

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN
Lehrstuhl für Hochspannungs- und Anlagentechnik

**Einflussfaktoren auf die Bewertung der
Hydrophobieigenschaften von Isolierwerkstoffen**

Florian Exl

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: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Ulrich Wagner

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr.-Ing. Josef S. Kindersberger
2. Univ.-Prof. Dr.-Ing. Michael Kurrat,
Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig

Die Dissertation wurde am 11.03.2009 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik am 24.11.2009 angenommen.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Erkenntnisstand	3
2.1	Hydrophobie von Isolierstoffoberflächen	3
2.2	Hydrophobiezustand	5
2.2.1	Bestimmung des Hydrophobiezustandes von Isolierstoffoberflächen	6
2.2.1.1	Messung der Tropfenrandwinkel	6
2.2.1.2	Sprühmethode nach STRI	8
2.2.2	Einflussfaktoren auf die Bestimmung des Hydrophobiezustands	11
2.2.2.1	Oberflächenrauheit	11
2.2.2.2	Tropfenvolumen	14
2.2.2.3	Messdauer	16
2.3	Hydrophobieeigenschaften	17
2.3.1	Beständigkeit und Wiederkehr der Hydrophobie	18
2.3.1.1	Wasserlagerung	18
2.3.1.2	Koronaentladungen	20
2.3.1.3	Oberflächenladungen	21
2.3.1.4	Fremdschichtinitiierte Teilentladungen	22
2.3.1.5	Ursache für die Wiederkehr der Hydrophobie	27
2.3.2	Transfer der Hydrophobie auf Verschmutzungsschichten	28
2.3.2.1	Natürliche Verschmutzungsschichten	29
2.3.2.2	Künstliche Verschmutzungsschichten	30
2.3.2.3	Ursache des Hydrophobietransfers	36
2.4	Aufgabenstellung	37
3	Durchführung der Versuche und Ergebnisse	39
3.1	Bestimmung der Oberflächenrauheit elastomerer Werkstoffe	39
3.1.1	Rauheitskenngrößen	39
3.1.2	Messmethoden und verwendete Messgeräte	40
3.1.3	Herstellung von Isolierstoffprüflingen definierter Oberflächenrauheit	41
3.1.4	Ergebnisse	42
3.1.4.1	Vergleichbarkeit des taktilen und des optischen Messverfahrens	42
3.1.4.2	Anwendbarkeit taktiler Rauheitsmessung an Elastomeren	44
3.1.4.3	Oberflächenrauheit von realen Isolatoren	45
3.1.4.4	Abbildung der Oberflächenrauheit der Gussform auf die Prüflinge ..	46
3.2	Bestimmung des Hydrophobiezustandes	47
3.2.1	Randwinkelmeßgeräte	47
3.2.2	Messmethoden	49

3.2.3	Auswertemethoden	52
3.2.4	Einfluss des Tropfenvolumens auf die Tropfenrandwinkel	54
3.2.5	Einfluss der Oberflächenrauheit auf den Hydrophobiezustand.....	57
3.2.6	Einfluss der Messdauer auf das Messergebnis	59
3.3	Hydrophobietransfer auf künstliche Verschmutzungsschichten.....	61
3.3.1	Prüflinge	61
3.3.2	Verschmutzungsschichten	61
3.3.3	Grundmaterial für die Herstellung von Verschmutzungsschichten	63
3.3.4	Bestimmung und Bewertung des Hydrophobietransfers.....	67
3.3.5	Ergebnisse.....	71
3.3.5.1	Einfluss der Luftfeuchte.....	71
3.3.5.2	Einfluss der Schichtdicke.....	78
3.3.5.3	Reproduzierbarkeit des Verfahrens.....	81
3.3.5.4	Einfluss der Isolierwerkstoffe auf den Hydrophobietransfer.....	84
3.3.5.5	Einfluss der Oberflächenrauheit	85
3.3.6	Zusammenfassung	86
3.4	Einfluss elektrischer Oberflächenladungen auf die Hydrophobie	87
3.4.1	Versuchsaufbau und -durchführung	87
3.4.2	Einfluss der Aufladezeit auf die Ladungsverteilung	89
3.4.3	Ladungsverteilung und -abbau	89
3.4.4	Einfluss der Ladungen auf die Hydrophobie.....	91
3.4.5	Zusammenfassung	92
3.5	Hydrophobiebeständigkeit gegen fremdschichtinitiierte Teilentladungen	93
3.5.1	Versuchsaufbau und -durchführung	93
3.5.1.1	Grundsätzlicher Aufbau	93
3.5.1.2	Elektrodenmaterial	94
3.5.1.3	Prüfgerät für das Dynamische Tropfen-Prüfverfahren	95
3.5.1.4	Regelung der Tropfenfrequenz	96
3.5.1.5	Messdatenerfassung	96
3.5.2	Ausfallkriterium beim Dynamischen Tropfen-Prüfverfahren.....	96
3.5.3	Ergebnisse.....	99
3.5.3.1	Einfluss der Elektrodenoberfläche.....	99
3.5.3.2	Reproduzierbarkeit der Ergebnisse	101
3.5.3.3	Einfluss der Oberflächenrauheit	103
3.5.3.4	Wiederkehr der Hydrophobie	105
3.5.4	Zusammenfassung	107
4	Zusammenfassung.....	108
5	Literatur.....	110

1 Einleitung

Freiluftisolierungen aus Kunststoff sind, verglichen mit anderen Betriebsmitteln der Energietechnik, eine relativ junge Technik. Zwar wurden bereits in den 1940er Jahren organische Isolierwerkstoffe für Innenraumanwendungen eingesetzt, ein nennenswerter Einsatz von Kunststoffisolatoren in Freileitungen erfolgte jedoch erst Ende der 1970er Jahre [Hal-93].

Nach ersten Problemen, die durch die Gestaltung der Isolatoren sowie durch die Werkstoffformulierung bedingt waren [Gor-01], werden polymere Isolierwerkstoffe mittlerweile äußerst erfolgreich bei Kabelgarnituren, Überspannungsableitern und Isolatoren eingesetzt. Hierbei ersetzen vor allem Verbundisolatoren, z. B. mit einem Kern aus glasfaserverstärktem Kunststoff (GFK) mit einer Kunststoffumhüllung, mehr und mehr Isolatoren aus Glas oder Porzellan. Bereits Ende der 1980er Jahre hielten die Kunststoffisolatoren einen Marktanteil von etwa 20% am Freileitungsgeschäft in den USA [Hal-93]. Derzeit liegt das weltweite Wachstum von Isolatoren für Spannungen > 1 kV bei ca. 15% pro Jahr, bei Kunststoffisolatoren sogar 20% pro Jahr [Sei-07].

Der schneller wachsende Anteil der Kunststoffisolatoren ist zum Teil den überlegenen mechanischen Eigenschaften von Verbundisolatoren zuzuschreiben. Hierbei ist unter anderem die hohe mechanische Festigkeit bei einem im Vergleich zu Glas- oder Porzellanisolatoren geringem Gewicht der Isolatoren zu nennen.

Die im Allgemeinen sehr gute wasserabweisende Wirkung polymerer Isolierwerkstoffe, die so genannte Hydrophobie, ist ein weiterer und in vielen Fällen entscheidender Grund hierfür. Die Hydrophobie dieser Isolierwerkstoffe verhindert nämlich eine teilweise oder vollständige Benetzung der Oberflächen. Es kommt stattdessen zur Bildung eines Tropfenbelags, wodurch diese Oberflächen bei Spannungsbelastung signifikant geringere Kriechströme und höhere Überschlagspannungen aufweisen als filmbenetzte Oberflächen [Kin-05]. Die Hydrophobie verbessert somit das Verhalten im Betrieb bei der Belastung mit leitfähigen Fremdschichten. Diese Fremdschichten können sich durch natürliche Schmutzablagerungen zusammen mit Feuchtigkeit (z. B. aufgrund von Regen oder durch Betauung) bilden. Durch diese leitfähigen Fremdschichten fließen im Betrieb Kriechströme, die die Bildung von Trockenzone zur Folge haben. Die Teillichtbögen, die sich über den Trockenzone ausbilden, können einen Fremdschichtüberschlag [Pil-92] und somit das Versagen der Isolierung auslösen.

Manche hydrophobe Isolierwerkstoffe können diese Kriechströme sogar durch einen Transfer der Hydrophobie auf die verschmutzte Oberfläche zunächst wirksam unterdrücken bzw. deutlich mindern. Die Hydrophobie von Isolierungen ist jedoch verschiedenen Alterungsvorgängen unterworfen [Klö-98] und kann ganz oder teilweise verloren gehen. Die Lebensdauer des Hydrophobieeffektes hängt vom verwendeten

Isolierwerkstoff, der Art der Belastung (z. B. UV-Strahlung, Koronaentladungen, fremdschichtinitiierte Teilentladungen) und vor allem auch von der Gestaltung und Art der Fertigung (z. B. Trennnähte) des Isolators ab [Max-02], [Sok-00].

Obwohl bereits seit über 30 Jahren Kunststoffisolierungen im Freilufteinsatz sind, und nachdem vor fast 20 Jahren bereits erste erfolgreiche Versuche unternommen wurden, die Hydrophobieigenschaften von Kunststoffisolatoren zu beschreiben und zu bewerten [Kin-89], gibt es bisher keine genormten und praxiskonformen Prüf- und Bewertungsverfahren [Neu-03], [Bär-03a].

Der dringende Bedarf zur Entwicklung solcher Verfahren ist den Anwendern und Herstellern wohl bekannt, weshalb auf nationaler und internationaler Ebene große Anstrengungen dazu unternommen werden [Ele-04]. So unterstützt z. B. der Arbeitskreis „Werkstoffeigenschaften von Kunststoffisolatoren“ die internationalen Bemühungen der CIGRE WG D1.14 „Material properties for non-ceramic outdoor insulation“ mit dem Ziel, die Grundlagen für eine Normierung der Verfahren im Zusammenhang mit Werkstoffen für Kunststoffisolatoren bzw. für Kunststoffisolatoren selbst zu erarbeiten.

In der vorliegenden Arbeit sollen deshalb die entscheidenden Einflussfaktoren auf die Untersuchung und Bewertung der Hydrophobieigenschaften identifiziert werden. Aufbauend auf diesen Erkenntnissen sollen einfache und reproduzierbare Verfahren zur Bewertung des Hydrophobiezustandes und der Hydrophobieigenschaften von Isolierwerkstoffen erprobt und gegebenenfalls weiterentwickelt werden, mit denen ein differenzierender Vergleich dieser Isolierwerkstoffe möglich ist. Die Reproduzierbarkeit dieser Verfahren soll in Rundversuchen nachgewiesen werden.

Die Ergebnisse der Arbeit sollen es Herstellern und Anwendern gleichermaßen ermöglichen, für das jeweilige Einsatzgebiet den richtigen Isolierwerkstoff zu finden.

2 Erkenntnisstand

In der Literatur werden die Begriffe Hydrophobie, Hydrophobiezustand und Hydrophobieeigenschaften häufig ohne klare Abgrenzung und Definition benutzt.

Unter dem Begriff *Hydrophobie* soll in der vorliegenden Arbeit im Bezug auf die technischen Oberflächen von Kunststoffisolatoren die Eigenschaft der Oberfläche eines Isolierstoffes oder auch einer durch künstliche oder natürliche Verschmutzung des Isolierstoffes entstandenen Verschmutzungsschicht verstanden werden, bei Kontakt mit Wasser bzw. wässrigen Elektrolytlösungen nicht bzw. nur unvollständig zu benetzen [Lam-01].

Der *Hydrophobiezustand* beschreibt, welchen Grad der Hydrophobie eine bestimmte Werkstoffoberfläche zu einem bestimmten Zeitpunkt aufweist.

Als die *Hydrophobieeigenschaften* sind die *Beständigkeit* der Hydrophobie gegen äußere Belastungen, die *Wiederkehr* der Hydrophobie nach Verlust und der *Transfer* der Hydrophobie auf Verschmutzungsschichten zu nennen.

Diese Begriffe sowie einige Grundlagen der Hydrophobie werden im Folgenden näher erläutert und beschrieben.

2.1 Hydrophobie von Isolierstoffoberflächen

Beim Aufbringen von Wasser oder wässrigen Elektrolytflüssigkeiten auf die Oberfläche von hydrophoben Isolierwerkstoffen, zum Beispiel durch Besprühen, wird die Oberfläche des Werkstoffs nicht vollständig von einem Flüssigkeitsfilm bedeckt, sondern es bilden sich einzelne Tropfen unterschiedlicher Größe aus (Bild 2-1).

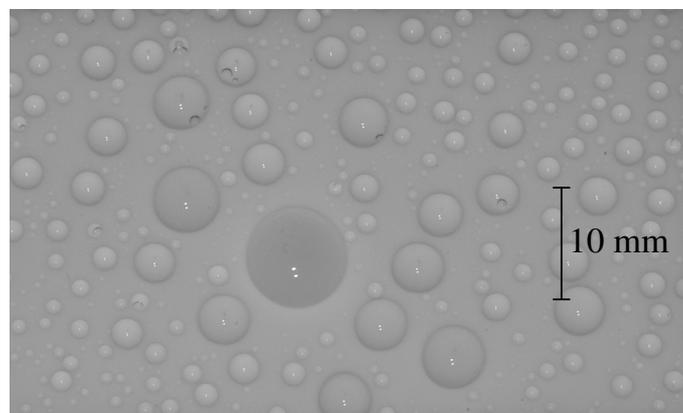


Bild 2-1 Wassertropfen unterschiedlicher Größe auf einer hydrophoben Isolierstoffoberfläche

Der Grund für die Ausbildung der Tropfen liegt in den Wechselwirkungen zwischen den beteiligten Medien. Zwischen den verschiedenen Phasen der Werkstoffe kommt es zu einer Wechselwirkung, die erstmalig 1805 [Ada-97] von Young beschrieben wurde als

$$\gamma_{GL} \cos \theta = \gamma_{GS} - \gamma_{SL} \quad (2-1)$$

Hierbei sind

γ_{GL} Grenzflächenspannung Gas-Flüssigkeit (Gas-Liquid)

γ_{GS} Grenzflächenspannung Gas-Feststoff (Gas-Solid)

γ_{SL} Grenzflächenspannung Feststoff-Flüssigkeit (Solid-Liquid)

θ Gleichgewichtsrandwinkel, der durch Anlegen einer Tangente an den Tropfen im Dreiphasenpunkt Gas - Flüssigkeit - Feststoff ermittelt werden kann.

Bild 2-2 veranschaulicht den Zusammenhang aus Gleichung 2-1, der jedoch nur für ideal glatte und homogene Oberflächen unter Vernachlässigung der Schwerkraft gilt. Zudem muss eine Auslösung von Bestandteilen des Feststoffs durch die Flüssigkeit ausgeschlossen werden [Lam-01].

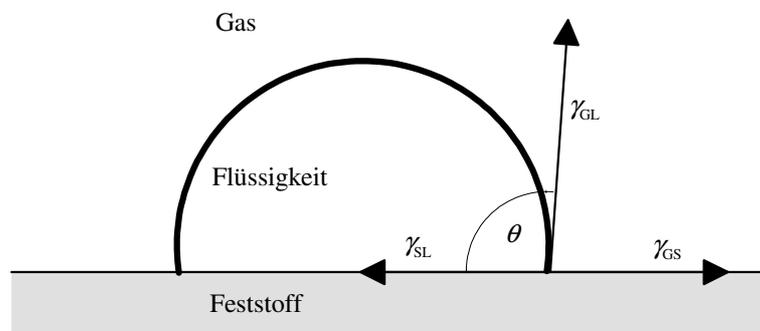


Bild 2-2 Gleichgewichtstropfenrandwinkel θ an einer idealen Feststoffoberfläche

Unter der Annahme, dass die Wechselwirkungen von Feststoff und Flüssigkeit zur umgebenden Gasphase vernachlässigbar klein sind [Jan-99a], können die jeweiligen Grenzflächenspannungen zwischen den Phasen durch die Oberflächenspannungen ersetzt werden¹.

¹ Die Begriffe Oberflächenspannung und Grenzflächenspannung werden häufig synonym benutzt. Streng genommen tritt die Oberflächenspannung zwischen einer Flüssigkeit oder einem Feststoff in Gas auf. Von Grenzflächenspannung spricht man, wenn – wie hier – 3 Stoffe unterschiedlicher Phase, also Gas, Flüssigkeit und Feststoff beteiligt sind.

Somit gilt

$$\gamma_{GS} = \sigma_S \quad (2-2)$$

$$\gamma_{GL} = \sigma_L \quad (2-3)$$

womit sich Formel 2-1 vereinfachen und umformen lässt zu

$$\cos \theta = \frac{\sigma_S - \gamma_{SL}}{\sigma_L} \quad (2-4)$$

Polymere Isolierwerkstoffe sind in die Gruppe der Werkstoffe mit niederenergetischen Oberflächen einzuordnen [Lam-01]. Diese besitzen bei Raumtemperatur Oberflächenspannungen $\sigma < 100 \cdot 10^{-3} \text{ Nm}^{-1}$. Die Grenzflächenspannungen typischerweise verwendeter Isolierwerkstoffe wie etwa Polytetrafluorethylen, Polydimethylsiloxan oder Polyethylen liegen im Bereich von $20 - 30 \cdot 10^{-3} \text{ Nm}^{-1}$ [Ada-97], [Lam-01]. Wasser besitzt eine Oberflächenspannung von etwa $73 \cdot 10^{-3} \text{ Nm}^{-1}$ bei 20°C [Ada-97]. Diese kann sich jedoch durch die Lösung von Salzen ändern [Ada-97].

Für ideale Oberflächen, also saubere Oberflächen von Isolierwerkstoffen im Neuzustand, von denen keine Bestandteile durch die Flüssigkeit gelöst werden, können somit nach Formel 2-4 die Gleichgewichtstropfenrandwinkel berechnet werden. An realen Oberflächen jedoch weicht der gemessene, so genannte statische Tropfenrandwinkel θ_s aufgrund von Verschmutzungen und Inhomogenitäten (v. a. Oberflächenrauheit, siehe 2.2.2.1) vom Gleichgewichtsrandwinkel ab.

2.2 Hydrophobiezustand

Der Hydrophobiezustand beschreibt, welchen Grad der Hydrophobie eine bestimmte Werkstoffoberfläche in Abhängigkeit ihres Zustandes zu einem bestimmten Zeitpunkt aufweist. Hierbei kann es sich um neue, unverschmutzte Prüflinge handeln oder um Prüflinge, die verschiedenen Belastungen ausgesetzt waren oder sind. Der Hydrophobiezustand lässt sich nach IEC 62073 „Guide to the measurement of wettability of insulator surfaces“ direkt durch die Messung von Tropfenrandwinkeln (siehe Kapitel 2.2.1), der Oberflächenspannung oder durch die (subjektive) Bewertung von aufgesprühten Tropfenbildern bestimmen [Str-92].

Eine indirekte Art der Bestimmung des Hydrophobiezustandes ist die Messung von Ableitströmen bei fremschichtbelasteten Isolatoren. Während der vollständige Verlust der Hydrophobie zuverlässig durch ein starkes Ansteigen des Ableitstromes detektiert werden kann [Lam-01], [Jah-03], können so auch graduelle Änderungen des Hydrophobiezustandes während bzw. nach einer Belastung festgestellt werden [Hof-95],

[Jah-03], [Jah-06].

Bei der Bestimmung des Hydrophobiezustandes mit Hilfe von Randwinkelmessungen ist in der Literatur häufig die Angabe zu finden, dass Materialien mit Tropfenrandwinkel $< 90^\circ$ als hydrophil, solche mit Tropfenrandwinkeln $> 90^\circ$ als hydrophob bezeichnet werden. Dies stellt jedoch bei dem heutigen breiten Angebot an Isolierwerkstoffen eine unzulässige Einschränkung dar. So besitzen z. B. Epoxidharze mit Tropfenrandwinkeln im Bereich von $80 - 100^\circ$ zwar eine geringere Hydrophobie als typische Silikonelastomere, verhalten sich jedoch unter Fremdschichtbelastung deutlich besser als Glas oder Keramik, die nur Tropfenrandwinkel im Bereich $0 - 60^\circ$ aufweisen.

2.2.1 Bestimmung des Hydrophobiezustandes von Isolierstoffoberflächen

2.2.1.1 Messung der Tropfenrandwinkel

Bei realen Oberflächen weicht der an ruhenden Tropfen gemessene, so genannte statische Tropfenrandwinkel θ_s („static contact angle“ nach IEC 62073) aufgrund von Verschmutzungen und Inhomogenitäten (v. a. Oberflächenrauheit) vom Gleichgewichtsrandwinkel ab.

Zudem stellt man fest, dass an Tropfen, die auf einer um den Winkel ϑ geneigten Oberfläche abrollen, in und gegen die Neigungsrichtung unterschiedliche, vom statischen Tropfenrandwinkel θ_s verschiedene Tropfenrandwinkel gemessen werden. Diese Tropfenrandwinkel, die voneinander abhängig sind und sich im Augenblick direkt vor dem Abrollen des Tropfens einstellen, werden dynamische Tropfenrandwinkel genannt. Hierbei wird der Tropfenrandwinkel in Neigungsrichtung als Vorrückwinkel θ_a („advancing contact angle“ nach IEC 62073), derjenige gegen die Neigungsrichtung als Rückzugwinkel θ_r („receding contact angle“ nach IEC 62073) bezeichnet. Die dynamischen Tropfenrandwinkel können jedoch auch an einem Tropfen gemessen werden, bei dem das Tropfenvolumen mit Hilfe einer Dosiereinrichtung vergrößert bzw. verkleinert wird (Bild 2-3).

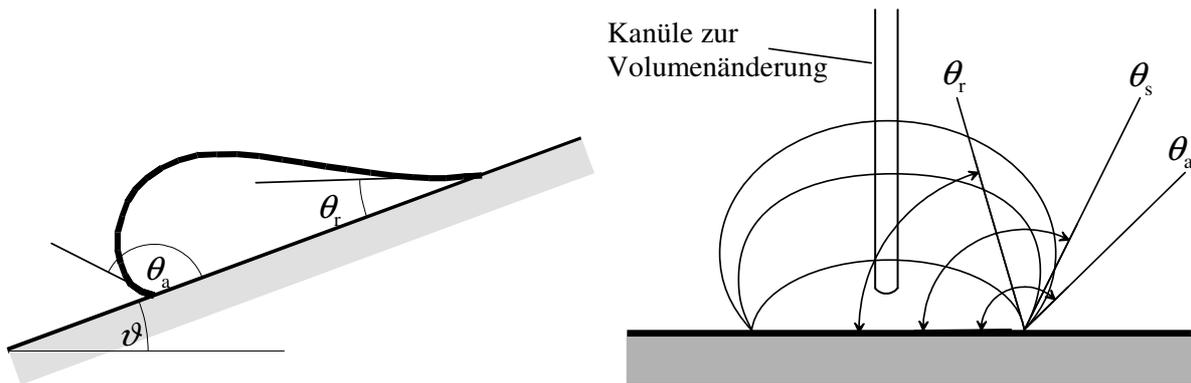


Bild 2-3 Bestimmung der Vorrück- und Rückzugwinkel an einer um den Winkel ϑ gegenüber der Horizontalen geneigten Feststoffoberfläche (links) bzw. durch Vergrößerung und Verkleinerung des Tropfenvolumens über eine Kanüle (rechts)

Die Vorrück- und Rückzugwinkel stellen die Extremwerte des statischen Randwinkels dar, wobei für ihr Verhältnis zueinander gilt

$$\theta_r \leq \theta_s \leq \theta_a \quad (2-5)$$

Dieser Zusammenhang wird als Randwinkelhysterese bezeichnet [Zim-85]. *Lambrecht* gibt für die Randwinkelhysterese folgende Ursachen an [Lam-01]:

- Energetische Heterogenität der Feststoffoberfläche,
- Orientierungseffekte im Feststoff,
- Lösung adsorbierter Teilchen vom Feststoff in die Flüssigkeit oder durch Adsorption der Flüssigkeit an den Feststoff,
- Oberflächenrauheit des Feststoffs,
- Bildung heterogener Grenzflächen infolge des Einschusses von Gas in die Grenzfläche.

In der Literatur werden häufig nur die statischen Tropfenrandwinkel zur Bewertung des Hydrophobiezustandes verwendet. Es hat sich jedoch vielfach gezeigt, dass die dynamischen Tropfenrandwinkel empfindlicher auf Störungen der Hydrophobie durch äußere Belastungen reagieren [Jan-99a], [Lam-03].

Bei der Betrachtung der Untersuchungsergebnisse zum Einfluss der Wasserlagerung auf die Hydrophobie (siehe Kapitel 2.3.1.1) stellt man z. B. fest, dass sich der statische Tropfenrandwinkel auf einem Coating aus RTV-Silikonelastomer nach 14 Monaten

Wasserlagerung nicht ändert [Den-99]. Der Vergleich der statischen und dynamischen Tropfenrandwinkel in [Bär-99] zeigt jedoch, dass bei (einem nicht näher spezifizierten) Silikonelastomer zwar nach einigen hundert Stunden Wasserlagerung nahezu keine Änderung der Vorrückwinkel festgestellt werden kann, die Rückzugswinkel hingegen auf unter 30% ihres Ausgangswertes fallen.

Bei der Bestimmung des Hydrophobiezustandes von Isolierstoffoberflächen durch die Messung von Ableitströmen bei Impulsspannungsbelastung lässt sich eine Korrelation zu den Ergebnissen der Messung von Tropfenrandwinkeln ebenso nur für die Rückzugswinkel zeigen [Hof-95].

2.2.1.2 Sprühmethode nach STRI

Während die oben erläuterte und in der vorliegenden Arbeit verwendete Bestimmung des Hydrophobiezustandes mit Hilfe von Tropfenrandwinkeln in aller Regel nur im Labor an geeignet geformten Prüflingen oder an herausgeschnittenen Stücken von Isolierungen möglich ist, bietet die Sprühmethode nach STRI die Möglichkeit, sich auf sehr einfache Art und Weise vor Ort, also direkt an der zu untersuchenden Isolierung, ein Bild vom Hydrophobiezustand zu machen [Str-92]. Hierzu wird die zu untersuchende Fläche (50 – 100 cm²) mit Hilfe einer haushaltsüblichen Sprühflasche und Leitungswasser 1-2-mal pro Sekunde über eine Zeitdauer von 20 - 30 Sekunden besprüht. Innerhalb von 10 Sekunden nach dem Ende des Sprühvorgangs soll die Einschätzung in eine der 7 Hydrophobieklassen (Hydrophobicity Class = HC) erfolgen (Bild 2-4). Hierbei entspricht HC 1 dem größtmöglichen Grad der Hydrophobie, HC 7 entspricht einer vollständig benetzten Oberfläche. Nach [Str-92] können den HC 1 – 3 auch Rückzugswinkel zugeordnet werden (Tabelle 2-1). Bei HC 4 - 6 bilden sich jedoch bereits an einigen Stellen der untersuchten Oberfläche durchgehend benetzte Tropfenbahnen aus.

Tabelle 2-1 Korrelation der Hydrophobieklassen HC 1 - 3 mit den Rückzugswinkeln nach [Str-92]

<i>Hydrophobiekategorie (HC)</i>	<i>Beschreibung</i>
1	Nur diskrete Tropfen bilden sich aus. $\theta_r \approx 80^\circ$ oder größer für die Mehrzahl der Tropfen
2	Nur diskrete Tropfen bilden sich aus. $50^\circ < \theta_r < 80^\circ$ für die Mehrzahl der Tropfen
3	Nur diskrete Tropfen bilden sich aus. $20^\circ < \theta_r < 50^\circ$ für die Mehrzahl der Tropfen. Die Tropfen sind typischerweise nicht mehr kreisrund.

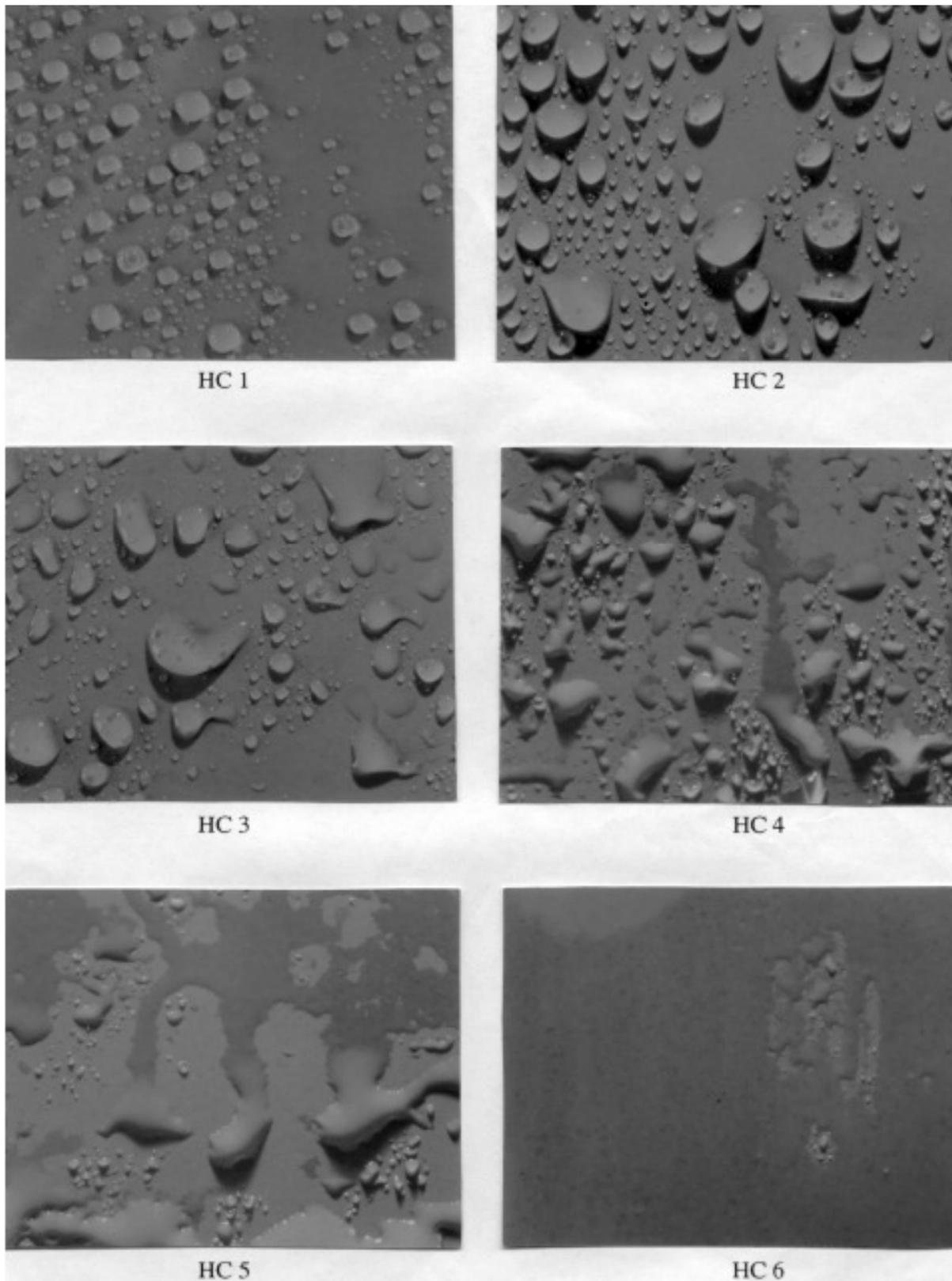


Bild 2-4 Beispiele für die Hydrophobieklassen HC 1 - 6 [Str-92].

Die in [Str-92] angegebene Korrelation der Hydrophobieklassen mit den Rückzugswinkeln lässt sich jedoch anhand von in der Literatur gefundenen Ergebnissen nicht durchwegs bestätigen. Es kommt vor, dass sich der über die Hydrophobieklassen ermittelte Hydrophobiezustand nicht mit den Ergebnissen der Rückzugswinkel deckt. In [Osh-99] wird der Verlust der Hydrophobie nach UV-Belastung mittels Sprühmethode und Messung der Rückzugswinkel bestimmt, wobei es zu deutlichen Abweichungen bei der Hydrophobiebewertung kommt. So werden z. B. an einem HTV-Silikonelastomer Rückzugswinkel von ca. 40° ermittelt, während das Tropfenbild eine Einteilung in HC 5 – 6 (entspricht Rückzugswinkeln $\ll 20^\circ$) ergibt.

Obwohl die Sprühmethode nach [Str-92] keinen direkten Bezug zwischen den statischen Tropfenrandwinkeln und den Hydrophobieklassen beschreibt, wird ein solcher in einigen Veröffentlichungen hergestellt.

So stimmen bei [Wan-02] die Ergebnisse zur Bestimmung des Hydrophobiezustandes von (nicht näher spezifizierten) Silikonelastomeren über die Hydrophobieklassen und die Messung der statischen Tropfenrandwinkel beim Hydrophobietransfer durch Kieselgur gut überein. Beim Hydrophobietransfer auf eine Verschmutzungsschicht aus Kaolin jedoch ergibt die Bewertung des Hydrophobiezustandes mit der Sprühmethode die Hydrophobieklassen HC 6 - 7, während die statischen Tropfenrandwinkel im selben Zeitraum auf Werte über 100° ansteigen.

Auch in [Fan-07] wird u. a. darüber berichtet, dass die Ergebnisse der Bewertung des Hydrophobiezustandes mit der Sprühmethode und der Messung von statischen Tropfenrandwinkeln nicht für alle untersuchten Werkstoffformulierungen aus Silikonelastomer übereinstimmen. Dies wird dort sowohl für Untersuchungen zum Hydrophobietransfer durch eine Verschmutzungsschicht als auch für die Bestimmung des Hydrophobiezustandes nach Wasserlagerung festgestellt. Dies ist vermutlich unter anderem darauf zurückzuführen, dass mit Hilfe der Tropfenrandwinkel die Hydrophobie einer kleinen Stelle auf dem Isolierstoff bestimmt wird, während mit der Sprühmethode eine ganze Fläche bewertet wird. Zudem beobachtet man, dass es beim Besprühen der zu untersuchenden Oberfläche zur Bildung sehr großer Tropfen kommen kann, die noch beim Besprühen spontan abrollen [Ber-01].

Während die Sprühmethode, wie bereits erwähnt, ohne großen Aufwand vor Ort angewandt werden kann, unterliegen die Ergebnisse jedoch auch einem starken subjektiven Einfluss durch die Person, die die Messung durchführt [Bär-03a]. Deshalb können die Hydrophobieklassen meist nur mit ± 1 angegeben werden.

Ein Ansatz, die Ergebnisse der Sprühmethode durch Eliminierung der subjektiven Komponente zu verbessern, ist die computergestützte numerische Auswertung digital aufgenommener Fotos von besprühten Isolierstoffoberflächen [Ber-99], [Ber-01]. Die

Autoren sehen bei diesem Verfahren sogar die Möglichkeit, es zur dauernden Überwachung von Isolatoren im Betrieb zu benutzen. Die Autoren von [Tok-04] benutzen die Fourieranalyse von Tropfenaufnahmen, die bei einer Wechselspannungsbelastung (Frequenz 30 Hz) vibrieren. Durch die Veränderung der Hydrophobie durch Wasserlagerung ändert sich die Tropfengröße und somit die Resonanzfrequenz der Tropfen, was die Autoren zur Bewertung der Hydrophobie benutzen. Die Zuverlässigkeit und Anwendbarkeit dieser Verfahren ist jedoch in der Praxis noch unbestätigt.

2.2.2 Einflussfaktoren auf die Bestimmung des Hydrophobiezustands

Wie bereits zuvor gezeigt wurde, gilt der Zusammenhang für den Gleichgewichtswinkel eines Tropfens nach Young (siehe Kapitel 2.1) nur für ideale Oberflächen und bei der Annahme, dass die Wirkung der Schwerkraft auf den Tropfen vernachlässigt werden kann. Dies gilt jedoch nur für kleine Tropfen.

Der Zeitpunkt, zu dem nach Aufsetzen eines Tropfens die Messung der Tropfenrandwinkel erfolgt, kann ebenso das Ergebnis beeinflussen. In diesem Kapitel soll der Kenntnisstand zu diesen Einflussfaktoren dargestellt und diskutiert werden.

2.2.2.1 Oberflächenrauheit

Es ist bekannt, dass die Hydrophobie von Isolierwerkstoffen durch deren Oberflächenbeschaffenheit, die sich z. B. durch die Kenngrößen der Oberflächenrauheit (veraltet: Oberflächenrauhigkeit) charakterisieren lässt, stark beeinflusst werden kann.

Zudem ist bekannt, dass sich die Oberflächenbeschaffenheit, im Betrieb durch elektrische und umweltbedingte Einflüsse ändern kann [DKE-98]. Deshalb soll in diesem Kapitel versucht werden, einen Überblick über die bekannten theoretischen Grundlagen sowie die bisherigen Untersuchungen zum Einfluss der Oberflächenrauheit auf die Hydrophobie zu geben.

Der in Versuchen gefundene Einfluss der Oberflächenrauheit auf die Hydrophobie ist bereits seit über 70 Jahren bekannt und wurde vielfach beschrieben, erstmalig von *Wenzel* [Wen-36]. Nach Er stellt einen Zusammenhang zwischen einer ideal glatten Oberfläche (geometrische Oberfläche) und einer realen, rauen Oberfläche (eigentliche Oberfläche) über einen Rauheitsfaktor r her, der sich angeben lässt als

$$r = \frac{\text{eigentliche Oberfläche}}{\text{geometrische Oberfläche}} \quad (2-6)$$

Die geometrische Oberfläche ist hierbei diejenige, die sich aus Länge und Breite des untersuchten Oberflächenbereichs berechnen lässt. Die eigentliche Oberfläche entspricht der Oberfläche, die man unter Berücksichtigung der Mikrogeometrie ermitteln würde. Die eigentliche Oberfläche ist immer größer oder gleich der geometrischen Oberfläche.

Wenzel weist diesen Zusammenhang nach, indem er die statischen Tropfenrandwinkel von polierten Oberflächen ($r = 1$) mit denen von durch Schleifen aufgerauten Oberflächen ($r > 1$) bestimmt und mit Hilfe von

$$r = \frac{\cos \theta'}{\cos \theta} \quad (2-7)$$

den Faktor r ermittelt. θ' ist hierbei der Tropfenrandwinkel, der an der rauen Oberfläche, θ derjenige, der an der glatten Oberfläche gemessen wird. Mit dem so ermittelten Rauheitsfaktor lässt sich nun nach Formel 2-6 die eigentliche (projizierte) Oberfläche berechnen.

Dieser Rauheitsfaktor, auch als Wenzelfaktor (englisch: Wenzel ratio) [Mül-01] bezeichnet, beschreibt sehr gut die bei der Messung von Tropfenrandwinkeln auf Oberflächen aus dem gleichem Werkstoff mit verschiedenen Rauheiten festgestellte Abhängigkeit der Tropfenrandwinkel von der Oberflächenrauheit, wie Berechnungen in [Lam-01] zeigen. So steigen Tropfenrandwinkel $> 90^\circ$ mit steigender Oberflächenrauheit an, während Tropfenrandwinkel $< 90^\circ$ mit steigender Oberflächenrauheit abfallen [Det-64], [Det-65], [Kam-99], [Lam-01]. Bei großen Tropfenrandwinkeln und Oberflächenrauheiten kann es zum Einschluss von Luft zwischen den Tropfen und der rauen Werkstoffoberfläche kommen, die zu einer Verstärkung dieses Verhalten führen können [Ada-97].

Für die Untersuchungen des Einflusses der Oberflächenrauheit auf die Hydrophobie ist es jedoch wichtig zu beachten, dass der Rauheitsfaktor r nicht über die Messung von Oberflächenprofilen bestimmt werden kann [Wen-49], [Pal-01] und mit ihm auch nur ein Vergleich eines einzelnen Werkstoffes bei verschiedenen Oberflächenrauheiten möglich ist. Ein grundsätzlicher Zusammenhang zwischen den Kenngrößen der Oberflächenrauheit, die durch die Messung von Oberflächenprofilen ermittelt werden können, und dem Wenzelfaktor existiert nicht. Zudem ist der Wenzelfaktor von der Oberflächenstruktur abhängig, welche nicht direkt aus den Kenngrößen der Oberflächenrauheit zu ermitteln ist. Gleichmäßig raue Oberflächen, wie z. B. geschliffene oder sandgestrahlte Oberflächen, verhalten sich anders als solche mit Rillen oder ähnlichen, gleichmäßigen, durch die Art der Oberflächenbearbeitung entstandenen Strukturen [Ada-97]. Um den Einfluss der Oberflächenrauheit von Isolierwerkstoffen auf deren

Hydrophobie reproduzierbar quantifizieren zu können, muss die Oberflächenrauheit z. B. mit genormten Messmethoden (siehe Kapitel 3.1) ermittelt werden.

Beim Versuch, die zahlreichen Publikationen zum Zusammenhang zwischen Oberflächenrauheit und Hydrophobie zu vergleichen, stößt man auf mehrere Faktoren, die diesen Vergleich erschweren bzw. unmöglich machen.

In einigen Fällen fehlen jegliche Angaben zur Oberflächenrauheit oder es finden sich z. B. nur Angaben wie glatt, mittelrau oder rau [Jan-97a]. Dies ist zum Teil auf fehlende Messapparaturen zurückzuführen. Zudem werden trotz internationaler Normung (ISO 4287: Geometrical Product Specifications (GPS) – Surface texture: Profile method – Terms, definitions and surface texture parameters 1997) unklare, teilweise falsche oder firmenspezifische Bezeichnungen für die Rauheitskenngrößen verwendet oder neue, nicht exakt nachvollziehbare Kenngrößen eingeführt. So finden sich Angaben wie die *durchschnittliche Rauheit* (average roughness) [Osh-99], [Nos-06], die vermutlich dem arithmetischen Mittelwert Ra ähnlich ist, sowie die *maximale Rauheit*, die möglicherweise mit der größten Höhe des Profils Rz vergleichbar ist (siehe Kapitel 3.1.1). Zusätzlich finden sich weitere Angaben wie die Anzahl von Spitzen pro mm² (number of peaks per mm²) [Nos-06], die maximale Höhe der Peaks [Nos-06], oder der RMS-Wert der Oberflächenrauheit [Mül-01]. [Wu-05a] gibt die Oberflächenrauheiten nach VDI Richtlinie 3400 „Elektroerosive Bearbeitung; Begriffe, Verfahren, Anwendung“ an, die nur in Werte für den arithmetischen Mittelwert Ra umgerechnet werden können und keinen Rückschluss auf Rz zulässt.

