nr. 4, S. 483–497, 2002
- [DIS-92] DISSADO, L. A.; FOTHERGILL, J. C.: *Electrical degradation and breakdown in polymers*, P. Peregrinus, London, 1992
- [DIS-97] DISSADO, L. A., et al.: *Propagation of electrical tree structures in solid polymeric insulation*, In: IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 4, Nr. 3, S. 259–279, 1997
- [DOD-03] DODD, S. J., et al.: *Influence of morphology on electrical treeing in polyethylene blends*, In: IEE Proceedings - Science, Measurement and Technology, Vol. 150, Nr. 2, S. 58–64, 2003
- [DOD-10] DODD, S. J., et al.: *Influence of the temperature on the dielectric properties of epoxy resins*. In: International Conference on Solid Dielectrics, ICSD, 2010, S. 1–4

-
- [DOM-08] DOMININGHAUS, H., et al.: *Kunststoffe*, 7. Aufl., Springer, Berlin u. a., 2008
- [DOR-13] DORMANN, C. F.: *Parametrische Statistik*, Springer, Berlin u. a., 2013
- [DU-11a] DU, B. X., et al.: *Effect of ambient temperature on electrical treeing characteristics in silicone rubber*, In: IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 18, Nr. 2, S. 401–407, 2011
- [DU-11b] DU, B. X., et al.: *Effects of frequency on treeing phenomena in silicone rubber*. In: International Symposium on Electrical Insulating Materials, ISEIM, 2011, S. 474–477
- [DYM-02] DYMOND, J. H., et al.: *Stator winding failures: contamination, surface discharge, tracking*, In: IEEE Transactions on Industry Applications, Vol. 38, Nr. 2, S. 577–583, 2002
- [EHA-12] EHARA, Y.; KUBOTA, D.: *Degradation of insulating polymer materials exposed to partial discharge under NO_x environment*. In: International Conference on Condition Monitoring and Diagnosis, CMD, 2012, S. 417–420
- [EHR-03] EHRENSTEIN, G. W., et al.: *Praxis der thermischen Analyse von Kunststoffen*, 2. Aufl., Hanser, München, 2003
- [EHR-07] EHRENSTEIN, G. W.; PONGRATZ, S.: *Beständigkeit von Kunststoffen*, Hanser, München, 2007
- [ELI-01] ELIAS, H.-G.: *Makromolekule*, Wiley, Weinheim, 2001
- [EME-05] EMERY, F. T.: *Partial discharge, dissipation factor, and corona aspects for high voltage electric generator stator bars and windings*, In: IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 12, Nr. 2, S. 347–361, 2005
- [FAH-09] FAHRMEIR, L., et al.: *Regression*, 2. Aufl., Springer, Berlin u. a., 2009
- [FAN-11] FAN, Y., et al.: *The impact of air relative humidity on corona-resistant polyimide film*. In: International Forum on Strategic Technology IFOST, 2011, S. 80–83
- [FIS-61] FISCH, V. W.; HOFMANN, W.: *Chemischer Aufbau von gehärteten Epoxyharzen*, In: Die Makromolekulare Chemie, Vol. 44, Nr. 1, S. 8–23, 1961
- [FUJ-75] FUJIOKA, N.; TSUNODA, Y.: *Effect of humidity on the degradation of insulating materials exposed to partial discharge*. In: International Symposium on High Voltage Engineering, ISH, 1975, S. 638–639
- [FUS-04] FUSE, N., et al.: *Possible mechanism of superior partial-discharge resistance of polyamide nanocomposites*. In: Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, CEIDP, 2004, S. 322–325