Besonders kritisch müssen die Angaben der Kenngrößen der Oberflächenrauheit hinterfragt werden, wenn taktile Messverfahren zu ihrer Bestimmung verwendet werden. Bei einem taktilen Rauheitsmessgerät tastet eine Diamantspitze die Oberfläche eines Werkstoffs. Messgeräte dieser Art sind für harte Oberflächen, wie z. B. Metalle, sehr gut geeignet. Sie sind leicht zu bedienen und liefern zuverlässige Messwerte, weshalb sie für diese Zwecke seit vielen Jahren erfolgreich eingesetzt werden. Für die Messung auf Kunststoffen und vor allem elastomeren Werkstoffen erscheint diese Methode nicht geeignet. Es ist anzunehmen, dass die Diamantspitze - zumindest teilweise - in das vergleichsweise weiche Material eintritt und somit falsche, vermutlich zu kleine Messwerte liefert. Nach Angabe der Hersteller taktile Rauheitsmessgeräte sind diese auch nicht für die Messung an weichen, elastomeren Werkstoffen geeignet. Somit sind Angaben in der Literatur, bei denen die Kenngrößen der Oberflächenrauheit taktil auf elastomeren Oberflächen gemessen wurden, nur schwer oder gar nicht miteinander vergleichbar. Einzig zur Abschätzung von Tendenzen, also ob sich die Oberflächenrauheit vergrößert oder verkleinert hat, oder ob ein in der Härte vergleichbares Material eine in etwa gleiche Oberflächenrauheit besitzt, können die Angaben z. B. aus

[Gor-92], [DKE-98], [Den-99][Lam-01], [Tok-01], [Jah-03] oder [Jed-03] benutzt werden.

Wenn die Gussformen, in denen die Prüflinge hergestellt wurden, verfügbar sind und die Herstellung des zu untersuchenden Materials auch direkt in diesen Formen, also ohne die Verwendung von Formtrennmitteln oder Folien, möglich ist, eignet sich taktile Rauheitsmessung gut zur Bestimmung der Kenngrößen der Oberflächenrauheit der Gussformen. Unter der Annahme, dass sich die Oberfläche der Gussformen direkt auf die Prüflinge abbildet, kann so die Oberflächenrauheit der Prüflinge angegeben sowie gezielt verschiedenen Oberflächenrauheiten aufgebracht werden [Lam-01], [Jah-03]. Obwohl die praktischen Erfahrungen bei der Herstellung von Isolierstoffoberflächen die Annahme der direkten Formabbildung stützen, fehlt hierfür bisher der endgültige Nachweis.

Ist der Zugriff auf die Gussformen nicht möglich oder lassen sich die Prüflinge nur unter Verwendung von Folien herstellen, ist die Verwendung von berührungslosen Messgeräten zur Bestimmung der Kenngrößen der Oberflächenrauheit weicher elastomerer Werkstoffe unabdingbar. Nur so können diese korrekt ermittelt werden, um somit den Einfluss der Oberflächenrauheit auf die Hydrophobie untersuchen und quantifizieren zu können. Auf diese Weise können auch eventuelle Änderungen der Oberflächenrauheit von neuen und (durch verschiedene Art und Weise) gealterten Isolatoren festgestellt werden, um daraus Rückschlüsse über eine mögliche Auswirkung der Alterung auf die Oberflächenbeschaffenheit und somit die Hydrophobie zu ziehen, so wie es in [Osh-99] und [DKE-98] versucht wird.

Aus der bisher vorliegenden Literatur lässt sich eindeutig schließen, dass die Oberflächenrauheit einen deutlichen Einfluss auf die Hydrophobie hat. Die Versuche zur Untersuchung der Hydrophobiebeständigkeit gegen fremdschichtinitiierte Teilentladungen mit Prüflingen verschiedener Rauheiten haben ergeben, dass die Zeit bis zum Ausfall der Prüflinge mit steigender Oberflächenrauheit abnimmt [Lam-01], [Jah-03]. Für den Vergleich der Ergebnisse solcher Versuche an Prüflingen bzw. für die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf reale Isolatoren ist es somit nötig, dass diese über eine gleiche Oberflächenrauheit verfügen.

In der vorliegenden Arbeit wird ein optisches Messgerät zur Rauheitsmessung eingesetzt, um die Oberflächenrauheit von Werkstoff- und Isolatorprüflingen in geeigneter Weise zu ermitteln.

2.2.2.2 Tropfenvolumen

Das Volumen eines Tropfens, der mit einer Oberfläche in Kontakt kommt, beeinflusst

(bei Vernachlässigung von Adsorption) nicht die Hydrophobie des Werkstoffs selbst, wohl aber die Tropfenform, über die wiederum Rückschlüsse auf den Hydrophobiezustand gezogen werden. Dies liegt daran, dass die Young-Gleichung (siehe Kapitel 2.1) unter Anderem nur unter Vernachlässigung der Schwerkraft gilt [Lam-01], [Jan-99a]. Zudem hängt der Neigungswinkel, bei dem ein Tropfen von einer Oberfläche abrollt, vom Tropfenvolumen ab [Fle-06]. Die Kenntnis des Zusammenhangs zwischen Tropfenvolumen und Neigungswinkel könnte für die Formgebung von Isolatoren von Vorteil sein. Bei der Anwendung von so genannten ultrahydrophoben Oberflächen [Mar-03], die den Vorteil der leichten Reinigung bei z. B. transparenten optischen, mikrofluidischen Systemen oder biotechnologischen Anwendungen bieten, werden bereits Abrollwinkel $\ll 10^\circ$ gefordert und durch hydrophobe Beschichtungen und besondere Oberflächenbeschaffenheiten (Lotuseffekt) erreicht [Moc-04].

Beim Vergleich verschiedener Publikationen hinsichtlich der verwendeten Tropfen-Größen findet sich eine Vielzahl von Angaben. Nach IEC TS 62073 „Guide to the measurement of wettability of insulator surfaces“ kann ein Tropfenvolumen von 5 - 50 μl verwendet werden, wobei ein Tropfenvolumen von 50 μl empfohlen wird. Bei wissenschaftlichen Publikationen, die die Messung der Tropfenrandwinkel zur Bestimmung des Hydrophobiezustandes heranziehen, finden sich teilweise keine Angaben zur Tropfengröße. Bei den Arbeiten, die die Tropfengröße angeben, finden sich Tropfenvolumina von 1 - 5 μl [Lam-01], [Lam-03], 5 μl [DKE-98], 8 μl [Fan-07], 10 μl [Kin-89], [DKE-98], 15 μl [Wu-05a], 30 μl [Bra-07], [Kun-98] und 100 μl [Hui-91]. In [Kei-03] werden Tropfen bis zu einem Volumen von 300 μl untersucht, wobei hier jedoch dynamische Phänomene durch die Wirkung eines elektrischen Feldes auf die Tropfen im Vordergrund stehen.

Über den Zusammenhang zwischen Tropfenvolumen und statischen Tropfenrandwinkeln an Prüflingen aus RTV-Silikonelastomer bei Tropfenvolumina zwischen 5 und 150 μl wird in [Jan-97a] berichtet. Hierbei stellen die Autoren fest, dass mit größer werdendem Tropfenvolumen die statischen Tropfenrandwinkel zunächst ansteigen, ab einem Tropfenvolumen von 50 μl der Anstieg der Tropfenrandwinkel jedoch stagniert. Die Tropfen werden dabei immer breiter, während die Höhe der Tropfen gleich bleibt. Dieses Verhalten lässt sich auf den Einfluss der Schwerkraft zurückführen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Kenntnis des Zusammenhangs zwischen Tropfenvolumen und Tropfenrandwinkeln, vor allem auch beim Heranziehen der dynamischen Tropfenrandwinkel, wichtig für einen Vergleich verschiedener Isolierwerkstoffe ist. Es ist zudem derzeit offen, welche Ergebnisse bei der Kombination verschiedener Oberflächenrauheiten und Tropfenvolumina erzielt werden.

Für das Verhalten eines Isolators bei der Belastung mit feuchten Fremdschichten im

Betrieb könnte es für die Hersteller und Anwender solcher Isolatoren sehr interessant sein, welche Volumina die Tropfen aufweisen, die mit dieser Isolatoroberfläche in Kontakt kommen, und bei welchem Neigungswinkel sie von der Isolatoroberfläche abrollen.

Die in der Praxis vorkommenden Tropfenvolumina hängen jedoch stark davon ab, wie die Tropfen auf die Isolatoroberfläche kommen. Denkbar sind hier z. B. Regen, Nebel, Tau, Reif, Eis oder Schnee. Während die Tropfen bei Nebel oder Betauung mit relativ geringer kinetischer Energie auf die Isolatoroberfläche treffen, gilt dies nicht für Regentropfen. Deren kinetische Energie ist abhängig vom Tropfenvolumen vergleichsweise groß und kann zu einer Art Einschwingvorgang führen [Moc-04]. Das Volumen typischer Regentropfen beträgt ca. 0,5 – 33,5 μl und ist ein äußerst variabler atmosphärischer Parameter [Kei-03]. Versuche zur künstlichen Betauung von Isolierwerkstoffen sind aus [Bra-07] bekannt. Hier kommt es zur Ausbildung von kleinen Tropfen mit werkstoffabhängigen Durchmessern von 0,2 - 0,4 mm, woraus jedoch nicht unmittelbar ein Tropfenvolumen abgeleitet werden kann.

2.2.2.3 Messdauer

Es ist bekannt, dass aufgrund von Verdunstung das Tropfenvolumen nach dem Aufbringen der Tropfen auf eine hydrophobe Werkstoffoberfläche abnimmt. Bei der Recherche in der bisher vorhandenen Literatur zeichnet sich jedoch kein einheitliches Bild ab, zu welchem Zeitpunkt die Messung erfolgen soll. IEC TS 62073 empfiehlt, dass die Tropfenrandwinkel „so schnell wie möglich nach Aufbringen des Tropfens auf die Werkstoffoberfläche (innerhalb einer Minute)“ gemessen werden sollen.

Der Zusammenhang zwischen dem Masseverlust der Tropfen und den Tropfenrandwinkeln wird in [Jan-97a] auch bei verschiedenen Tropfenvolumina (siehe Kapitel 2.2.2.2) untersucht. Die Autoren stellen dabei fest, dass innerhalb der ersten zwei Minuten ein relativ starker Abfall der Tropfenrandwinkel von staten geht, der nicht durch die Verdunstung der Tropfen zu erklären ist. Nach zwei Minuten ist die Abnahme der Tropfenrandwinkel quasi linear mit der Zeit und auf die Verdunstung zurückzuführen, wie Messungen des Masseverlustes zeigen. Sie postulieren daher, dass der Messzeitpunkt konstant und mindestens zwei Minuten nach Aufbringen der Tropfen sein soll.

Nach [Bär-03a] soll die Zeit zumindest einheitlich sein (z. B. 30 Sekunden), damit die Ergebnisse vergleichbar sind.

Vor dem Hintergrund dieser heterogenen Angaben zur Messdauer soll der Verlauf der Tropfenrandwinkel über der Zeit in dieser Arbeit, vor allem bei der Bewertung des

Hydrophobietransfers auf Verschmutzungsschichten (siehe Kapitel 2.3.2) nochmals genauer untersucht und im Hinblick auf die Praxisrelevanz diskutiert werden.

In der vorliegenden Arbeit soll die Bewertung des Grades der Hydrophobie ausschließlich durch die Messung von Tropfenrandwinkeln erfolgen (siehe Kapitel 2.2.1). Der Vergleich des Hydrophobiezustandes z. B. eines sauberen mit einem verschmutzten Werkstoff oder von verschiedenen Werkstoffen untereinander, erfolgt durch Vergleich der jeweils gemessenen die Angabe der jeweiligen Tropfenrandwinkel.

2.3 Hydrophobieeigenschaften

Bei der Untersuchung der Hydrophobie von Isolierwerkstoffen stellt man fest, dass sich der Hydrophobiezustand eines neuen und unbelasteten Isolierwerkstoffs erheblich vom Hydrophobiezustand während oder nach einer Belastung unterscheiden kann. Im Extremfall verliert ein Isolierwerkstoff vollständig seine Hydrophobie, kann diese gegebenenfalls jedoch nach Ende der Belastung innerhalb eines vom Werkstoff abhängigen Zeitraums ganz oder teilweise wiedererlangen. Deshalb spricht man in diesem Zusammenhang auch von einer Dynamik der Hydrophobie bzw. den dynamischen Hydrophobieeigenschaften [Bär-97a]. Als dynamische Hydrophobieeigenschaften bezeichnet man die Beständigkeit der Hydrophobie gegen äußere Belastungen, die Wiederkehr der Hydrophobie nach Belastung und den Transfer der Hydrophobie auf Verschmutzungsschichten (Bild 2-5).

Unter Beständigkeit der Hydrophobie ist zu verstehen, dass ein bestimmter festgestellter Hydrophobiezustand (siehe Kapitel 2.2.1) bei einer bestimmten Belastung (z. B. UV-Strahlung oder Teilentladungen) zumindest vorübergehend bestehen bleibt. Geht die Hydrophobie vollständig verloren, endet die Alterungsfrühphase. Dies bedeutet, dass es im Betrieb der Isolierung, also unter Spannungsbelastung, nun zu einer Alterung, also einer irreversiblen Schädigung z. B. durch Kriechspurbildung und Erosion kommt.

Bestimmte polymere Isolierwerkstoffe - im Speziellen sind dies vor allem Silikonelastomere - können jedoch nach Wegfall oder Reduktion der Belastung ihren ursprünglichen Grad der Hydrophobie teilweise oder vollständig wiedererlangen. Zudem können viele Silikonelastomere ihre Hydrophobie sogar auf Verschmutzungsschichten transferieren. Wiederkehr und Transfer der Hydrophobie sind zunächst nicht als einmalige Vorgänge anzusehen, sondern können, abhängig von der Art und der Stärke der Belastung und der Art des untersuchten Werkstoffes, mehrmals geschehen.

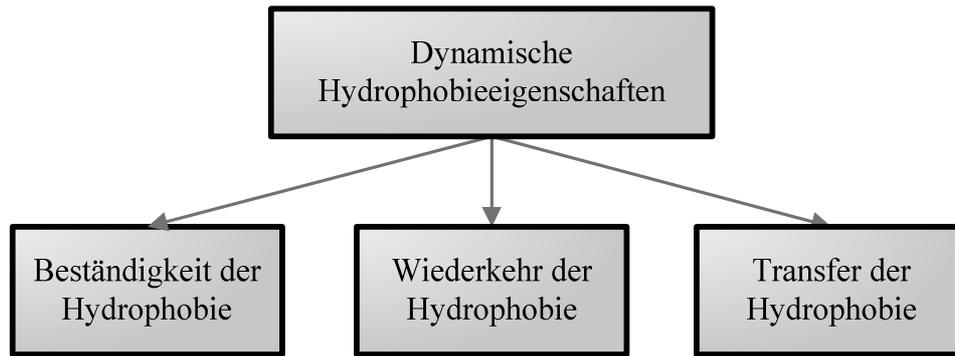


Bild 2-5 Dynamische Hydrophobieeigenschaften

Sowohl für die Wiederkehr nach verschiedenen Belastungsarten (siehe Kapitel 2.3.1) wie auch für den Transfer der Hydrophobie (siehe Kapitel 2.3.2) sind die kurzkettigen niedermolekularen Bestandteile (abgekürzt LMW: aus dem Englischen für low molecular weight) aus Polydimethylsiloxan (PDMS) verantwortlich. Die durch Extraktion ermittelten Massenanteile dieser LMW liegen bei Silikonelastomeren je nach Werkstoffformulierung in der Größenordnung von 2 - 5% und können abhängig von der Charge variieren [Lam-01], [Jan-99a]. Die Massenanteile bei EPDM liegen bei Raumtemperatur bei bis zu 1% [Cao-97]. Sie migrieren an die Oberfläche des Werkstoffs bzw. auf Verschmutzungsschichten und hydrophobieren diese (siehe Kapitel 2.3.1.5 und 2.3.2.3) [Hil-01], [Lam-01], [Jan-97b].

Für die Untersuchung und Bewertung der dynamischen Hydrophobieeigenschaften von Isolierwerkstoffen gibt es derzeit noch keine genormten Prüfverfahren. Der Arbeitskreis „Werkstoffeigenschaften von Kunststoffisolatoren“ und die CIGRE WG D1.14 „Material properties for non-ceramic outdoor insulation“ arbeiten intensiv daran, diesen Mangel zu beheben. In nationalen und internationalen Rundversuchen werden Verfahren zur Bewertung der Hydrophobiebeständigkeit und des Hydrophobietransfers auf Verschmutzungsschichten entwickelt und als Voraussetzung für eine mögliche Normung auf ihre Reproduzierbarkeit untersucht.

2.3.1 Beständigkeit und Wiederkehr der Hydrophobie

2.3.1.1 Wasserlagerung

In der Literatur findet sich eine Vielzahl von Untersuchungen zum Einfluss der Wasserlagerung auf die Hydrophobie von polymeren Isolierwerkstoffen. Dabei werden Werkstoffprüflinge in destilliertem Wasser oder Wasser mit zur Erhöhung der Leitfähigkeit beigemischten Salzen bei gegebenenfalls verschiedenen Temperaturen gelagert. Zur Bestimmung des durch die Wasserlagerung veränderten Hydrophobiezustandes wird meist die Messung der Tropfenrandwinkel herangezogen, es erfolgt aber auch

die Bewertung des Hydrophobiezustandes anhand besprühter Isolierstoffoberflächen [Lam-01].

Gemeinsam ist den meisten veröffentlichten Ergebnissen, dass bei Silikonelastomeren ein Einfluss der Wasserlagerung auf den Hydrophobiezustand bei Raumtemperatur (20°C) mit Hilfe der Messung statischer Tropfenrandwinkel in der Regel erst nach einigen hundert Stunden beobachtet werden kann. Bei [Den-99] wird festgestellt, dass bei Prüflingen aus HTV-Silikonelastomer selbst nach einer Lagerungszeit von 14 Monaten bei 23°C und anschließender 24-stündiger Trocknung keine Änderung der statischen Tropfenrandwinkel erfolgt. Die Ergebnisse von [Tok-01] bestätigen dieses Verhalten für einen Werkstoff aus HTV-Silikonelastomer über einen Zeitraum von ca. 600 Stunden.

Bei erhöhten Lagerungstemperaturen zeigt sich, dass die statischen Tropfenrandwinkel deutlich schneller abnehmen als bei Raumtemperatur. Bei [Tok-01] nehmen die statischen Tropfenrandwinkel bei Lagerung eines HTV-Silikonelastomers in einer Salzlösung mit der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit von 5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ über 576 Stunden bei einer Temperatur von 98°C von ca. 97° vor der Wasserlagerung auf 51° ab. Eine Erhöhung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit auf bis zu 100 S/cm zeigt im gleichen Zeitraum eine beschleunigte Abnahme der statischen Tropfenrandwinkel auf unter 40°.

Insgesamt scheint der dynamische Rückzugswinkel besser geeignet, um den Hydrophobiezustand nach Wasserlagerung zu beschreiben. So wurde für Silikonelastomere nachgewiesen, dass die Rückzugswinkel in den untersuchten Zeiträumen um ein Vielfaches schneller absinken, während die Vorrückwinkel im gleichen Zeitraum annähernd unverändert bleiben [Lam-01], [Jah-06], [Bär-07] bzw. langsamer auf die Belastung reagieren [Jah-03].

Die Hydrophobie von Epoxidharzformstoffen zeigt im Vergleich zu der von Silikonelastomeren eine geringere Beständigkeit gegen Wasserlagerung. Bereits bei Raumtemperatur nehmen die Rückzugswinkel schneller ab als bei Silikonelastomeren, die bei 50°C gelagert wurden [Jah-99], [Lam-01].

Der Einfluss der Wasserlagerung auf die Hydrophobie ist auch von der Dicke der Prüflinge abhängig. Bei dicken Isolierstoffprüflingen geht der Verlust der Hydrophobie langsamer von statten als bei dünnen [Lam-01].

Als Ursachen für den Einfluss der Wasserlagerung auf die Hydrophobie wurden die Polarisierung der Oberfläche [Lam-01], [Bär-97b], die Adsorption von Wasser in den Isolierstoff [Lam-01] und die Desorption von niedermolekularen Bestandteilen des Polymers [Jah-03] identifiziert.

Nach dem Ende der Wasserlagerung sind die Silikonelastomere in der Regel in der Lage, ihre Hydrophobie – zumindest teilweise – wiederzuerlangen. In [Lam-01] wird nach einer Trocknungszeit von über 200 Stunden bei 50°C ein Anstieg der dynamischen Rückzugswinkel auf ca. 60% des Ausgangswertes festgestellt. In [Win-06] werden für die untersuchten Silikonelastomere nach 2000 Stunden Trocknung bei 50°C die Ausgangswerte der dynamischen Tropfenrandwinkel beinahe wieder erreicht.

Eine Bewertung von Isolierwerkstoffen anhand der Ergebnisse von Wasserlagerungsversuchen mit Hinblick auf das Verhalten im realen Einsatz erscheint insgesamt problematisch, da es sich hierbei um eine extreme Belastungssituation handelt [Bär-03a], die so im Betrieb wohl nicht zu erwarten ist.

2.3.1.2 Koronaentladungen

Für die Untersuchung des Einflusses von Koronaentladungen auf die Hydrophobie von Isolierstoffen finden sich in der Literatur mehrere verschiedene Prüfaufbauten. So werden Untersuchungen zum Einfluss der Entladungen durch spitze Elektroden anhand von Aufbauten mit einer Elektrode [Lam-01], [Hui-91] oder mit mehreren Elektroden [Lam-01], [Jan-99a], [Hil-01] untersucht. Andererseits werden Aufbauten verwendet, in denen es in einem Luftspalt zwischen Glasplatten und dem Isolierstoff zu Entladungen kommt [CIG-04], [Kum-03], [Jah-00]. Hierbei wird eine über der Isolierwerkstoffoberfläche gleichmäßige Belastung erreicht. Aufgrund dieser sehr unterschiedlichen Aufbauten und Versuchsparameter (Tabelle 2-2) ist der direkte Vergleich der unterschiedlichen Verfahren jedoch nicht möglich.

Trotz der großen Unterschiede bei den vorgenannten Verfahren geht die Hydrophobie der Isolierwerkstoffe in der Regel innerhalb von 10 - 30 Minuten vollständig verloren. Zudem kehrt die Hydrophobie der mit Teilentladungen belasteten Prüflinge - zumindest teilweise - relativ schnell wieder zurück, wie [Kär-97] und [Bär-99] durch die Messung der statischen Tropfenrandwinkel bzw. der Rückzugswinkeln nachweisen. Je nach verwendetem Versuchsaufbau kann die Zeit für eine Wiederkehr der Hydrophobie zwischen wenigen bis zu mehreren hundert Stunden liegen.

Die Ursachen für den Verlust der Hydrophobie durch Koronaentladungen wurden von *Hillborg* ausführlich untersucht. Er weist nach, dass die Bildung einer bis zu 100 - 150 nm dicken Oxidschicht maßgeblich dafür verantwortlich ist [Hil-01]. Diese Oxidschicht behindert ebenso die Wiederkehr der Hydrophobie [Hil-01].

Braunsberger befasst sich mit der so genannten Wassertropfenkorona [Bra-07]. Diese Art der Korona entsteht durch die auf einer Isolierstoffoberfläche angelagerten Wassertropfen selbst [Phi-99]. An den Rändern der Tropfen ist die elektrische Feldstärke

durch die hohe relative Permittivität des Wassers von 81 erhöht. Dies führt zu einer Verformung der Tropfen und somit zu einer weiteren Erhöhung der elektrischen Feldstärke. In Versuchen mit zyklisch betauten Isolierstoffoberflächen unter Spannungsbelastung weist der Autor den Zusammenhang zwischen dem Rückgang der Hydrophobie und der Dauer der Belastungsphasen nach. Die Arbeit von *Braunsberger* dient vor allem dazu, die Prozesse, die zur Frühalterung eines Materials gehören, zu erkennen. Zudem gibt *Braunsberger* die Empfehlung, bei der Auslegung von Isolatoren eine tangentielle Feldstärke von 0,3 - 0,5 kV/cm nicht zu überschreiten, um den Einsatz der Wassertropfenkorona zu vermeiden.

Tabelle 2-2 Versuchsparameter für die Versuche zum Einfluss von Teilentladungen auf die Hydrophobie

Quelle	Anzahl Nadeln	Luftspalt [mm]	Prüfspannung	Belastungsdauer	Isolierstoffdicke [mm]	Abstand Nadel-Erdelektrode [mm]
[Lam-01]	1	1	8 kV (DC)	10 min	8	9
[Lam-01]	10	2	7 kV (DC)	12 min	2, 4, 8 ²	10
[Jan-99a]	5	25	50 Hz, 180 V _{eff}	30 min 100 h	6	30
[Hil-01]	31	40	20 kV (AC), peak to peak	20 min – 200 h	5	45
[Kim-05]	1	0,4	- ³	1 h	- ⁴	0,05 u. 0,4
[Fro-02]	1	0,9	- ⁴	1 min	- ⁴	6,9

2.3.1.3 Oberflächenladungen

In einigen Publikationen wird ein Zusammenhang zwischen den auf der Oberfläche akkumulierten Ladungen und dem Hydrophobiezustand gesehen. Die Autoren von [Mor-98] belasten zur Untersuchung dieses Zusammenhangs sowohl polymere als auch keramische Isolierstoffoberflächen mit Koronaentladungen bei Wechselspannung über eine Zeitdauer von 10 bis 480 Minuten. Dabei stellen sich je nach Material La-

² bei 2 und 4 mm dicken Platten wird mit anderen Isolierstoffplatten so aufgefüllt, dass immer ein Luftspalt von 2 mm entsteht.

³ Die Prüfspannung wurde so gewählt, dass sich Teilentladungen im Bereich von 100 – 11000 pC einstellen.

⁴ keine Angabe.

dungsdichten von $1,18 - 3,81 \text{ pC/cm}^2$ ein. Anschließend untersuchen sie den Ladungsabbau auf den Silikonoberflächen über der Zeit sowie die Wiederkehr der Hydrophobie anhand der Messung von Tropfenrandwinkeln. Die Autoren finden eine zeitliche Korrelation zwischen dem Abbau der Ladungen und dem Wiederanstieg der Tropfenrandwinkel. Aus dieser Korrelation folgern sie, dass die Anwesenheit der Ladungen für den Hydrophobieverlust verantwortlich ist. *Lambrecht* ermittelt bei seinen Untersuchungen an einem Silikonelastomer eine maximale Ladungsdichte von 60 pC/cm^2 nach 10-minütiger Koronabelastung mit Wechselfeldspannung [Lam-01]. Nachdem die Hydrophobie im Bereich der maximalen Ladungsdichte auf der Isolierstoffoberfläche verloren gegangen ist, schließt er daraus, dass die Ladungen zur Schädigung der Hydrophobie geführt haben. Ähnliche Schlüsse zieht *Huh* aus seinen Untersuchungen an Prüflingen aus HTV-Silikonelastomer [Huh-03]. Er gibt jedoch nur das durch die Ladungen erzeugte Oberflächenpotential an, das je nach Ladespannungen zwischen ca. 1000 - 3000 V liegt.

Bei den vorgenannten Untersuchungen wurde jedoch die tatsächliche Ursache des Hydrophobieverlustes offenbar nicht korrekt erkannt. In [Rah-02], einer direkten Antwort auf [Mor-98], beschreiben die Autoren ihre Versuche an durch Triboelektrizität aufgeladenen Prüflingen. Sie weisen hier nach, dass der Verlust der Hydrophobie durch die Belastung mit Koronaentladungen geschieht, während triboelektrisch aufgeladenen Prüflinge keine Änderung der Hydrophobie erkennen lassen. Der dominierende Einfluss beim Verlust der Hydrophobie liegt also in der Schädigung der Isolierstoffoberfläche durch Korona- oder Plasmaentladungen, die beim - in der Regel mehrminütigen - Aufladevorgang auftreten. Die Frage, ob Ladung, die aufgetragen wurde, den Hydrophobiezustand ändert, ist offen und soll im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden.

2.3.1.4 Fremdschichtinitiierte Teilentladungen

Die Schädigung der Hydrophobie durch fremdschichtinitiierte Teilentladungen ist eine im Betrieb vorkommende, energiereiche Art der Schädigung. Diese Teilentladungen treten dann auf, wenn unter elektrischer Belastung eine leitfähige, durch natürliche Verschmutzung entstandene Fremdschicht durch z. B. Regen oder Tau durchfeuchtet wird [Bär-93]. Durch die fremdschichtinitiierten Teilentladungen wird die Hydrophobie der Isolierstoffoberfläche zunächst lokal geschädigt, es kommt zu einer Erhöhung der Kriechströme, zur Zündung von Mikroentladungen und elektrochemischer Erosion. Durch diese Vorgänge erhöht sich die Leitfähigkeit der Fremdschicht, wodurch sich die Schädigung der Hydrophobie ausbreitet [Bär-06]. Es kommt zu einem partiellen Verlust der Hydrophobie, der zur Bildung von durchgehenden Tropfenbahnen

führt, über die nun Strom fließt. Durch den Strom erwärmt sich die Tropfenspur stark und es kommt zur Bildung von so genannten Trockenzonen, über denen Teillichtbögen zünden. Diese Teillichtbögen tragen nun zusätzlich zum Verlust der Hydrophobie bei [Rey-99]. Überschreitet der Strom in einem Teillichtbogen den Überschlagstrom, kommt es zu einem Fremdschichtüberschlag [Kin-05]. Die Kenntnis dieses Schädigungsverhaltens ist nötig, um das Kriechstreckendesign hinsichtlich der Beständigkeit der Isolatoren gegen fremdschichtinitiierte Teilentladungen zu optimieren [Sei-05].

Wie bereits erwähnt, gibt es noch keine genormten Prüfverfahren zur Untersuchung der Beständigkeit der Hydrophobie. Es liegen jedoch die Ergebnisse umfangreicher Untersuchungen vor, mit denen unter definierter Fremdschichtbelastung durch die Messung des Ableitstromes indirekt auf den Hydrophobiezustand geschlossen werden kann.

Beim Salznebelprüfverfahren werden zylindrische Modellisolatoren in einem leitfähigen Nebel mit Spannung belastet (Bild 2-6).

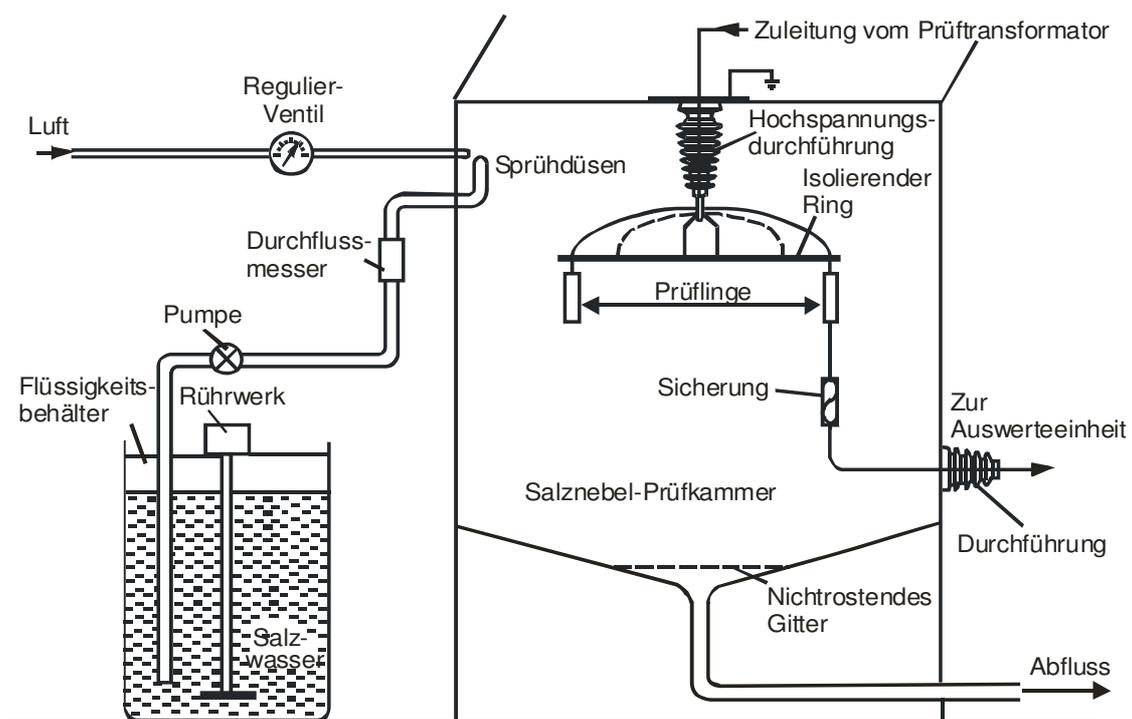


Bild 2-6 Prüfanordnung zur Durchführung von Salznebelprüfungen nach [Ele-02]

Beim Verfahren nach [Ele-02] werden die Prüflinge in insgesamt 50 24-stündigen Zyklen bei permanenter Spannungsbelastung (15 kV RMS) über eine Zeit von jeweils 8 Stunden pro Zyklus zusätzlich mit dem Salznebel belastet. Als Bewertungsgröße dient hierbei der Mittelwert der kumulierten Ladung des Kriechstroms nach 50 Zyklen. Da sich das Prüfverfahren gegenüber Parameteränderungen des Salznebels (Sprütrate $0,3 \pm 0,1 \text{ l}/(\text{m}^3\text{h})$, spezifische Leitfähigkeit $0,8 \text{ mS}/\text{cm}$) als sehr empfindlich erwiesen

hat, wird hier noch Entwicklungsbedarf gesehen [Kin-03]. Alternativ kommen auch Nebelprüfverfahren mit einer permanenten und gleichzeitigen Beanspruchung durch Spannung und Nebel ($0,4 \text{ l}/(\text{m}^3\text{h})$) zur Anwendung. Hierbei dient die Messung des Ableitstromes (Maximalwert in einer Minute) dazu, den Verlust der Hydrophobie zu bestimmen. Dies ist durch ein Ansteigen des Ableitstromes von unter $0,1 \text{ mA}$ auf Werte über 1 mA zu erkennen [Lam-01].

Beide Verfahren haben gemein, dass der hohe Aufwand beim Versuchsaufbau und bei der Herstellung der zylindrischen Isolierstoffprüflinge sowie die lange Versuchsdauer von bis zu mehreren hundert Stunden einen erheblichen Nachteil darstellen. Zudem kommt es bei beiden Verfahren zu großen Streuungen innerhalb der Versuchsreihen. Da sich die Nebelparameter nur schwierig einstellen lassen und aufgrund der Tatsache, dass das Abrollen der Tropfen auf der Isolierstoffoberfläche stark vom Zufall abhängt, sind die Ergebnisse nur schlecht reproduzierbar.

Eine genauere Aussage über die Beständigkeit der Hydrophobie bei fremdschichtinitiierten Belastungen kann mit dem modifizierten Rad-Tauch-Verfahren getroffen werden. Bei diesem Verfahren werden die gleichen zylinderförmigen Prüflinge wie bei den Salznebelverfahren verwendet, es werden jedoch die Belastungsfaktoren voneinander getrennt, d. h. die Prüflinge durchlaufen diese nacheinander (Bild 2-7).

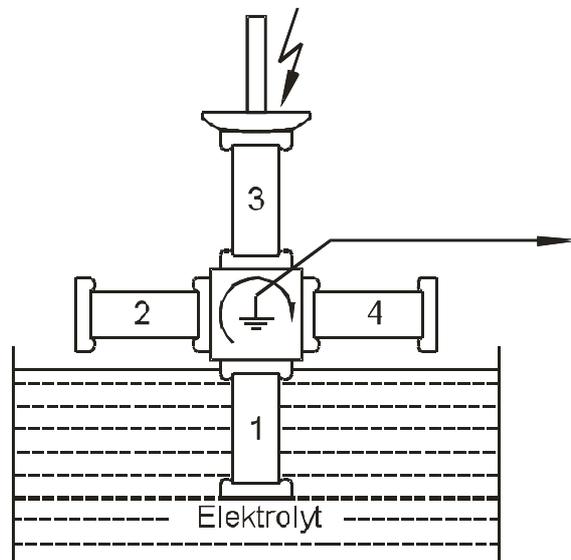


Bild 2-7 Modifiziertes Rad-Tauch-Verfahren nach [Bär-95]

So werden die Prüflinge zuerst mit Feuchtigkeit beansprucht (1), worauf eine Abtropfphase (2) folgt. Anschließend erlebt der Prüfling die Belastungsphase (3), worauf eine konstruktionsbedingte Ruhephase folgt (4). Die einzelnen Phasen dauern jeweils eine Minute, wobei die Drehung des Rades innerhalb von ca. 3 Sekunden erfolgt.

Als Prüfparameter dienen bei diesem Verfahren die spezifische elektrische Leitfähig-

keit der Elektrolytlösung aus destilliertem Wasser und NaCl und die mittlere spezifische elektrische Beanspruchung der Kriechstrecke. Für vergleichende Bewertung von Isolierwerkstoffen sollten diese im Bereich von 1,5 – 5 mS/cm bzw. 0,2 – 0,8 kV/cm liegen [Bär-95].

Als Ausfallkriterium wird das Überschreiten eines Referenzableitstromes von z. B. 1 mA (Peakwert) herangezogen [Lam-01]. Beim Rad-Tauch-Verfahren ist das Ende der Alterungsfrühphase, also der partielle Verlust der Hydrophobie des Isolierwerkstoffs, durch einen deutlicher ausgeprägten Anstieg des Ableitstromes als beim Salznebelprüfverfahren erkennbar. Zudem weist das Rad-Tauch-Verfahren einen höheren Zeitraffungsfaktor auf, d. h. es werden Ausfallzeiten im Bereich von ca. 100 Stunden erzielt [Lam-01]. Da jedoch das Abrollen der Tropfen in der Belastungsphase - ähnlich wie beim Nebelprüfverfahren - stark von Zufälligkeiten abhängt, unterliegen die Ergebnisse mit dem Rad-Tauch-Verfahren ebenfalls einer hohen Streuung.

Dem Ziel, ein einfaches und zeitraffendes Bewertungsverfahren für die Hydrophobiebeständigkeit bei guter Reproduzierbarkeit und geringer Streuung zu erhalten, kommt das Dynamische Tropfen-Prüfverfahren schon deutlich näher. Dieses Verfahren wurde an der Hochschule Zittau/Görlitz unter der Leitung von Professor Dr.-Ing. Roland Bärsch entwickelt und soll es ermöglichen, die realen Verhältnisse an der Oberfläche von Freiluftisolatoren zu verstehen [Cer-99], [Jah-03], [Cer-08]. Dazu wird ein plattenförmiger Isolierstoffprüfling auf eine um 60° geneigte Platte zwischen zwei Elektroden (Abstand 50 mm) eingespannt (Bild 2-8).

Eine Elektrolytflüssigkeit ($\kappa = 1,5$ mS/cm bei 20°C) wird mit einer Peristaltikpumpe über einen Schlauch durch ein Loch in der Hochspannungselektrode gepumpt, wodurch das Abfließen der Tropfen in immer der gleichen Spur erzwungen wird. Bei einer Durchflussrate von ca. 1 ml/min stellt sich bei den Untersuchungen nach [Jah-03] eine Tropfenfrequenz von ca. 16 Tropfen pro Minuten ein. Das Ausfallkriterium ist der Verlust der Hydrophobie der Tropfenbahn, wenn es also zur Ausbildung einer vollständig benetzten Tropfenspur kommt. Dies wird bei einer spezifischen Spannungsbelastung von 0,8 – 1,0 kV/cm bei Ausfallzeiten im Bereich von wenigen Stunden erreicht.

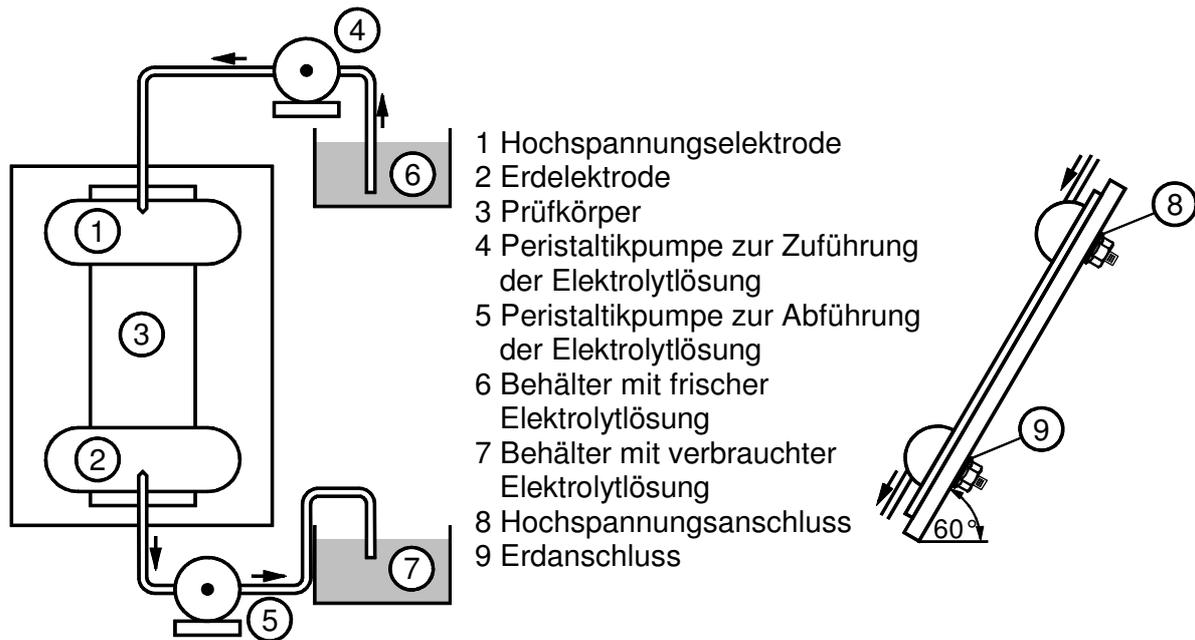


Bild 2-8 Dynamisches Tropfen-Prüfverfahren zur Bewertung der Hydrophobiebeständigkeit (schematisch nach [Jah-03])

Bei der Durchführung des Dynamischen Tropfen-Prüfverfahrens können für das Abfließen der Tropfen vier Phasen unterschieden werden [Bär-04a] (Bild 2-9).

In der ersten Phase laufen die Tropfen einzeln und ohne Rückstände ab. In Phase 2 bleiben kleine Tropfen auf der Oberfläche des Isolierstoffs zurück, es kommt teilweise zur Zündung von stromschwachen Teilentladungen, die in der Regel jedoch nur im abgedunkelten Zustand erkennbar sind. In Phase 3 kommt es bereits zur Bildung von teilweise zusammenhängenden Tropfenbahnen und zur Zündung von deutlich sichtbaren Teilentladungen. Das Erreichen von Phase 4 ist das Ausfallkriterium und ist durch die Ausbildung einer durchgehenden Tropfenbahn gekennzeichnet. Durch den über die Tropfenbahn laufenden Strom kommt es zu einer starken Erwärmung des Elektrolyts, wodurch dieser teilweise verdunstet. Durch diese Bildung von Trockenzonen kommt es zum Zünden von Vorlichtbögen, die bei weiter anhaltender Spannungsbelastung zu Kriechwegbildung und Erosion führen würden.

Um Phase 4, also den vollständigen Verlust der Hydrophobie, messtechnisch zu erfassen, wird der Ableitstrom z. B. mit Hilfe von Überstromrelais in der Erdableitung erfasst. Beim Erreichen eines vorab eingestellten Werts (z. B. 5 mA Spitzenwert über ca. 3 s [Jah-03]) erfolgt die Auslösung und damit die Abschaltung der Prüfspannung. Das Bewertungskriterium für den Vergleich verschiedener Isolierwerkstoffe ist die Zeit vom Zuschalten der Spannung bis zum Ausfall, also der Überstromauslösung.

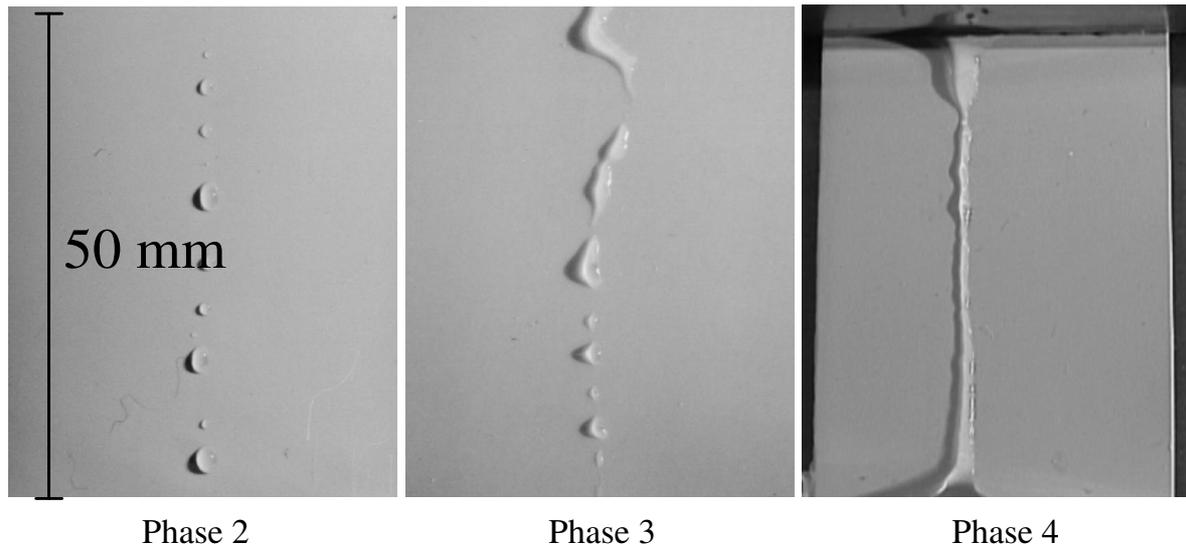


Bild 2-9 Die Phasen 2 bis 4 beim Dynamischen Tropfen-Prüfverfahren nach [Bär-04a]

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass das Dynamische Tropfen-Prüfverfahren deutlich weniger Aufwand bei der Prüflingsherstellung als bei den Nebelkammerprüfverfahren und dem Rad-Tauch-Test erfordert. Es können die gleichen plattenförmigen Prüflinge (120 mm x 50 mm x 50 mm) wie nach DIN IEC 587 „Prüfverfahren zur Bestimmung der Beständigkeit gegen Kriechwegbildung und Erosion von Elektroisolationstoffen, die unter erschwerten Bedingungen eingesetzt werden“ verwendet werden. Während bei den beiden vorgenannten Verfahren Ausfallzeiten im Bereich von Hunderten von Stunden zu erwarten sind, liegt die Versuchszeit des Dynamischen Tropfen-Prüfverfahrens bei einigen hundert Minuten, wodurch eine höhere Anzahl von Prüflingen zur besseren statistischen Absicherung der Ergebnisse untersucht werden kann. Dies, in Kombination mit der geringeren Streuung und besseren Reproduzierbarkeit, zeigt das hohe Potential des Dynamischen Tropfen-Prüfverfahrens. Zudem besteht die Möglichkeit, das Verfahren zur Bewertung der Wiederkehr der Hydrophobie heranzuziehen, indem die bereits untersuchten Prüflinge nach einer bestimmten Erholungszeit erneut geprüft werden.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde deshalb dieses Verfahren zur Untersuchung der Beständigkeit der Hydrophobie von Isolierwerkstoffen gegen fremdschichtinitiierte Teilentladungen ausgewählt.

2.3.1.5 Ursache für die Wiederkehr der Hydrophobie

Die Wiederkehr der Hydrophobie ist maßgeblich auf die Diffusion von niedermolekularen Bestandteilen der Polymermatrix an die Oberfläche des Isolierwerkstoffes zurückzuführen [Hil-01]. Dies konnte für verschiedene Belastungsarten nachgewiesen

werden. Die LMWs, die z. B. bei Wasserlagerung durch Desorption verloren gehen, werden durch Neubildung im Inneren des Isolierwerkstoffes ersetzt und stehen für die Diffusion zur Verfügung. Die Wiederkehr der Hydrophobie zeigt eine deutliche Temperaturabhängigkeit. So kommt es z. B. nach Koronabelastung bei einer Temperatur von 60°C zu einem deutlich schnelleren Wiederanstieg der dynamischen Rückzugswinkel als bei 0°C [Jah-00].

2.3.2 Transfer der Hydrophobie auf Verschmutzungsschichten

Die Hydrophobie von polymeren Isolierwerkstoffen, also die wasserabweisende Wirkung dieser Werkstoffe, verhindert nicht nur wirksam die Bildung von durchgängig leitenden Fremdschichtbahnen. Manche Isolierwerkstoffe sind sogar in der Lage, die Hydrophobie auf Verschmutzungsschichten zu übertragen. Dies bedeutet, dass die zunächst hydrophilen verschmutzten Isolierstoffoberflächen - nach einer gewissen Transferzeit - einen hohen oder sogar den gleichen Grad der Hydrophobie wie im unverschmutzten Zustand erreichen können (Bild 2-10).

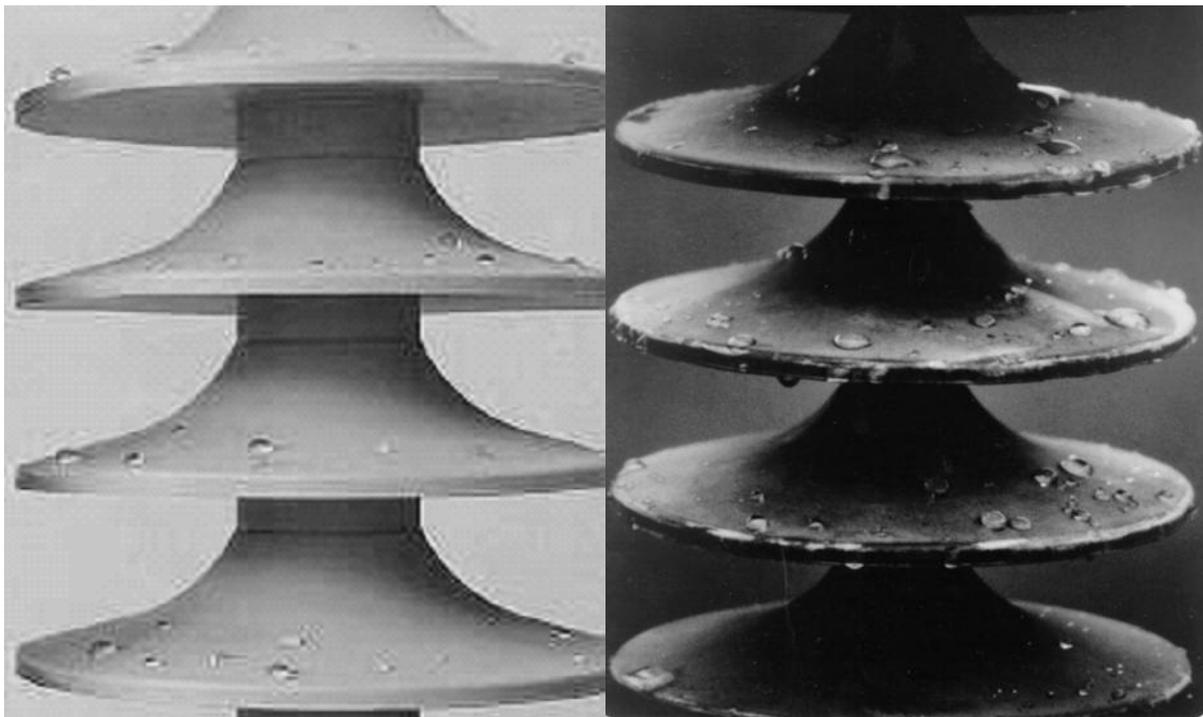


Bild 2-10 Wassertropfen auf einer unverschmutzten (links) und einer verschmutzten (rechts) Oberfläche von Kunststoff-Verbundisolatoren mit Umhüllung aus Silikonelastomer

Vor allem Silikonelastomere sind in der Lage, ihre Hydrophobie auf Verschmutzungsschichten zu transferieren. Daneben ist die Fähigkeit zum Hydrophobietransfer von EPDM bekannt, wobei der Hydrophobietransfer wesentlich langsamer als und nicht in

der gleichen Stärke von statten geht wie bei Silikonelastomeren [Lam-01]. Epoxidharze können die Eigenschaft zum Hydrophobietransfer nur durch Modifikation des Volumens oder der Oberfläche erhalten [Jan-99a]. Im Hinblick auf den Hydrophobietransfer spielen EPDM und Epoxidharze in der bisherigen Literatur eine untergeordnete Rolle.

Publikationen zur Untersuchung des Hydrophobietransfers verwenden häufig Begriffe wie Fremdschicht, Verschmutzungsschicht oder Verschmutzung synonym. In VDE 0448 Teil 1 „Fremdschichtprüfungen an Hochspannungs-Isolatoren zur Anwendung in Wechsellspannungssystemen“ wird eine Fremdschicht jedoch als elektrolytisch leitende Schicht auf einer Isolatoroberfläche definiert, die sich aus gelösten Salzen und unlöslichen Materialien (z. B. Kaolin oder Kieselgur) zusammensetzt. In der vorliegenden Arbeit werden für die Bestimmung des Hydrophobietransfers jedoch nur Schichten untersucht, die durch Aufbringen einer Suspension aus Wasser und inaktiven Materialien bestehen. Deshalb soll dafür im Folgenden der Begriff „Verschmutzungsschicht“ verwendet werden.

2.3.2.1 Natürliche Verschmutzungsschichten

Natürliche Verschmutzungen von Isolatoren können sowohl bei Freiluft- als auch bei Innenraumanwendungen auftreten. Elektrische Isolierungen bei Innenraumanwendungen sind zwar vor direkten Verschmutzungseinflüssen geschützt, es kann sich jedoch stetig Staub akkumulieren. Somit kann es vor allem wegen der fehlenden Selbstreinigung durch Wind und Regen zu erheblichen Fremdschichtablagerungen kommen [Pil-92]. Starke Temperaturgänge des Außenklimas und fehlende Klimatisierung des Innenraums können zu Betauung und damit zur Bildung von leitfähigen Schichten führen. Verschmutzungszustände jedoch, die für das Betriebsverhalten der Isolierung kritisch wären, können in der Regel nur bei der Ablagerung von hygroskopischen Staubschichten auftreten. Diese wurden bisher nur an wenigen exponierten Industriestandorten festgestellt. Die Taubeläge führen jedoch in Verbindung mit den durchfeuchteten Staubschichten zu einer erhöhten Entladungsaktivität, die zu deutlich sichtbaren Isolierstoffschädigungen führen kann [Pil-92]. In der Regel werden jedoch keine speziellen Forderungen an die Oberflächen- und Volumeneigenschaften der Isolierstoffe gestellt, weshalb bei Innenraumanwendungen neben Silikonelastomeren z. B. auch aromatische Epoxidharz-Formstoffe oder glasfaserverstärkte Kunststoffe ohne schützende Silikonumhüllung Anwendung finden [Bär-06].

Bei Freiluftisolierungen können zwei Arten von natürlichen Verschmutzungen unterschieden werden. So kommt es zum Einen abhängig vom Einsatzort zur Bildung von inaktiven Schichten z. B. durch die Ablagerung von Verschmutzungen (Industrie),

Salz (Küstennähe) [Ren-92] oder Sand [Bay-99], die in Verbindung mit Feuchtigkeit leitfähige Fremdschichten bilden, die wiederum zu Erosion und Alterung der Oberfläche führen können. Zum anderen können sich vor allem auf polymeren Isolierungen biologische Verschmutzungsschichten mit Mikroorganismen, so genannte Biofilme, bilden. Weltweit, jedoch vor allem in tropischen Gebieten, entstehen diese Biofilme durch biologischen Bewuchs mit Algen, Bakterien, Pilzen, Protozoen oder Flechten [Gub-00], [Gor-03], [Gub-07], [Win-06]. Es zeigte sich hierbei, dass Isolierungen aus Silikonelastomer, Epoxidharzen und Blends aus beiden Materialien den biologischen Bewuchs offenbar fördern. Bestimmte Füllstoffe der Isolierwerkstoffe dienen den Mikroorganismen als Nahrung, wobei jedoch in der Regel nicht mit einem kritischen Abtrag an Material gerechnet werden muss [Gor-03]. Das Basispolymer [Gub-07] und die PDMS-Ketten der Isolierwerkstoffe [Wal-05] sind zudem resistent gegen die Zersetzung durch Bioorganismen.

Während das Auftreten von biologischen Verunreinigungen in der Regel nicht zu Einschränkungen des Isoliervermögens im trockenen Zustand führt, können die biologischen Verschmutzungsschichten jedoch die Hydrophobie der Isolierungen in hohem Maße mindern bzw. sogar vollständig unterdrücken [Bay-99], [Gor-03], [Gub-07], [Kum-07], [Neu-03]. Zudem verhindern sie einen wirksamen Hydrophobietransfer, weshalb bei der Befeuchtung der betroffenen Isolierungen mit erhöhten Ableitströmen [Kun-98] und einer um 25 - 70% reduzierten Überschlagspannung [Gub-07] zu rechnen ist. Der ursprüngliche Hydrophobiezustand der Isolierstoffoberflächen kann durch Entfernen der biologischen Fremdschichten erreicht werden [Win-06]. Vorbeugend lässt sich der Bewuchs von polymeren Isolierungen durch die Zugabe von verschiedenen Additiven zum Isolierwerkstoff wirksam unterdrücken [Gub-07], [Wal-05].

2.3.2.2 Künstliche Verschmutzungsschichten

Obwohl die erste Veröffentlichung zum Hydrophobietransfer durch künstliche Verschmutzungsschichten fast 20 Jahre zurückliegt [Kin-89], gibt es noch immer kein genormtes Prüfverfahren, das auf einfache und reproduzierbare Art und Weise einen Vergleich verschiedener Isolierwerkstoffe hinsichtlich dieser Eigenschaft erlaubt. Stattdessen finden sich in der Literatur für Herstellung und Applikation künstlicher Verschmutzungsschichten auf Isolierstoffoberflächen mehrere unterschiedliche Ansätze, deren Ergebnisse aufgrund der verschiedenen Methoden und Parameter - sofern überhaupt angegeben - jedoch nicht direkt miteinander verglichen werden können.

Grundsätzlich lassen sich die Ergebnisse nach dem verwendeten Grundmaterial, der chemischen Behandlung des Grundmaterials, der Zugabe von Salzen und der Art des Auftrags der Verschmutzungsschicht unterscheiden.

Als inaktive Grundmaterialien werden meist pulverige Substanzen wie Aluminiumtri-

hydrat (ATH), hochdisperse Kieselsäure (HDK), Kaolin, Kieselgur oder Quarzmehl verwendet (Tabelle 2-3).

Tabelle 2-3 Auswahl der in der Literatur verwendeten Grundmaterialien für künstliche Verschmutzungsschichten

<i>Grundmaterial für die Verschmutzungsschicht</i>	<i>Quelle</i>
Aluminiumtrihydrat (ATH)	[Kun-98], [Jan-97a], [Jan-97b]
Filtermittel Perfil K-250	[Hof-95]
hochdisperse Kieselsäure	[Lam-01], [Bär-03c]
Kaolin	[Jia-03a], [Swi-06], [Wan-02], [Gut-01], [Ish-96]
Kieselgur	[Jia-03b], [Lia-99], [Wan-02], [Fan-07], [Hof-95], [Gut-01]
Quarzmehl	[Hui-91], [Kin-89], [Jan-99a], [Jan-97b], [Bär-03c], [Kär-97]
Tonoko	[Wan-00]
Zement	[Hui-91]

Neben der Art des Grundmaterials kann es noch Unterschiede bei der Korngröße oder der chemischen Behandlung geben. Eine chemische Oberflächenbehandlung des Grundmaterials ist z. B. durch Silanisierung möglich. Die Angaben zur genauen Zusammensetzung bzw. Behandlung sind jedoch meist nicht oder nur lückenhaft vorhanden.

Die genannten Grundmaterialien können grundsätzlich nass (durch Eintauchen oder Auftrag einer Suspension) oder trocken (durch Aufrieseln oder Bestäuben) aufgebracht werden (Tabelle 2-4).

Eine besondere Form des Auftrages einer hydrophilen Verschmutzungsschicht ist das Beschichten (Sputtern) einer Isolierstoffoberfläche mit einem 30 nm dicken Film aus Au-Pd [Kum-03] sowie das Aufbringen einer Kohleschicht von ca. 50 - 70 nm unter Vakuum [Hom-99]. Diese Methoden sind jedoch aufgrund des hohen versuchstechnischen Aufwands nicht für ein einfaches Verfahren zur Untersuchung des Hydrophobietransfers geeignet.

Tabelle 2-4 Auswahl der in der Literatur verwendeten Auftragsarten der künstlichen Verschmutzungsschichten

<i>Auftrag der Verschmutzungsschicht durch</i>	<i>Quelle</i>
Bestäuben in einer Staubkammer	[Hof-95],
Aufrieseln	[Jan-99a], [Kun-98], [Hui-91]
Eintauchen	[Lam-01], [Bär-03c], [Wan-00]
Aufbringen einer Suspension	[Kin-89], [Bär-03c], [Swi-06], [Hui-91]

Für die Herstellung von nassen Verschmutzungsschichten müssen die Grundsubstanzen mit einer Flüssigkeit versetzt werden. Als solche findet z. B. Wasser [Wan-02] oder eine 2%ige NaCl-Lösung [Kin-89] Anwendung. In einigen Fällen wird eine Mischung aus destilliertem Wasser und Fotonetzmittel verwendet [Lam-01], [Jah-03]. Das Fotonetzmittel dient dazu, die unbefriedigende Haftung der Fremdschicht bei dem verwendeten Tauchverfahren zu verbessern. Anschließend werden die verschmutzten Prüflinge teilweise noch bei höheren Temperaturen getrocknet (z. B. 1 Stunde im Wärmeschrank bei 50°C). Da der Hydrophobietransfer jedoch mit steigender Temperatur beschleunigt wird [Jah-00], kann diese Art der Trocknung einen Einfluss auf das Ergebnis haben.

Die Dicke der verwendeten Verschmutzungsschicht wird je nach Autor entweder direkt mit einer geeigneten Einrichtung z. B. einer Lochmaske [Jan-99a] oder das Abrücken mit einer Glasplatte in definiertem Abstand vom Prüfling [Kin-89] eingestellt. Hier lassen sich in der Literatur Dicken von 0,15 mm [Kin-89] über 0,5 mm [Jan-99a] bis zu 0,9 mm [Kin-89] finden. In vielen Fällen erfolgt die Angabe der Dicke der Verschmutzungsschicht jedoch nur indirekt, indem das flächenspezifische Gewicht angegeben wird. Hier finden sich in der Literatur Größenordnungen von 0,08 mg/cm² (Filtermittel Perfil K-250 [Hof-95]) über 1 mg/cm² (Kieselgur [Jia-03b]) bis zu 2,5 mg/cm² (hochdisperse Kieselsäure [Jah-03]).

Tabelle 2-5 zeigt eine Auswahl der in der Literatur vorhandenen Dicken der Verschmutzungsschichten, die dabei verwendete Substanz und die Art des Auftrages.

Während die Vielzahl der oben aufgeführten Parameter bei der Untersuchung des Hydrophobietransfers auf künstliche Verschmutzungsschichten einen Vergleich untereinander bereits nahezu unmöglich macht, erschwert die unterschiedliche Art und Weise der Bewertung des Hydrophobietransfers einen solchen Vergleich zusätzlich. So wird neben der (am häufigsten verwendeten) Messung des zeitlichen Verlaufs der

Tropfenrandwinkel [Lam-01], [Kin-89], [Jah-03], [Büc-97] auch die Sprühmethode [Wan-00] verwendet.

Tabelle 2-5 Auswahl der in der Literatur verwendeten Dicken und Arten der künstlichen Verschmutzungsschichten

<i>Dicke</i>	<i>Substanz</i>	<i>Auftrag</i>	<i>Quelle</i>
0,08 mg/cm ²	Filtermittel Perfil K-250	Trocken durch Bestäuben ⁵	[Hof-95]
0,11 mg/cm ²	Kieselgur + 50 M.% NaCl	Trocken durch Bestäuben ⁵	[Hof-95]
1 mg/cm ²	Kieselgur	unbekannt	[Jia-03b]
2,5 mg/cm ²	Hochdisperse Kieselsäure	Eintauchen	[Lam-01]
0,1 u. 1,0 mg/cm ²	Kaolin, Kieselgur, Tonoko	Suspension	[Wan-00]
0,1 – 1,3 mg/cm ²	Kaolin, Kieselgur	Suspension	[Swi-06]
0,15 – 0,9 mm	Quarzmehl + 2 M.% NaCl	Suspension	[Kin-89]
1 mm	Zement	Suspension	[Hui-91]
0,5 mm	Aluminiumtrihydrat	Aufrieseln	[Jan-97a]
0,5 mm	Quarzmehl	Aufrieseln	[Jan-97a]
30 nm	Gold-Palladium	Sputtern	[Kum-03]

Bei der Bestimmung des Hydrophobiezustandes von Verschmutzungsschichten mit Hilfe der Messung von Tropfenrandwinkeln werden häufig die statischen Tropfenrandwinkel herangezogen [Jia-03b], [Kin-89], [Jan-97a]. *Lambrecht* untersucht den Hydrophobietransfer verschiedener Silikonelastomere und Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuke (EPDM) mit Hilfe der dynamischen Tropfenrandwinkel und stellt dabei fest, dass die Rückzugswinkel langsamer ansteigen als die Vorrückwinkel. Er vertritt deshalb die These, dass bei alleiniger Nutzung des Vorrückwinkels keine vernünftige Möglichkeit zur vergleichenden Isolierstoffbewertung möglich ist [Lam-01].

In der bisherigen Literatur zeichnet sich kein einheitliches Bild davon ab, welches Kriterium für einen teilweisen oder vollständig erfolgten Hydrophobietransfer heranzu-

⁵ Nach 28 tägiger Transferierung durch Herunterblasen der überschüssigen Schicht (vorher 0,25 mg/cm²) entstanden.

ziehen ist. Für den Vergleich verschiedener Isolierwerkstoffe hinsichtlich ihres Transfervermögens werden die zeitlichen Verläufe der absoluten Werte der Tropfenrandwinkel [Lam-01] oder die auf die Ausgangswerte bezogenen Tropfenrandwinkel [Bär-97b] herangezogen. Die Bewertung des Hydrophobietransfers verschiedener Isolierwerkstoffe erfolgt aber auch je nach Autor durch Vergleich der Tropfenrandwinkel zu einem bestimmten Zeitpunkt nach Auftrag der Verschmutzungsschicht [Hof-95], [Lam-01]. Die Bewertung des Hydrophobietransfers mit Hilfe von Tropfenrandwinkelmessungen zu verschiedenen Zeitpunkten nach Auftrag der Verschmutzungsschicht ist nach Meinung des Autors jedoch vorzuziehen, da diese mehr Möglichkeiten zur differenzierenden Bewertung verschiedener Isolierwerkstoffe bietet.

Ein alternatives mehrstufiges Bewertungsverfahren für den Hydrophobietransfer wird in [Kun-98], [Kär-97] bzw. [Jan-99a] verwendet. Bei diesem Verfahren wird ein 30 µl [Jan-99a] großer Wassertropfen auf eine durch Aufrieseln entstandene, ebene Verschmutzungsschicht aus Aluminiumtrihydrat (ATH) bzw. Quarzmehl aufgebracht. Das Verhalten des Tropfens wird nach einem 5-stufigen Verfahren charakterisiert (Tabelle 2-6). Dieses Verfahren wurde von *Janssen* dahingehend weiterentwickelt, dass die Tropfen neben waagrechten Prüflingen auch auf um 45° gegen die Horizontale geneigte Prüflinge aufgebracht werden (Tabelle 2-7) [Jan-99a]. Als Nachteile dieses Verfahrens erscheinen zum einen die subjektive Abhängigkeit der Ergebnisse sowie die fehlende Korrelation zur Bewertung des Hydrophobietransfers mit Hilfe von Tropfenrandwinkeln.

Tabelle 2-6 Fünfstufiges Schema zur Bewertung des Hydrophobietransfers nach [Kär-97]

<i>Stufe</i>	<i>Beschreibung</i>
1	Tropfen wird sofort von der Fremdschicht aufgesogen
1,5	Tropfen bleibt zuerst stabil, zerläuft dann innerhalb von 2 Minuten
2	Tropfen bleibt mindestens 2 Minuten stabil
3	Tropfen rollt auf einer Schrägen (45°) ab, auf einer Ebene wie in Stufe 2
4	Tropfen bleibt stabil, rollt beim Ankippen der Probe (45°) nach Aufsetzen des Tropfens ab
5	Tropfen hinterlässt keine Spur, läuft bei der kleinsten Schräglage ab

Tabelle 2-7 Bewertungsstufen S für das Hydrophobiestufensystem nach [Jan-99a]

<i>S</i>	<i>Tropfen auf eine ebene Probe aufgebracht</i>	<i>Tropfen auf Probe unter 45° Neigung aufgebracht</i>	<i>Tropfen auf ebene Probe aufgebracht, dann 45° geneigt</i>
1	Tropfen wird sofort aufgesogen (Randbereich wird feucht)		
1,5	Tropfen wird innerhalb von 2 Minuten aufgesogen (Randbereich nach 2 min feucht)		
2	Tropfen bleibt 2 Minuten stabil		
2,5		Tropfen bildet „Nasenform“	
3		Abrollen mit viel Fremdschichtmaterial	Tropfen bleibt beim Ankippen stabil
3,5		Abrollen mit viel Fremdschichtmaterial	Tropfen bildet beim Ankippen „Nasenform“
4			Tropfen rollt beim Ankippen mit deutlich sichtbarer Spur ab (Isolierstoffoberfläche sichtbar)
4,5			Tropfen hinterlässt beim Abrollen eine leichte Spur (Isolierstoffoberfläche nicht sichtbar)
5	Tropfen rollt ohne Fremdschichtmaterial ab und rollt beim leichten Kippen der Probe sehr gut		

Zur Untersuchung des Hydrophobietransfers durch Verschmutzungsschichten, die hygroskopische Salze enthalten, werden den Grundsubstanzen gezielt Salze in verschiedenen Massenanteilen beigelegt [Lam-01], [Jan-99a], [Wan-00] bzw. sogar reines Salz aufgetragen [Jan-97b], [Jan-99a].

Einheitlich zeigt sich bei den oben genannten Verfahren folgendes:

- Silikonelastomere zeigen bei nahezu allen untersuchten Verschmutzungsschichten einen deutlichen Hydrophobietransfer.
- Die dazu nötige Zeit hängt auch bei gleichem Werkstoff entscheidend vom verwendeten Verfahren ab. Sie variiert von einigen wenigen bis etwa 100 Stunden [Wan-00] über mehrere hundert Stunden [Lam-01], [Jan-99a] bis zu mehreren hundert Tagen [Jan-99a]
- Eine Einteilung der verwendeten Substanzen für die Verschmutzungsschichten

nach der Schwere der Belastung ist nur eingeschränkt möglich, da sich die verwendeten Substanzen und die Art und Weise des Auftrages zu sehr unterscheiden. Die Transferzeit hängt bei gleicher Art des Auftrags der Verschmutzungsschicht von der für die Verschmutzungsschicht verwendeten Substanz ab (Transferzeit Kieselgur < Tonoko < Kaolin [Wan-00], Transferzeit Kieselgur < Kaolin [Swi-06]).

- Mit zunehmender Dicke der Verschmutzungsschicht steigen die Transferzeiten an [Kin-89], [Bär-03c].
- Die Zugabe von hygroskopischen Salzen zur Verschmutzungsschicht verlangsamt den Hydrophobietransfer. Mit zunehmendem Salzgehalt und steigender Hygroskopie kann der Hydrophobietransfer sogar vollständig unterdrückt werden [Lam-01], [Jan-99a].
- Bei hygroskopischen Verschmutzungsschichten wird der Hydrophobietransfer mit steigender Luftfeuchte verzögert [Lam-01].
- Die Art des Basispolymers sowie die Art und die Menge des Füllstoffes im Polymer haben einen Einfluss auf den Hydrophobietransfer [Kin-89], [Jah-03].
- Der Hydrophobietransfer kann mehrmals erfolgen. Bei regelmäßigem Abtrag und Neuauftrag der Verschmutzungsschicht kann es jedoch zu einem Ermüdungseffekt kommen [Jah-03], [Jan-99a].

2.3.2.3 Ursache des Hydrophobietransfers

Der Grund für den Transfer der Hydrophobie auf Verschmutzungsschichten liegt in der Diffusion kurzkettiger niedermolekularer PDMS-Bestandteile des Polymers in die Verschmutzungsschichten, die diese hydrophobieren. Dies wurde in zahlreichen Untersuchungen z. B. durch die Messung des Gewichtsverlusts der Prüflinge nach erfolgtem Hydrophobietransfer nachgewiesen [Lam-01], [Jah-03]. Dieser Masseverlust liegt nach *Lambrecht* bei der Verwendung einer Verschmutzungsschicht aus hochdispenser Kieselsäure im Tauchverfahren in der Größenordnung von ca. 0,2 - 0,3 Massen-% pro Verschmutzungsschichtauftrag. *Janssen* weist die Abnahme der LMW-Mengen im Bereich von 0,125 Massen-% durch die Extraktion der in der abgetragenen Verschmutzungsschicht vorhandenen LMW-Mengen nach [Jan-99a].

Während bei Silikonelastomeren der Anteil niedermolekularer PDMS-Bestandteile im Bereich von 2 - 5% liegt [Lam-01], [Jan-99a], weisen andere EPDM bei Raumtemperatur nur einen Anteil von bis zu einem Prozent auf [Lam-01]. Dadurch erklärt sich der vergleichsweise geringe Hydrophobietransfer auf Verschmutzungsschichten bei

EPDM [Lam-01].

Die Abhängigkeit des Masseverlusts von der Menge des Füllstoffs im Elastomer wurde von *Jahn* untersucht. Er zeigt, dass der Masseverlust des ungefüllten Elastomers von 0,54 Massen-% auf 0,08 Massen-% bei 30%-igem Füllstoffgehalt (HDK) zurückgeht. Der Hydrophobietransfer von polymeren Isolierstoffen wird durch Art und Menge des Füllstoffs jedoch kaum beeinflusst [Jah-03], [Büc-97].

Mit analytischen Methoden wurde in anderen Arbeiten z. B. mittels einer Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FTIR) nachgewiesen, dass in der Verschmutzungsschicht LMW vorhanden sind und mit zunehmender Transferzeit die LMW-Menge in der Verschmutzungsschicht zunimmt [Wan-02], [Hom-99]. Mittels Gaschromatographie in Kombination mit Massenspektrometrie wurde ebenfalls die Anwesenheit von LMW in der transferierten Verschmutzungsschicht nachgewiesen [Kin-89] [Jan-97b]. Mit dieser Methode wurde auch herausgefunden, dass vor allem die kurzkettigen zyklischen niedermolekularen Bestandteile für unterschiedliche Transfargeschwindigkeiten bei verschiedenen Materialien eine Rolle spielen [Jan-99b]. Dies deckt sich mit Erkenntnissen der Untersuchungen zur Diffusion von PDMS-Ketten in Elastomeren. Es zeigt sich hierbei, dass kurze PDMS-Ketten schneller diffundieren als langkettige [Maz-95].

Die Fähigkeit, diesen Hydrophobietransfer bei wiederholtem Auftrag durchführen zu können, ist auf die Neubildung von LMW-Mengen durch Kettenzerfall im Inneren des Elastomers zurückzuführen. Die in die Verschmutzungsschicht abgegebenen niedermolekularen Bestandteile werden durch die neu gebildeten ersetzt, welche für einen erneuten Transfer der Hydrophobie zur Verfügung stehen.

Langfristig kann es bei regelmäßigen Abtrag und Erneuerung der Fremdschicht zu einem Ermüdungseffekt führen, der jedoch auch von der Erholungszeit zwischen den Belastungsphasen abhängt. Versuche in [Jah-03] haben jedoch gezeigt, dass der Hydrophobietransfer auch noch nach 14 Zyklen mit einer Gesamtbelastungsdauer von ca. 8000 Stunden nachweisbar ist. Der von *Jahn* aufgrund der Ergebnisse von [Bär-97b] und [Jan-99b] gezogene Schluss, die Geschwindigkeit des Hydrophobietransfers würde bei Wiederholversuchen zunehmen, kann nach aktuellem Kenntnisstand nicht bestätigt werden.

2.4 Aufgabenstellung

Für die Anwendung polymerer Isolierwerkstoffe für Freiluftisolierungen sind die dynamischen Hydrophobieigenschaften (Beständigkeit gegen Verlust, Wiederkehr nach Verlust und Transfer auf Verschmutzungsschichten) wichtige Eigenschaften dieser

Werkstoffe. Derzeit sind noch keine Prüfverfahren genormt, die einfach und reproduzierbar die Bewertung dieser Eigenschaften erlauben. Es ist deshalb das Ziel dieser Arbeit, die Einflussfaktoren auf die Hydrophobieeigenschaften zu identifizieren und zu quantifizieren. Auf Basis dieser Erkenntnisse sollen bestehende und geeignete Prüfverfahren ausgewählt und gegebenenfalls modifiziert, oder neue Verfahren entwickelt werden. Diese Prüfverfahren sollen vor allem auch die Voraussetzungen für eine spätere Normbarkeit erfüllen.

Da die Oberflächenrauheit, wie in Kapitel 2.2.2.1 gezeigt, einen starken Einfluss auf den Hydrophobiezustand hat, befasst sich die vorliegende Arbeit zunächst mit der Bestimmung der Kenngrößen der Oberflächenrauheit polymerer Isolierwerkstoffe.

Anschließend sind die wesentlichen Einflussparameter bei der Bestimmung des Hydrophobiezustandes zu klären und geeignete Empfehlungen zu geben, um untereinander vergleichbare und reproduzierbare Messergebnisse zu erhalten.

Des Weiteren wird der Hydrophobietransfer mit Hilfe eines Maskenverfahrens und aufgeschlammten Verschmutzungsschichten untersucht. Es gilt hierbei zu untersuchen, mit welchen Parametern der Verschmutzungsschicht (Zusammensetzung, Flüssigkeit, Dicke) eine differenzierende Bewertung von verschiedenen Isolierwerkstoffen möglich ist.

Der Einfluss von Oberflächenladungen auf die Hydrophobie soll mit Hilfe von Aufladeversuchen ermittelt werden. Dabei gilt es, die Oberflächenladungsdichte und die Verteilung der Ladungen in Abhängigkeit von der Aufladezeit zu quantifizieren und einen möglichen Einfluss auf den Hydrophobiezustand mit Hilfe der Messung der Tropfenrandwinkel zu bestimmen.

Mit dem Dynamischen Tropfen-Prüfverfahren wird die Beständigkeit der Hydrophobie gegen fremdschichtinitiierte Teilentladungen untersucht. Es soll den Ursachen für die bisher noch relativ große Streuung auf den Grund gegangen werden mit dem Ziel, diese zu verringern und alle Parameter zu bestimmen, die eine Reproduzierbarkeit des Verfahrens ermöglichen.

3 Durchführung der Versuche und Ergebnisse

3.1 Bestimmung der Oberflächenrauheit elastomerer Werkstoffe

In diesem Kapitel sollen zunächst die Kenngrößen der Oberflächenrauheit angegeben und erläutert werden. Zudem werden die Methoden zur Rauheitsmessung erläutert und deren Eignung anhand der Ergebnisse von Messungen an elastomeren Werkstoffen diskutiert.

3.1.1 Rauheitskenngrößen

Die Oberflächenrauheit ist eine der Kenngrößen der Oberflächenbeschaffenheit, die man nach DIN EN ISO 4287 und DIN EN ISO 4288 mit dem Tastschnittverfahren ermitteln kann. Die Oberflächenrauheit wird aus dem ermittelten Rauheitsprofil berechnet. Zur Beschreibung der Oberflächenrauheit werden in der vorliegenden Arbeit folgende Kenngrößen herangezogen:

Rz: größte Höhe des Profils (Bild 3-1)

Ra: arithmetischer Mittelwert der Profilordinaten, $Ra = \frac{1}{l} \int_0^l |Z(x)| dx$

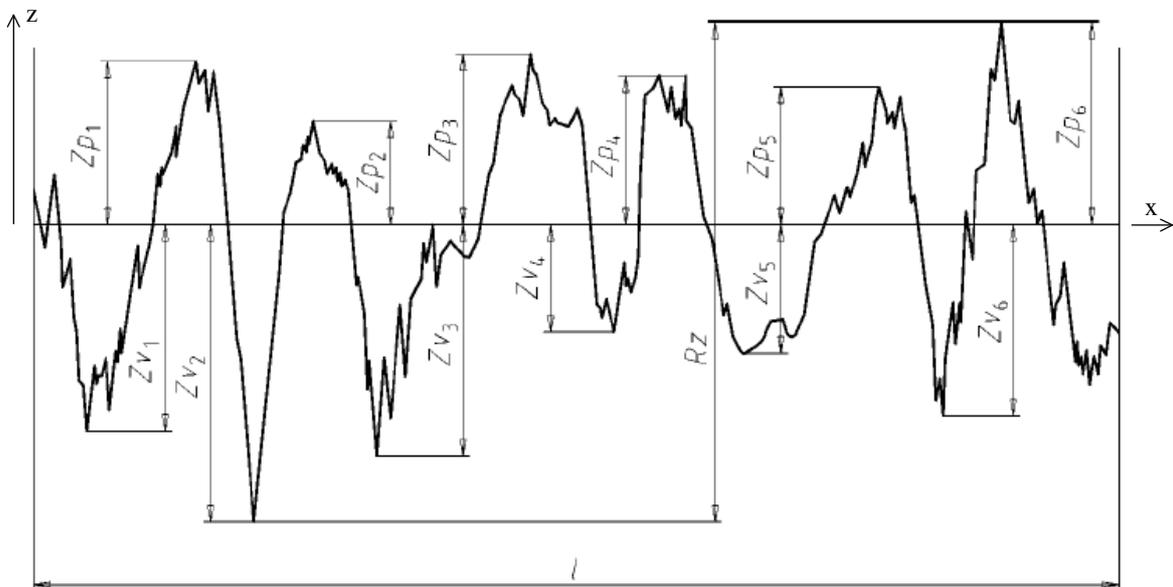


Bild 3-1 Definition von Rz an einer Einzelmessstrecke nach DIN EN ISO 4287

Rz und Ra werden für die Bewertung der Oberflächenrauheit herangezogen, da diese beiden Kenngrößen aufgrund ihrer Definition als repräsentativ für die betrachtete Werkstückoberfläche angesehen werden können. Andere Kenngrößen wie z. B. Rp, die Höhe der größten Profilspitze, beschreiben vereinzelte lokale Abweichungen der Oberflächenbeschaffenheit.

Die Kenngrößen der Oberflächenrauheit können nach den oben genannten Normen über eine Messstrecke ermittelt werden, die aus einer oder mehreren Einzelmessstrecken l besteht. Die Einzelmessstrecken liegen je nach dem Bereich der Oberflächenrauheit zwischen 0,08 und 8 mm. Für den Regelfall legt EN ISO 4288 eine Anzahl von 5 Einzelmessstrecken fest, was auch in der vorliegenden Arbeit angewendet wurde. Da die Oberflächenrauheit erfahrungsgemäß nicht überall exakt gleich ist, wurden die Kenngrößen der Oberflächenrauheit nach den Vorgaben aus EN ISO 4288 an mehreren Stellen gemessen. Aus diesen Messungen (5 je Oberfläche) wurde der arithmetische Mittelwert gebildet, welcher aus Gründen der Vereinfachung im Folgenden als Ra bzw. Rz angegeben ist.

3.1.2 Messmethoden und verwendete Messgeräte

Zur Messung der Oberflächenrauheit von Werkstoffen stehen grundsätzlich zwei verschiedene Möglichkeiten zur Verfügung, nämlich die Messung mit taktilen oder berührungslosen optischen Sensoren. Bei einem taktilen Rauheitsmessgerät tastet eine Diamantspitze die Oberfläche des Werkstoffs ab. Messgeräte dieser Art sind für harte Werkstoffe wie z. B. Metalle sehr gut geeignet. Sie sind leicht zu bedienen und liefern zuverlässige Messwerte, weshalb sie für diese Zwecke seit vielen Jahren erfolgreich eingesetzt werden. Für die Messung auf elastomeren Werkstoffen erscheint diese Methode jedoch nur eingeschränkt geeignet, da anzunehmen ist, dass die Diamantspitze - zumindest teilweise - in das Material eintritt und somit falsche, vermutlich zu kleine Messwerte liefert (siehe Kapitel 2.2.2.1).