- [FUS-08] FUSE, N., et al.: *Possible mechanisms of superior resistance of polyamide nanocomposites to partial discharges and plasmas*, In: IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 15, Nr. 1, S. 161–169, 2008
- [GAM-87] GAMEZ-GARCIA, M., et al.: *Synthesis reactions involving XLPE subjected to partial discharges*, In: IEEE Transactions on Electrical Insulation, Vol. EI-22, Nr. 2, S. 199–205, 1987
- [GLO-08] GLOMP, M.: *Advances in monomer free unsaturated polyester technology*. In: International Conference on Inductive Systems, INDUCTICA, 2008, S. 12–18
- [GOR-10] GORNICKA, B.; SIERADZKA, K.: *Characterization of impregnating varnish with silica nanofiller*. In: International Students and Young Scientists Workshop, 2010, S. 21–23
- [GRÖ-12] GRÖPPER, P., et al.: *Nanotechnology in high voltage insulation systems for large electrical machinery - First results*, In: CIGRE A1-103, S. 1–15, 2012
- [GUO-13] GUO, N., et al.: *Effect of interface polarization on dielectric properties in nanocomposite compounded with epoxy and montmorillonite*. In: International Conference on Solid Dielectrics, ICSD, 2013, S. 840–842
- [HAR-15] HARVANEK, L., et al.: *Modification of epoxy resin used in high-voltage technology*. In: 16th International Scientific Conference on Electric Power Engineering, EPE, 2015, S. 346–349
- [HAR-16] HARVANEK, L., et al.: *Influence of nano and microparticles on the development of electrical trees*. In: International Conference on Dielectrics, ICD, 2016, S. 92–95
- [HED-12] HEDDERICH, J.; SACHS, L.: *Angewandte Statistik*, 14. Aufl., Springer, Berlin u. a., 2012
- [HEG-03] HEGEMANN, G.: *Low viscous unsaturated polyester resin for monomer free UP-resins*, In: Macromolecular Symposia, Vol. 199, Nr. 1, S. 333–342, 2003
- [HEI-15] HEID, T., et al.: *Nanostructured epoxy/POSS composites*, In: IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 22, Nr. 3, S. 1594–1604, 2015
- [HEM-89] HEMMINGER, W.; CAMMENGA, H. K.: *Methoden der thermischen Analyse*, Springer, Berlin u. a., 1989
- [HEP-00] HEPBURN, D. M., et al.: *Degradation of epoxy resin by partial discharges*, In: IEE Proceedings - Science, Measurement and Technology, Vol. 147, Nr. 3, S. 97–104, 2000

-
- [HEP-94] HEPBURN, D. M.: *The chemical degradation of epoxy resin by partial discharges*, Glasgow Caledonian University, Glasgow, Dissertation, 1994
- [HEW-63] HEWITT, G.; DAKIN, T.: *Voltage endurance tests of insulating materials under corona conditions*, In: IEEE Transactions on Power Apparatus and Systems, Vol. 82, Nr. 69, S. 1033–1039, 1963
- [HIL-97] HILGARTH, G.: *Hochspannungstechnik*, 3. Aufl., Teubner, Stuttgart, 1997
- [HOF-10] HOFFMANN, C.; JENAU, F.: *On surface degradation mechanisms of epoxy filled with silica nanoparticles caused by partial discharges*. In: International Conference on Solid Dielectrics, ICSD, 2010, S. 1–4
- [HOF-11] HOFFMANN, C., et al.: *Treeing growth and lifetime of epoxy filled with 26% of silica nanoparticles at 50 Hz AC-voltage*. In: International Symposium on High Voltage Engineering, ISH, 2011
- [HOL-01] HOLST, M.: *Reaktionsschwindung von Epoxidharz-Systemen*, Technische Universität Darmstadt, Darmstadt, Dissertation, 2001
- [HOZ-88] HOZUMI, N., et al.: *Simultaneous measurement of microscopic image and discharge pulses at the moment of electrical tree initiation*, In: Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 27, 1/4, S. 572–576, 1988
- [HUA-10] HUANG, X., et al.: *Influence of nanoparticle surface treatment on the electrical properties of cycloaliphatic epoxy nanocomposites*, In: IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 17, Nr. 2, S. 635–643, 2010
- [HUD-91] HUDON, C., et al.: *Analysis of degradation products on epoxy surfaces subjected to pulse and glow type discharges*. In: Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, CEIDP, 1991, S. 237–243
- [HUD-93] HUDON, C., et al.: *Spark-to-glow discharge transition due to increased surface conductivity on epoxy resin specimens*, In: IEEE Transactions on Electrical Insulation, Vol. 28, Nr. 1, S. 1–8, 1993
- [HUD-95] HUDON, C., et al.: *Effect of physico-chemical degradation of epoxy resin on partial discharge behavior*, In: IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 2, Nr. 6, S. 1083–1094, 1995
- [HYU-09] HYUGA, M., et al.: *Improvement in high-temperature dielectric properties of epoxy resin by abundant addition of micro-silica*. In: Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, CEIDP, 2009, S. 519–522

- [IED-72] IEDA, M.; NAWATA, M.: *A consideration of treeing in polymers*. In: Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, CEIDP, 1972, S. 143–150
- [IIZ-09] IIZUKA, T.; TANAKA, T.: *Effects of nano silica filler size on treeing breakdown lifetime of epoxy nanocomposites*. In: International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials, ICPADM, 2009, S. 733–736
- [IIZ-14] IIZUKA, T., et al.: *Surface analysis of epoxy nanocomposite insulator materials eroded by partial discharge*. In: Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, CEIDP, 2014, S. 703–706
- [IMA-02] IMAI, T., et al.: *Preparation and properties of epoxy-organically modified layered silicate nanocomposites*. In: International Symposium on Electrical Insulation, ISEI, 2002, S. 379–383
- [IMA-06] IMAI, T., et al.: *Influence of temperature on mechanical and insulation properties of epoxy-layered silicate nanocomposite*, In: IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 13, Nr. 2, S. 445–452, 2006
- [IYE-11] IYER, G., et al.: *Dielectric properties of epoxy based nanocomposites for high voltage insulation*, In: IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 18, Nr. 3, S. 659–666, 2011
- [IYE-12] IYER, G., et al.: *Corona resistance of epoxy nanocomposites*, In: IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 19, Nr. 1, S. 118–125, 2012
- [JIA-10] JIANG, P., et al.: *Epoxy/silica nanocomposite dielectrics used for vacuum pressure impregnating application*. In: International Conference on Solid Dielectrics, ICSD, 2010, S. 1–4
- [JON-83] JONSCHEER, A. K.: *Dielectric relaxation in solids*, Chelsea Dielectrics Press, 1983
- [KAH-89] KAHLE, M.: *Elektrische Isoliertechnik*, Springer, Berlin u. a., 1989
- [KAN-00] KANEIWA, H., et al.: *Partial discharge characteristics and tree inception in artificial simulated tree channels*, In: IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 7, Nr. 6, S. 843–848, 2000
- [KAO-04] KAO, K.-C.: *Dielectric phenomena in solids*, Elsevier Academic Press, San Diego, 2004
- [KAP-49] KAPPELER: *Hartpapierdurchführungen für Höchstspannung*, In: Bulletin des Schweizerischen Elektrotechnischen Vereins, Vol. 40, Nr. 21, S. 807–815, 1949

- [KAT-13] KATAYAMA, J., et al.: *Effects of nanofiller materials on the dielectric properties of epoxy nanocomposites*, In: IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 20, Nr. 1, S. 157–165, 2013
- [KAU-02] KAUFHOLD, M., et al.: *Interface phenomena in stator winding insulation - challenges in design, diagnosis, and service experience*, In: IEEE Electrical Insulation Magazine, Vol. 18, Nr. 2, S. 27–36, 2002
- [KÄU-81] KÄUFER, H.: *Arbeiten mit Kunststoffen*, 2. Aufl., Springer, Berlin u. a., 1981
- [KIN-78] KIND, D.: *Einführung in die Hochspannungs-Versuchstechnik für Elektrotechniker*, 2. Aufl., Vieweg, Braunschweig, Wiesbaden, 1978
- [KIN-82] KIND, D.; KÄRNER, H.: *Hochspannungs-Isoliertechnik für Elektrotechniker*, Vieweg, Braunschweig, Wiesbaden, 1982
- [KOS-71] KOSAKI, M.: *Ionic jump distance and glass transition of polyvinyl chloride*, In: Journal of Applied Physics, Vol. 42, Nr. 9, S. 3388–3392, 1971
- [KOZ-04] KOZAKO, M., et al.: *Surface degradation of polyamide nanocomposites caused by partial discharges using IEC (b) electrodes*, In: IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 11, Nr. 5, S. 833–839, 2004
- [KOZ-05] KOZAKO, M., et al.: *Preparation and preliminary characteristic evaluation of epoxy/alumina nanocomposites*. In: International Symposium on Electrical Insulating Materials, ISEIM, 2005, 231-234
- [KRE-64] KREUGER, F. H.: *Partial discharge detection in high-voltage equipment*, Heywood Temple Press, London, 1964
- [KÜC-09] KÜCHLER, A.: *Hochspannungstechnik*, Springer, Berlin u. a., 2009
- [KUR-12] KURZWEIL, P.; SCHEIPERS, P.: *Chemie*, 9. Aufl., Vieweg, Wiesbaden, 2012
- [LAU-80] LAURENT, C.; MAYOUX, C.: *Analysis of the propagation of electrical treeing using optical and electrical methods*, In: IEEE Transactions on Electrical Insulation, Vol. 15, Nr. 1, S. 33–42, 1980
- [LEC-14] LECHNER, M. D., et al.: *Makromolekulare Chemie*, 5. Aufl., Springer, Berlin u. a., 2014
- [LIU-15] LIU, P., et al.: *Effect of temperature on space charge characteristics in epoxy resin*, In: IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 22, Nr. 1, S. 65–71, 2015