Um dies zu untersuchen, wurde für die Bestimmung der Kenngrößen der Oberflächenrauheit der elastomeren Isolierwerkstoffe ein Laserprofilometer verwendet. Hierbei erfolgt die Messung berührungslos durch Abtastung der Werkstoffoberfläche mit einem Laserstrahl, der eine Ortsauflösung von bis zu 1 μm in x- und y-Richtung ermöglicht.

Für die Messungen im Rahmen dieser Arbeit standen ein taktiles Rauheitsmessgerät SurfTest 301 der Firma Mitutoyo (Spitzendurchmesser ca. 5 μm) sowie ein berührungslos arbeitendes Laserprofilometer μScan der Firma Nanofocus mit Autofokussensor (Durchmesser des Messflecks 1 μm) zur Verfügung (Bild 3-2).

Beim taktilen Messgerät werden die Messwerte direkt vom Gerät abgelesen. Das Laserprofilometer arbeitet mit einem Autofokussensor, der nach dem Prinzip der Lasertriangulation arbeitet [Häu-04], [Häu-97] und es ermöglicht, dass die gemessenen Rauheitsprofile mit der zum Gerät gehörenden Software μ Soft ausgewertet und gespeichert werden können. Mit dem Laserprofilometer ist zudem eine dreidimensionale Vermessung der Werkstoffoberfläche bis zu einer maximalen Größe von 100 mm x 100 mm durchführbar, was eine räumliche Darstellung der abgetasteten Fläche ermöglicht.



Bild 3-2 Taktiler Rauheitsmessgerät SJ-301 (Fa. Mitutoyo, links), Laserprofilometer μ Scan mit Autofokussensor (Fa. Nanofocus, rechts)

3.1.3 Herstellung von Isolierstoffprüflingen definierter Oberflächenrauheit

Bei der Herstellung von Isolierstoffprüflingen wurde zunächst der Ansatz verfolgt, den Einfluss der Oberflächenrauheit auf die Hydrophobie durch die Herstellung möglichst glatter Prüflinge ($R_z = 0$) zu vermeiden. Hierbei sollte auf die Hilfe von Formtrennmitteln wie z. B. Silikonöl verzichtet werden, da diese teilweise in den Isolierwerkstoff eindringen und dessen Hydrophobie beeinflussen können. Deshalb wurden glatte Folien aus PTFE und Polyimid zwischen den Gussformen und den Silikonelastomeren verwendet. Es war jedoch mit dieser Methode nicht möglich, gleichmäßige Isolierstoffoberflächen herzustellen, da es zu Lufteinschlüssen sowohl zwischen den Folien und den Gussformen als auch zwischen dem Werkstoff und den Folien kam.

Deshalb wurden in einem zweiten Schritt Gussformen aus Aluminium verwendet, deren Oberfläche abgedreht und anschließend poliert wurde. Ein Teil dieser Aluminiumplatten wurde nach dem Polieren durch Druckstrahlen mit Glasperlen (mittlere Korngröße 100 - 300 μm) bzw. Edelmetallpulver (mittlere Korngröße 40 - 90 μm) aufgeraut. Durch das Druckstrahlen erhält man auf der behandelten Oberfläche eine gleichmäßige

und reproduzierbare Oberflächenrauheit. Für die Versuche im Rahmen dieser Arbeit konnten so Oberflächenrauheiten der Gussformen im Bereich von $Rz \approx 2 - 21 \mu\text{m}$ erzeugt werden.

Für die direkte Herstellung von Isolierstoffprüflingen in den Gussformen konnte nur RTV-Silikonelastomer eingesetzt werden, da plattenförmige Prüflinge aus HTV- und LSR-Silikonelastomer im Gegensatz zu RTV-Silikonelastomer ohne Trennmittel oder Folien nur schwer entformbar sind. Die Verwendung von RTV-Silikonelastomer bietet zusätzlich den Vorteil, dass das unvernetzte Polymer bei Raumtemperatur flüssig ist und somit ohne aufwendige Apparaturen auch Prüflinge im institutseigenen Labor hergestellt werden konnten. Mit den auf diese Art hergestellten Prüflingen wurden nun die Untersuchungen zum Einfluss der Oberflächenrauheit auf die Hydrophobieeigenschaften untersucht.

3.1.4 Ergebnisse

3.1.4.1 Vergleichbarkeit des taktilen und des optischen Messverfahrens

Um die Vergleichbarkeit der Messmethoden zu untersuchen, wurden die Messungen mit beiden Messverfahren (optisch und taktil) zunächst an einem Rauheitsnormal sowie an konventionell (durch Drehen und anschließendes Polieren) hergestellten Metallplatten durchgeführt (Tabelle 3-1).

Tabelle 3-1 Messergebnisse der Rauheitsmessungen an einem Rauheitsnormal (Sollwerte: $Rz = 9,9 \mu\text{m}$, $Ra = 3,1 \mu\text{m}$) und an polierten Platten aus Aluminium bzw. Stahl

<i>Prüfling</i>	<i>Rz [μm]</i>			<i>Ra [μm]</i>		
	<i>Taktil</i>	<i>Optisch</i>	<i>Optisch (mit Filter)</i>	<i>Taktil</i>	<i>Optisch</i>	<i>Optisch (mit Filter)</i>
Rauheitsnormal (Stahl)	10,2	10,5	10,2	3,1	3,1	3,1
Aluplatte 1	0,6	1,2	1,0	0,1	0,1	0,1
Aluplatte 2	0,6	1,8	1,6	0,1	0,2	0,2
Stahlplatte	1,0	1,6	1,2	0,1	0,1	0,1

Die Ergebnisse zeigen, dass die mit beiden Verfahren erzielten Ergebnisse keinen signifikanten Unterschied aufweisen. Der tendenziell höhere Wert für Rz bei der optischen Messung ist auf die höhere Auflösung des Lasersensors (Durchmesser des Messflecks $1 \mu\text{m}$) als des taktilen Sensors (Spitzendurchmesser der Diamantnadel ca. $5 \mu\text{m}$) zurückzuführen. Die Spitze der Diamantnadel kann somit nicht genau so tiefe

Profiltäler ermitteln wie der Lasersensor. Zudem können durch die harte Diamantnadel Profilspitzen quasi abgeschnitten werden, was sich sogar bei der Messung der Oberflächenrauheit von Aluminiumplatten durch die Ausbildung eines feinen Kratzers darstellt. Beides führt dazu, dass ein taktile Sensor wie ein Tiefpass wirkt und somit kleinere Werte für die Oberflächenrauheit liefert. Dieser Zusammenhang lässt sich gut nachweisen, wenn man die Ergebnisse der optischen Messungen mit einem so genannten Nadelfilter, der Bestandteil der Auswertesoftware ist, ermittelt. Dieser simuliert, wie sich die Oberflächenrauheit bei der Messung mit einem taktilen Sensor mit einem bestimmten Nadelfilter darstellt. Für den vorliegenden Fall wurde ein Spitzendurchmesser von $5\ \mu\text{m}$, wie es dem der Diamantnadel entspricht, eingegeben. Damit wird der Unterschied zwischen optischer und taktiler Messung noch geringer. Anhand der Messwerte aus Tabelle 3-1 ist gut zu erkennen, dass der arithmetische Mittelwert der Profildordinaten R_a (siehe Kapitel 3.1.1) aufgrund der Art seiner Berechnung über das Integral der Abstände zur Mittellinie nicht signifikant vom Messverfahren und somit auch nicht vom Nadelfilter beeinflusst wird.

Bei der Bestimmung der Kenngrößen der Oberflächenrauheit sandgestrahlter Aluminiumoberflächen mit dem verwendeten Laserprofilometer kommt es aufgrund von starker optischer Streuung des Laserstrahls mit zunehmender Oberflächenrauheit zu Problemen bei der Durchführung der Messung. Aufgrund dieser Streuung erhält der Sensor teilweise mehrfach reflektierte Strahlen zurück, die sich im Rauheitsprofil als starke Spitzen und Täler bemerkbar machen und das Messergebnis verfälschen (Bild 3-3).

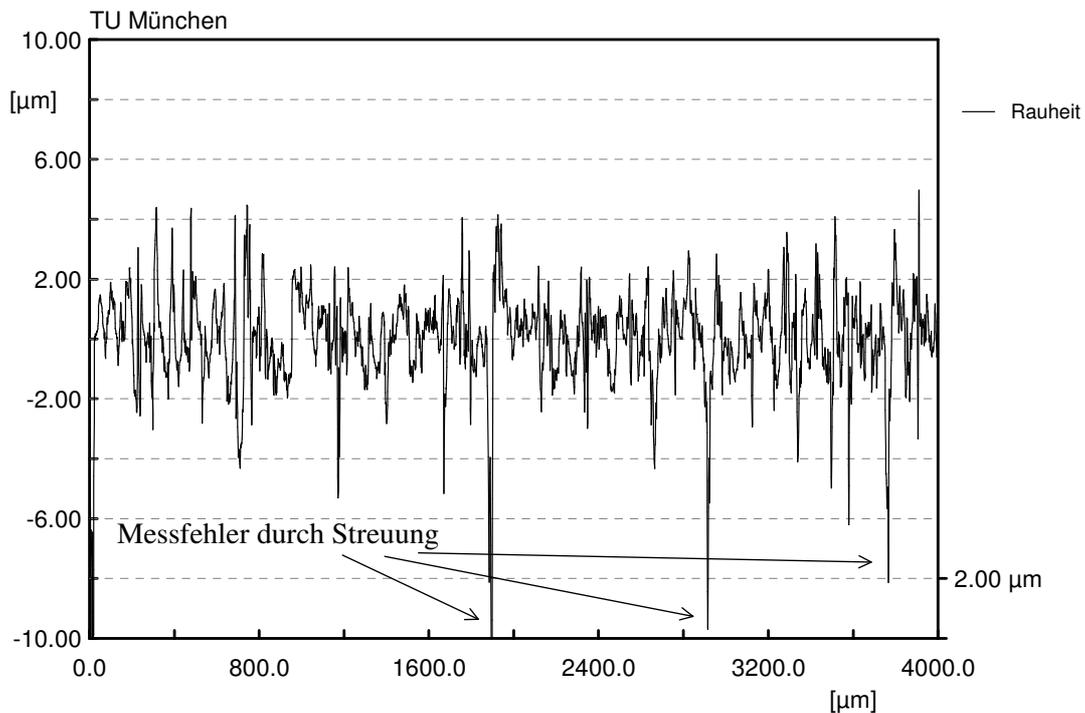


Bild 3-3 Beispiel für eine Profilverfälschung durch optische Streuung des Laserstrahls:

Messung mit Laserprofilometer μ Scan an einer sandgestrahlten Aluminiumplatte,
 $R_z = 4,7$ (taktil gemessen)

Bei den untersuchten druckgestrahlten Aluminiumplatten mit den taktil gemessenen Rauheiten $R_z > 10 \mu\text{m}$ ist die optische Messmethode mit dem verwendeten Sensor nicht mehr anwendbar, da die Fokussierung des Autofokussensors aufgrund zu starker optischer Streuung des Laserstrahls nicht mehr zuverlässig möglich ist. Für die Angabe der Rauheiten der gestrahlten Aluminiumplatten wurde deshalb auf die taktile Messung zurückgegriffen.

3.1.4.2 Anwendbarkeit taktiler Rauheitsmessung an Elastomeren

Die Messergebnisse der Kenngrößen der Oberflächenrauheit von elastomeren Werkstoffen, die mit dem taktilen Verfahren gemessen wurden, weichen signifikant von den optisch gemessenen Werten ab (Tabelle 3-2).

Tabelle 3-2 Vergleich taktiler und optisch gemessener Kenngrößen der Oberflächenrauheit an plattenförmigen Prüflingen verschiedener Silikonelastomere

Werkstoff	$R_z [\mu\text{m}]$		$R_a [\mu\text{m}]$	
	Taktil	Optisch	Taktil	Optisch
RTV1a	0,7	2,0	0,1	0,2
RTV1b	2,4	10,6	0,5	1,2
RTV1c	3,5	13,5	0,9	1,8
RTV2a	2,0	9,5	0,5	1,2
RTV2b	3,7	12,2	0,9	1,7
RTV3	1,6	6,2	0,4	0,6
HTV1	1,9	4,1	0,4	0,6
HTV2	2,5	9,4	0,5	1,2
HTV3	3,3	7,3	0,8	0,8
HTV4	3,3	9,0	0,8	1,2
HTV5	7,1	12,9	2,0	1,6
LSR	1,0	1,2	0,3	0,2

Anmerkung: Die Zahlen bei der Werkstoffangabe kennzeichnen verschiedene Hersteller,

Chargen oder Formulierungen der Isolierwerkstoffe, Buchstaben kennzeichnen verschiedene Gussformen bei gleichem Isolierwerkstoff.

Taktil werden also in der Regel bis zu einem Faktor von 3 – 4 kleinere Werte gemessen als mit dem optischen Verfahren. Dies zeigt deutlich, dass die Kenngrößen der Oberflächenrauheit der hier untersuchten elastomeren Isolierwerkstoffe mit einem taktilen Messverfahren nicht korrekt bestimmt werden können. Für alle weiteren Rauheitsmessungen an elastomeren Werkstoffen wurden die Kenngrößen der Oberflächenrauheit deshalb nur noch optisch bestimmt.

3.1.4.3 Oberflächenrauheit von realen Isolatoren

Für die Untersuchung der Oberflächenrauheit von realen Isolatoren stand eine kleine Anzahl an Schirmen eines neuen und mehrerer über verschiedene Zeiträume im Betrieb gealterten Langstab- und Fahrleitungsisolatoren verschiedener Hersteller zur Verfügung (siehe Tabelle 3-3). Die Schirme waren teilweise stark verschmutzt und mussten für die Messungen mit Wasser und Isopropanol gereinigt werden, da die anhaftenden Verschmutzungsschichten den Laserstrahl des Laserprofilometers nicht genügend reflektierten und somit keine Messungen möglich waren. Die Kenngrößen der Oberflächenrauheit der Schirme wurden jeweils auf der Ober- und Unterseite bestimmt, um einen eventuellen Einfluss des Herstellungs- oder Alterungsprozesses erkennen zu können.

Der neue Isolatorschirm aus HTV-Silikonelastomer weist auf der Unterseite eine geringfügig kleinere Oberflächenrauheit auf als auf der Oberseite (siehe Tabelle 3-3). Dies ist vermutlich auf den Herstellungsprozess zurückzuführen. An den im Betrieb gealterten Isolatoroberflächen konnte kein signifikanter Unterschied der Oberflächenrauheit zwischen Ober- und Unterseite gefunden werden. Da kein Zugriff auf eventuelle Rückstellmuster bestand, konnte deren Oberflächenrauheit nicht bestimmt werden. Somit können auf Basis der vorliegenden Informationen noch keine direkten Rückschlüsse auf eine Änderung der Oberflächenrauheit im Betrieb gezogen werden.

Die Messungen zeigen insgesamt, dass die Oberflächenrauheit der untersuchten realen Isolatoroberflächen im Bereich von $R_z = 5 - 13 \mu\text{m}$ bzw. $R_a = 0,4 - 1,4 \mu\text{m}$ liegt (Tabelle 3-3).

Tabelle 3-3 Kenngrößen der Oberflächenrauheit von neuen und gealterten Langstab- und Fahrleitungsisolatoren

Hersteller	Isolator Nr.	Werkstoff der Isolatorschirme	Rz [μm]		Ra [μm]		Alterungszustand
			Oberseite	Unterseite	Oberseite	Unterseite	
Lapp Insulator GmbH	1	HTV	9,0	6,5	1,2	0,7	neu
	2		12,9	11,7	1,6	1,4	hergestellt 1998, Einsatzbedingungen nicht bekannt
Pfisterer Sefag AG	3		7,8	10,3	0,8	1,3	5 Jahre bei 25 kV im rumänischen Bahnnetz
HCT	4		9,4	10,3	1,2	1,2	Alter und Einsatzbedingungen nicht bekannt
	5		7,0	7,0	0,8	0,7	
Pfisterer Sefag AG	6	RTV	6,2	7,2	0,6	0,9	12 Jahre bei 12 kV in einem Tunnel der BLS

3.1.4.4 Abbildung der Oberflächenrauheit der Gussform auf die Prüflinge

Die Messungen mit dem Laserprofilometer an den Prüflingen aus RTV-Silikonelastomer liefern tendenziell größere Messwerte als die taktile Messung auf den Gussplatten aus Aluminium, in denen die Prüflinge hergestellt wurden. Dies liegt an der schon diskutierten Tiefpasswirkung der taktilen Messung bzw. der höheren Auflösung des Lasersensor (siehe Kapitel 3.1.4.1). Zudem ist der verwendete RTV-Werkstoff für die Wellenlänge des im Autofokussensor verwendeten Lasers teildurchlässig. Dies führt zu teilweisem Eindringen des Lasers in das Material, wo er zusätzlichen reflektiert wird, und deshalb zu tendenziell leicht erhöhten Messwerten. Es zeigt sich aber deutlich, dass die Oberflächenrauheit der Gussplatten und der Prüflingsoberfläche keine signifikanten Unterschiede aufweist (Tabelle 3-4).

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass sich die Oberflächenrauheit der Gussplatten direkt auf die Prüflinge abbildet. Somit eignet sich die Oberflächenbehandlung der Gussformen zum Erzeugen von definierten Oberflächenrauheiten auf den Isolierstoffprüflingen, um damit z. B. den Einfluss der Oberflächenrauheit auf die Hydrophobie zu untersuchen.

Tabelle 3-4 Vergleich der Rauheiten der Gussplatten und Prüflinge aus RTV-Silikonelastomer

Oberflächenbehandlung der Aluminiumgussplatte	Aluminiumgussplatte (taktil)	RTV (optisch)	Aluminiumgussplatte (taktil)	RTV (optisch)
	Rz [μm]		Ra [μm]	
Polieren	1,8	1,8	0,2	0,2
Strahlen mit Glasperlen	6,7	7,5	0,9	1,0
	7,0	8,3	1,0	1,1
Strahlen mit Edelmetall	9,0	10,2	1,3	1,5
	13,0	15,7	2,3	2,3
	14,6	16,9	2,2	2,3
	16,0	15,7	2,4	2,7

3.2 Bestimmung des Hydrophobiezustandes

3.2.1 Randwinkelmessgeräte

Für die Messung von statischen und dynamischen Tropfenrandwinkeln sind Geräte von mehreren Anbietern auf dem Markt verfügbar. Grundsätzlich bestehen diese Geräte aus einer kontinuierlich regelbaren Dosiereinrichtung, mit der Tropfen in verschiedenen Größen auf die Werkstoffoberfläche aufgebracht werden können, einer Lichtquelle zur Beleuchtung des Tropfens und einer optischen Auswerteinrichtung. Bei manuellen Geräten ist diese Auswerteinrichtung ein Objektiv, ähnlich einem Mikroskop, in das ein Winkelmesser (Goniometer) eingebaut ist. Man richtet das Goniometer tangential an den Tropfen im Tripelpunkt Luft–Flüssigkeit–Werkstoff aus und liest den Tropfenrandwinkel von einer Skala ab. Bei (halb)automatischen Randwinkelmessgeräten wird die Tropfenkontur mit Hilfe einer (digitalen) Kamera erfasst (Bild 3-4). Dieses Bild kann nun manuell oder mit Hilfe einer speziellen Software ausgewertet werden, wobei sich bei diesen Geräten – abhängig von der Messmethode (siehe Kapitel 3.1.2) – einem Tropfen zwei Tropfenrandwinkel (links und rechts am Tropfen) zugeordnet werden können.

Zur Durchführung der Versuche im Rahmen dieser Arbeit stand ein halbautomatisches Randwinkelmessgerät OCA 20 (Fa. Dataphysics) mit einem um 90° neigbaren Kippstisch zur Verfügung (Bild 3-5). Mit diesem Gerät ist auch die Messung der Tropfen-

randwinkel an geneigten Prüflingen möglich (siehe Kapitel 2.2.1.1).

Die Dosierung der Flüssigkeit geschieht beim OCA20 über ein elektronisch gesteuertes Spritzenmodul, das eine kontinuierliche Einstellung des Tropfenvolumens im Bereich von $0,001 - 500 \mu\text{l}$ mit einer Dosierungsgeschwindigkeit von $0,1 - 25 \mu\text{l}\cdot\text{s}^{-1}$ ermöglicht. Die Tropfenbilder werden von der eingebauten digitalen Videokamera mit einer Bildrate von 50 s^{-1} erfasst. Die Auswertung der aufgenommenen Tropfenbilder erfolgt mit der Software SCA20 (Fa. Dataphysics). Diese Software ermöglicht es, die Tropfenrandwinkel an einem Live-Bild, an einem gespeicherten Bild oder einem Videofilm zu bestimmen. Sofern nicht anders angegeben, handelt es sich bei den im Folgenden angegebenen Werten um die Medianwerte der Messungen an 5 Tropfen (jeweils links und rechts am Tropfen = 10 Messwerte).

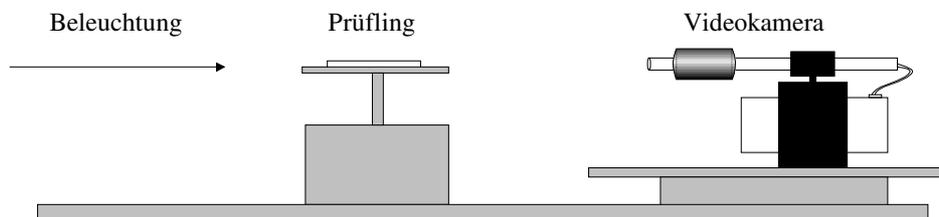


Bild 3-4 Prinzipbild eines Messgerätes zur Tropfenrandwinkelmessung

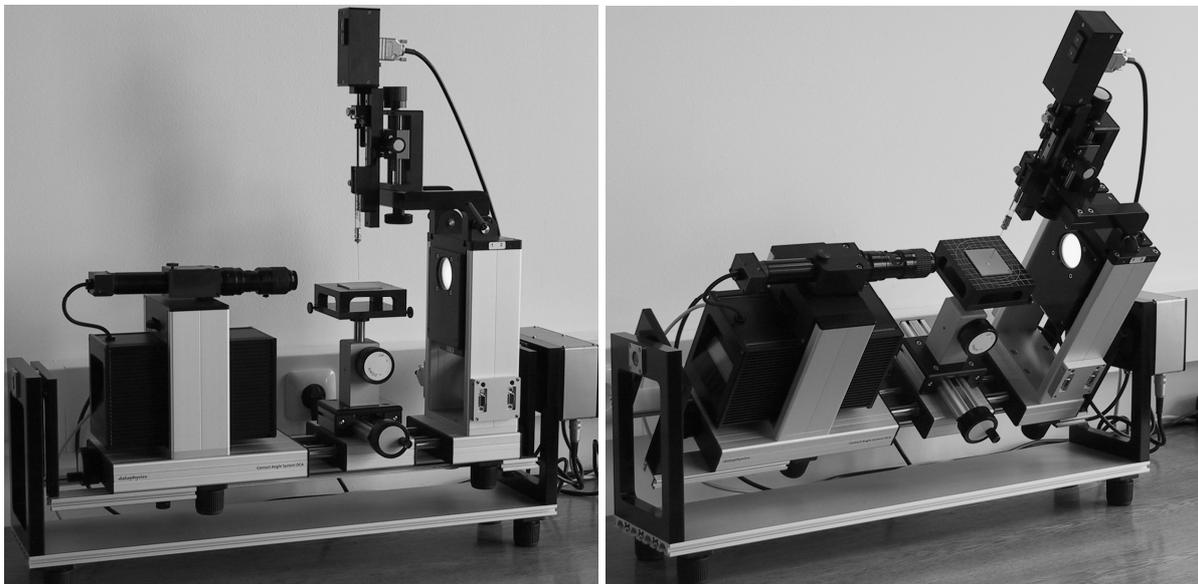


Bild 3-5 Halbautomatisches Tropfenrandwinkelmessgerät OCA20 der Firma Dataphysics mit Kipptisch

3.2.2 Messmethoden

Für die Bestimmung der statischen Tropfenrandwinkel auf Isolierwerkstoffen wird in der vorliegenden Arbeit die Messung an liegenden Tropfen verwendet. Hierbei wird mit Hilfe der Dosiereinrichtung ein Tropfen definierter Größe auf die Werkstoffoberfläche aufgebracht und das Tropfenbild ausgewertet (Bild 3-6). Bleibt dabei die Dosiernadel im Tropfen, wird dies im Folgenden Needle-in-drop-Methode genannt. Wird sie zur Messung herausgezogen, soll dies im Folgenden als Sessile-Drop-Methode bezeichnet werden.

Messungen mit beiden Verfahren haben gezeigt, dass bei der verwendeten Dosiernadel (Außendurchmesser 0,52 mm) und Tropfengrößen $> 1 \mu\text{l}$ keine signifikanten Unterschiede bei den Messungen auftreten.

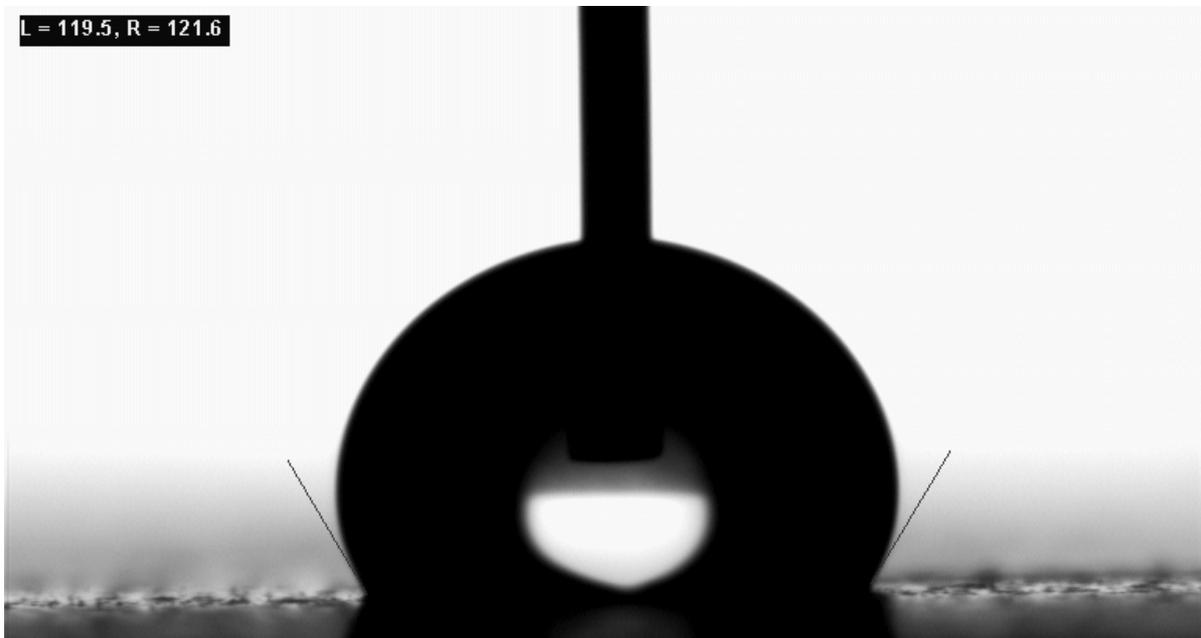


Bild 3-6 Statische Tropfenrandwinkelmessung beidseitig an einem ruhenden Tropfen.

Die dynamischen Tropfenrandwinkel können auf zweierlei Arten bestimmt werden. Am häufigsten wird in der Praxis aufgrund des geringeren (Kosten-)Aufwandes die Volumenänderungsmethode verwendet (siehe Kapitel 2.2.1.1). Hierbei bleibt die Kanüle der Dosiereinrichtung nach Aufbringen des Tropfens in diesem platziert. Nun wird weiter Flüssigkeit hinzudosiert, bis sich die Breite der Basislinie des Tropfens ändert. Der Tropfenrandwinkel, der zuletzt vor der sprungartigen Änderung der Basislinie ermittelt wird, ist der Vorrückwinkel. Analog dazu wird der Rückzugswinkel bestimmt, d. h. das Tropfenvolumen wird solange verkleinert, bis sich die Basislinie sprungartig verkürzt. Der Winkel, der direkt vor dieser Verkürzung bestimmt wird, ist der Rückzugswinkel. Bei dieser Methode ist zu beachten, dass die Messungen quasi stationär durchzuführen sind. Dies bedeutet, dass die Dosierung des Wassers langsam

geschehen muss, um genaue Ergebnisse zu erhalten. Als guter Anhaltswert hat sich ein Zehntel bis ein Zwanzigstel des aufgetragenen Tropfenvolumens pro Sekunde erwiesen. Somit ist es auch möglich, Versuche mit verschiedenen Tropfengrößen in der gleichen Zeit durchzuführen und dadurch die Zeit, in der Wechselwirkungen zwischen dem Isolierstoff und dem Tropfen auftreten können, zu minimieren, um dadurch reproduzierbare Messbedingungen zu erreichen.

Die zweite Methode zur Bestimmung des dynamischen Tropfenrandwinkels ist die sogenannte Tilting-Plate-Methode. Hierbei wird der Prüfling nach Aufbringen des Tropfens auf der waagrechten Isolierstoffoberfläche mit der gesamten Messapparatur bis zum Abrollen des Tropfens gekippt (Bild 3-5 rechts). Die Tropfenrandwinkel werden nun in dem Augenblick vor dem Abrollen des Tropfens bestimmt. Somit lassen sich aus einem Bild gleichzeitig Vorrück- und Rückzugswinkel bestimmen (Bild 3-7).

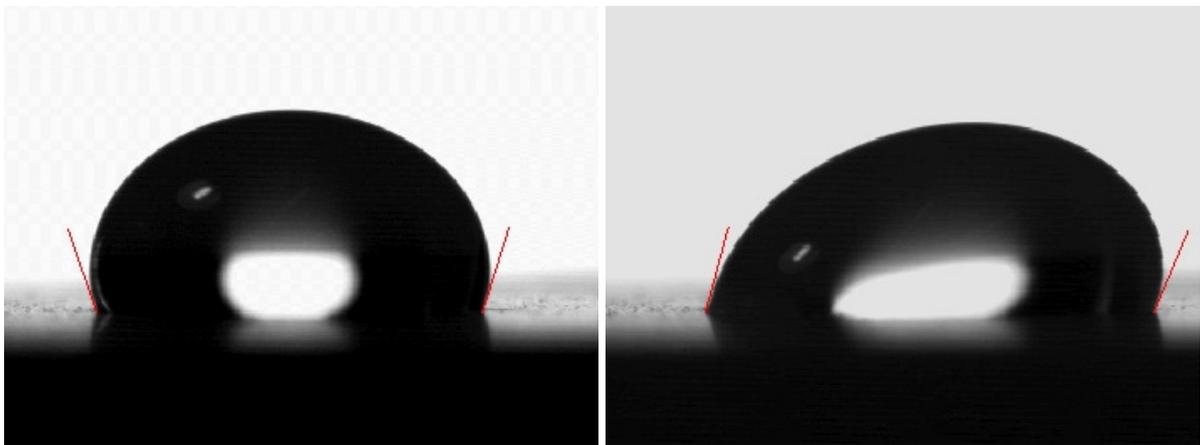


Bild 3-7 Tropfen auf einer waagrechten Oberfläche (links), Tropfen auf einer geneigten Oberfläche (rechts) unmittelbar vor dem Abrollen

Während die Volumenänderungsmethode grundsätzlich bei allen Tropfengrößen angewendet werden kann, stellt man bei der Kippmessmethode fest, dass es nicht bei jedem Tropfenvolumen zu einem Abrollen der Tropfen kommt. Für das Abrollen muss die Tangentialkomponente der Schwerkraft, die am Tropfen angreift, größer werden als die Adhäsionskraft des Tropfens an der Isolierstoffoberfläche. Untersuchungen an mehreren Isolierwerkstoffen zeigen, dass ein Mindestvolumen von ca. 20 - 30 μl für ein Abrollen notwendig ist (Tabelle 3-5).

Dieses Verhalten ist außerhalb der Hochspannungsisoliertechnik zum Beispiel im Zusammenhang mit so genannten super- oder ultrahydrophoben Oberflächen und Beschichtungen bekannt, deren Hydrophobie auf dem Lotus-Effekt beruht [Moc-04], [Mar-03]. Hier werden zum Teil sogar Abrollwinkel von kleiner 10° bei sehr kleinen Tropfenvolumina gemessen.

Für einen Vergleich der beiden Messmethoden wurde deshalb ein Tropfenvolumen

von 50 µl gewählt, da es bei diesem Tropfenvolumen und den hier untersuchten Isolierwerkstoffen immer zum Abrollen kommt. Die Untersuchungen an verschiedenen Isolierwerkstoffen vergleichbarer Oberflächenrauheit zeigen für beide Messmethoden eine gute Übereinstimmung (Bild 3-8).

Tabelle 3-5 Ablaufwinkel für Prüflinge aus verschiedenen Isolierwerkstoffen bei den Tropfenvolumina 5, 25 und 50 µl (jeweils 10 Messwerte je Isolierwerkstoff und Tropfenvolumen)

Isolierstoff	Tropfenvolumen [µl]	Ablaufwinkel [°]		
		Minimalwert	Maximalwert	Median
Epoxidharz (Rz = 2,5 µm)	5	*	*	*
	25	41	53	45
	50	36	42	41
LSR (Rz = 1,0 µm)	5	*	*	*
	25	35	42	37
	50	27	34	28
HTV (Rz = 1,9 µm)	5	*	*	*
	25	*	*	*
	50	36	43	39

* Hier rollen die Tropfen selbst bei 90° Neigung des Kipptisches nicht ab.

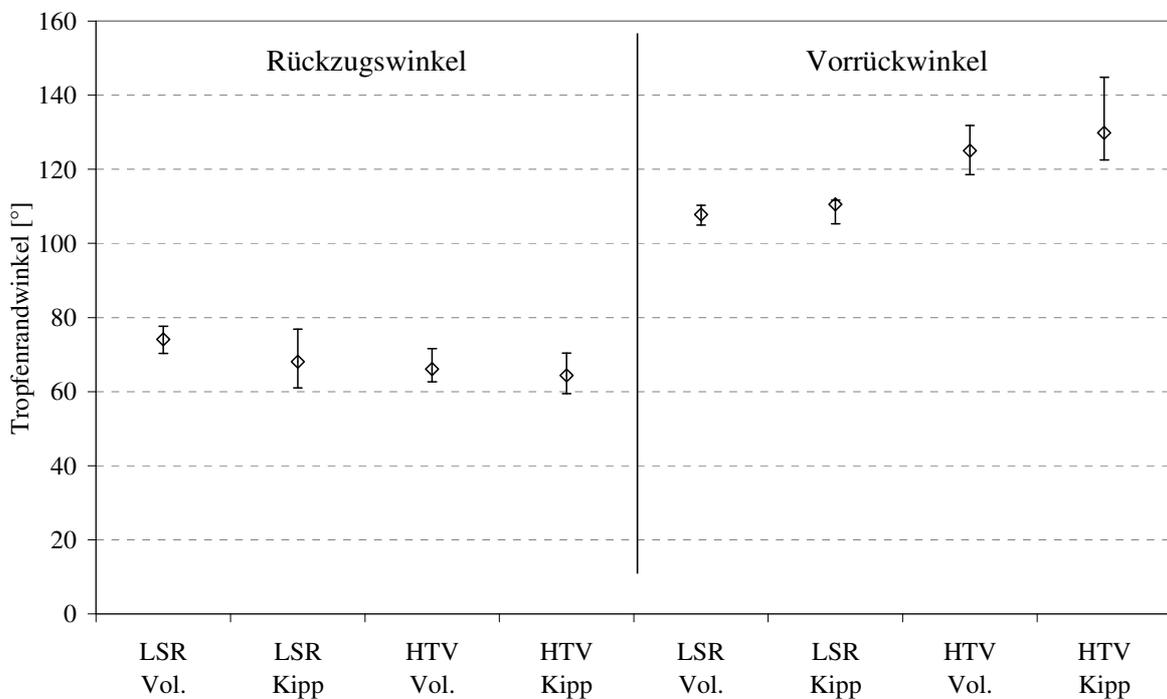


Bild 3-8 Vergleich der dynamischen Tropfenrandwinkel bei Kipp- und Volumenänderungsmethode, Tropfenvolumen 50 µl (jeweils Median und Spannweite von 10 Messwerten je Isolierwerkstoff und Messmethode)

3.2.3 Auswertemethoden

Für die Berechnung der Tropfenrandwinkel ermittelt die Software SCA 20 die Kontur der Tropfen, für deren Auswertung die Software verschiedene Methoden bereit hält (Tabelle 3-6).

Tabelle 3-6 Auswertemethoden mit der Software SCA20

<i>Fitting-Methode</i>	<i>Auswertung der Kontur mit Hilfe</i>
1. Kreis	eines anliegenden Kreises
2. Ellipse	einer anliegenden Ellipse
3. Young-Laplace	des Young-Laplace'schen Algorithmus [All-03]
4. Tangente	einer anliegenden Tangente

Die Auswahl einer bestimmten Methode kann in wesentlichem Maß die Messunsicherheit beeinflussen. Diese hängt bei der Tropfenrandwinkelmessung sowohl von der verwendeten Auswertemethode als auch vom Winkelbereich ab. Anhand der Messungen an Kontaktwinkelstandards mit Winkeln von 15 - 170° kann der Einfluss der Auswertemethode veranschaulicht werden [Dat-12]. Bei der Auswertung der statischen Tropfenrandwinkel erhält man mit dem Young-Laplace'schen Algorithmus stets die kleinste Messunsicherheit. Die Berechnung des Winkels mit diesem Algorithmus benötigt jedoch eine längere Zeit und stellt sehr hohe Anforderungen an den Messrechner, wodurch dieser nicht mehr jedes Tropfenbild auswertet. Deshalb empfiehlt sich für die Messung der dynamischen Tropfenrandwinkel nach [Dat-12] eine für den jeweiligen Bereich des Tropfenrandwinkels am besten geeignete Methode.

Die Messunsicherheit des Kreis- und Ellipsen-Fittings hängt jedoch bei der Messung von realen Tropfen stark vom Tropfenvolumen ab. Bei kleinen Tropfenvolumina (1 - 10 µl) korreliert die Tropfenkontur in der Regel besser mit einem Kreis, bei größeren Tropfenvolumina (25 - 100 µl) infolge des zunehmenden Einflusses der Schwerkraft auf die Tropfenkontur besser mit einer Ellipse (Bild 3-9).

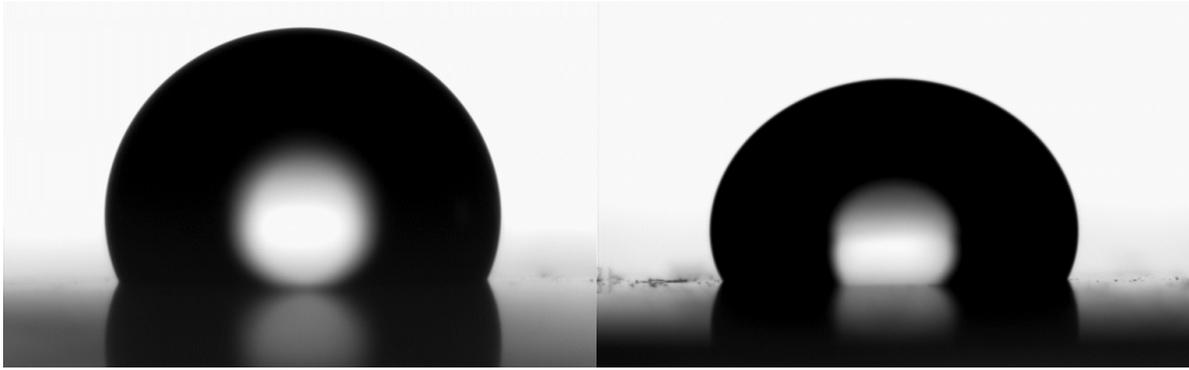


Bild 3-9 Vergleich der Tropfenformen bei 5 μl (links) und 50 μl (rechts)

Bei der Untersuchung an verschiedenen Isolierwerkstoffen hat sich jedoch herausgestellt, dass die Tropfen in den meisten Fällen unsymmetrisch sind, also links und rechts am Tropfen ungleiche Tropfenrandwinkel aufweisen. Dies tritt besonders bei stark aufgerauten sowie Oberflächen mit Verschmutzungsschichten auf. Die Auswertemethoden 1 – 3 (Tabelle 3-6) ziehen für die Berechnung der Tropfenrandwinkel jedoch eine symmetrische Tropfenkontur heran und liefern somit nur ein Ergebnis pro Tropfen. Dieser Wert ist eine Art Mittelwert der beiden Tropfenrandwinkel. Nur beim Tangenten-Fitting ist es möglich, die Werte der unsymmetrischen Tropfenrandwinkel korrekt zu erfassen. Zudem ist bei der Bestimmung der dynamischen Tropfenrandwinkel mit der Kippmethode ausschließlich das Tangenten-Fitting sinnvoll einsetzbar.

Aufgrund der oben aufgeführten Gründe wurde für die vorliegende Arbeit entschieden, die Auswertung ausschließlich mit Hilfe der Tangentenmethode durchzuführen, da diese sowohl für die Bestimmung der statischen als auch der dynamischen Tropfenrandwinkel mit einer bei allen Tropfengrößen zufrieden stellenden Messunsicherheit möglich ist. Nach der Erfahrung des Autors hängt nämlich die erreichbare Messunsicherheit bei der Vermessung von realen Tropfen wesentlich von den Hell-Dunkel-Unterschieden des Tropfenbildes, besonders im Dreiphasenpunkt, ab. Die verschiedenen zu untersuchenden Isolierstoffe reflektieren das Licht unterschiedlich stark, weshalb die Hell-Dunkel-Unterschiede stark variieren können. Besonders bei der Messung von Tropfenrandwinkeln auf der Oberfläche von Verschmutzungsschichten oder bei großen Oberflächenrauheiten ist dies der Fall. Verschmutzungen oder Partikel vor und hinter dem Tropfen erscheinen ebenso auf dem Tropfenbild und können die Messungen erschweren.

In den Versuchen hat sich gezeigt, dass die Messunsicherheit bei der Bestimmung der dynamischen Tropfenrandwinkel mit der Volumenänderungsmethode auch durch die Verwendung kleiner Volumina (z. B. 5 μl) auf ca. $\pm 1^\circ$ verkleinert werden kann. Dieser Effekt kann dadurch erklärt werden, dass bei kleinen Tropfen die sprunghafte Änderung der Länge der Basislinie des Tropfens deutlicher erkennbar ist.

Wie die zahlreichen Untersuchungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit gezeigt haben, kann im Allgemeinen jedoch davon ausgegangen werden, dass im Bereich des in IEC 62073 empfohlenen Tropfenvolumens von 5 - 50 μl die Messunsicherheit mit der Tangentenmethode bei ca. $\pm 2^\circ$ liegt.

3.2.4 Einfluss des Tropfenvolumens auf die Tropfenrandwinkel

Aus der Literatur ist bekannt, dass es mit zunehmendem Tropfenvolumen zunächst zu einer Erhöhung der statischen Tropfenrandwinkel kommt. Bei weiterer Erhöhung des Tropfenvolumens nehmen die Tropfenrandwinkel wieder ab [Jan-97a].

Die Messungen der statischen Tropfenrandwinkel im Rahmen dieser Arbeit an einem HTV-Silikonelastomer im Bereich von 1 - 150 μl bestätigen dieses Verhalten (Bild 3-10) [Ex1-04]. Bei dem untersuchten HTV-Silikonelastomer steigen die statischen Tropfenrandwinkel im Bereich von 1 - 25 μl zunächst an. Im darauf folgenden Bereich bis 150 μl nehmen sie wieder ab. Die Absolutwerte der Mediane der statischen Tropfenrandwinkel unterscheiden sich im untersuchten Bereich maximal um ca. 9° .

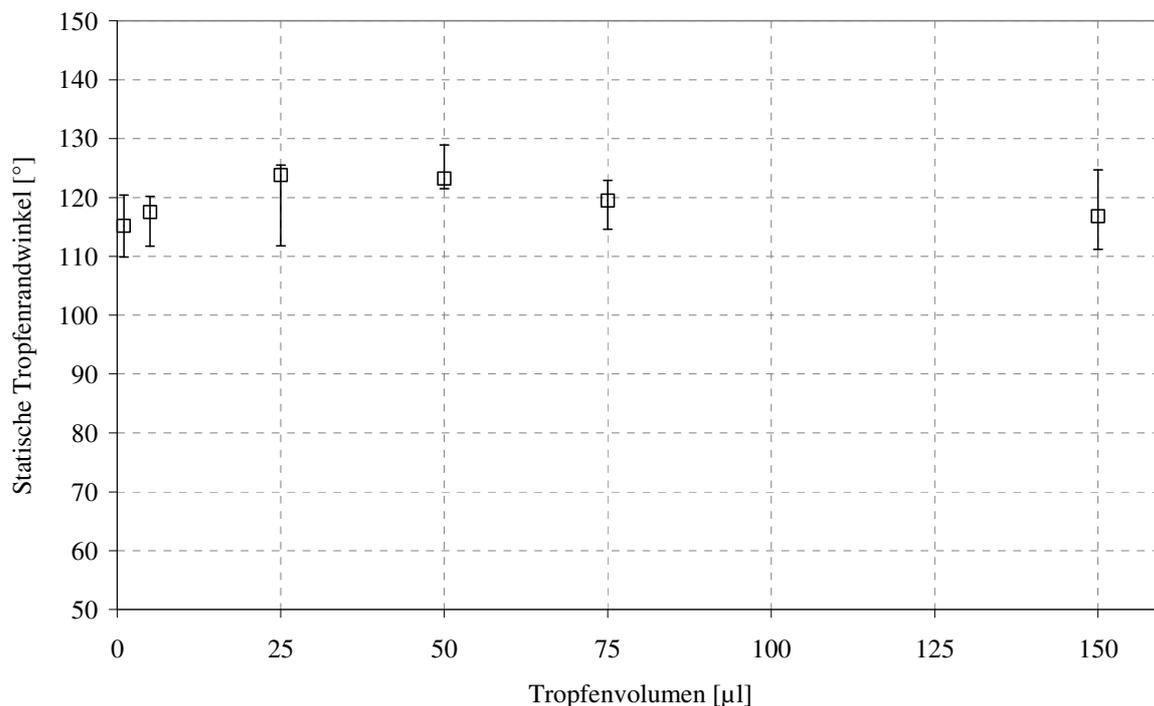


Bild 3-10 Einfluss des Tropfenvolumens auf den statischen Tropfenrandwinkel, HTV-Silikonelastomer, $R_z = 1,9 \mu\text{m}$, Mediane von je 10 Messwerten mit Spannweite

Um den Einfluss des Tropfenvolumens auf den Hydrophobiezustand bei verschiedenen Isolierwerkstoffen zu vergleichen, wurde der von IEC 62073 empfohlene Bereich von 5 - 50 μl ausgewählt. Die Untersuchungen der statischen Tropfenrandwinkel wurden exemplarisch mit Tropfenvolumina von 5, 25 und 50 μl an

Prüflingen aus Epoxidharz, LSR- und HTV-Silikonelastomer durchgeführt, die über eine vergleichbare Oberflächenrauheit verfügen.

Für die untersuchten Isolierwerkstoffe zeigt sich eine ähnliche Abhängigkeit der statischen Tropfenrandwinkel vom Tropfenvolumen. Die statischen Tropfenrandwinkel nehmen bei einer Zunahme des Tropfenvolumen von 5 μl auf 25 μl zu, wobei sie bei einer weiteren Zunahme des Tropfenvolumens wieder leicht abnehmen (Bild 3-11).

Die Ergebnisse der Vorrückwinkel zeigen keine einheitliche Abhängigkeit vom Tropfenvolumen (Bild 3-12). Beim HTV-Silikonelastomer verhalten sich die Vorrückwinkel ähnlich wie die statischen Tropfenrandwinkel, d. h. sie nehmen bei steigendem Tropfenvolumen zunächst zu und anschließend wieder ab. Beim Epoxidharz verhält es sich genau umgekehrt. Die Vorrückwinkel nehmen mit steigendem Tropfenvolumen zunächst ab, danach wieder zu. Auf den Prüflingen aus LSR-Silikonelastomer wird mit zunehmendem Tropfenvolumen eine kontinuierliche Abnahme der Vorrückwinkel festgestellt.

Die Ergebnisse der Messung der Rückzugswinkel bei den drei untersuchten Isolierwerkstoffen zeigen ein ähnliches Verhalten. In allen Fällen wird mit zunehmendem Tropfenvolumen eine Abnahme der Rückzugswinkel beobachtet (Bild 3-13).

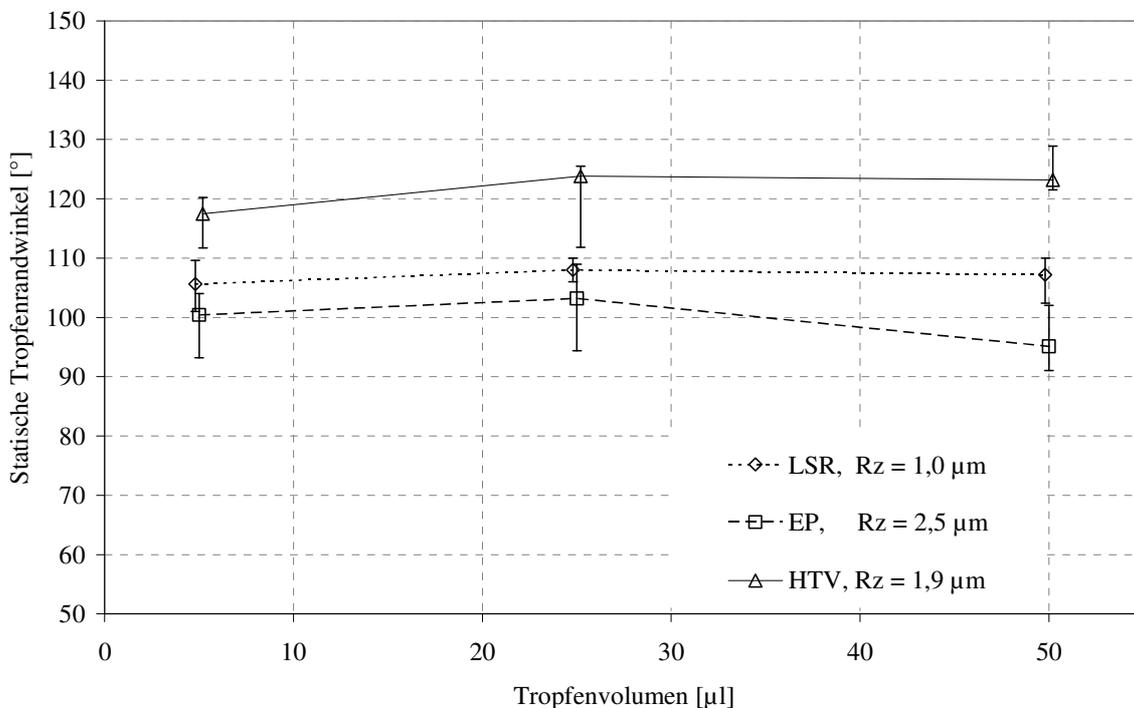


Bild 3-11 Einfluss des Tropfenvolumens im Bereich von 5 - 50 μl auf die statischen Tropfenrandwinkel bei verschiedenen Isolierwerkstoffen, Mediane von je 10 Messwerten mit Spannweite

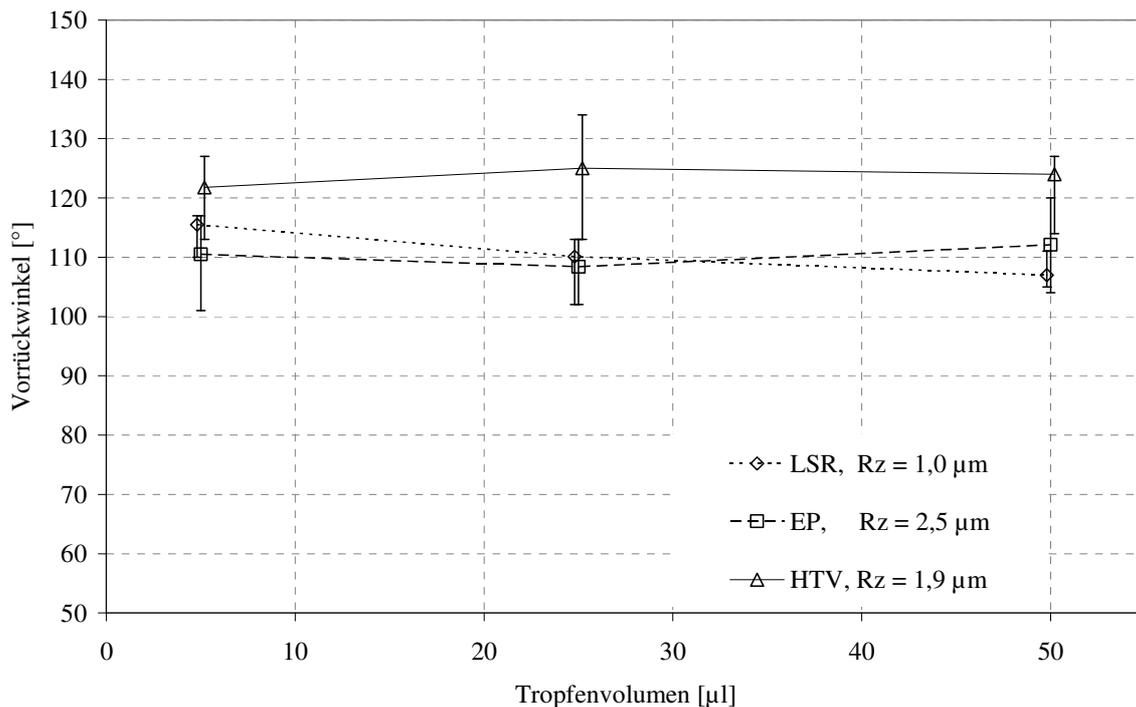


Bild 3-12 Einfluss des Tropfenvolumens im Bereich von 5 - 50 μl auf die Vorrückwinkel bei verschiedenen Isolierwerkstoffen, Mediane von je 10 Messwerten mit Spannweite

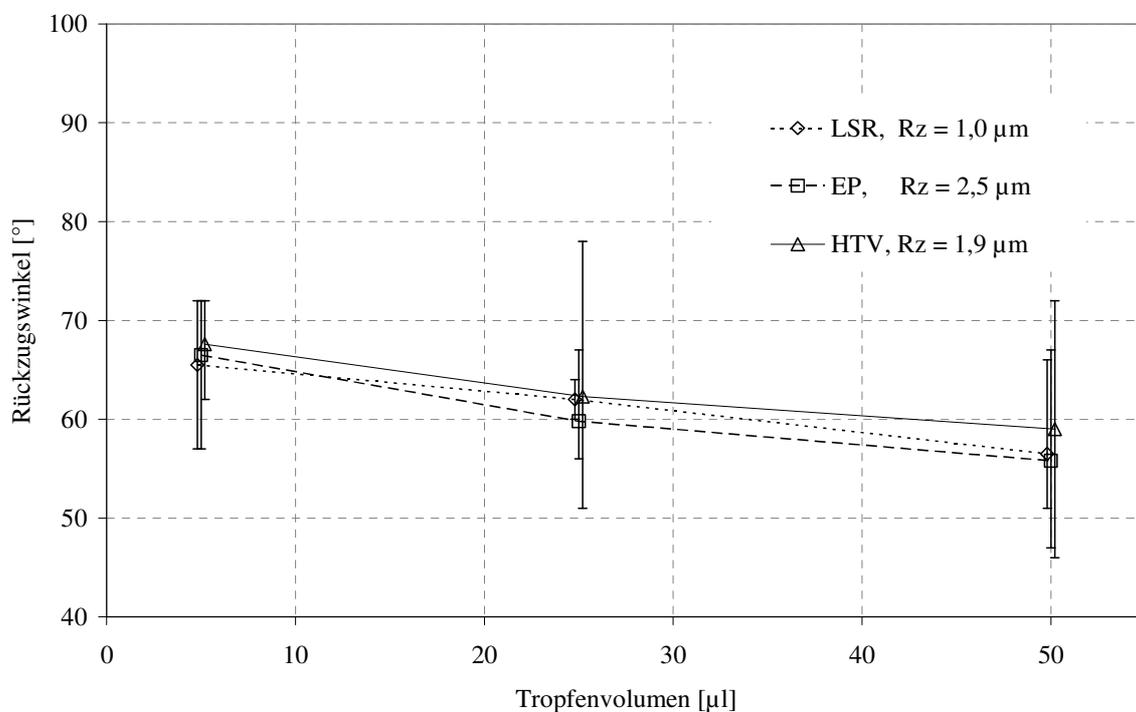


Bild 3-13 Einfluss des Tropfenvolumens im Bereich von 5 - 50 μl auf die Rückzugwinkel bei verschiedenen Isolierwerkstoffen, Mediane von je 10 Messwerten mit Spannweite

Aufgrund der gezeigten Ergebnisse kann gefolgert werden, dass für eine vergleichende Bewertung von Isolierstoffen mit Hilfe der Messung der Tropfenrandwinkel auch im von IEC 62073 empfohlenen Bereich von 5 - 50 μl für eine vergleichende Bewertung ein identisches Tropfenvolumen verwendet werden sollte. Dies gilt sowohl für die statischen als auch für die dynamischen Tropfenrandwinkel. Bei Verwendung unterschiedlicher Tropfenvolumina sind je nach Isolierwerkstoff und Art der Tropfenrandwinkel für die Medianwerte Abweichungen in der Größe von ca. 2 - 11° zu erwarten (Tabelle 3-7).

Tabelle 3-7 Maximale Differenz der Mediane der Tropfenrandwinkel bei Tropfenvolumen im Bereich von 5 - 50 μl bei verschiedenen Isolierwerkstoffen

Isolierwerkstoff	Maximale Differenz der Mediane		
	Statische Tropfenrandwinkel	Vorrückwinkel	Rückzugswinkel
LSR	2,4°	8,5°	9,0°
EP	8,1°	3,7°	10,7°
HTV	6,3°	8,6°	3,2°

Für die vorliegende Arbeit wurde für die vergleichende Bewertung des Hydrophobiezustandes von sauberen und verschmutzten Isolierstoffoberflächen ein Tropfenvolumen von 5 μl gewählt. Dieses Volumen wurde zum einen deshalb gewählt, da sich bei diesem Volumen die geringste Messunsicherheit erreichen ließ (siehe Kapitel 3.2.3). Zum anderen wurden das Tropfenvolumen von 5 μl gewählt, da sich bei den Untersuchungen des Hydrophobietransfers auf künstliche Verschmutzungsschichten (siehe Kapitel 3.3) zeigte, dass größere Tropfen bei unvollständigem Transfer teilweise zu einer Aufweichung und Beschädigung der Verschmutzungsschicht führen können.

3.2.5 Einfluss der Oberflächenrauheit auf den Hydrophobiezustand

Wie in Kapitel 2.2.2.1 gezeigt, beeinflusst die Oberflächenflächenrauheit den Hydrophobiezustand von Isolierwerkstoffen derart, dass Tropfenrandwinkel $> 90^\circ$ mit steigender Oberflächenrauheit ansteigen, während Tropfenrandwinkel $< 90^\circ$ mit steigender Oberflächenrauheit abfallen. Durch die Messung der Tropfenrandwinkel an Prüflingen aus RTV-Silikonelastomer mit verschiedenen Oberflächenrauheiten im Bereich von $R_z = 5 - 38 \mu\text{m}$ bzw. $R_a = 0,8 - 3,5 \mu\text{m}$ (siehe Kapitel 3.1.4.4) zeigt sich dies sehr deutlich (Bild 3-14 und Bild 3-15) [Exl-04], [Exl-05b].

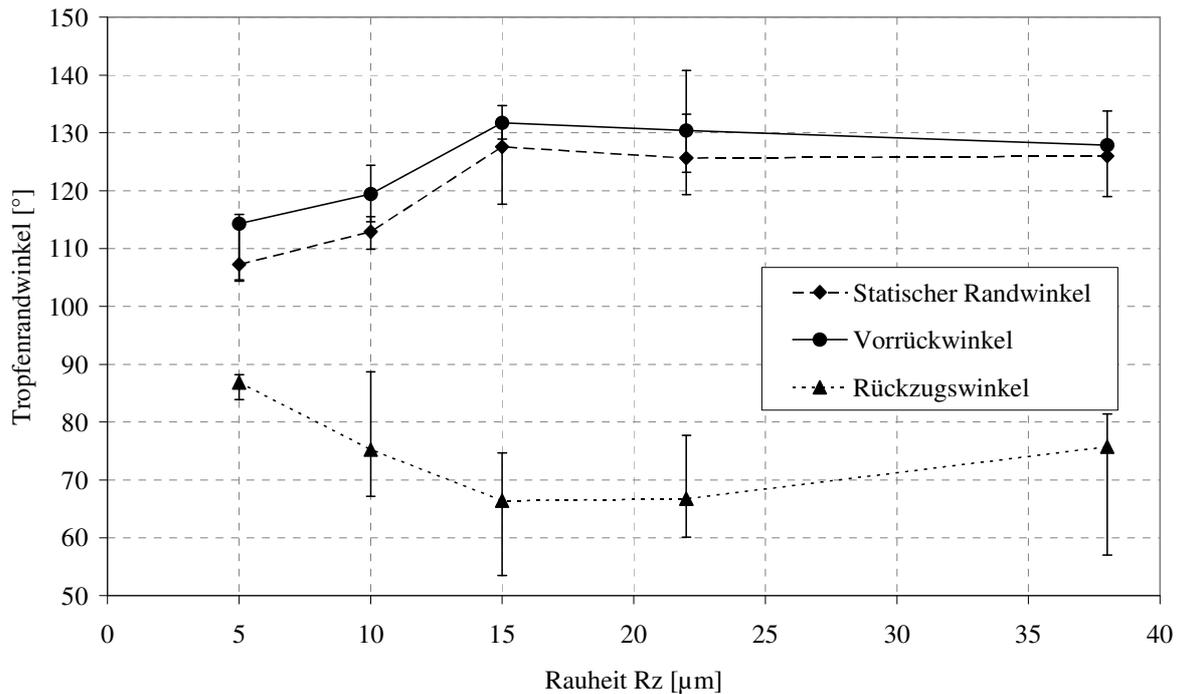


Bild 3-14 Einfluss der Oberflächenrauheit Rz auf die Tropfenrandwinkel, RTV-Silikonelastomer, Tropfenvolumen 5 μl , Mediane und Spannweiten aus je 10 Messwerten

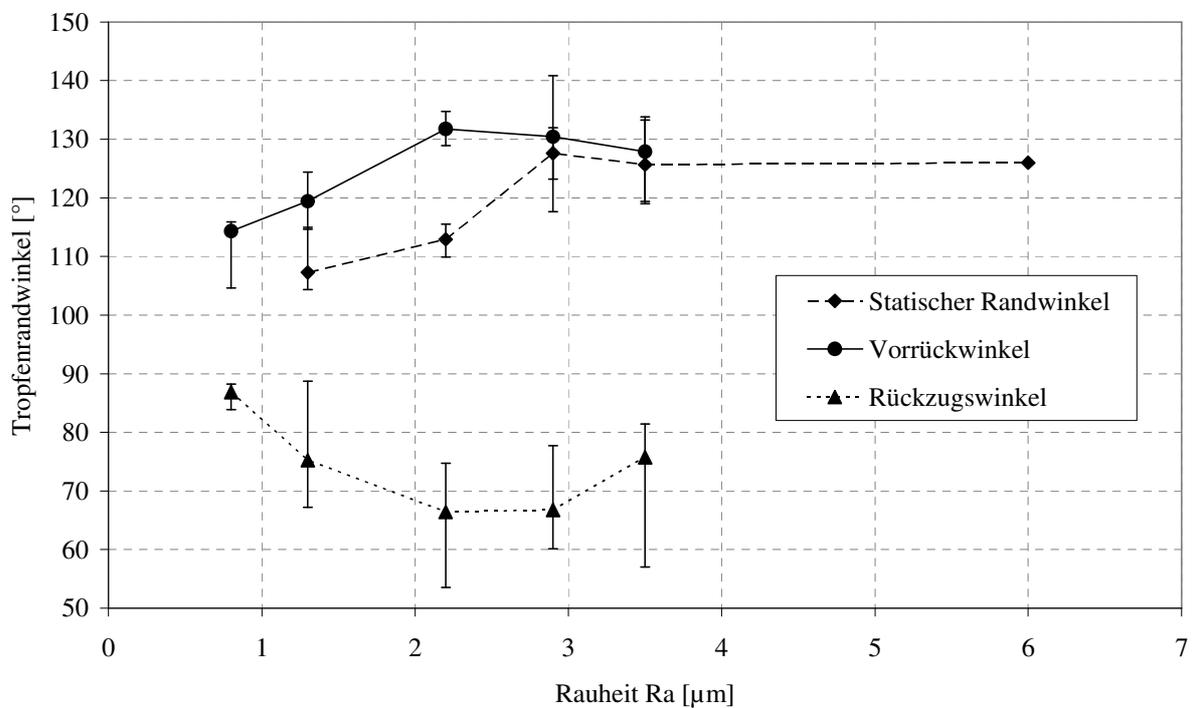


Bild 3-15 Einfluss der Oberflächenrauheit Ra auf die Tropfenrandwinkel, RTV-Silikonelastomer, Tropfenvolumen 5 μl , Mediane und Spannweiten aus je 10 Messwerten

Dieser Trend setzt sich jedoch nicht beliebig fort, sondern es kommt bei dem untersuchten Material zu einer Abschwächung dieses Verhaltens ab einer Oberflächenrauheit von ca. $R_z = 15 \mu\text{m}$ bzw. $R_a = 2,2 \mu\text{m}$. Mit größerer Oberflächenrauheit nehmen die statischen Tropfenrandwinkel tendenziell leicht ab, während die dynamischen Rückzugswinkel ansteigen. Diese Ergebnisse bestätigen Erkenntnisse, die in der Literatur gefunden werden [Jan-97a], [Wu-05a].

Das Verhalten der Tropfenrandwinkel im Bereich von Rauheiten $R_z > 20 \mu\text{m}$ bzw. $R_a > 2,2 \mu\text{m}$ erscheint jedoch für die typische Anwendung auf Isolatoroberflächen unbedeutend, da sich deren Oberflächenrauheit in der Regel im Bereich von $R_z = 5 - 13 \mu\text{m}$ bewegt (siehe Kapitel 3.1.4.3). Aufgrund des hier gezeigten signifikanten Einflusses der Oberflächenrauheit auf den Hydrophobiezustand von Isolierstoffoberflächen ist zu vermuten, dass sich die Oberflächenrauheit auch maßgeblich auf die Bewertung der Hydrophobiebeständigkeit auswirkt (siehe Kapitel 2.2.2.1). Deshalb ist es ratsam, beim Vergleich verschiedener Isolierwerkstoffe oder der Übertragung der Erkenntnisse von Messungen an Laborprüflingen auf reale Isolatoroberflächen die gleichen Oberflächenrauheiten zu verwenden. Ist dies prozessbedingt nicht möglich, sollte alternativ die Oberflächenrauheit der Laborprüflinge und der realen Isolatoroberflächen bestimmt werden, um daraus Rückschlüsse auf eventuelle Unterschiede ziehen zu können.

3.2.6 Einfluss der Messdauer auf das Messergebnis

Werden Tropfen auf Prüflinge aufgebracht und die statischen Tropfenrandwinkel zu verschiedenen Zeitpunkten gemessen, ist festzustellen, dass es zu einem Abfall der Messwerte kommt (Bild 3-16). Bei den untersuchten Materialien konnte die in [Jan-97a] gefundene schnellere Abnahme der statischen Tropfenrandwinkel innerhalb der ersten zwei Minuten jedoch nicht bestätigt werden. Die gleichmäßige Abnahme der Tropfenrandwinkel deutet darauf hin, dass als Hauptmechanismus die Verdunstung der Tropfen verantwortlich ist solange Wechselwirkungen mit dem Isolierwerkstoff eine untergeordnete Rolle spielen. Allerdings bestätigt sich eine Abhängigkeit der Abnahme der statischen Tropfenrandwinkel vom Tropfenvolumen, d. h. bei kleineren Tropfen nehmen die Tropfenrandwinkel tendenziell schneller ab (Bild 3-17) [Ex1-04].

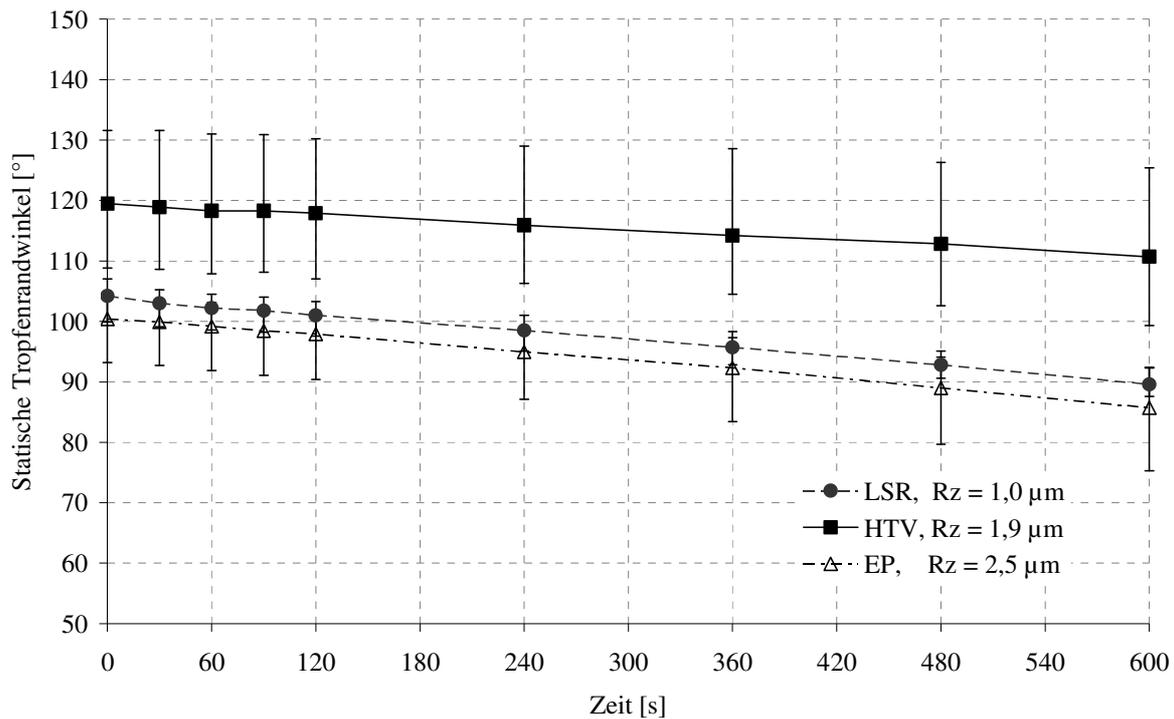


Bild 3-16 Einfluss der Messdauer auf die Tropfenrandwinkel bei verschiedenen Isolierwerkstoffen, Tropfenvolumen 5 µl, Mediane von je 10 Messwerten mit Spannweite

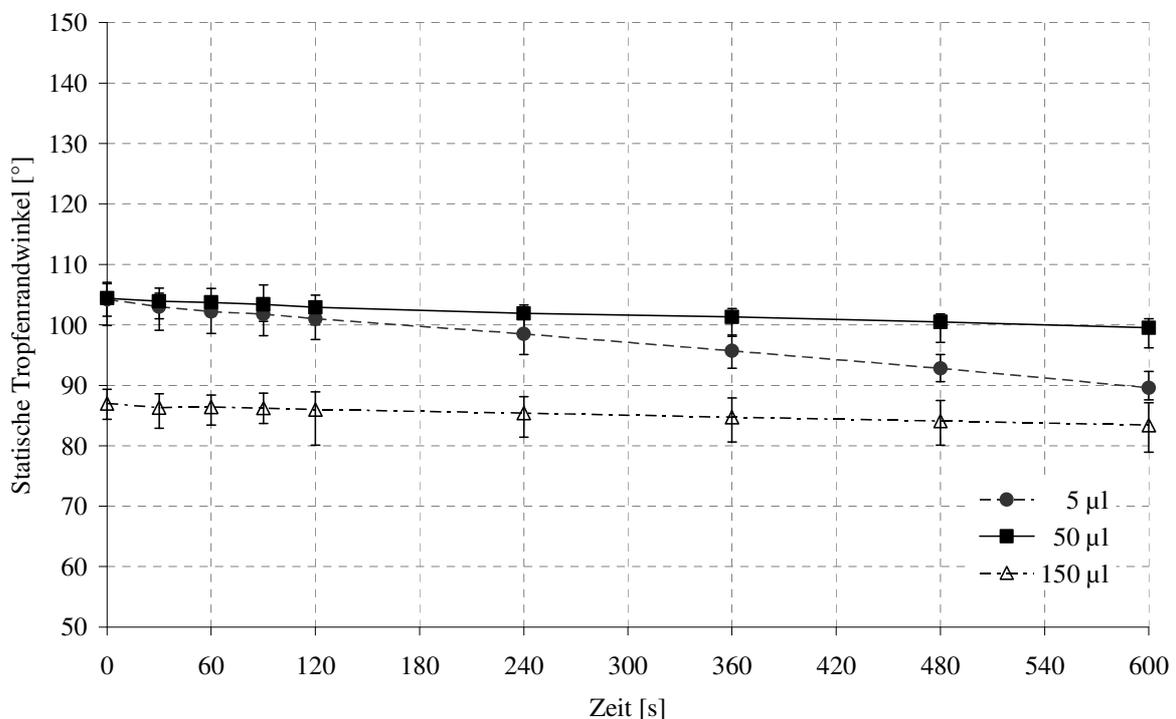


Bild 3-17 Einfluss der Messdauer auf die Tropfenrandwinkel, LSR-Silikonelastomer, Rz = 1,0 µm, Tropfenvolumen 5 - 150 µl, Mediane von je 10 Messwerten mit Spannweite

Innerhalb der ersten Minute, in der nach IEC 62073 die Messung der Tropfenrandwinkel erfolgen soll, liegt die Abnahme bei den untersuchten Materialien und Tropfengrößen jedoch nur bei $2 - 3^\circ$, wodurch im Rahmen der bekannten Streuung bei Messung der Tropfenrandwinkel keine nennenswerte Beeinflussung der Messergebnisse zu erwarten ist.

Um die Vergleichbarkeit der Versuchsergebnisse untereinander sicherzustellen, empfiehlt es sich jedoch, die Messungen immer zum gleichen Zeitpunkt durchzuführen bzw. die Messdauer zumindest zu protokollieren, um gegebenenfalls die Auswirkung der Messdauer auf das Ergebnis abschätzen zu können.

In der Praxis hängt die Messdauer vom verwendeten Messgerät ab. So benötigt man bei dem für diese Arbeit benutzten Messgerät z. B. eine Zeit von ca. 15 - 20 Sekunden pro Tropfen, um die Optik zu justieren und die Berechnung der Tropfenrandwinkel zu starten. Um Fehlern vorzubeugen und eine höchstmögliche Wiederhol- und Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu erzielen, wurde für diese Arbeit der Zeitpunkt für die Messung der statischen Tropfenrandwinkel auf 30 s festgelegt.

3.3 Hydrophobietransfer auf künstliche Verschmutzungsschichten

3.3.1 Prüflinge

Für die Untersuchung des Hydrophobietransfers in Verschmutzungsschichten wurden Prüflinge aus RTV-, HTV- und LSR-Silikonelastomer sowie EPDM und Epoxidharz-Formstoff verwendet. Die Prüflinge waren plattenförmig bei einer Kantenlänge von 50 mm und einer Dicke von 6 mm. Die Dicke von 6 mm wurde für alle untersuchten Materialien gewählt, da der Einfluss der Prüflingsdicke auf den Hydrophobietransfer vermieden werden sollte.

Alle Prüflinge wurden vor Auftrag der Verschmutzungsschicht gründlich mit Isopropanol und Wasser gereinigt und anschließend mindestens 24 Stunden staubgeschützt gelagert.

Aufgrund des Einflusses der Temperatur auf die Migration niedermolekularer Bestandteile der Elastomere [Jah-00] wurden alle Prüflinge bei einer Temperatur von $23 \pm 2^\circ\text{C}$ gelagert sowie alle Untersuchungen bei dieser Temperatur durchgeführt.

3.3.2 Verschmutzungsschichten

Für die vorliegende Arbeit wird für die Untersuchung des Hydrophobietransfers ein Verfahren angewendet, bei dem die Verschmutzungsschicht als Suspension mit Hilfe

einer Folienmaske definierter Dicke auf die Prüflinge aufgetragen wird. Die Entscheidung für dieses Verfahren fiel aufgrund von Vorversuchen im Rahmen des Arbeitskreises „Werkstoffeigenschaften von Kunststoffisolatoren“, in denen sich dieses Verfahren für Foliendicken im Bereich von 0,1 - 0,5 mm als gut reproduzierbar herausgestellt hat [Ex1-05a].

Die zuvor gereinigten Prüflinge werden dazu mit einer handelsüblichen, selbstklebenden Folie von 0,12 mm Dicke beklebt⁶, aus der ein Fenster mit den Abmessungen 30 mm x 30 mm geschnitten wurde (Bild 3-18). Durch Übereinanderkleben mehrerer Folien können verschiedene Dicken der Verschmutzungsschicht realisiert werden. Aus einem pulverförmigen inerten Feststoff und einer Flüssigkeit (Wasser, Isopropanol oder eine Lösung aus beidem) wird durch 2-minütiges gründliches Verrühren eine Suspension hergestellt, die auf die zuvor präparierten Prüflinge aufgetragen wird. Durch Abstreifen mit einem Plastiklineal wird überschüssige Suspension entfernt.

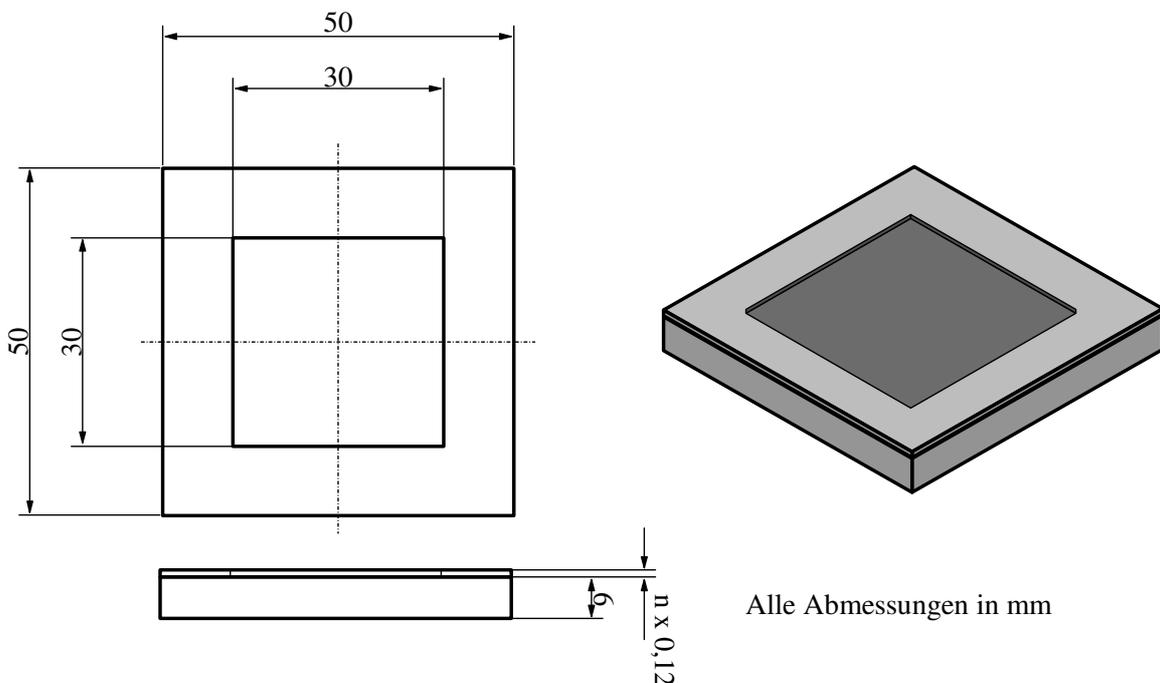


Bild 3-18 Prüfling mit Folienmaske für den Auftrag der Verschmutzungsschicht

Nach der Trocknung der Suspension erhält man eine gleichmäßige Verschmutzungsschicht. Dies wurde qualitativ auch durch die Untersuchung der getrockneten Verschmutzungsschichten mit einem Laserprofilometer bestätigt. Die Messungen ergaben jedoch, dass die tatsächliche Dicke der Verschmutzungsschicht nach dem Verdunsten der flüchtigen Bestandteile stets dünner ist als die Dicke der aufgeklebten Folienmaske

⁶ Die Dicke der Folie von 0,12 mm ergab sich aus der Verfügbarkeit im Handel.

(Bild 3-19). Die Angabe der Dicke der Verschmutzungsschicht bezieht sich in dieser Arbeit deshalb immer auf die Dicke der Folienmaske.

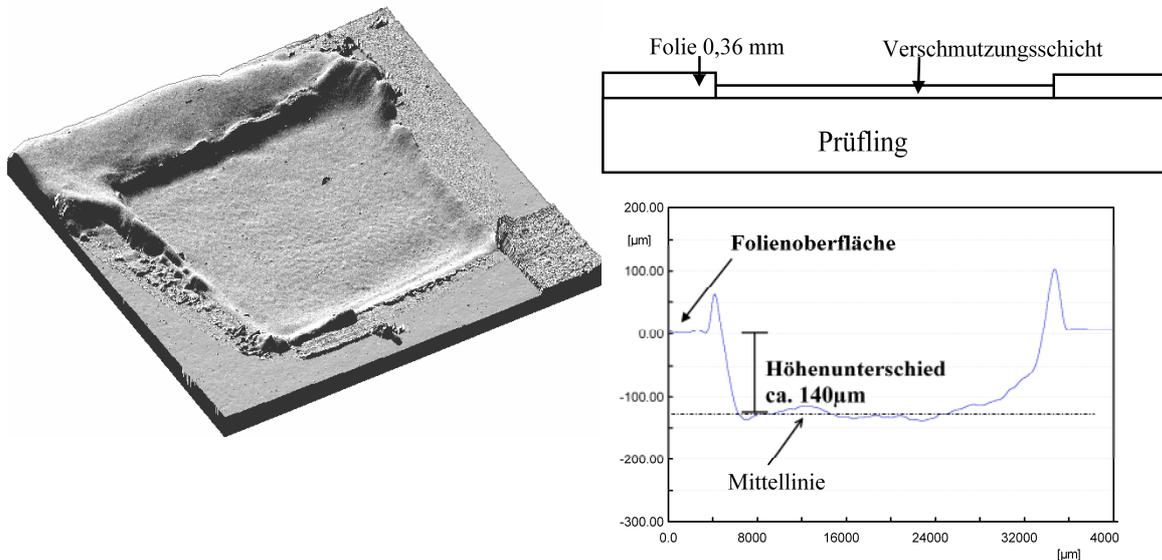


Bild 3-19 Prüflingsoberfläche mit Folie und Verschmutzungsschicht (links), aufgenommen mit einem Laserprofilometer (Höhen überzeichnet, Querschnitt und Linienmessung eines Prüflings mit Verschmutzungsschicht (rechts) am Beispiel einer Maskendicke von 0,36 mm, Verschmutzungsschicht aus Quarzmehl SF600

3.3.3 Grundmaterial für die Herstellung von Verschmutzungsschichten

Für die Herstellung der Verschmutzungsschicht wurden verschiedene pulverförmige Feststoffe untersucht, über die bereits in der Literatur berichtet wurde (siehe Kapitel 2.3.2), nämlich Quarzmehl (silanisiert und nicht silanisiert), Kaolin und Kieselgur (Tabelle 3-8).

Tabelle 3-8 Grundmaterialien für die Verschmutzungsschichten

<i>Feststoff</i>	<i>Mittlere Korngröße [μm]</i>	<i>Schüttdichte [g/cm³]</i>	<i>Chemische Behandlung</i>
Quarzmehl Sikron SF 600 (Fa. Quarzwerke Frechen)	3	0,54	-
Quarzmehl Silbond 600EST (Fa. Quarzwerke Frechen)	4	0,6	silanisiert
Quarzmehl Millisil W12 (Fa. Quarzwerke Frechen)	16	0,9	-
Quarzmehl Silbond W12 EST (Fa. Quarzwerke Frechen)	16	1,0	silanisiert
Kaolin (Fa. VWR)	40	2,17 – 2,66	-
Kieselgur (Fa. Alfa Aesar)	63	k. A.	-

Bei der Herstellung der für eine zuverlässige Bewertung des Hydrophobietransfers nötigen homogenen Verschmutzungsschichten wurde festgestellt, dass die verschiedenen Grundmaterialien mit unterschiedlichen Anteilen von Wasser, Isopropanol oder Lösungen aus beidem hergestellt werden müssen. Bei der Verwendung von ungeeigneten Flüssigkeiten oder Lösungen kommt es sonst zu Rissen oder zur Klumpenbildung in der Verschmutzungsschicht (Bild 3-20).