- [LUT-11] LUTZ, B.: *Einflussfaktoren auf die elektrische Feldverteilung in Isoliersystemen mit polymeren Isolierstoffen bei Gleichspannungsbelastung*, Technische Universität München, München, Dissertation, 2011
- [MAI-08] MAITY, P., et al.: *Degradation of polymer dielectrics with nanometric metal-oxide fillers due to surface discharges*, In: IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 15, Nr. 1, S. 52–62, 2008
- [MAI-09] MAITY, P., et al.: *Dielectric spectroscopy of epoxy resin with and without nanometric alumina fillers*, In: IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 16, Nr. 5, S. 1481–1488, 2009
- [MAS-78] MASON, J.: *Discharges*, In: IEEE Transactions on Electrical Insulation, Vol. EI-13, Nr. 4, S. 211–238, 1978
- [MAS-81] MASON, J. H.: *Assessing the resistance of polymers to electrical treeing*, In: Physical Science, Measurement and Instrumentation, Management and Education, IEE Proceedings A, Vol. 128, Nr. 3, S. 193–201, 1981
- [MAY-73] MAYOUX, C., et al.: *Influence of low energy ions in the degradation of polyethylene by partial discharges*, In: European Polymer Journal, Vol. 9, Nr. 10, S. 1069–1075, 1973
- [MAY-76] MAYOUX, C.: *Partial-discharge phenomena and the effect of their constituents on polyethylene*, In: IEEE Transactions on Electrical Insulation, Vol. EI-11, Nr. 4, S. 139–149, 1976
- [MCK-65] MCKEOWN, J. J.; OLYPHANT, M.: *Corona resistance of polymers, mica papers, and composites*. In: Electrical Insulation Conference, EIC, 1965, S. 125–128
- [MCM-68] MCMAHON, E.: *The chemistry of corona degradation of organic insulating materials in high-voltage fields and under mechanical strain*, In: IEEE Transactions on Electrical Insulation, Vol. EI-3, Nr. 1, S. 3–10, 1968
- [MEI-12] MEICHSNER, C., et al.: *Formation of a protective layer during IEC(b) test of epoxy resin loaded with silica nanoparticles*, In: IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 19, Nr. 3, S. 786–792, 2012
- [MIT-83] MITSUI, H., et al.: *Thermal cyclic degradation of coil insulation for rotating machines*, In: IEEE Transactions on Power Apparatus and Systems, Vol. 102, Nr. 1, S. 67–73, 1983
- [MÖC-90] MÖCKEL, J.; FUHRMANN, U.: *Epoxidharze*, Verlag Moderne Industrie, Landsberg a. Lech, 1990

- [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, CEIDP, 2001, S. 640–643
- [MUS-13] MUSA, M., et al.: *Influence of nano-titanium dioxide (TiO₂) on electrical tree characteristics in silicone rubber based nanocomposite*. In: Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, CEIDP, 2013, S. 498–501
- [NAK-79] NAKANISHI, K., et al.: *Phenomena and mechanisms of tree inception in epoxy resins*, In: IEEE Transactions on Electrical Insulation, Vol. EI-14, Nr. 6, S. 306–314, 1979
- [NAT-77] NATSUME, F., et al.: *Voltage endurance of epoxy mold insulation and evaluation of its lifetime*, In: FUJI electric review, Vol. 23, Nr. 2, S. 77–82, 1977
- [NEI-14] NEITZEL, M.: *Handbuch Verbundwerkstoffe*, 2. Aufl., Hanser, München, 2014
- [NEL-04] NELSON, J. K.; FOTHERGILL, J. C.: *Internal charge behaviour of nanocomposites*, In: Nanotechnology, Vol. 15, Nr. 5, S. 586–595, 2004
- [NEL-10] NELSON, J. K.: *Dielectric polymer nanocomposites*, Springer, Berlin u. a., 2010
- [NIE-13] NIEDERNHUBER, J.; KINDERSBERGER, J.: *Electrical treeing in insulating resins with silica nanofillers*. In: International Conference on Solid Dielectrics, ICSD, 2013, S. 828–831
- [PAR-13] PARK, J.-J.: *Effect of ambient temperature on the AC electrical treeing phenomena in an epoxy/layered silicate nanocomposite*, In: Transactions on Electrical and Electronic Materials, Vol. 14, Nr. 4, S. 221–224, 2013
- [PEY-82a] PEYROUS, R., et al.: *Mass spectra of ionic species created by D.C. corona discharges in air*. In: International Conference on Gas Discharges and Their Applications, 1982, S. 169–172
- [PEY-82b] PEYROUS, R.; MILLOT, R.-M.: *Gaseous products created by D.C. corona discharges in an air or oxygen fed point to plane gap*. In: International Conference on Gas Discharges and Their Applications, 1982, S. 173–176
- [PIG-95] PIGGOTT, M. R.; ZHANG, X.-D.: *Shrinkage control in fibre reinforced polymers II: epoxy resins with expanding monomers*, In: Polymers and polymer composites, 1995
- [POD-16] PODA, A. B., et al.: *Evaluation of aging in nanofilled polypropylene by surface discharges*, In: IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 23, Nr. 1, S. 275–287, 2016

- [PRE-11] PREETHA, P.; THOMAS, M.: *Partial discharge resistant characteristics of epoxy nanocomposites*, In: IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 18, Nr. 1, S. 264–274, 2011
- [PRE-14] PREETHA, P.; THOMAS, M. J.: *Life estimation of electrothermally stressed epoxy nanocomposites*, In: IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 21, Nr. 3, S. 1154–1160, 2014
- [QUI-93] QUINT, I.: *Untersuchungen zum Einfluss von schwach leitenden Fremdschichten auf das Oberflächen-Aterungsverhalten wechselfspannungsbelasteter zylindrischer Prüflinge aus Epoxidharz-Formstoff*, Technische Hochschule Darmstadt, Darmstadt, Dissertation, 1993
- [RÄT-09a] RÄTZKE, S.: *Zur Wirkungsweise von nanoskaligen Füllstoffpartikeln in polymeren Isolierwerkstoffen der Hochspannungstechnik*, Technische Universität München, München, Dissertation, 2009
- [RÄT-09b] RÄTZKE, S., et al.: *Tree initiation characteristics of epoxy resin and epoxy/clay nanocomposite*, In: IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 16, Nr. 5, S. 1473–1480, 2009
- [RÄT-10] RÄTZKE, S.; KINDERSBERGER, J.: *Role of Interphase on the Resistance to High-voltage Arcing, on Tracking and Erosion of Silicone/SiO₂ Nanocomposites*, In: IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 17, Nr. 2, S. 607–614, 2010
- [REF-14] REFAEY, M.; KINDERSBERGER, J.: *Factors of influence on surface erosion of epoxy resin exposed to electrical discharges*, In: IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 21, Nr. 3, S. 1198–1206, 2014
- [ROD-90] RODEHED, C., et al.: *Electrical strength and chemical surface analysis of polypropylene after exposure to external partial discharges*, In: IEEE Transactions on Electrical Insulation, Vol. 25, Nr. 6, S. 1066–1076, 1990
- [ROS-99] ROSEEN, P. A., et al.: *PD resistance of thermally aged polyethylene and carbonyl-containing model polymers*, In: IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 6, Nr. 2, S. 191–201, 1999
- [ROT-77] ROTH: *Schwindung von ungesättigten Polyesterharzen*, RWTH Aachen, Aachen, Dissertation, 1977
- [SCH-07] SCHÜRMAN, H.: *Konstruieren mit Faser-Kunststoff-Verbunden*, 2. Aufl., Springer, Berlin u. a., 2007

-
- [SCH-08] SCHELLENBERG, J.: *Synthese monomerfreier ungesättigter Polyesterharze mit verbesserten thermischen, elektrischen und rheologischen Eigenschaften*, Universität Hamburg, Hamburg, Dissertation, 2008
- [SCH-13] SCHLITZGEN, R.: *Regressionsanalysen mit R*, Oldenbourg, München, 2013
- [SEA-82] SEANOR, D. A.: *Electrical properties of polymers*, Academic Press, New York, 1982
- [SEI-13] SEILER, J.; KINDERSBERGER, J.: *Resistance to surface erosion of epoxy resins with silica and alumina nanofillers*. In: International Symposium on High Voltage Engineering, ISH, 2013, S. 1297–1302
- [SEI-14] SEILER, J.; KINDERSBERGER, J.: *Insight into the interphase in polymer nanocomposites*, In: IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 21, Nr. 2, S. 537–547, 2014
- [SEI-16] SEILER, J. S.: *Zum Nachweis der Interphase bei polymeren Nanokompositen*, Shaker, Herzogenrath, 2016
- [SHI-77] SHIBUYA, Y., et al.: *Void formation and electrical breakdown in epoxy resin*, In: IEEE Transactions on Power Apparatus and Systems, Vol. 96, Nr. 1, S. 198–207, 1977
- [SHI-81] SHIMBO, M., et al.: *Shrinkage and internal stress during curing of epoxide resins*, In: Journal of Applied Polymer Science, Vol. 26, Nr. 7, S. 2265–2277, 1981
- [SHI-98] SHIMIZU, N.; LAURENT, C.: *Electrical tree initiation*, In: IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 5, Nr. 5, S. 651–659, 1998
- [SIN-08] SINGHA, S.; THOMAS, M.: *Dielectric properties of epoxy nanocomposites*, In: IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 15, Nr. 1, S. 12–23, 2008
- [STA-00] STAHEL, W. A.: *Statistische Datenanalyse*, 3. Aufl., Vieweg, Braunschweig, Wiesbaden, 2000
- [STI-84] STIETZEL, U.: *Untersuchungen zum Einfluss von Feuchtigkeit auf die elektrischen Eigenschaften organischer Isolierstoffe für Freiluft-Hochspannungs-Anwendung*, Technische Universität Carolo-Wilhelmina, Braunschweig, Dissertation, 1984
- [STO-04] STONE, G.; STONE, G. C.: *Electrical insulation for rotating machines*, Wiley, Weinheim, 2004
- [STR-04] STRUKTOL: *Rubber Handbook*, Schill & Seilacher, Harnburg, 2004