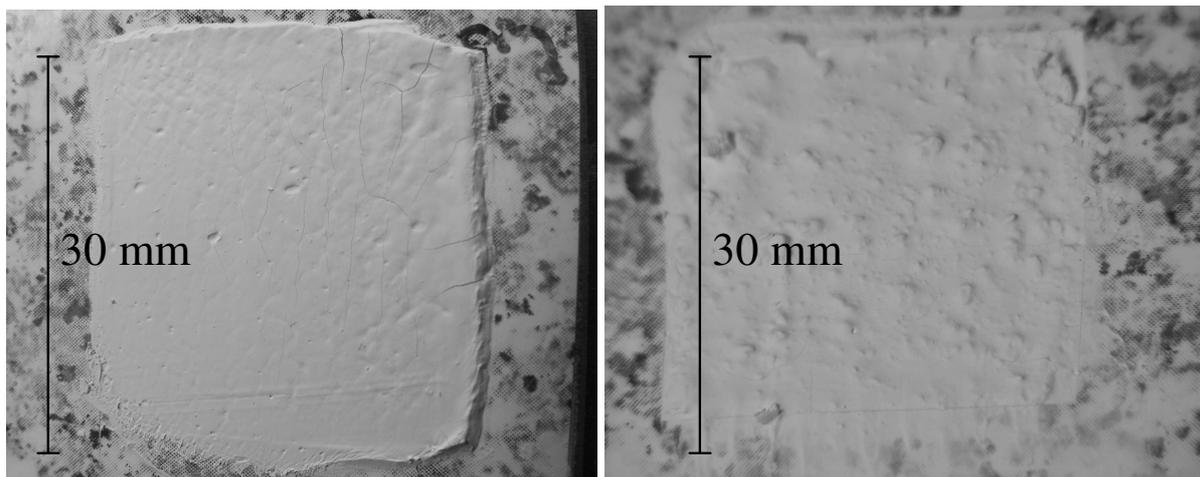


Bild 3-20 Verschmutzungsschicht mit Rissen (links) und Klumpen (rechts) bei Verwendung ungeeigneter Suspensionen

Tabelle 3-9 zeigt auf, welche Menge an Flüssigkeit mit welcher Menge an Pulver vermischt werden muss, um zum gewünschten Ergebnis, also einer homogenen Verschmutzungsschicht zu kommen.

Hierbei stellt man fest, dass sich die silanisierten Quarzmehle sehr gut als Suspension mit destilliertem Wasser aufbringen lassen, während sich mit den nicht silanisierten Quarzmehlen und bei Kieselgur homogene Verschmutzungsschichten nur bei Verwendung einer Lösung aus 35% Isopropanol und 65% Wasser herstellen lassen. Kaolin ließ sich als einziges Grundmaterial mit allen untersuchten Flüssigkeiten gleich gut auftragen und führte immer zu homogenen Verschmutzungsschichten.

Tabelle 3-9 Übersicht der für eine homogene Verschmutzungsschicht nötigen Flüssigkeit und deren Menge bezogen auf 7,5 g Pulver

<i>Feststoff</i>	<i>Flüssigkeit</i>	<i>Menge [ml]</i>
Quarzmehl Silbond 600EST	Destilliertes Wasser	4,5
Quarzmehl Silbond W12 EST		4,5
Quarzmehl Sikron SF 600	65% destilliertes Wasser 35% Isopropanol	3,5
Quarzmehl Millisil W12		3,5
Kieselgur (Fa. Alfa Aesar)		27
Kaolin (Fa. VWR)		12
	Destilliertes Wasser	12
	Isopropanol	14

Bei der Untersuchung des Hydrophobietransfers mit den in Tabelle 3-9 angeführten Verschmutzungsschichten bei gleicher Dicke der Folienmasken von 0,36 mm zeigt sich ein deutlicher Unterschied der Zeiten bis zu einem erfolgten Hydrophobietransfer. So wird Quarzmehl – abhängig von Korngröße und Silanisierung – innerhalb von 2 - 7 Tagen vollständig hydrophobiert (Bild 3-21). Dabei führt eine Silanisierung des Quarzmehls ebenso wie eine Erhöhung der Korngröße zu einem deutlich verzögerten Hydrophobietransfer.

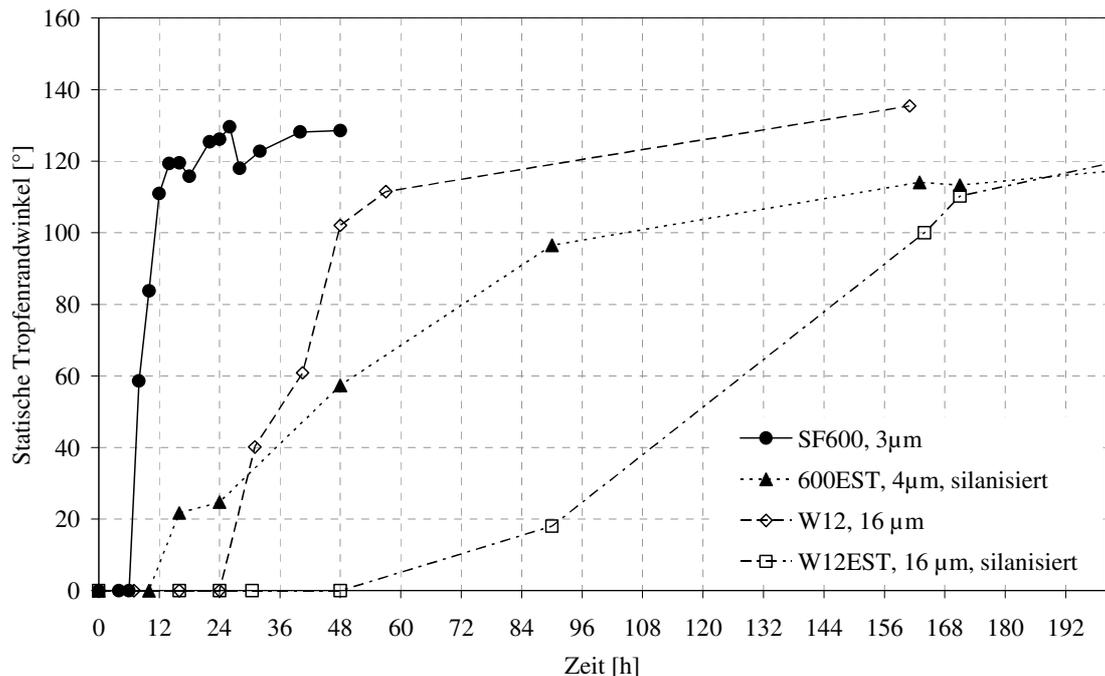


Bild 3-21 Einfluss der Korngröße und der Oberflächenbehandlung des Grundmaterials der Verschmutzungsschicht auf den Hydrophobietransfer, HTV-Silikonelastomer, 0,36 mm, Lagerung in Exsikkatoren bei 53% r. F.

Die Verschmutzungsschicht aus Kaolin zeigt eine Abhängigkeit des Hydrophobietransfers von der verwendeten Flüssigkeit, mit der die Suspension angerührt wird. Während die Verwendung von reinem Isopropanol den Hydrophobietransfer vollständig unterdrückt, zeigen die mit einer Lösung aus 35% Isopropanol und 65% Wasser hergestellten Verschmutzungsschichten nach 91 Tagen einen deutlichen Transfer (Bild 3-22).

Die Ursache für eine Abnahme der Geschwindigkeit des Hydrophobietransfers bei einem steigenden Anteil von Isopropanol in der Verschmutzungssuspension wurde in einer zunehmenden Packungsdichte vermutet. Messungen der Dicke der getrockneten Verschmutzungsschicht mit einem Laserprofilometer konnten diese Annahme jedoch nicht bestätigen.

Kieselgur zeigte bei den durchgeführten Messungen auch über mehrere Wochen hinweg keinerlei Hydrophobietransfer.

Diese Ergebnisse für Kaolin und Kieselgur bestätigen nicht die bisherigen Erkenntnisse aus der Literatur (siehe Kapitel 2.3.2.2), nach denen bei Kieselgur ein schnellerer Hydrophobietransfer stattfindet als bei Kaolin. Vermutlich ist dieses Ergebnis auf die unterschiedliche Art des Auftrags der Verschmutzungsschicht und die daraus resultierende, im Vergleich zur Literatur unterschiedliche Schichtdicke zurückzuführen.

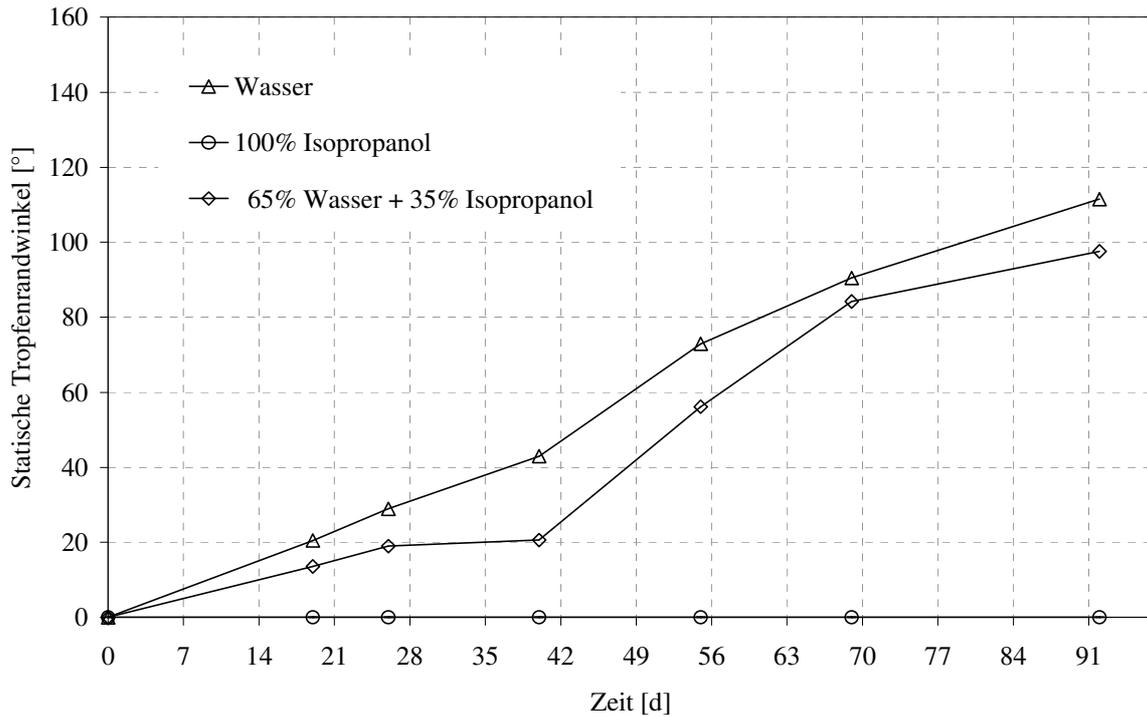


Bild 3-22 Einfluss der für die Suspension verwendeten Flüssigkeit auf den Hydrophobietransfer bei Kaolin, HTV-Silikonelastomer, Foliendicke 0,36 mm, Lagerung in Exsikkatoren bei 53% r. F.

Sowohl Kaolin als auch Kieselgur wurden für weitere Untersuchungen nicht herangezogen, da es eines der Ziele dieser Arbeit ist, Verfahren zur Bewertung der Hydrophobieigenschaften zu entwickeln, die innerhalb eines Zeitraums von wenigen Tagen durchführbar sind.

Die Verwendung von Quarzmehlen verschiedener Korngrößen und Oberflächenbehandlungen - silanisiert bzw. nicht silanisiert - ermöglicht es bei den untersuchten Silikonelastomerformstoffen, den Hydrophobietransfer in einem Zeitraum von 2 -7 Tagen zu untersuchen und erfüllt damit die Vorgabe, den Hydrophobietransfer innerhalb kurzer Zeiträume durchführen zu können.

Bei silanisiertem Quarzmehl, das als Füllstoff bei der Herstellung von Silikonelastomerformstoffen Anwendung findet, schwankt der Silangehalt jedoch in weiten Bereichen und kann von den Herstellern nicht garantiert werden. Daher wurde nicht silanisierendes Quarzmehl mit einer mittleren Korngröße von 4 μm für die weiteren Versuche verwendet, da es sich hierbei um einen weltweit verfügbaren, reproduzierbaren und handelbaren Stoff handelt.

3.3.4 Bestimmung und Bewertung des Hydrophobietransfers

Die Bestimmung des Hydrophobietransfers erfolgte im Rahmen dieser Arbeit grundsätzlich durch die Bestimmung des Verlaufs des Hydrophobiezustandes über der Zeit.

Dabei wurde der Hydrophobiezustand mit Hilfe der Messung von Tropfenrandwinkeln zu verschiedenen Zeitpunkten nach dem Auftrag der Verschmutzungsschicht ($t = 0$) bewertet. Als Alternative wurde die Anwendbarkeit der Sprühmethode nach STRI (siehe Kapitel 2.2.1.2) untersucht. Es hat sich dabei aber gezeigt, dass mit der Sprühmethode keine zuverlässige Bestimmung des Hydrophobietransfers möglich ist. So musste die Sprühmethode dahingehend modifiziert werden, dass bei einem Abstand Prüfling – Sprühflasche von 55 cm insgesamt maximal 7 Sprühstöße (anstelle von 20 – 60) angewendet wurden, um bei noch unvollständigem Transfer die Ablösung der Verschmutzungsschicht zu vermeiden. Diese Ablösung konnte jedoch auch mit dem modifizierten Verfahren häufig nicht vermieden werden. Das Ergebnis der Bewertung mittels Hydrophobieklassen korreliert nur schlecht mit der Bestimmung des Hydrophobietransfers mit Hilfe der Messung der statischen Tropfenrandwinkel. Bei den Untersuchungen mit künstlich aufgebrachtene Verschmutzungsschichten, bei denen durch die Messung der statischen Tropfenrandwinkel ein vollständiger Hydrophobietransfer ermittelt wurde, werden mit der Sprühmethode in der Regel nur die Hydrophobieklassen 3 – 5 erreicht.

Bei der Bestimmung des Hydrophobietransfers durch die Messung der statischen und dynamischen Tropfenrandwinkel zeigte sich, dass die Messung der dynamischen Tropfenrandwinkel keine zusätzlichen Informationen über die Geschwindigkeit, mit der der Hydrophobietransfer von statten geht, liefert (Bild 3-23). Es konnte jedoch bei allen untersuchten Materialien das auch in [Lam-01] gefundene Ergebnis bestätigt werden, dass die auf der Verschmutzungsschicht gemessenen statischen Tropfenrandwinkel und die dynamischen Vorrückwinkel etwa $15 - 30^\circ$ größer sind als im unverschmutzten Zustand. Der Rückzugswinkel ist hiervon in geringerem Maße beeinflusst (Bild 3-23). Dieses Verhalten lässt sich gut mit dem Einfluss der im Vergleich zu den saubereren Isolierstoffoberflächen höheren Oberflächenrauheit der Verschmutzungsschichten erklären. Rauheitsmessungen mit einem Laserprofilometer auf Verschmutzungsschichten aus Quarzmehlen verschiedener Korngrößen ($3 \mu\text{m}$, $4 \mu\text{m}$ und $16 \mu\text{m}$) (Tabelle 3-8) ergaben unabhängig von der chemischen Behandlung und der Korngröße einen Bereich der Oberflächenrauheit der Verschmutzungsschichten von $R_z = 13 - 15 \mu\text{m}$.

Lambrecht folgert aus dem Einfluss der Oberflächenrauheit, dass keine vergleichende Isolierstoffbewertung bezüglich des Hydrophobietransfers mit Hilfe des Vorrückwinkels möglich ist und zieht deshalb dazu die Rückzugswinkel heran [Lam-01]. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit (Bild 3-23) zeigen, dass diese Schlussfolgerung auch auf die statischen Tropfenrandwinkel anzuwenden wäre [Exl-04], [Exl-05a].

Eine vergleichende Bewertung verschiedener Isolierwerkstoffe in Bezug auf den Hydrophobietransfer ist jedoch grundsätzlich nur bei Verwendung der gleichen Zusam-

mensetzung und Beschaffenheit der Verschmutzungsschicht möglich. Somit kann davon ausgegangen werden, dass der Einfluss der Oberflächenrauheit der Verschmutzungsschicht bei allen Werkstoffen gleich ist und diese zuverlässig hinsichtlich ihres Hydrophobietransfers bewertet werden können. Deshalb wurden bei den weiteren in dieser Arbeit beschriebenen Versuchen zum Hydrophobietransfer nur die statischen Tropfenrandwinkel bestimmt.

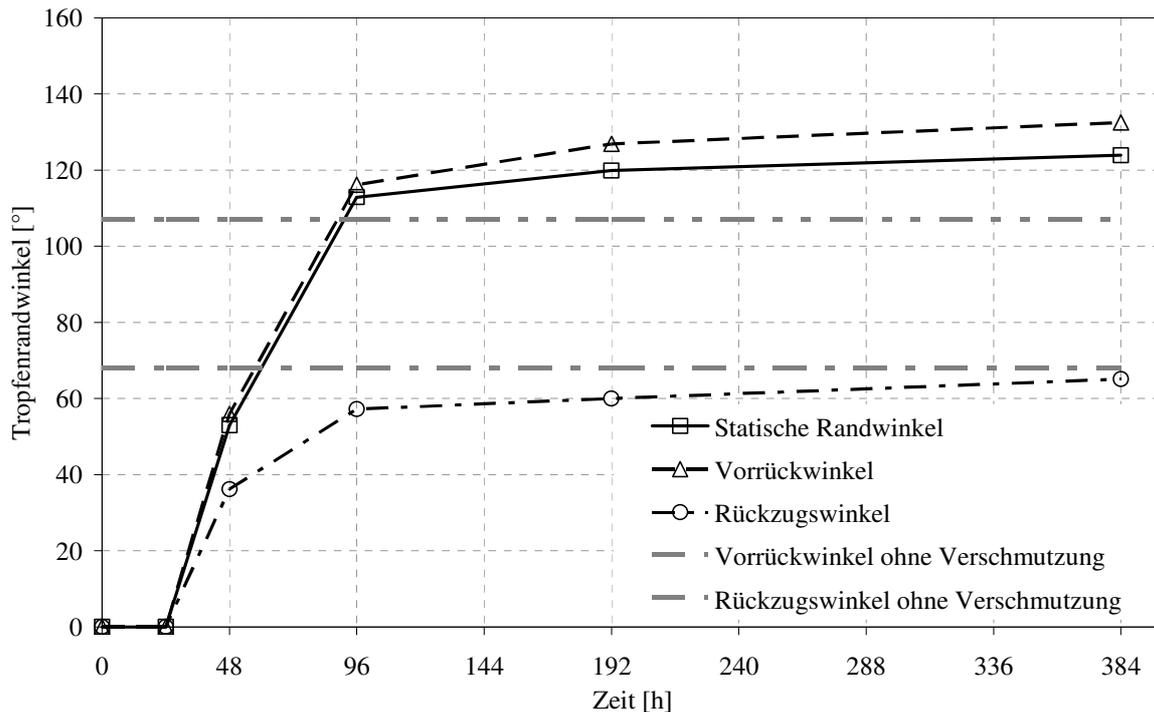


Bild 3-23 Bewertung des Hydrophobietransfers mit statischen und dynamischen Tropfenrandwinkeln, LSR-Silikonelastomer, Verschmutzungsschicht aus 600EST, 0,6 mm Foliendicke, Lagerung bei nicht kontrollierter relativer Feuchte

Alle Messungen erfolgten an mindestens 5 Isolierstoffprüflingen je Versuchsreihe (gelagert in Exsikkatoren bei 53% r. F., siehe Kapitel 3.3.5.1), wobei zur Absicherung der Ergebnisse immer mehrere unabhängige Messreihen durchgeführt wurden. Für jeden Messzeitpunkt erfolgte die Messung an einer neuen Stelle auf der Verschmutzungsschicht, um eine Beeinflussung durch vorhergehende Messungen auszuschließen. Um zudem den Einfluss von Randeffekten zu vermeiden, wurden die Messung der Tropfenrandwinkel nur in einem Bereich von ca. 10 mm Radius um den Mittelpunkt durchgeführt (Bild 3-24).

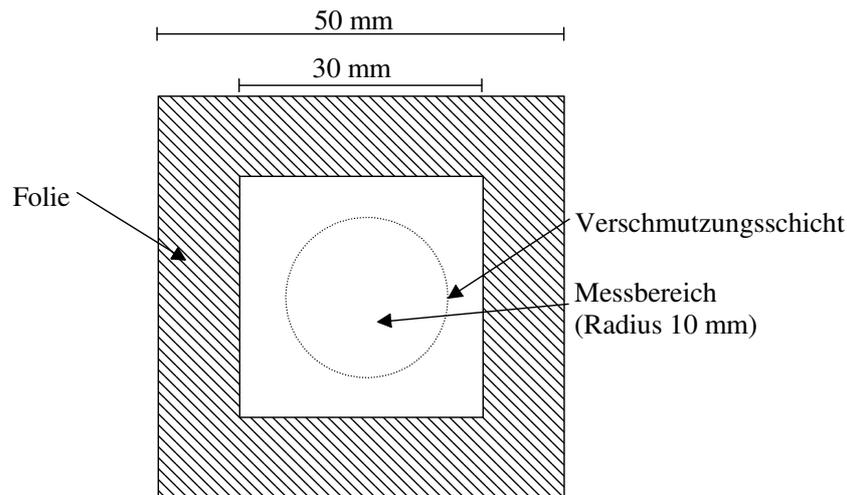


Bild 3-24 Messbereich für die Durchführung von Tropfenrandwinkelmessungen auf der Verschmutzungsschicht

In Übereinstimmung mit Kapitel 3.2.4 wurde zur optimalen Vergleichbarkeit ein Tropfenvolumen von $5 \mu\text{l}$ verwendet. Damit werden die bei der Verwendung größerer Tropfenvolumina ($> 25 \mu\text{l}$) teilweise beobachteten Aufweichungen und Beschädigungen der Verschmutzungsschicht vermieden. Die Prüflinge wurden für die Messung der Tropfenrandwinkel aus den Exsikkatoren genommen und anschließend bis zur nächsten Messung wieder in diesen gelagert.

Die Bestimmung der statischen Tropfenrandwinkel erfolgte jeweils 30 s nach dem Aufbringen der Tropfen auf die Oberfläche, um den Einfluss der Verdunstung der Tropfen auf das Messergebnis konstant zu halten (siehe Kapitel 3.2.6).

Bei der Durchführung der Versuche wurde festgestellt, dass in der Übergangsphase vom hydrophilen zum hydrophoben Zustand der Verschmutzungsschichten Tropfen beobachtet werden können, die zum Messzeitpunkt nach 30 s scheinbar stabil sind, jedoch innerhalb von 2 – 3 Minuten vollständig aufgesaugt werden. Da man jedoch nur dann von einem erfolgreichen Transfer der Hydrophobie auf Verschmutzungsschichten sprechen kann, wenn es zu keiner nennenswerten Aufsaugung der Tropfen kommt, wird ein zusätzliches Kriterium eingeführt. Falls Tropfen innerhalb von 3 Minuten aufgesaugt werden, sind die Tropfenrandwinkel zu Null zu setzen, auch falls zum Zeitpunkt 30 s von 0° verschiedene Winkel gemessen werden konnten.

Die Darstellung des Hydrophobietransfers erfolgt in dieser Arbeit durch die Angabe der Medianwerte mit Spannweite. Die Angabe der Fremdschichtdicke bezieht sich immer auf die Dicke der Folienmaske.

3.3.5 Ergebnisse

3.3.5.1 Einfluss der Luftfeuchte

Der Einfluss der Luftfeuchte auf den Hydrophobietransfer wurde in [Lam-01] an hygroskopischen Fremdschichten mit dem Ziel untersucht, die Voraussetzungen für die bessere Nachbildung natürlicher Fremdschichten zu schaffen. Dabei wurde gezeigt, dass sich der Hydrophobietransfer auf diese hygroskopischen Fremdschichten abhängig vom verwendeten Salz mit steigender Luftfeuchte verzögert.

Die Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit zielen jedoch darauf ab, ein Verfahren zur Bewertung des Hydrophobietransfers auf Verschmutzungsschichten zu entwickeln und dabei alle Parameter zu identifizieren, die sich auf die Reproduzierbarkeit des Verfahrens auswirken.

Bei der Durchführung von Rundversuchen im Rahmen der CIGRE WG D1.14, bei denen zunächst keine Vorgaben zur definierten Lagerung der Prüflinge gemacht wurden, kam es zu Abweichungen bei den Ergebnissen. Da diese Abweichungen möglicherweise durch unterschiedliche Lagerungsbedingungen, zu denen auch die Luftfeuchte gehört, verursacht wurden, wurde der Einfluss der Luftfeuchte in Folgenden genauer untersucht.

Die Wirkung der Luftfeuchte auf den Hydrophobietransfer wurde durch Lagerung von je 5 Prüflingen desselben Isolierwerkstoffs in Exsikkatoren (Volumen 3762 cm², Fa. Bohlender) über wässrigen Salzlösungen nach EN ISO 483 „Kleine Kammern für die Konditionierung und Prüfung bei konstanter relativer Luftfeuchte über wässrigen Lösungen“ durchgeführt (Bild 3-25). Mit diesem Verfahren ist es auf einfache Weise möglich, die Prüflinge bei konstanter Luftfeuchte zu lagern. Die gewünschten Luftfeuchten können durch die Wahl der für die wässrigen Lösungen verwendeten Salze in einem weiten Bereich eingestellt werden (Tabelle 3-10)

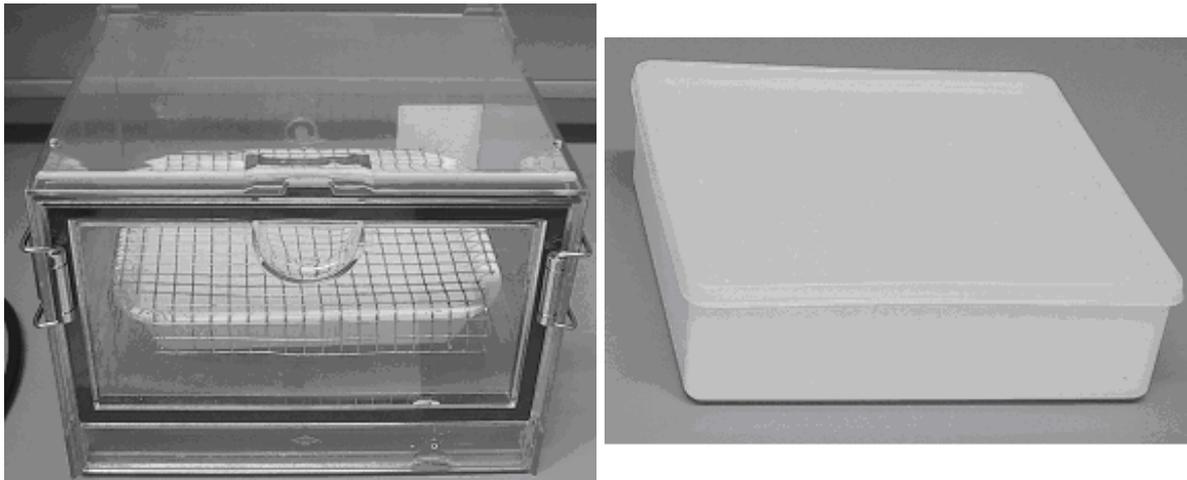


Bild 3-25 Lagerung der verschmutzten Prüflinge in Exsikkatoren (links, B x T x H innen 190 mm x 180 mm x 110 mm) über wässrigen Salzlösungen bei konstanter Luftfeuchte und in PE-Behältern (rechts, B x T x H 200 mm x 200 mm x 55 mm) mit Luftlöchern im Deckel

Tabelle 3-10 Relative Luftfeuchte über gesättigten, wässrigen Salzlösungen bei Temperaturen zwischen 10°C und 50°C nach EN ISO 483

Gesättigte, wässrige Salzlösungen	Relative Luftfeuchte (% r. F.) bei Temperatur ϑ							
	10°C	15°C	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C	50°C
Kaliumhydroxid (KOH)	12	11	9	8	7	7	6	6
Lithiumchlorid (LiCl·xH ₂ O)	11	11	11	11	11	11	11	11
Kaliumacetat (CH ₃ COOK)	23	23	23	23	22	-	-	-
Magnesiumchlorid-Hexahydrat (MgCl ₂ ·6H ₂ O)	34	33	33	33	32	32	32	31
Kaliumcarbonat-Dihydrat (K ₂ CO ₃ ·2H ₂ O)	43	43	43	43	43	-	-	-
Magnesiumnitrat-Hexahydrat [Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O]	57	56	54	53	51	50	48	45
Natriumbromid (NaBr)	62	61	59	58	56	55	53	51
Kaliumiodid (KI)	72	71	70	69	68	67	66	65
Natriumchlorid (NaCl)	76	76	75	75	75	75	75	74
Ammoniumsulfat [(NH ₄) ₂ SO ₄]	82	82	81	81	81	80	80	79
Kaliumchlorid (KCl)	87	86	85	84	84	83	82	81
Kaliumnitrat (KNO ₃)	96	95	95	94	92	91	89	85
Kaliumsulfat (K ₂ SO ₄)	98	98	98	97	97	97	96	96

Für die Untersuchungen wurden die relativen Luftfeuchten von 33, 53 und 75% ausgewählt, da diese den normalerweise vorkommenden Bereich der Luftfeuchte abdecken. Die Luftfeuchte in den Exsikkatoren wurde mit Hilfe von Datenloggern „Hygrofox Mini“ (Firma Scantronik) gemessen. Der Sensor des Datenloggers ermöglicht die Bestimmung von Luftfeuchte und Temperatur bei einer Toleranz von $\pm 1,8\%$ r. F. bzw. $\pm 0,3^\circ\text{C}$.

Beim Vergleich der Messungen bei 53% relativer Feuchte mit früheren Versuchen, die bei nicht kontrollierter Luftfeuchte in PE-Behältern mit kleinen Luftlöchern durchgeführt worden waren, zeigt sich, dass der Hydrophobietransfer bei unkontrollierter Luftfeuchte um ca. 10 – 14 h verzögert ist (Bild 3-26).

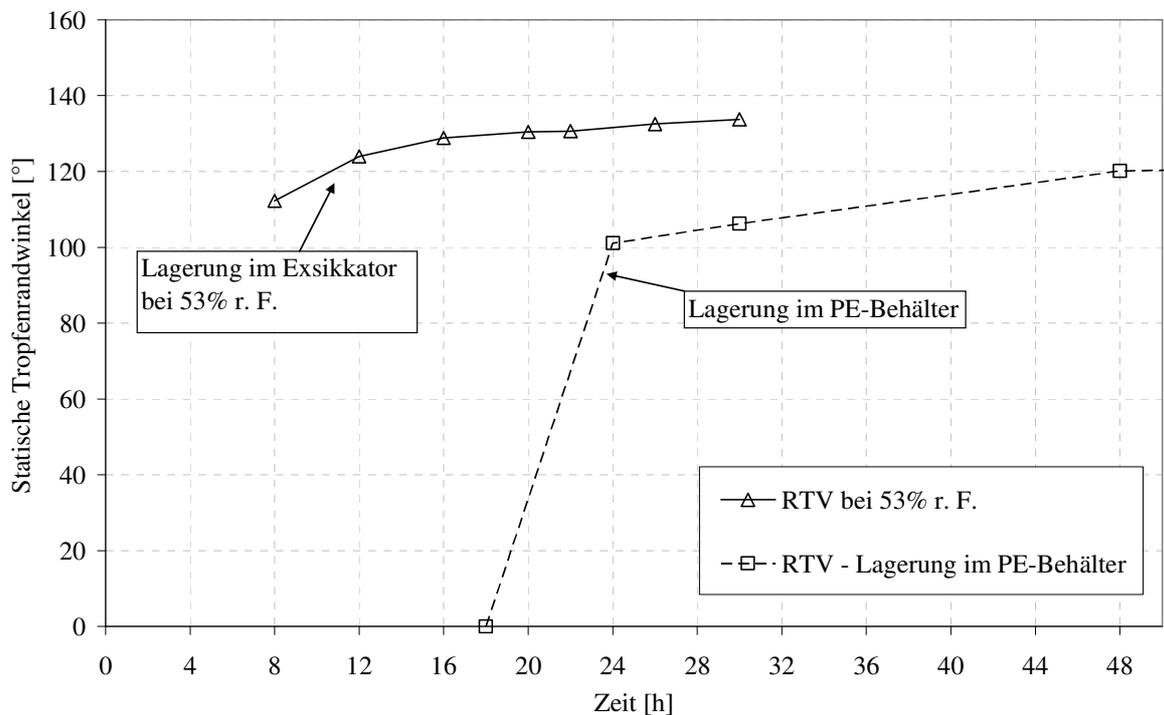


Bild 3-26 Hydrophobietransfer bei Prüflingen aus RTV-Silikonelastomer mit einer Verschmutzungsschicht, Foliendicke 0,36 mm, Lagerung bei kontrollierter Luftfeuchte (53% im Exsikkator) und bei unkontrollierter Luftfeuchte (im PE-Behälter)

Die Ursache für das unterschiedliche Transferverhalten bei kontrollierten und unkontrollierten relativen Feuchten wurde im unterschiedlich schnell ablaufenden Trocknungsprozess vermutet. Um dies zu untersuchen, wurden Feuchtekurven bei der Lagerung von Prüflingen bei 53% relativer Feuchte in Exsikkatoren sowie in PE-Behältern mit Luftlöchern durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen, dass die Zeit, bis sich nach Beginn der Einlagerung von Prüflingen mit noch feuchter Verschmutzungsschicht in den Exsikkatoren über Salzlösungen ein Gleichgewicht der Luftfeuchte eingestellt und den Zielwert erreicht hat, im Bereich von ca. 2 - 3 Stunden liegt. Bei der Lagerung in PE-Behältern kommt es zu einem Anstieg der relativen Luftfeuchte auf Werte nahe 90%

(Bild 3-27) [Exl-07a], [Exl-07b]. Erst nach einer Zeit von 10 – 14 Stunden beginnt die Luftfeuchte zu sinken, was genau der Zeit entspricht, um die der Hydrophobietransfer verzögert wird. Insgesamt dauert es ca. 24 Stunden bis ein Gleichgewicht der Luftfeuchte auf dem Niveau der Umgebungsluftfeuchte erreicht wird.

Bei den Untersuchungen mit verschiedenen relativen Luftfeuchten in Exsikkatoren hat sich gezeigt, dass es bei relativen Luftfeuchten von 33% und 53% zu keiner signifikanten Änderung kommt. Lediglich der Hydrophobietransfer bei 75% ist um ca. 2 - 4 Stunden verzögert (Bild 3-28). Der Grund für dieses Verhalten kann wiederum durch den Vergleich der Luftfeuchteverläufe gefunden werden (Bild 3-29). Während es bei den Zielfeuchten von 33% und 53% innerhalb von 1 – 2 Stunden zur Einstellung eines Gleichgewichts kommt, dauert dieser Vorgang bei der Zielfeuchte 75% 3 - 4 Stunden. Hierbei ist die Überschreitung des Zielwertes der relativen Feuchte jedoch geringer ausgeprägt als bei 33 und 53%. Der Zeitraum von 3 - 4 Stunden stimmt jedoch gut mit der Verzögerung des Hydrophobietransfers überein.

Aufgrund der für diese Untersuchungen gewählten Messintervalle von 4 Stunden ist es jedoch möglich, dass die tatsächliche Verzögerung des Hydrophobietransfers kürzer ist. Zudem beruhen die vorgenannten Überlegungen auf der Annahme, dass die Geschwindigkeit des Hydrophobietransfers unbeeinflusst von der relativen Luftfeuchte ist.

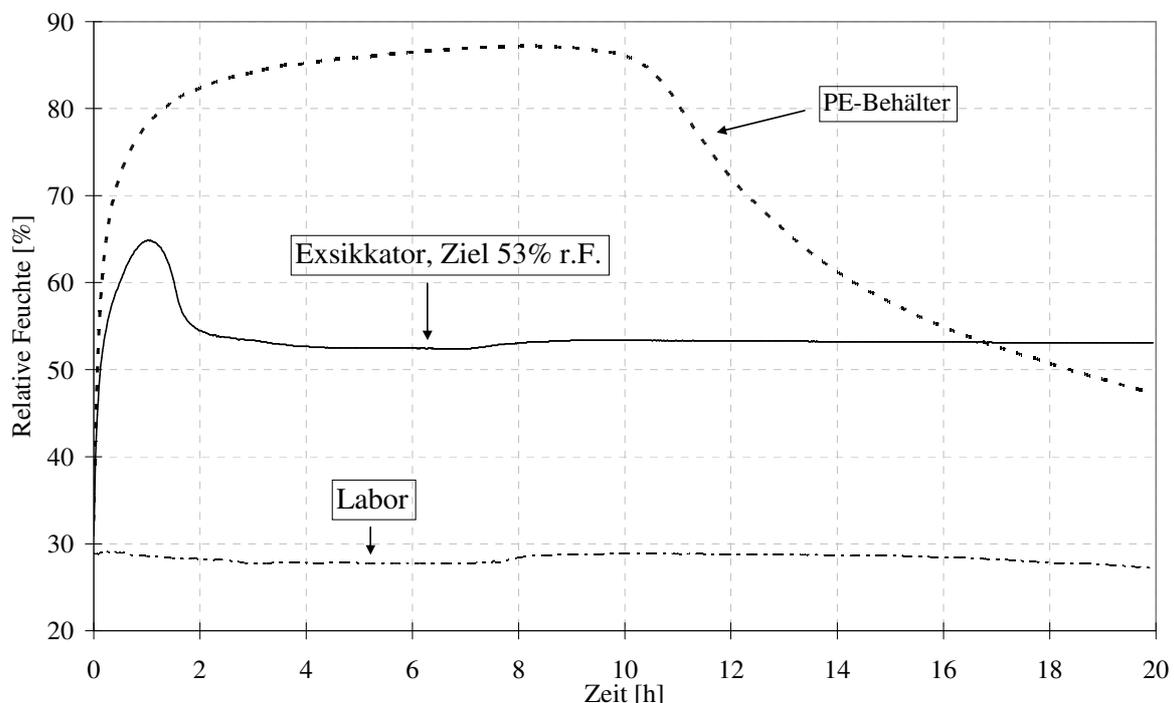


Bild 3-27 Relative Luftfeuchten bei der Trocknung von Prüflingen aus RTV-Silikonelastomer mit einer Verschmutzungsschicht aus SF600, Foliendicke 0,36 mm, Lagerung in einem Exsikkator bei 53% r. F. sowie in einem PE-Behälter mit kleinen Luftlöchern bei nicht kontrollierter Luftfeuchte im Labor

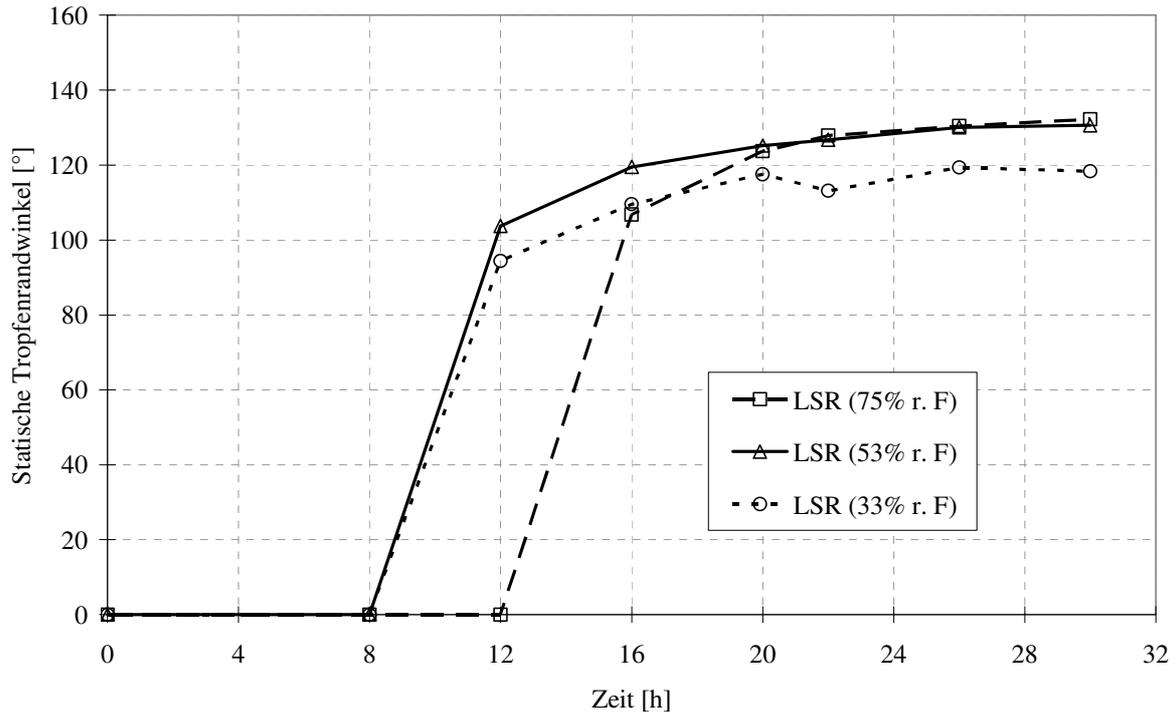


Bild 3-28 Einfluss der Luftfeuchte auf den Hydrophobietransfer, LSR-Silikonelastomer, Verschmutzungsschicht aus SF600, 0,36 mm Foliendicke

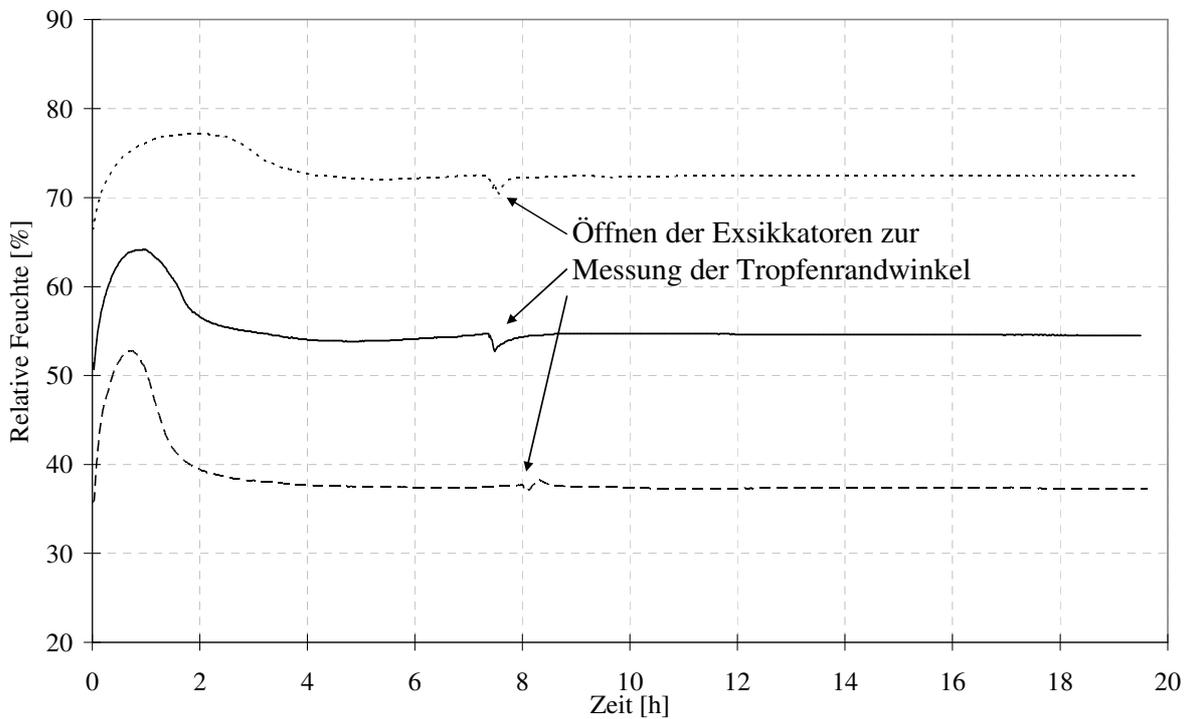


Bild 3-29 Relative Luftfeuchten bei der Trocknung von Prüflingen aus RTV-Silikonelastomer mit einer Verschmutzungsschicht aus SF600, Foliendicke 0,36 mm, Lagerung in Exsikkatoren über wässrigen Salzlösungen bei 33, 53 und 75% r. F.