- [TAG-10] TAGAMI, N., et al.: *Comparison of dielectric properties between epoxy composites with nanosized clay fillers modified by primary amine and tertiary amine*, In: IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 17, Nr. 1, S. 214–220, 2010
- [TAN-01] TANAKA, T.: *Space charge injected via interfaces and tree initiation in polymers*, In: IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 8, Nr. 5, S. 733–743, 2001
- [TAN-04] TANAKA, T., et al.: *Polymer nanocomposites as dielectrics and electrical insulation-perspectives for processing technologies, material characterization and future applications*, In: IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 11, Nr. 5, S. 763–784, 2004
- [TAN-05] TANAKA, T.: *Dielectric nanocomposites with insulating properties*, In: IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 12, Nr. 5, S. 914–928, 2005
- [TAN-06a] TANAKA, T., et al.: *Treeing phenomena in epoxy/alumina nanocomposite and interpretation by a multi-core model*, In: IEEE Transactions on Fundamentals and Materials, Vol. 126, Nr. 11, S. 1128–1135, 2006
- [TAN-06b] TANAKA, T., et al.: *Superiority in partial discharge resistance of several polymer nanocomposites*, In: CIGRE D1-303, S. 1–8, 2006
- [TAN-08] TANAKA, T., et al.: *Enhanced partial discharge resistance of epoxy/clay nanocomposite prepared by newly developed organic modification and solubilization methods*, In: IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 15, Nr. 1, S. 81–89, 2008
- [TAN-10a] TANAKA, T.: *Buds for treeing in epoxy nanocomposites and their possible interaction with nano fillers*. In: International Conference on Solid Dielectrics, ICSD, 2010, S. 1–4
- [TAN-10b] TANAKA, T.; IIZUKA, T.: *Generic PD resistance characteristics of polymer nanocomposites*. In: Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, CEIDP, 2010, S. 1–4
- [TAN-11] TANAKA, T.: *Comprehensive understanding of treeing V-t characteristics of epoxy nanocomposites*. In: International Symposium on High Voltage Engineering, ISH, 2011
- [TAN-86] TANAKA, T.: *Internal partial discharge and material degradation*, In: IEEE Transactions on Electrical Insulation, Vol. EI-21, Nr. 6, S. 899–905, 1986

-
- [TAN-91] TANAKA, T.: *Tree initiation mechanisms*. In: International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials, ICPADM, 1991, S. 18–24
- [TAN-92] TANAKA, T.: *Charge transfer and tree initiation in polyethylene subjected to AC voltage stress*, In: IEEE Transactions on Electrical Insulation, Vol. 27, Nr. 3, S. 424–431, 1992
- [TEY-05] TEYSSÉDRE, G.; LAURENT, C.: *Charge transport modeling in insulating polymers: from molecular to macroscopic scale*, In: IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 12, Nr. 5, S. 857–875, 2005
- [TOR-71] TORIYAMA, Y., et al.: *Breakdown of insulating materials by surface discharge*, In: IEEE Transactions on Electrical Insulation, Vol. EI-6, Nr. 3, S. 124–129, 1971
- [TOU-03] TOUTENBURG, H.: *Lineare Modelle*, Zweite, neu bearbeitete und erweiterte Auflage, Physica-Verlag HD, Heidelberg u. a., 2003
- [VAR-98] VARLOW, B. R.; AUCKLAND, D. W.: *The influence of mechanical factors on electrical treeing*, In: IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 5, Nr. 5, S. 761–766, 1998
- [VIS-15] VISSOUVANADIN, B., et al.: *Dielectric and electrical properties of radiation-cured epoxy*, In: IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 22, Nr. 2, S. 1142–1150, 2015
- [VIV-11] VIVO, B. de, et al.: *Evaluation of the electrical properties of epoxy-based nanocomposites for motor insulation*. In: International Symposium on Diagnostics for Electric Machines, Power Electronics and Drives, SDEMPED, 2011, S. 426–430
- [VOG-06] VOGELANG, R., et al.: *Electrical breakdown in high-voltage winding insulations of different manufacturing qualities*, In: IEEE Electrical Insulation Magazine, Vol. 22, Nr. 3, S. 5–12, 2006
- [WAL-08] WALDI, E. P., et al.: *Effect of humidity on breakdown of low density polyethylene film due to partial discharge*. In: International Conference on Condition Monitoring and Diagnosis, CMD, 2008, S. 655–658
- [WEI-11] WEIDNER, J. R., et al.: *Nanotechnology in high voltage insulation systems for turbine generators - first results*. In: International Symposium on High Voltage Engineering, ISH, 2011
- [WEI-12] WEISSBACH, W.: *Werkstoffkunde*, 18. Aufl., Vieweg, Braunschweig, Wiesbaden, 2012
- [WID-90] WIDMANN, G.; RIESEN, R.: *Thermoanalyse*, 3. Aufl., Hüthig, Heidelberg, 1990

- [WIT-13] WITTEN, E.: *Handbuch Faserverbundkunststoffe/Composites*, 4. Aufl., Springer, Berlin u. a., 2013
- [WU-12] WU, J., et al.: *Characteristics of initial trees of 30 to 60 μm length in epoxy/silica nanocomposite*, In: IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 19, Nr. 1, S. 312–320, 2012
- [WU-99] WU, K., et al.: *A novel physical model for partial discharge in narrow channels*, In: IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 6, Nr. 2, S. 181–190, 1999
- [YAM-14] YAMANO, Y.: *Nano-composite polymeric insulating material of mixed addition for control of treeing deterioration*. In: International Symposium on Electrical Insulating Materials, ISEIM, 2014, S. 34–37
- [ZAH-12] ZAHARUDIN, N., et al.: *Effect of relative humidity on surface discharge characteristics of polymeric material under AC stress*. In: International Conference on Power and Energy, PECON, 2012, S. 756–760
- [ZAV-13] ZAVATTONI, L., et al.: *Influence of water content and temperature on conduction and field on an alumina/epoxy insulator*. In: International Conference on Solid Dielectrics, ICSD, 2013, S. 246–249
- [ZHA-06] ZHANG, C., et al.: *Preparation, characterization and dielectric properties of epoxy and polyethylene nanocomposites*, In: IEEE Transactions on Fundamentals and Materials, Vol. 126, Nr. 11, S. 1105–1111, 2006
- [ZHE-08] ZHENG, X.; CHEN, G.: *Propagation mechanism of electrical tree in XLPE cable insulation by investigating a double electrical tree structure*, In: IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 15, Nr. 3, S. 800–807, 2008

10 Normen

- [DIN EN ISO 472] DIN EN ISO 472, *Kunststoffe - Fachwörterverzeichnis*, Juni 2013
- [DIN EN 53765] DIN EN 53765, *Prüfung von Kunststoffen und Elastomeren - Thermisch Analyse - Dynamische Differenzkalorimetrie (DDK)*, März 1994
- [DIN EN 60343] DIN EN 60343, *Empfohlene Prüfverfahren zur Bestimmung der relativen Beständigkeit isolierender Werkstoffe gegen Durchschlag infolge Oberflächenteilentladung*, Juni 1994
- [DIN IEC 60093] DIN IEC 60093, *Prüfverfahren für Elektroisolierstoffe - Spezifischer Durchgangswiderstand und spezifischer Oberflächenwiderstand von festen, elektrisch isolierenden Werkstoffen*, Dezember 1993
- [VDE 0303 Teil 4] VDE 0303 Teil 4, *Bestimmungen für die elektrische Prüfung von Isolierstoffen - Teil 4: Bestimmung der dielektrischen Eigenschaften*, Oktober 1969

11 Formelzeichen und Abkürzungen

Formelzeichen

a	Beschleunigungsfaktor für Lebensdaueruntersuchungen
A	Effektive Elektrodenfläche eine Elektrodenanordnung mit Schutzring
C	Kapazität
C_0	Kapazität eines Kondensators im Vakuum
C_0	Oberflächenkapazität einer Gleitanordnung
c_p	Wärmekapazität
C_s	Isolierstoffkapazität einer Gleitanordnung
C_x	Kapazität eines Kondensators im Dielektrikum
d	Abstand der Elektroden in einer Elektrodenanordnung, entspricht der Prüfkörperdicke
D	Verschiebungsstromdichte
e	Elementarladung, Euler'sche Zahl
E	elektrische Feldstärke
f	Frequenz einer sinusförmigen Spannung
f_{mol}	Funktionalität, Anzahl der reaktiven Stellen eines Moleküls
f_p	Frequenz der Prüfwechselfspannung
f_b	Frequenz der Betriebswechselfspannung
h	Ausfallrisiko
h_0	Grundrisiko
H_0	Nullhypothese
I	elektrische Stromstärke durch den Prüfkörper
K	stoffabhängiger Proportionalitätsfaktor zur Beschreibung des Gleitentladungseinsatzes
k_B	Boltzmann-Konstante