Für die Wiederholbarkeit des Verfahrens und die Vergleichbarkeit der Versuche untereinander ist es unabdingbar, dass die Untersuchung des Hydrophobietransfers bei gleichen, definierten Lagerungsbedingungen stattfindet. Alle folgenden Untersuchungen wurden deshalb bei einer relativen Luftfeuchte von 53% in Exsikkatoren durchgeführt. Eine weitere mögliche Ursache für die unterschiedliche Geschwindigkeit des Hydrophobietransfers bei kontrollierten und unkontrollierten relativen Feuchten könnte sein, dass durch das im Gegensatz zum PE-Behälter mit kleinen Löchern im Deckel dicht abgeschlossene Volumen des Exsikkators niedermolekulare Bestandteile, die aus dem Isolierstoff austreten und sich frei in der Luft bewegen können, die Verschmutzungsschicht zusätzlich hydrophobieren. Sollte dies der Fall sein, würde sich dieser Mechanismus nur schwer durch konstruktive Maßnahmen im Messaufbau unterbinden lassen. Um den Einfluss dieses Mechanismus zu untersuchen, wurden Glasplatten mit und ohne Verschmutzungsschicht (SF600, 0,36 mm Foliendicke) gemeinsam mit Isolierstoffprüflingen aus RTV- und HTV-Silikonelastomer in Exsikkatoren bei einer relativen Feuchte von 53% gelagert (Bild 3-30) und zu verschiedenen Zeitpunkten die Tropfenrandwinkel bestimmt.



Bild 3-30 Glasplatten mit (links) und ohne (rechts) Verschmutzungsschicht (je 5 Stück), gelagert in Exsikkatoren gemeinsam mit je 5 Prüflingen aus HTV-Silikonelastomer zur Bestimmung des Hydrophobietransfers mittels LMWs durch die Luft, Lagerung bei 53% r. F., Quarzmehl SF600, Foliendicke 0,36 mm

Die Messung der Tropfenrandwinkel an den unverschmutzten Glasplatten zeigte bereits innerhalb der ersten 48 h einen deutlichen Anstieg der statischen Tropfenrandwinkel von unter 20° auf über 50°. Innerhalb von 2 Wochen wurden sogar Werte von über 70° erreicht (Bild 3-31). Um zu untersuchen, ob die auf den Glasplatten akkumulierten LMWs auch wieder entfernt werden können, wurden die Glasplatten nach dem letzten Messzeitpunkt mit Isopropanol gereinigt. Dies führte zu einem Rückgang der statischen Tropfenrandwinkel auf die Ausgangswerte zu Beginn der Versuche von un-

ter 20°.

Die Versuche zeigen, dass bei den Untersuchungen zur Hydrophobie mit den untersuchten Silikonelastomeren bei der Lagerung der Prüflinge eine strenge Trennung der Werkstoffe nötig ist, um eine gegenseitige Beeinflussung der Isolierstoffe zu vermeiden. Um jeglichen Einfluss auf nachfolgende Prüfreihe zu vermeiden, sollten auch Aufbewahrungsbehälter wie z. B. die Exsikkatoren nach jeder Benutzung gründlich mit z. B. Isopropanol gereinigt werden.

Die Messungen an Glasplatten mit einer Verschmutzungsschicht (Quarzmehl SF 600, 0,36 mm Foliendicke) hingegen ergaben, dass es im untersuchten Zeitraum von 50 Tagen zu keiner wirksamen Hydrophobierung der Verschmutzungsschicht kommt, d. h. es werden alle Tropfen aufgesaugt. Es kommt jedoch zu einer Zunahme der für das Aufsaugen benötigten Zeit (Bild 3-32). Die Messungen wurden nach 50 Tagen abgebrochen, es wäre jedoch möglich, dass die Verschmutzungsschicht bei einem längeren Lagerungszeitraum vollständig hydrophobiert wird. Für ein Bewertungsverfahren für den Hydrophobietransfer, das innerhalb einer Zeit von wenigen Tagen ein Ergebnis liefern soll, spielt dies jedoch keine Rolle.

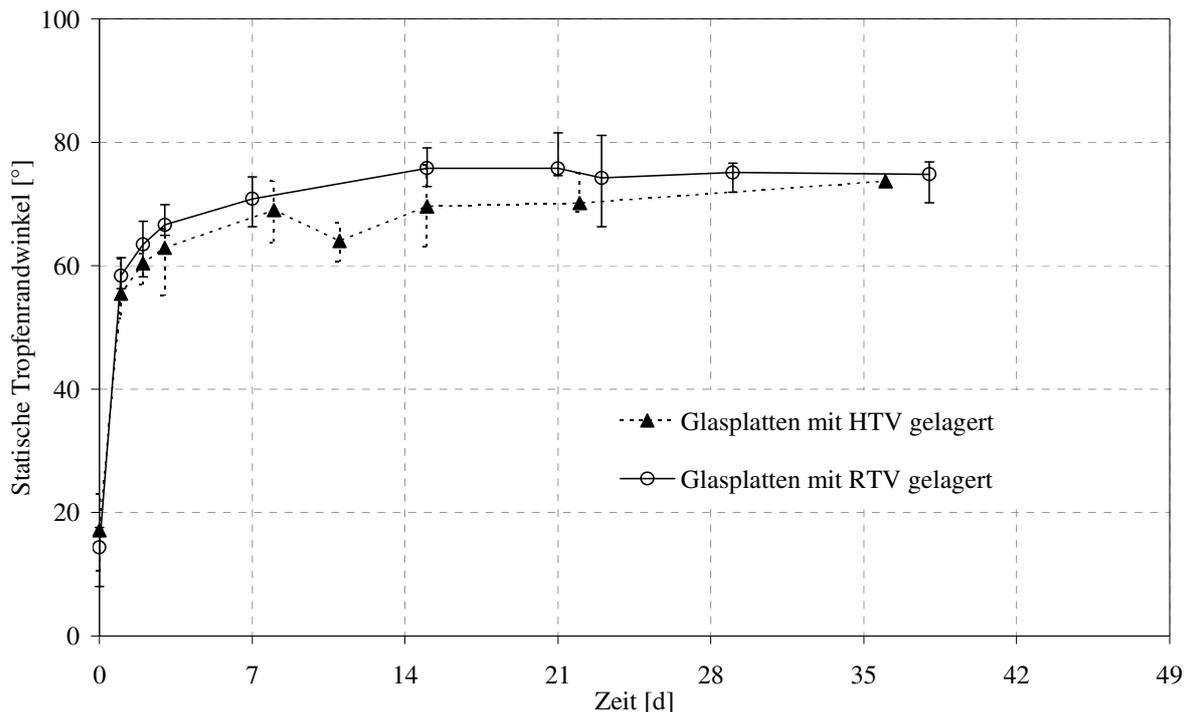


Bild 3-31 Hydrophobietransfer durch die Luft bei der Lagerung von unverschmutzten Glasplatten zusammen mit Prüflingen aus HTV- bzw. RTV-Silikonelastomer in Exsikkatoren bei 53% r. F.

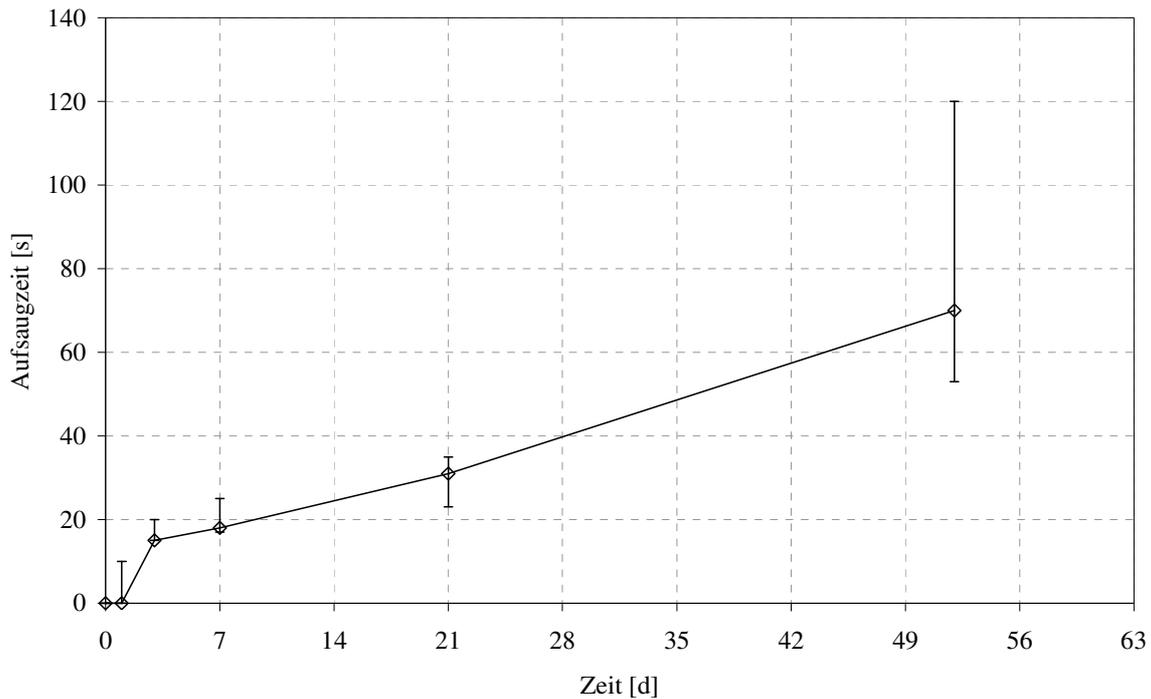


Bild 3-32 Aufsaugzeit der Tropfen (5 μ l) bei Lagerung von Glasplatten mit einer Verschmutzungsschicht aus SF600, Foliendicke 0,36 mm zusammen mit Prüflingen aus HTV-Silikonelastomer, Lagerung in Exsikkatoren bei 53% r. F.

3.3.5.2 Einfluss der Schichtdicke

Zur Quantifizierung des Einflusses der Schichtdicke auf den Hydrophobietransfer wurden Versuche mit Quarzmehl SF600 (nicht silanisiert) und 600EST (silanisiert) durchgeführt.

Die Messungen an Prüflingen aus HTV-Silikonelastomer, die bei einer relativen Feuchte von 53% in Exsikkatoren gelagert wurden, ergaben, dass eine Variation der Schichtdicke bei SF600 im untersuchten Bereich der Maskendicke von 0,24 - 0,48 mm (2 - 4 Folien á 0,12 mm) bei dem gewählten Messintervall von 8 Stunden keinen signifikanten Einfluss auf den Hydrophobietransfer hat (Bild 3-33).

Bei der Verwendung von silanisiertem Quarzmehl 600EST hingegen führt die Erhöhung der Dicke der Folienmaske von 0,24 mm auf 0,48 mm bei Prüflingen aus RTV- und HTV-Silikonelastomer, die bei einer relativen Feuchte von 53% in Exsikkatoren gelagert wurden, zu einer deutlichen Verzögerung des Hydrophobietransfers um 3 – 4 Tage (Bild 3-34 und Bild 3-35).

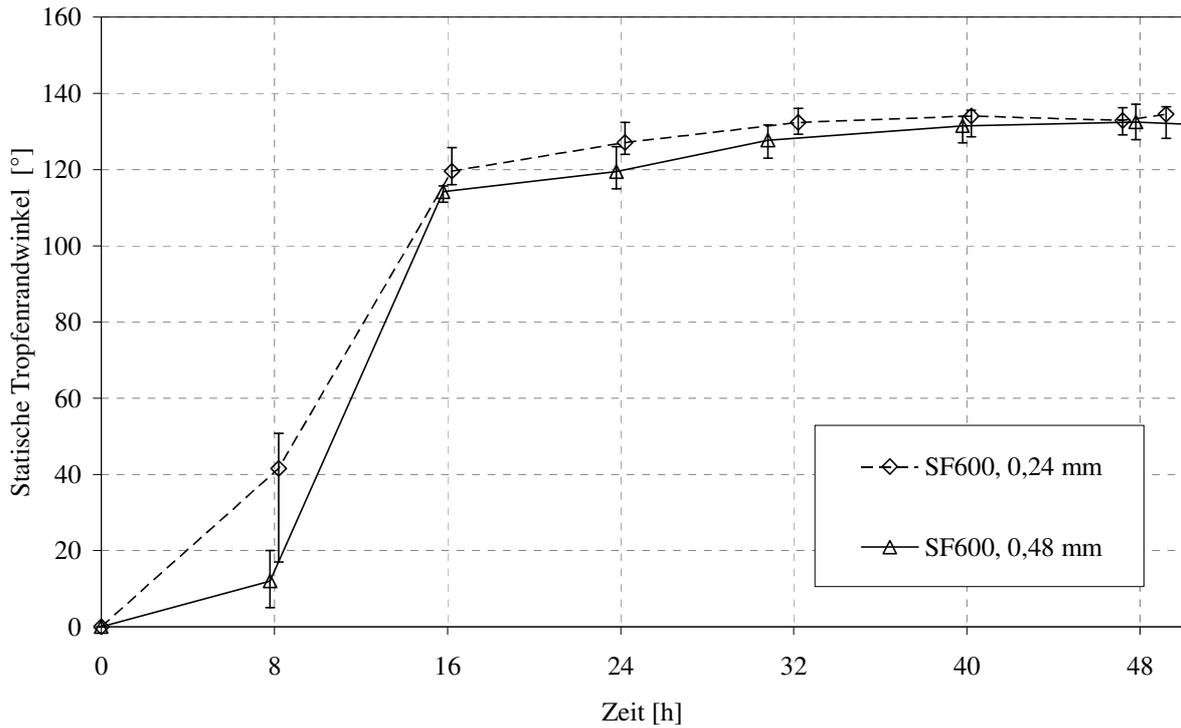


Bild 3-33 Einfluss der Dicke der Verschmutzungsschicht auf den Hydrophobietransfer bei Prüflingen aus HTV-Silikonelastomer, Verschmutzungsschicht aus SF600, Foliendicken 0,24 und 0,48 mm Lagerung in Exsikkatoren bei 53% r. F.

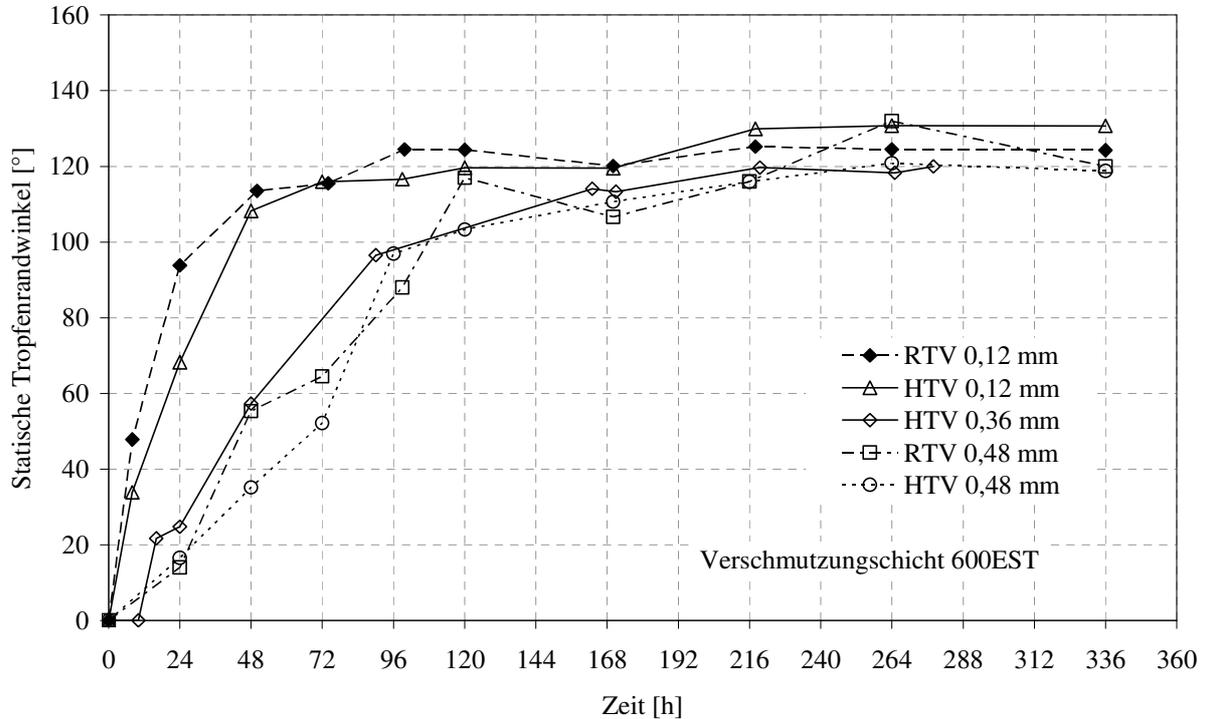


Bild 3-34 Einfluss der Dicke der Verschmutzungsschicht auf den Hydrophobietransfer bei Prüflingen aus RTV- und HTV-Silikonelastomer, Verschmutzungsschicht aus 600EST, Lagerung in Exsikkatoren bei 53% r. F.

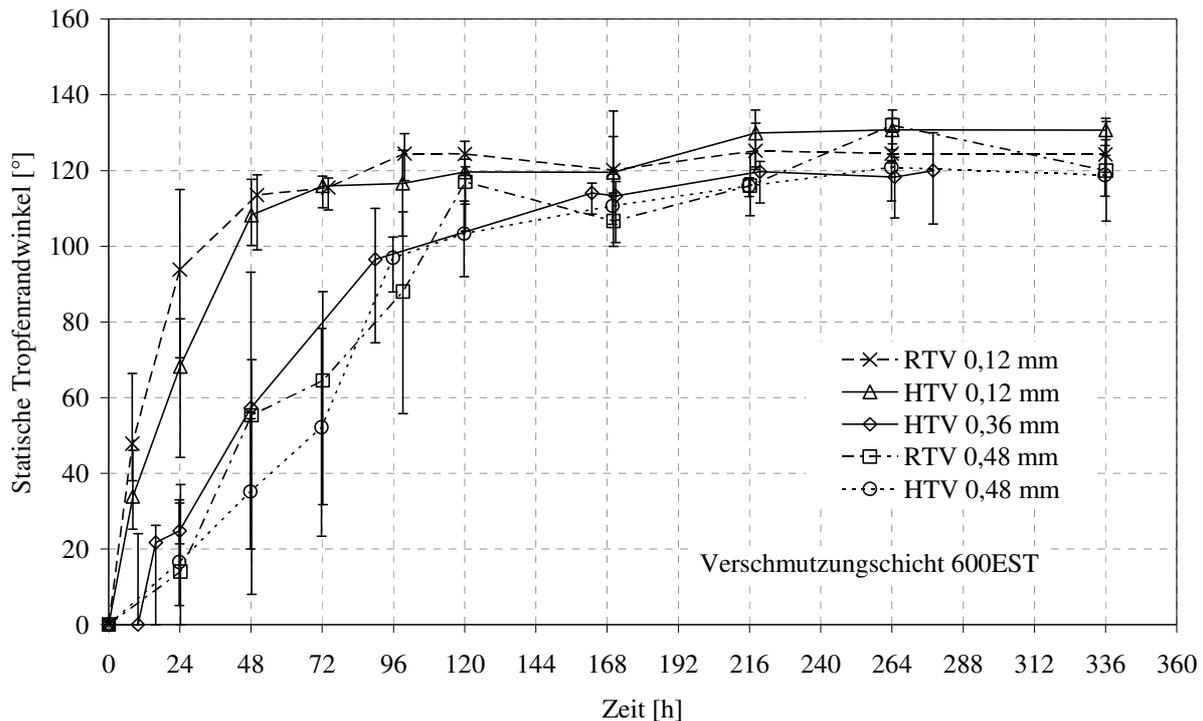


Bild 3-35 Einfluss der Dicke der Verschmutzungsschicht auf den Hydrophobietransfer bei Prüflingen aus RTV- und HTV-Silikonelastomer, Verschmutzungsschicht aus 600EST, Lagerung in Exsikkatoren bei 53% r. F. (mit Angabe der Spannweite)

Wie bereits in Kapitel 3.3.2 erläutert, ist die resultierende Verschmutzungsschicht nach dem Verdunsten der flüssigen Bestandteile bei allen untersuchten Verschmutzungsschichten homogen, jedoch dünner als die Dicke der Folienmaske. Da die Dicke der Verschmutzungsschicht aber ein wichtiger Parameter für jedes Verfahren zur Untersuchung des Hydrophobietransfers ist, wurden bei einer Verschmutzungsschicht, die aus nicht silanisierendem Quarzmehl SF600 bei einer Foliendicke von 0,36 mm hergestellt wurde, umfangreiche Messungen durchgeführt. Es standen hierfür insgesamt 126 Prüflinge aus RTV- und 55 Prüflinge aus LSR-Silikonelastomer, die bei verschiedenen Luftfeuchten gelagert wurden, zur Verfügung.

Als Ergebnis kann festgehalten werden, dass sich bei der Verwendung von Quarzmehl SF600 und einer Foliendicke von 0,36 mm eine resultierende Dicke der Verschmutzungsschicht mit einem Mittelwert von 0,162 mm bei einer Standardabweichung von 0,023 mm einstellt (Bild 3-36).

Um einen möglichen Einfluss der Lagerung der Prüflinge und des verwendeten Isolierwerkstoffs zu identifizieren, wurden die Stichproben mit dem Zweistichproben-t-Test bei einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 5% überprüft [Sac-06]. Dazu wurden die Messwerte jeweils einmal im Hinblick auf die Art der Lagerung (bei kontrollierter oder nicht kontrollierter relativer Feuchte), einmal mit Hinblick auf den Isolierwerkstoff zu Stichproben zusammengefasst.

Der Überprüfung mit dem 2-t-Test ergab, dass alle Messwerte der gleichen Grundgesamtheit angehören. Somit kann - wie zu erwarten - ein signifikanter Einfluss der Lagerung oder der Art des untersuchten Isolierwerkstoffs auf die resultierende Dicke der Verschmutzungsschicht nach dem Verdunsten der flüchtigen Bestandteile ausgeschlossen werden kann.

Im Rahmen dieser Arbeit war es nur an kleinen Stichprobenumfängen ($n = 3 - 5$) möglich, die Abhängigkeit der Dicke der resultierenden Verschmutzungsschicht von der Art der Verschmutzungsschicht zu untersuchen. Dabei ergaben sich jedoch bei Verwendung der Quarzmehle SF600, 600EST, W12 und W12EST bei einer Foliendicke von 0,36 mm keine Anzeichen für eine signifikante Abweichung der resultierenden Dicken der Verschmutzungsschichten in Abhängigkeit vom verwendeten Grundmaterial.

Ebenso konnte ein linearer Zusammenhang zwischen den Dicken der Folienmasken und der resultierenden Verschmutzungsschichten nur durch die Messung von Stichproben mit kleinem Umfang ($n = 3 - 5$) bestätigt werden.

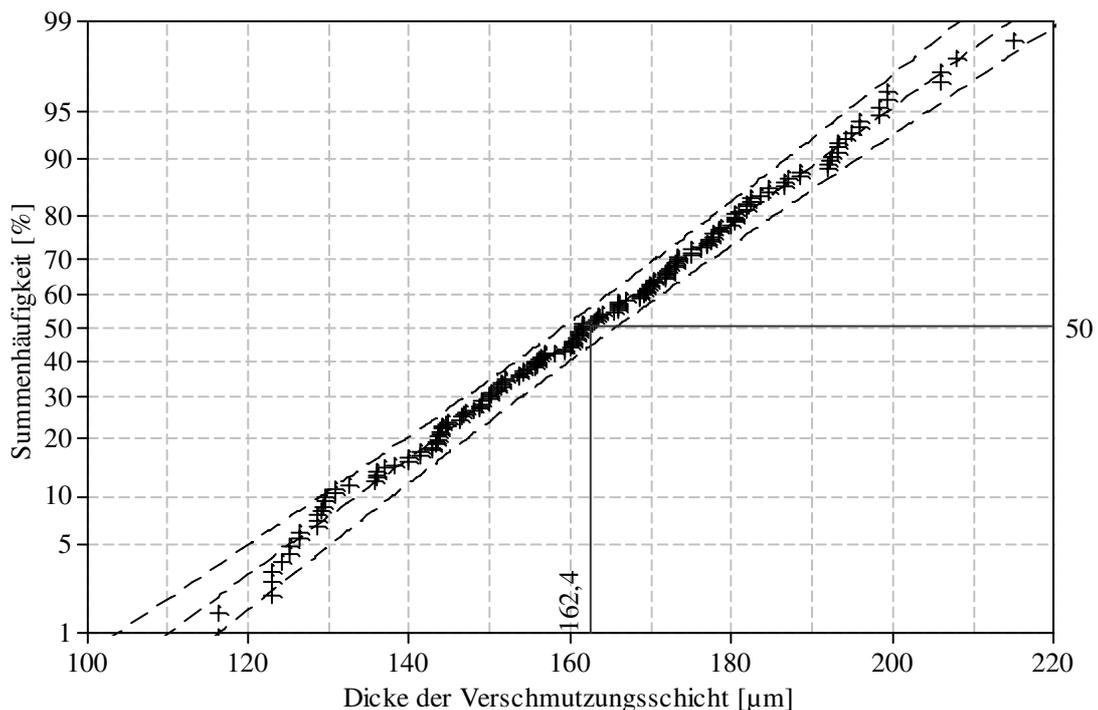


Bild 3-36 Summenhäufigkeitsfunktion (Normalverteilung, 95% Konfidenzbereich) der gemessenen Schichtdicken, Verschmutzungsschicht SF600, Foliendicke 0,36 mm

3.3.5.3 Reproduzierbarkeit des Verfahrens

Um die Reproduzierbarkeit des Verfahrens zu untersuchen, wurden im Rahmen der CIGRE WG D1.14 mehrere Rundversuche durchgeführt [Kin-10]. An dem abschlie-

ßenden 4. Rundversuch nahmen Labors aus folgenden Institutionen⁷ teil:

- Lehrstuhl für Hochspannungs- und Anlagentechnik, TU München (Prof. Dr.-Ing. Josef Kindersberger)
- Fachgebiet Hochspannungstechnik, Hochschule Zittau/Görlitz (Prof. Dr.-Ing. Roland Bärsch)
- Department of Electrical and Electronic Engineering, Shizuoka University, Japan (Prof. Dr. Takaie Matsumoto)
- Department of Electrical and Electronic Engineering, University of Miyazaki, Japan, (Prof. Dr. Masahisa Otsubo)
- Department of Electrical and Electronic Engineering, Toyohashi University of Technology, Japan, (Prof. Dr. Masayuki Nagao)
- ABB Schweiz AG, Corporate Research Baden (Dr. Xavier Kornmann)
- Central Research Institute of Electric Power Industry (CRIEPI), Japan, (Dr. Hiroya Homma)
- Insulator Division Power Business Group NGK Insulators, Japan, (Dr. Itsuki Umeda)

Für den Rundversuch wurden Prüflinge aus HTV-Silikonelastomer mit einer Verschmutzungsschicht aus Quarzmehl SF600 (nicht silanisiert) bei einer Foliendicke von 0,36 mm verwendet. Die Prüflinge wurden in allen Labors bei einer relativen Feuchte von 53% in Exsikkatoren über wässrigen Salzlösungen gelagert.

Als Ergebnis des Rundversuchs lässt sich festhalten, dass die Ergebnisse zum Hydrophobietransfer gut reproduzierbar sind (Bild 3-37). Die Unterschiede der einzelnen Labors bei den Absolutwerten der statischen Tropfenrandwinkel lassen sich auf den subjektiven Einfluss durch die durchführende Person sowohl bei der Herstellung der Verschmutzungsschicht als auch bei der Durchführung der Messungen zurückführen. Die Geschwindigkeit des Hydrophobietransfers ist bei allen Labors im Rahmen der üblichen Streuung des Verfahrens gleich, wie auch die Darstellung der normierten statischen Tropfenrandwinkel (Bild 3-38) verdeutlicht.

⁷ In Klammern sind die jeweiligen Laborverantwortlichen aufgeführt.

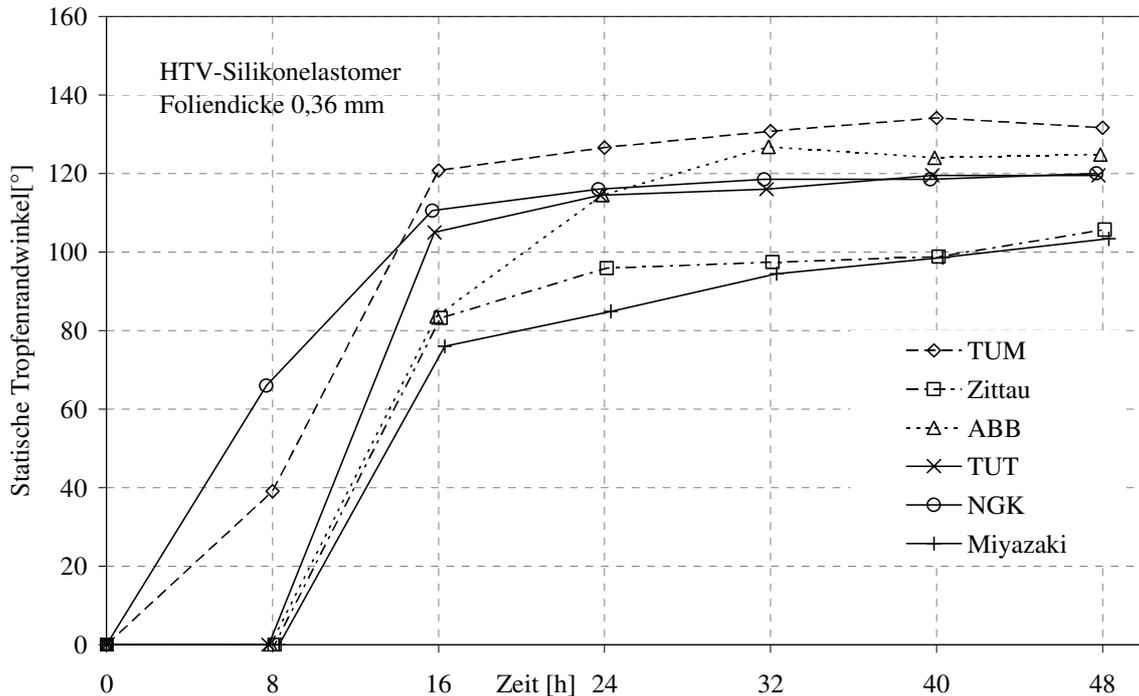


Bild 3-37 4. Internationaler Rundversuch im Rahmen der CIGRE WG D1.14: Hydrophobietransfer bei Prüflingen aus HTV-Silikonelastomer, Verschmutzungsschicht aus SF600 (nicht silanisiert), Lagerung in Exsikkatoren bei 53% r. F.

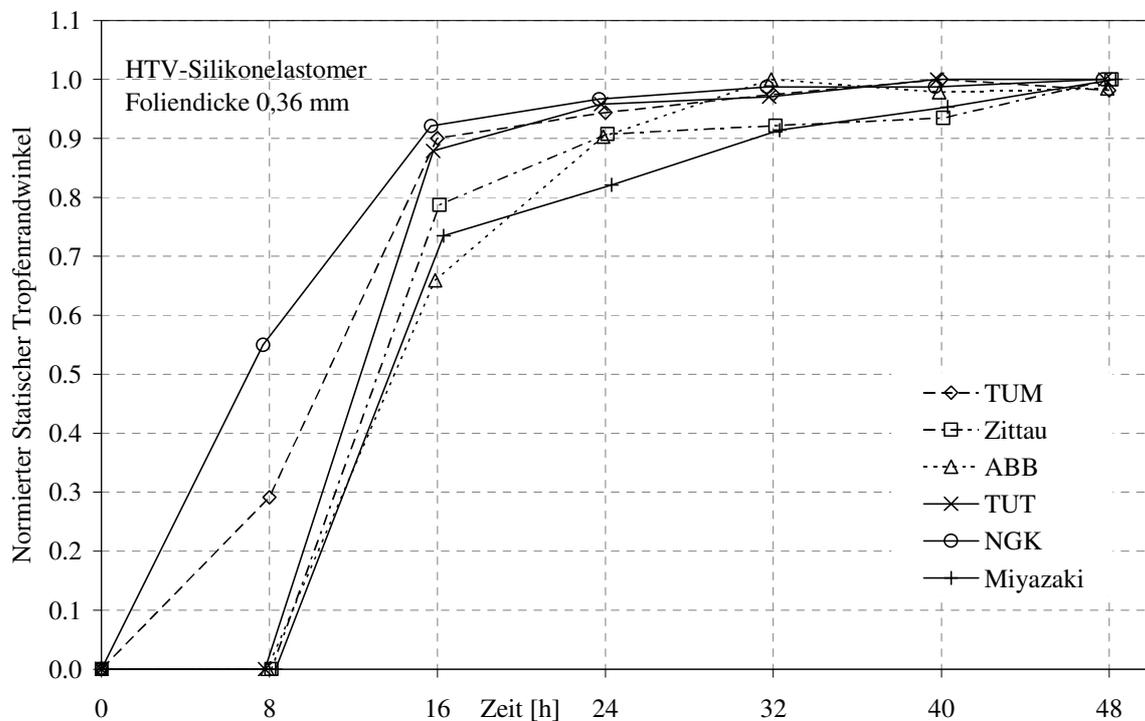


Bild 3-38 4. Internationaler Rundversuch im Rahmen der CIGRE WG D1.14: Hydrophobietransfer bei Prüflingen aus HTV-Silikonelastomer, Verschmutzungsschicht aus SF600 (nicht silanisiert), Lagerung in Exsikkatoren bei 53% r. F., Werte normiert auf den jeweils erreichten Endwert der statischen Tropfenrandwinkel

3.3.5.4 Einfluss der Isolierwerkstoffe auf den Hydrophobietransfer

Zur Beurteilung der Differenzierbarkeit der Isolierwerkstoffe hinsichtlich ihres Hydrophobietransfers wurden die in den vorangegangenen Kapiteln vorgestellten Versuche mit Prüflingen aus LSR-, HTV- und RTV-Silikonelastomer dahingehend ausgewertet. Zudem wurden Versuche mit Prüflingen aus EPDM und einem speziellen Epoxidharz durchgeführt.

Bei den Prüflingen aus EPDM und Epoxidharz konnte selbst bei Versuchen mit einer Foliendicke von 0,12 mm mit Quarzmehl SF600 und 600EST kein Hydrophobietransfer innerhalb von 400 Stunden festgestellt werden. Dies war nicht anders zu erwarten, da bei diesen Materialien die für eine Hydrophobierung der Verschmutzungsschicht zur Verfügung stehenden Mengen an LMWs im Vergleich zu den Silikonelastomerformstoffen sehr gering sind (siehe Kapitel 2.3.2.3).

Bei den untersuchten Silikonelastomerformstoffen ergibt der Vergleich des zeitlichen Verlaufs des Hydrophobietransfers, dass es beim gewählten Messintervall von 4 Stunden keine signifikanten Unterschiede zwischen dem RTV- und HTV-Silikonelastomer hinsichtlich der Geschwindigkeit des Hydrophobietransfers gibt (Bild 3-39). Beide Silikonelastomere zeigen zum Zeitpunkt 8 Stunden noch keinen Hydrophobietransfer, während beide Isolierwerkstoffe bereits 4 Stunden später statische Tropfenrandwinkel von über 100° aufweisen. Der untersuchte LSR-Silikonelastomer weist bereits 8 Stunden nach dem Auftrag der Verschmutzungsschicht statische Tropfenrandwinkel von über 60° auf. Im weiteren Verlauf des Hydrophobietransfers ab 12 Stunden zeigt sich jedoch kein signifikanter Unterschied zum Verlauf des Hydrophobietransfers bei den Prüflingen aus HTV- und RTV-Silikonelastomer. Wie bereits zuvor gezeigt (siehe Kapitel 3.3.5.3), liegen die Unterschiede zwischen den Isolierwerkstoffen im Rahmen der auftretenden Streuung und sind nicht signifikant.

Hinsichtlich des Hydrophobietransfers können die untersuchten Silikonelastomere also nicht hinreichend differenziert werden, d. h. sie weisen alle einen vergleichbaren Hydrophobietransfer auf. Dies liegt unter anderem daran, dass es sich bei allen drei Isolierwerkstoffen um ausgewählte Produkte der Werkstoffhersteller handelt, die unter anderem hinsichtlich ihrer Hydrophobieigenschaften optimiert wurden. Für den erfolgreichen Nachweis einer Differenzierbarkeit des Verfahrens für verschiedene Isolierwerkstoffe sind hier weitere Untersuchungen an einer größeren Anzahl verschiedener Isolierwerkstoffe nötig, die nicht mehr Gegenstand der vorliegenden Arbeit sind.

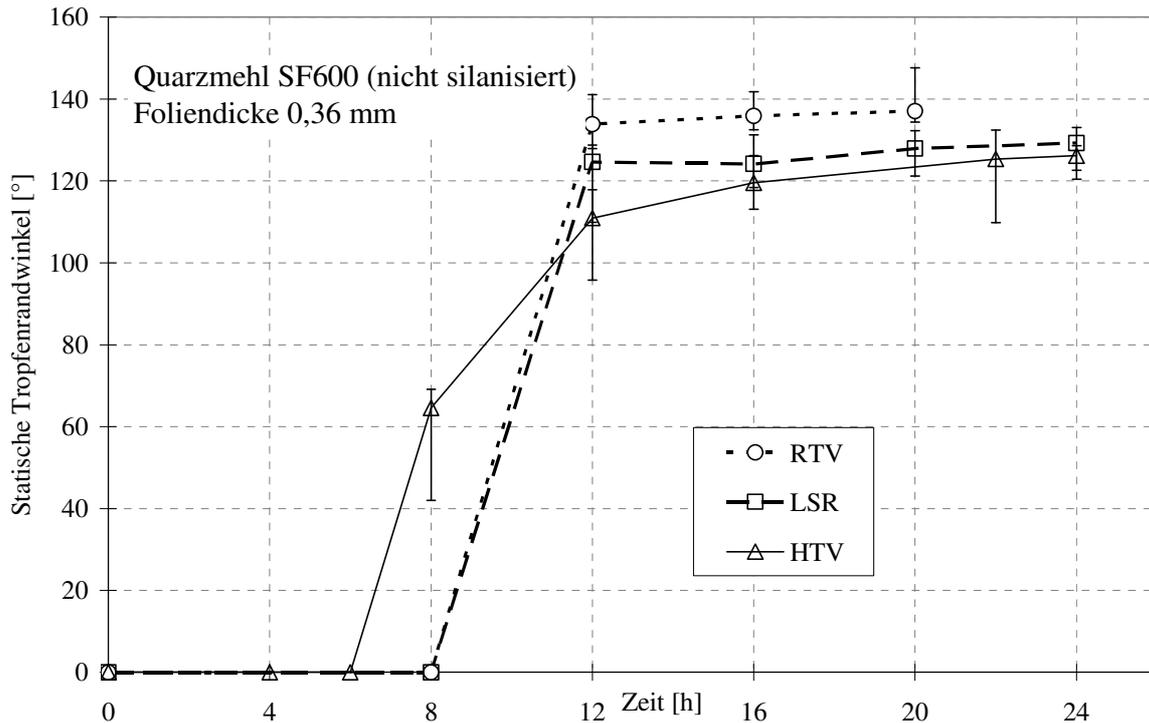


Bild 3-39 Hydrophobietransfer an RTV-, LSR- und HTV-Silikonelastomer, Verschmutzungsschicht aus SF600, Foliendicke 0,36 mm, Lagerung in Exsikkatoren bei 53% r. F.

3.3.5.5 Einfluss der Oberflächenrauheit

Die Untersuchungen des Einflusses der Oberflächenrauheit auf den Hydrophobietransfer wurden mit einer Verschmutzungsschicht aus Quarzmehl SF600 bei einer Dicke der Folienmaske von 0,36 mm an Prüflingen aus RTV-Silikonelastomer durchgeführt. Dabei ergaben sich keine Anzeichen für einen Einfluss der Oberflächenrauheit im untersuchten Bereich von $Rz = 2 - 22 \mu\text{m}$ (Bild 3-40).