m	Ladungsträgerdichte
n	Anzahl von Beobachtungen, Stichprobenumfang
P	Polymerisationsgrad
p	absoluter Druck
q	Ladungsmenge
\dot{Q}_{OP}	Wärmestrom vom Ofen in die Probe
\dot{Q}_{OR}	Wärmestrom vom Ofen in die Referenz
r	Spitzenradius einer Nadelelektrode
r_{innen}	innere Begrenzung der ausgewerteten Fläche
$r_{\text{außen}}$	äußere Begrenzung der ausgewerteten Fläche
R	Kantenradius einer zylinderförmigen Elektrode
t	Zeit
t_b	Durchschlagzeit
t_i	Treeseinsetzzeit
T	absolute Temperatur in K
T_g	Glasübergangstemperatur
T_p	Temperatur der Probe
$\tan \delta$	dielektrischer Verlustfaktor
T_R	Temperatur der Referenz
$T(t)$	zeitliche Änderung der Temperatur bei der DSC
U	elektrische Spannung
$U_{e,GB}$	Einsetzspannung für Gleitbüschelentladungen
$U_{e,GSB}$	Einsetzspannung für Gleitstielbüschelentladungen
v	Anzahl von unabhängigen Variablen
w	Werkstoffspezifischer Parameter zur Beschreibung des Treeseinsatzes
W_a	Aktivierungsenergie
W_i	Ionisationsenergie
x	unabhängige Variable
α	Längenausdehnungskoeffizient

β	Parameter in statistischen Ausdrücken, die geschätzt/errechnet werden
γ	Volumenausdehnungskoeffizient
ΔT	Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz
Δc_p	Wärmekapazitätsänderung am Glasübergang
δ	Phasenverschiebung
ε	absolute Permittivität
$\underline{\varepsilon_r}$	komplexe relative Permittivität
ε_r''	Verlustindex
$\varepsilon_r', \varepsilon_r$	relative Permittivität
$\varepsilon_{r,s}$	Relative Permittivität eines Werkstoffs für sehr niedrige Frequenzen
ϑ	Temperatur in °C
κ	spezifische elektrische Leitfähigkeit
κ_0	Stoffkonstante zur Beschreibung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit
λ	mittlere freie Weglänge
μ	Ladungsträgerbeweglichkeit
ω	Kreisfrequenz

Abkürzungen

Al_2O_3	Aluminiumoxid
BNC	Standard für koaxiale Steckverbinder (Bayonet Neill Concelman)
CH	Methingruppe
CH_2	Methylengruppe
CH_3	Methylgruppe
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (engl. differential scanning calorimetry)
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl. energy dispersive X-ray spectroscopy)
EP	Epoxidharz
FIB	Ionenfeinstrahlanlage (engl. Focused Ion Beam)
HO	Hydroxidion

MPE	Fehlergrenze (engl. Maximum Permissible Error)
NO	Stickstoffmonoxid
PA	Polyamid
PE-LD	Polyethylen Low Density
PE-HD	Polyethylen High Density
PEEK	Polyetheretherketon
PET	Polyethylenterephthalat
PP	Polypropylen
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVC	Polyvinylchlorid
Q	eine Polymerkette
REM	Rasterelektronenmikroskop
RTV-Silikon	raumtemperaturvernetzendes Silikon (Room Temperature Vulcanization)
SADT	charakteristische Temperatur für einen chemischen Initiator (Self-accelerating decomposition temperature)
SiC	Siliciumcarbid
SiO ₂	Siliziumdioxid
TiO ₂	Titandioxid
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TNC	Standard für koaxiale Steckverbinder (Threaded Neill Concelman)
UP-EP	Polyblend aus einem ungesättigten Polyester und einem Epoxidharz
UP-LE	ungesättigtes Polyesterharz mit geringer Freisetzung von organischer Verbindungen (low-emission)
UP-MF	Ungesättigtes Polyesterharz, monomerfrei
UV	Ultraviolett
XLPE	quervernetztes Polyethylen
Z	Molekül außerhalb einer Polymerkette