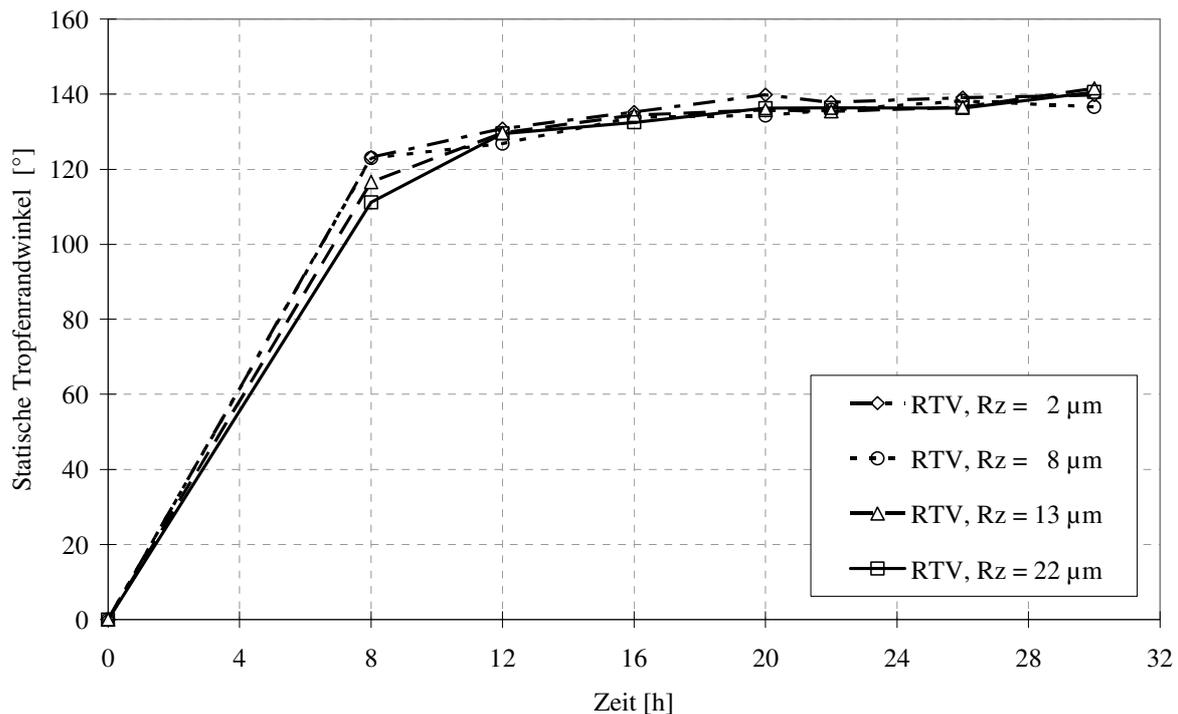


Bild 3-40 Hydrophobietransfer bei verschiedenen Oberflächenrauheiten, RTV-Silikonelastomer, Verschmutzungsschicht aus SF600, Foliendicke 0,36 mm, Lagerung in Exsikkatoren bei 53% r. F.

3.3.6 Zusammenfassung

Die Versuche mit künstlich aufgetragenen Verschmutzungsschichten haben gezeigt, dass sich mit Hilfe der Messung der statischen Tropfenrandwinkel der Verlauf des Hydrophobietransfers sehr gut bestimmen lässt.

Bei der Verwendung verschiedener Grundmaterialien für die Herstellung der Verschmutzungsschicht hat sich gezeigt, dass diese unterschiedlich schnell hydrophobiert werden. Für ein Verfahren zur Bewertung des Hydrophobietransfers innerhalb einer möglichst kurzen Zeit von wenigen Tagen sind die untersuchten Quarzmehle gut geeignet. Die Erhöhung der Korngröße der Quarzmehle führt sowohl bei nicht silanisiertem wie silanisiertem Quarzmehl zu einer deutlichen Verzögerung des Hydrophobietransfers. Ebenso wird der Hydrophobietransfer durch eine Silanisierung der Quarzmehle verzögert. Die Variation der Schichtdicke im untersuchten Bereich von 0,24 - 0,48 mm führt jedoch nur bei silanisiertem Quarzmehl zu einer Verzögerung des Transfers.

Ein Einfluss der Luftfeuchte auf den Hydrophobietransfer konnte dahingehend nachgewiesen werden, als dass die Luftfeuchte bzw. die Lagerung der Prüflinge den Trocknungsprozess beeinflussen. Durch eine Erhöhung der Luftfeuchte kommt es zu einer

langsameren Trocknung der Verschmutzungsschicht, was offenbar die Diffusion der LMWs behindert und damit den Hydrophobietransfer verzögert.

Für ein Prüfverfahren zur Bewertung des Hydrophobietransfers wird auf der Grundlage der vorliegenden Untersuchungen und Ergebnisse das hier vorgestellte Verfahren empfohlen, bei dem die Verschmutzungsschichten durch den Auftrag einer Suspension aus nicht silanisierem Quarzmehl und einer 35%igen Isopropanollösung auf die mit einer Folienmaske (Foliendicke 0,36 mm) beklebten Prüflinge hergestellt werden (siehe Kapitel 3.3.2). Die Prüflinge sollen nach dem Auftrag der Suspension in Exsikkatoren bei einer relativen Feuchte von 53% gelagert werden. Zu den Zeitpunkten 8, 12, 24, 32, 40 und 48 Stunden soll der Hydrophobiezustand der Prüflinge mit Verschmutzungsschicht bestimmt werden. Das Prüfverfahren wird in dieser Form auch von der CIGRE WG D1.14 vorgeschlagen [Kin-10].

3.4 Einfluss elektrischer Oberflächenladungen auf die Hydrophobie

Für die Versuche zur Untersuchung des Einflusses von elektrischen Oberflächenladungen auf Isolierstoffoberflächen ist es zunächst nötig, die Oberflächenladungen durch Koronaentladungen mittels einer Sprühelektrode derart auf die Isolierstoffoberfläche aufzubringen, dass eine Schädigung der Hydrophobie durch den Aufladevorgang selbst vermieden wird (siehe Kapitel 2.3.1.3). Anschließend wird der Hydrophobiezustand mit der Sprühmethode und der Messung der Tropfenrandwinkel bestimmt, um eine eventuelle Schädigung der Hydrophobie durch die Ladungen nachweisen und quantifizieren zu können.

3.4.1 Versuchsaufbau und -durchführung

Für die Erzeugung von Oberflächenladungen wurde eine Stab-Platte-Anordnung mit einer Nadel, die ca. 1 mm aus dem halbkugelförmigen Stabende herausragt, verwendet. Die Stabelektrode war dabei immer auf Hochspannungspotential, die Platte (150 mm x 150 mm) war geerdet. Es wurden plattenförmige Isolierstoffprüflinge aus EPDM, RTV-Silikonelastomer und HTV (Tabelle 3-11) mit den Abmessungen 100 mm x 100 mm und einer Dicke von 6 mm verwendet (Bild 3-41). Der Abstand der Nadelspitze zur Prüflingsoberfläche wurde auf 7,5 mm eingestellt, wobei die Stabelektrode direkt über dem Zentrum der Prüflingsoberfläche positioniert wurde. Als Spannungen wurden positive und negative Gleichspannungen verwendet.

Tabelle 3-11 Kennwerte der untersuchten Isolierwerkstoffe

<i>Isolierwerkstoff</i>	<i>Gemessene Dielektrizitätszahl ϵ_r</i>	<i>Volumenwiderstand ρ [Ω cm]</i>
HTV	3,9	10^{14}
EPDM	2,9	10^{15}
RTV	3,3	10^{16}

Die Ladungen wurden mit einem elektrostatischen Voltmeter des Typs Trek 341-B-H-CE mit einer Messsonde des Typs Trek 2455ET gemessen (Bild 3-41). Der Abstand der Messsonde zur Prüflingsoberfläche betrug 2 mm. Die Messsonde war an einem Kreuztisch angebracht, wodurch das Oberflächenpotential auf der gesamten Prüflingsoberfläche gemessen werden konnte, um daraus anschließend die Oberflächenladungsdichte zu berechnen.



Bild 3-41 Stab-Platte Versuchsanordnung (links) und elektrostatisches Voltmeter Trek 341-B-H-CE mit Kreuztisch (rechts)

Die Prüflinge wurden jeweils mit positiver und negativer Gleichspannung von 12,5 kV aufgeladen. Da in Vorversuchen festgestellt wurde, dass beim direkten Abschalten der Spannung nach dem Ende der Aufladezeit ein Krater im Ladungsgebirge zu erkennen war, wurde das Messverfahren dahingehend modifiziert, dass nach dem Ende der Aufladezeit die Spannung auf 5 kV reduziert und anschließend der Abstand der Spitze zur Prüflingsoberfläche auf 30 mm vergrößert wurde. Mit dieser Vorgehensweise, die ca. 30 Sekunden dauerte, konnte die Kraterbildung wirksam verhindert werden. Die Zeit, die anschließend benötigt wurde, um den Prüfling nach dem Abschalten der Spannung in die Apparatur zur Ladungsmessung einzulegen und das Messprogramm zu starten, betrug ca. 1 Minute.

Zur Untersuchung des Einflusses der Aufladezeit auf die Ladungsdichteverteilung und die maximal erreichbare Ladungsdichte wurden die Prüflinge verschieden lang aufgeladen. Da für diese Versuche nur eine begrenzte Anzahl an Prüflingen vorhanden war, wurden einige Prüflinge mehrfach aufgeladen. Nach dem Ende der Ladungsmessung wurden die Prüflinge dazu mit Isopropanol abgewischt, da hiermit wirksam die Ladungen entfernt werden können [Led-08]. Anschließend wurden sie bis zur nächsten Aufladung 12 - 24 Stunden staubgeschützt gelagert.

3.4.2 Einfluss der Aufladezeit auf die Ladungsverteilung

Es wurden Versuche mit Aufladezeiten von 1 s, 10 s und 60 s durchgeführt. Hierbei wurde festgestellt, dass die Prüflinge bereits nach einer Sekunde, d. h. nach dem Hochfahren der Spannung und dem anschließenden sofortigen Herunterfahren (Vorgehensweise siehe Kapitel 3.4.1) bereits maximal aufgeladen sind und keine weitere Steigerung der Aufladung durch längere Ladezeiten möglich ist. Bei den gewählten Versuchsparametern wurde auch keine Abhängigkeit des Ladungsgebirges von der Aufladezeit festgestellt. Deshalb wurden die späteren Versuche zum Einfluss der Ladungen auf den Hydrophobiezustand nur mit Aufladezeiten von einer Sekunde durchgeführt, da die Prüflinge während des Aufladevorgangs Koronaentladungen ausgesetzt sind, die zu einer Schädigung der Hydrophobie führen können (siehe Kapitel 2.3.1.2).

3.4.3 Ladungsverteilung und -abbau

Es wurden Versuche zur Untersuchung der Ladungsverteilung auf den Isolierstoffplatten direkt nach der Aufladung sowie zum zeitlichen Abbau der Ladungsverteilung durchgeführt. Für die untersuchten Isolierwerkstoffe zeigen die Ergebnisse, dass man ein symmetrisches Ladungsgebirge auf der Prüflingsoberfläche erhält. Das Maximum der Ladungsdichte ist stets im Zentrum der Prüflingsplatten, also direkt unter der Stab-Elektrode (Bild 3-42, Bild 3-43 und Bild 3-44).

Für die Messung des Abbaus der Ladungen über der Zeit im Punkt der maximalen Aufladung wurden die gemessenen Ladungen im Abstand von 5 Sekunden aufgezeichnet. Der Abbau der Ladungen im Punkt der maximalen Aufladung erfolgt bei den untersuchten Isolierwerkstoffen abhängig vom verwendeten Isolierwerkstoff unterschiedlich schnell (Bild 3-45). Die Beträge der Ladungsdichten im Punkt der maximalen Aufladung sind polaritätsunabhängig und sind zu Beginn der Messung ca. $2,7 - 3,7 \text{ nC/cm}^2$, nach 10 Minuten $0,7 - 3,2 \text{ nC/cm}^2$ (Tabelle 3-12). Sie liegen damit in dem in der Literatur angegebenen Bereich der maximalen Ladungsdichte von $3,9 \text{ nC/cm}^2$ für plattenförmige Silikonelastomere [Led-08].

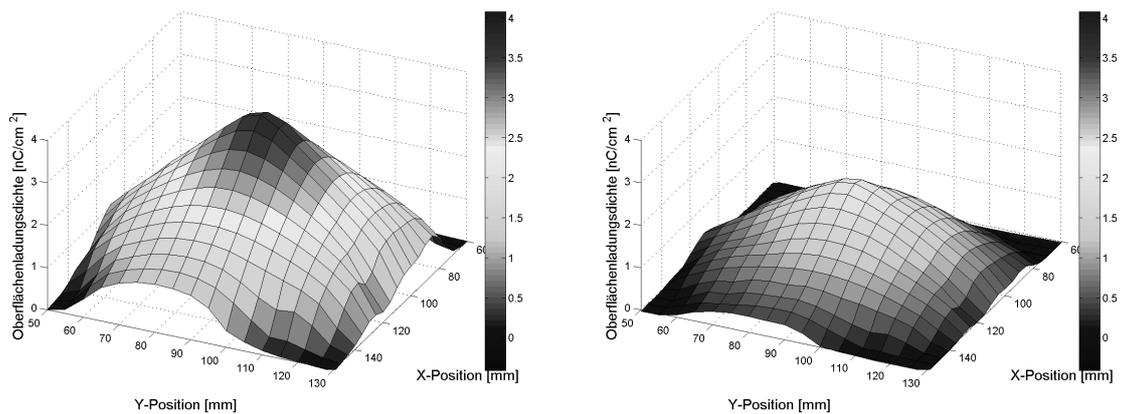


Bild 3-42 Abbau des Oberflächenpotentials über der Zeit, RTV-Silikonelastomer, positive Aufladung, Oberflächenpotential zum Zeitpunkt 0 (links) und 180 min (rechts)

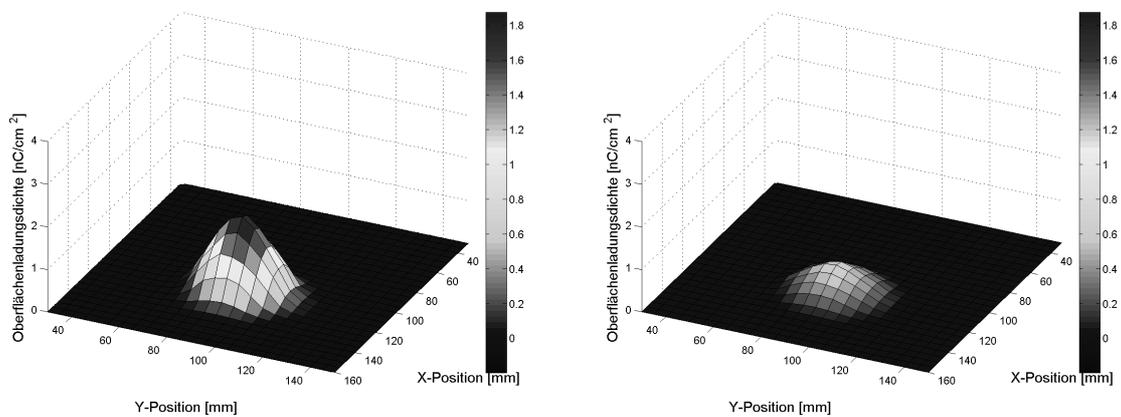


Bild 3-43 Abbau des Oberflächenpotentials über der Zeit, HTV-Silikonelastomer, positive Aufladung, Oberflächenpotential zum Zeitpunkt 0 (links) und 10 min (rechts)

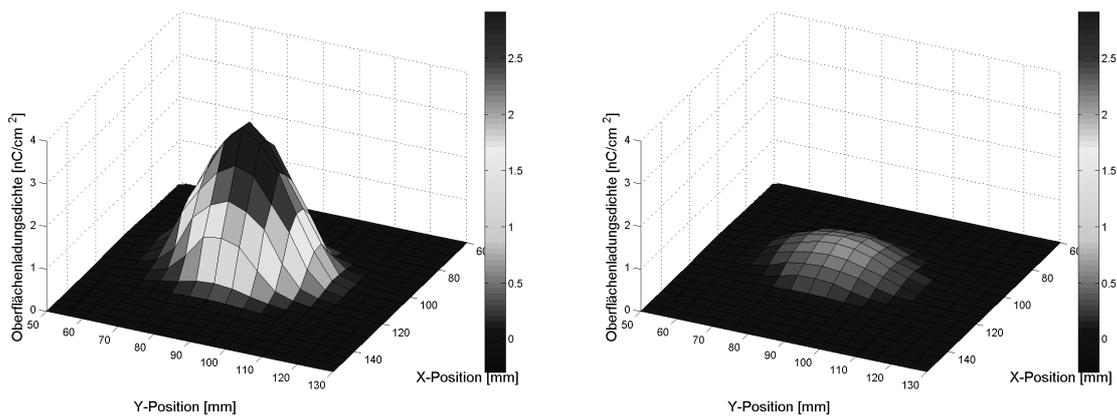


Bild 3-44 Abbau des Oberflächenpotentials über der Zeit, EPDM-Formstoff, positive Aufladung, Oberflächenpotential zum Zeitpunkt 0 (links) und 10 min (rechts)

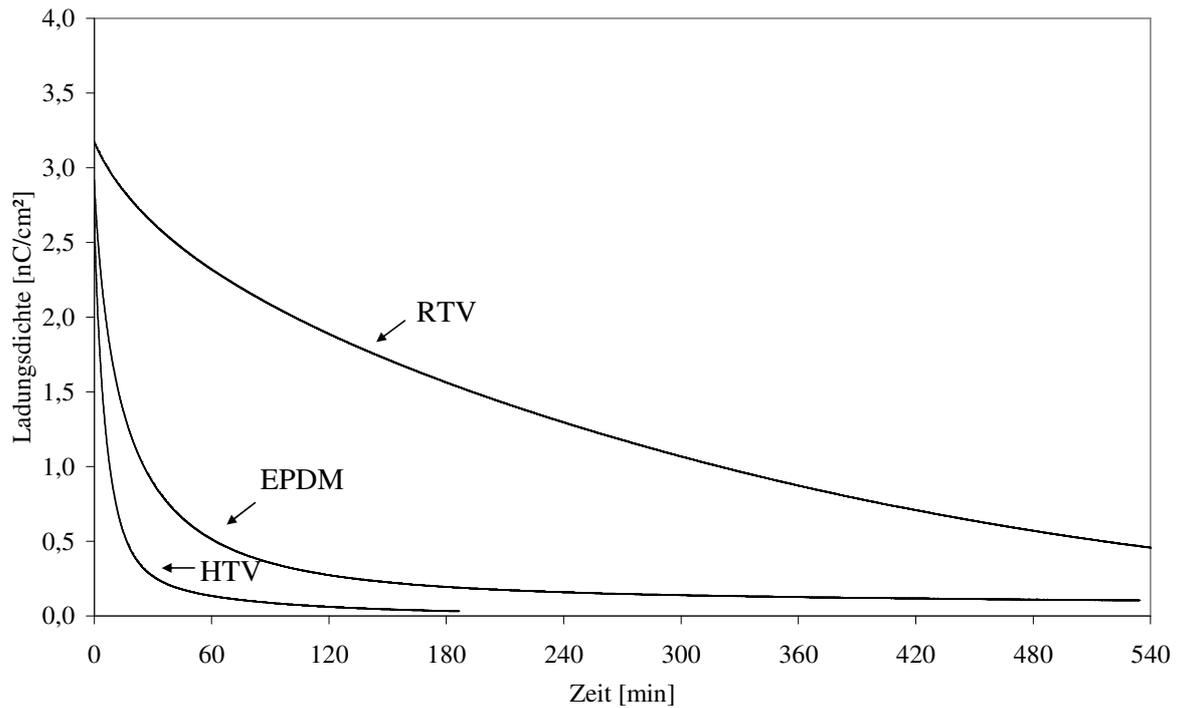


Bild 3-45 Zeitlicher Verlauf der Ladungsdichte im Punkt der maximalen Aufladung bei positiver Ladespannung (Abstand zwischen den Messpunkten 5 s)

Tabelle 3-12 Maximale Ladungsdichten im Punkt der maximalen Aufladung 0 und 10 Minuten nach Beginn der Messungen

Isolierwerkstoff	Polarität der Gleichspannung	Ladungsdichte [nC/cm^2] nach	
		$t = 0 \text{ min}$	$t = 10 \text{ min}$
HTV	+	2,71	0,83
	-	-2,72	-0,73
EPDM	+	3,01	1,59
	-	-3,18	-1,62
RTV	+	3,57	3,17
	-	-3,71	-3,09

3.4.4 Einfluss der Ladungen auf die Hydrophobie

Um einen eventuelle Veränderung der Hydrophobie zu bewerten, wurde die Bestimmung des Hydrophobiezustands 10 Minuten nach dem Ende des Aufladevorgangs durchgeführt (siehe Kapitel 3.4.3). Dieser Versuchszeitpunkt wurde gewählt, da bei

ähnlichen Untersuchungen in [Lam-01] nach einer 10-minütigen Koronabelastung ein vollständiger Verlust der Hydrophobie im Bereich direkt unter der Nadelelektrode nachgewiesen wurde, den der Autor auf die Anwesenheit von Ladungen zurückführt.

Vergleicht man die gemessenen Ladungsdichten mit den in [Lam-01] und [Mor-98] ermittelten Werten von 60 pC/cm^2 bzw. $1,18 - 3,81 \text{ pC/cm}^2$, so stellt man fest, dass bei den vorliegenden Versuchen die Ladungsdichte im Punkt maximaler Aufladung um den Faktor ca. 30 - 50 bzw. 500 - 2500 größer ist als bei den Untersuchungen in der Literatur. Somit kann angenommen werden, dass bei einem tatsächlichen Einfluss der Ladungen auf die Hydrophobie eine mindestens ebenso deutliche Abnahme des Hydrophobiezustandes wie in [Lam-01] und [Mor-98] festgestellt werden sollte.

Da nur eine Anzahl von je 5 neuen Prüflingsplatten für die Versuche zur Verfügung stand, sollte zunächst ermittelt werden, wie groß die Fläche ist, deren Hydrophobiezustand von den Ladungen beeinflusst wird. Dazu wurden je Isolierwerkstoff 2 Prüflinge nach 10-minütiger Ladungsbelastung mit der Sprühmethode (siehe Kapitel 2.2.1.2) bewertet. Hierbei konnte jedoch keinerlei Veränderung des Hydrophobiezustandes der aufgeladenen Prüflinge im Vergleich mit unbelasteten Prüflingen festgestellt werden.

Nun wurden die drei verbliebenen Prüflinge aufgeladen und es wurden 10 Minuten nach Aufbringen der Ladungen die statischen Tropfenrandwinkel (Tropfenvolumen $5 \mu\text{l}$) radial um das Zentrum der Prüflinge an je fünf Tropfen gemessen. Dabei wurde beobachtet, dass bei allen Isolierwerkstoffen - unabhängig von der Polarität der Ladungen - Tropfen, die im Bereich von 10 - 20 mm um das Zentrum der Prüflingsoberfläche aufgebracht wurden, zum Mittelpunkt verzerrt wurden oder sich sogar zum Mittelpunkt hin bewegten. Die Ursache für dieses Verhalten ist die Kraftwirkung des elektrischen Feldes auf den Tropfen, das durch die vorhandenen Ladungen erzeugt wird und aus der Literatur bekannt ist [Kei-03].

Aufgrund der Verzerrungen der Tropfen durch diese Kraftwirkung, die zu falschen Ergebnissen bei der Messung der statischen Tropfenrandwinkel führen, wurden die Tropfen nur eng um den Mittelpunkt der Prüflingsoberfläche aufgebracht. Die Auswertung der Messergebnisse ergab jedoch - ebenso wie bei der Sprühmethode - keine Änderung des Hydrophobiezustands.

3.4.5 Zusammenfassung

Die Messergebnisse bestätigen die Untersuchungen aus [Rah-02], in denen bereits gezeigt wurde, dass der in [Lam-01], [Mor-98] und [Huh-03] hergestellte Zusammenhang zwischen Hydrophobieverlust und Anwesenheit von elektrischen Oberflächenladungen nicht besteht. Die in diesen Arbeiten festgestellte Schädigung der Hydrophobie

ist vielmehr auf den 10 - 20-minütigen Aufladevorgang selbst zurückzuführen, währenddessen es zur Schädigung der Hydrophobie der Prüflingsoberfläche durch Koronaentladungen kommt. Die bloße Anwesenheit von elektrischen Oberflächenladungen kann zwar zu einer Verformung der Tropfen führen, darf jedoch nicht mit einer Schädigung der Hydrophobie verwechselt werden.

3.5 Hydrophobiebeständigkeit gegen fremdschichtinitiierte Teilentladungen

Das Dynamische Tropfen-Prüfverfahren wurde von *Bärsch* als Alternative zum Rad-Tauch-Verfahren und zum Salznebel-Prüfverfahren entwickelt und soll es ermöglichen, die realen Verhältnisse an der Oberfläche von Freiluftisolatoren zu verstehen [Bär-03a], [Bär-03b], [Cer-99], [Cer-08]. Bei diesem Verfahren wird durch die Konstruktion das Abrollen der Tropfen in immer der gleichen Bahn erzwungen. *Jahn* weist in seiner Arbeit nach, dass die Streuung der Ausfallzeiten beim Dynamischen Tropfen-Prüfverfahrens deutlich kleiner ist als bei den vorgenannten Verfahren und die Ergebnisse besser wiederholbar sind [Jah-03]. Auf der Grundlage dieser Ergebnisse wurde das Verfahren mit dem Ziel ausgewählt, die Einflussparameter auf die Beständigkeit gegen fremdschichtinitiierte Teilentladungen zu untersuchen, um die Grundlagen für internationale Rundversuche im Rahmen der CIGRE WG D1.14 zu erarbeiten. In diesen Rundversuchen soll die Reproduzierbarkeit des Verfahrens überprüft werden.

3.5.1 Versuchsaufbau und -durchführung

3.5.1.1 Grundsätzlicher Aufbau

Der Versuchsaufbau des Dynamischen Tropfen-Prüfverfahrens besteht grundsätzlich aus zwei Elektroden (siehe Kapitel 2.3.1.4), die im Abstand von 50 mm auf einer um 60° gegen die Horizontale geneigten isolierenden Grundplatte angebracht werden. Durch die Öffnung in der Hochspannungselektrode (Bild 3-46) wird die Elektrolytflüssigkeit (Leitfähigkeit $\kappa_{20} = 1,5 \text{ mS/cm}$) dem Prüfling über einen Schlauch mit Hilfe einer Peristaltikpumpe zugeführt. Die Tropfen rollen über den Prüfling ab und können über gefräste Kanäle in der Erdelektrode in einen Auffangbehälter ablaufen. Die Tropfenfrequenz, die mit Hilfe einer Lichtschranke erfasst wird, wurde bei allen Messungen mittels einer stufenlos einstellbaren Pumpe vor dem Zuschalten der Spannung auf $12 \pm 0,5$ Tropfen pro Minute eingestellt, über eine Zeitdauer von 5 Minuten kontrolliert und gegebenenfalls nachjustiert. Während der Spannungsbelastung erfolgte jedoch keine weitere Änderung der Durchflussrate.

Vorversuche ergaben, dass bei einer Belastung mit abrollenden Tropfen ohne Spannungsbelastung selbst über mehrere Stunden hinweg keine Änderung des Hydrophobiezustandes festgestellt werden kann und dies somit keinen Einfluss auf die Ausfallzeit hat.

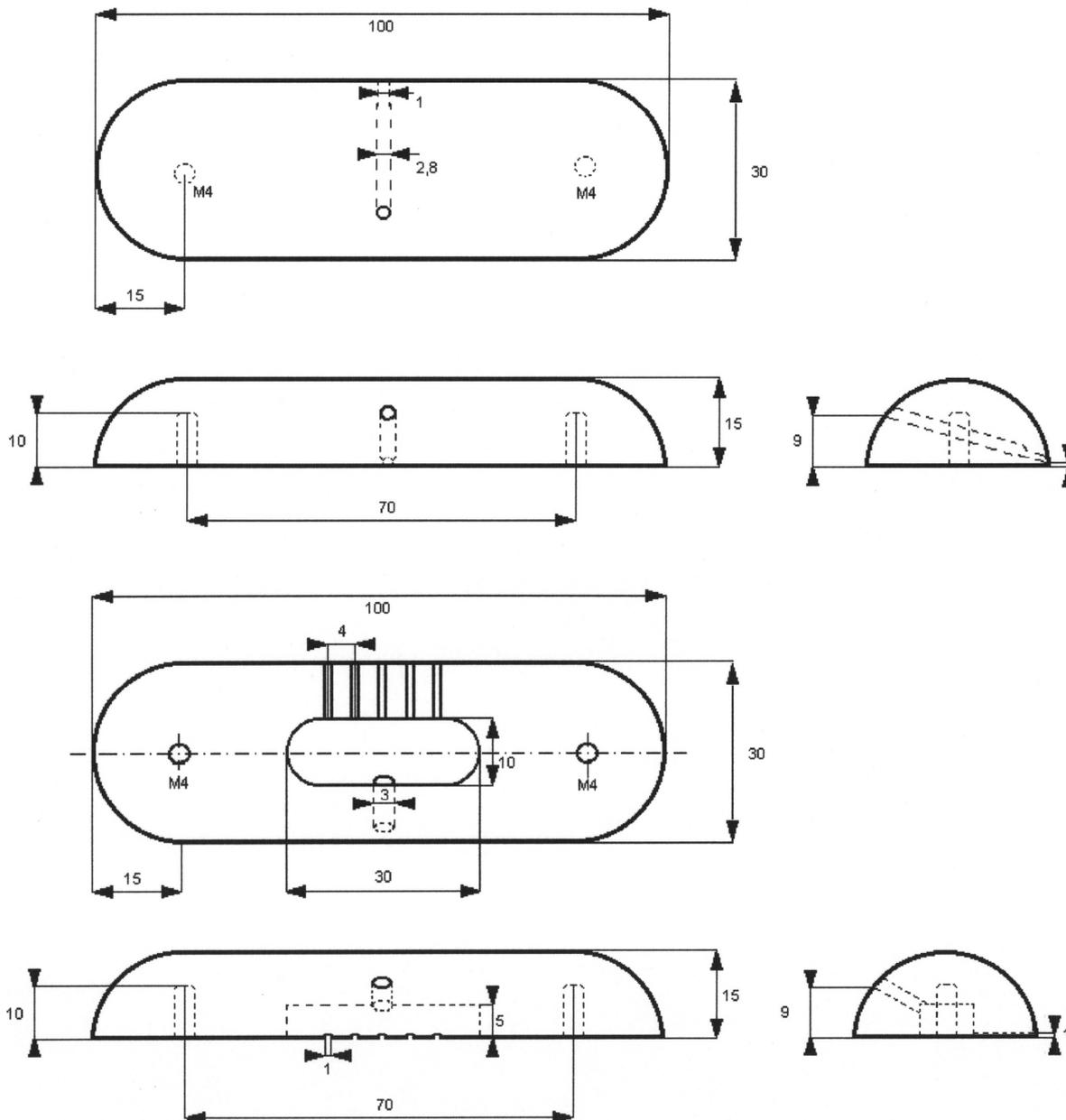


Bild 3-46 Hochspannungselektrode (oben) und Erdelektrode (unten) beim Dynamischen Tropfen-Prüfverfahren (nach [Bär-04a])

3.5.1.2 Elektrodenmaterial

Für die Versuche wurden Elektroden aus molybdänhaltigem Edelstahl W1.4401

(X5CrNiMo17-12-2) verwendet, da dieser nach [MB-830] beständig gegen Korrosion durch chloridhaltige Wässer ist. Die Verwendung von molybdänfreien Edelstählen niederer Güte führte in Vorversuchen zu zum Teil starker Korrosion mit Lochfraß an der Hochspannungselektrode.

3.5.1.3 Prüfgerät für das Dynamische Tropfen-Prüfverfahren

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein automatisiertes Prüfgerät für das Dynamischen Tropfen-Prüfverfahrens entwickelt (Bild 3-47). Das Gerät wurde bereits für die gleichzeitige Prüfung von 5 Prüflingen konzipiert. Die Versuche im Rahmen dieser Arbeit wurden jedoch immer nur mit einzelnen Prüflingen durchgeführt. Das Gerät wird von einer Speicherprogrammierbaren Steuerung (SPS, Siemens Simatic S7-200) gesteuert und über ein Touchpanel TP 070 bedient.

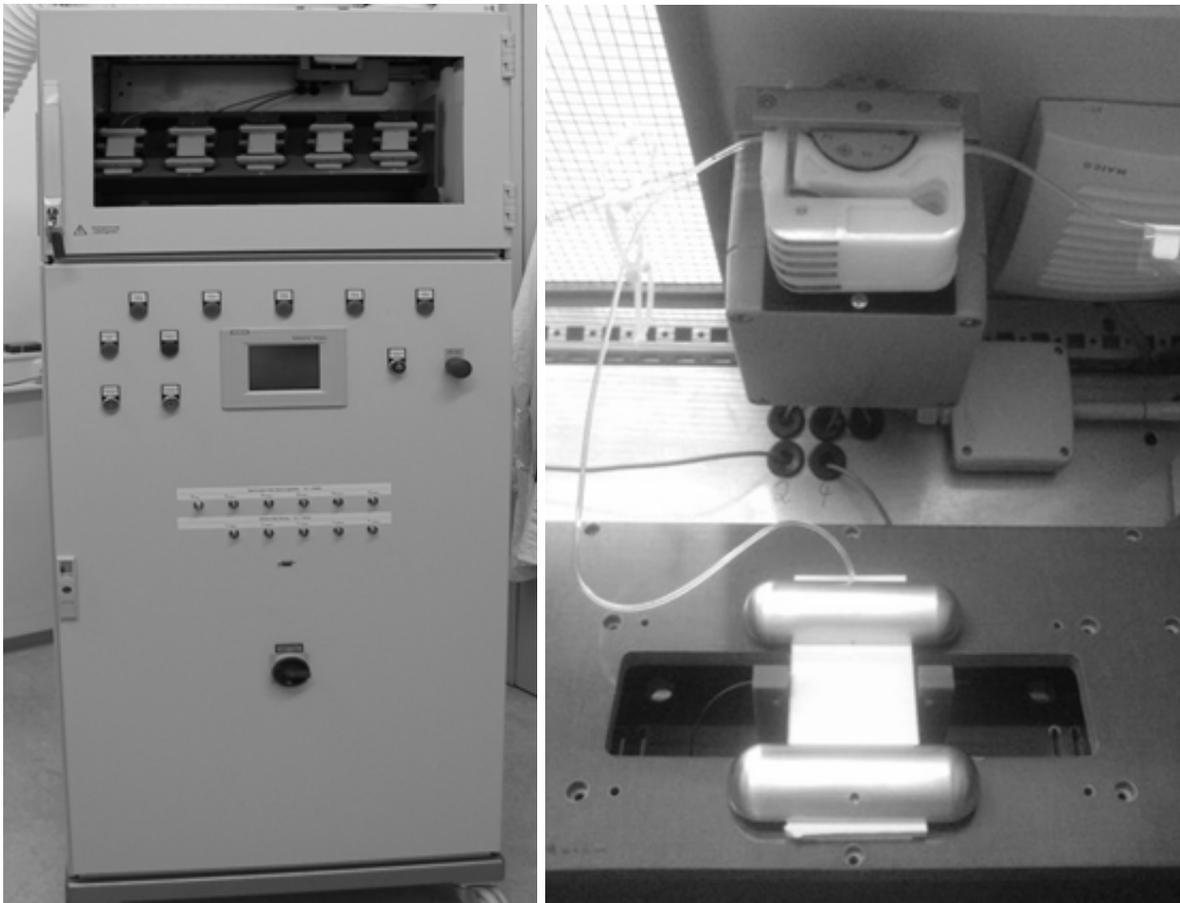


Bild 3-47 Prüfgerät für das Dynamische Tropfen-Prüfverfahren, vorbereitet für 5 Prüflinge (links); Realisierung der Prüflingshalterung mit Schlauchzuführung (rechts)

3.5.1.4 Regelung der Tropfenfrequenz

In ersten, orientierenden Versuchen wurde beobachtet, dass sich nach dem Zuschalten der Spannung bei konstanter Durchflussrate des Elektrolyts die Tropfenfrequenz aufgrund der Wirkung des elektrischen Feldes um 2 - 3 Tropfen pro Minute erhöht [Cer-08]. Deshalb wurde versucht, die Tropfenfrequenz während der gesamten Versuchsdauer mit Hilfe der eingebauten Lichtschranke zu erfassen und über eine Regelung in der SPS derart auf die Durchflussrate der Peristaltikpumpe Einfluss zu nehmen, dass sich eine konstante Tropfenfrequenz einstellte. Dieses Unterfangen erwies sich jedoch als nicht durchführbar, da die im Verlauf der Prüfung zunehmend auftretenden kleinen Tropfenrückstände (siehe Kapitel 2.3.1.4) eine zuverlässige Erkennung einzelner Tropfen mit Hilfe der Lichtschranken verhinderten. Deshalb wurde von der Regelung der Tropfenfrequenz Abstand genommen und die Durchflussrate während der Spannungsbelastung konstant gehalten.

3.5.1.5 Messdatenerfassung

Die Erfassung des Ableitstromes erfolgt über einen Shunt (470Ω) im Prüflingszweig. Zudem werden die Spannungen an Transformator und Prüfling über kapazitive Teiler gemessen. Diese analogen Signale werden mit einem A/D-Wandler bei einer Abtastfrequenz von 5 kHz erfasst werden. Das Messprogramm (in AgilentVEE 6.2) ist so gestaltet, dass die von der Messkarte ermittelten Werte zwischengespeichert und nach jeweils 500 Messwerten (entspricht 100 ms) die Daten an den PC übertragen werden. Aus diesen 500 Messwerten werden die Peak- und RMS-Werte ermittelt. Man erhält somit alle 100 ms einen Wert für Peak- und RMS-Ströme bzw. Spannungen. Die Auswertung und grafische Darstellung erfolgt mit dem Programm Matlab 7.1.

3.5.2 Ausfallkriterium beim Dynamischen Tropfen-Prüfverfahren

Zur Erkennung des vollständigen Verlustes der Hydrophobie wird die Messung des Ableitstromes herangezogen. Während in Phase 1 und 2 (siehe Kapitel 2.3.1.4) nur vereinzelte Stromimpulse gemessen werden, ist Phase 3 durch eine Zunahme der Häufigkeit und einen Anstieg der Stromimpulse gekennzeichnet (Bild 3-48). Der vollständige Verlust der Hydrophobie, also die Ausbildung einer durchgehenden Tropfenspur zwischen den Elektroden (Phase 4), äußert sich durch einen kontinuierlich fließenden Ableitstrom, der messtechnisch erfasst wird.

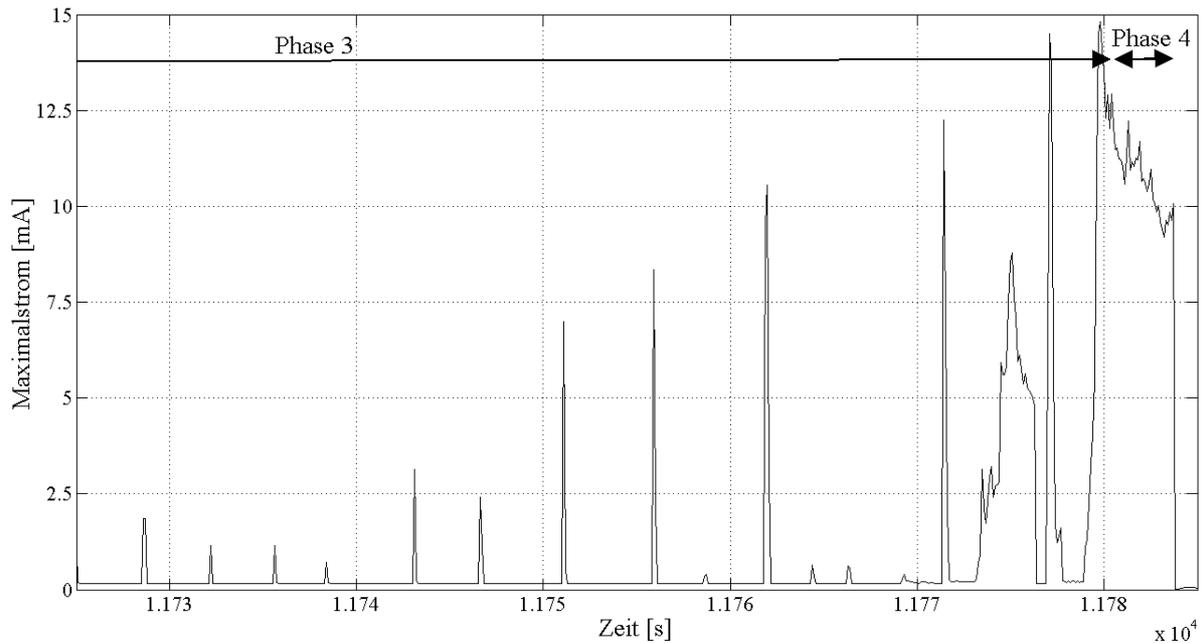


Bild 3-48 Ausschnitt einer Strommessung (Peakwerte des Stroms innerhalb von 100 ms) in Phase 3 und 4 bis zum Ansprechen des Überstromrelais, $U_{\text{RMS}} = 4 \text{ kV}$

Auf Basis der Überlegungen aus [Lam-01] wurde versucht, aus der Geometrie der Tropfenbahn eine Abschätzung des Stromes, der sich bei durchgehender Tropfenbahn einstellt, vorzunehmen. Dazu wurde der Widerstand der Tropfenbahn unter der vereinfachten Annahme eines Rechteckquerschnitts und unter Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit der Elektrolytflüssigkeit berechnet nach

$$R_{\text{Tropfenbahn}} = \frac{l}{\kappa \cdot b \cdot \delta} \quad (3-1)$$

Eine genaue Angabe der Geometriewerte der Tropfenbahn ist jedoch nur näherungsweise möglich, da die Tropfenbahnen ungleichmäßig breit sind und es auch zu Einschnürungen kommt (Bild 3-49). Messungen ergaben eine mittlere Breite b von ca. 1,5 mm und eine Höhe von ca. 0,5 mm. Mit diesen Werten berechnet sich der Widerstand einer Tropfenspur mit der Länge $l = 50 \text{ mm}$ bei einer spezifischen Leitfähigkeit der Elektrolytflüssigkeit von 1,5 mS/cm zu 444 k Ω .

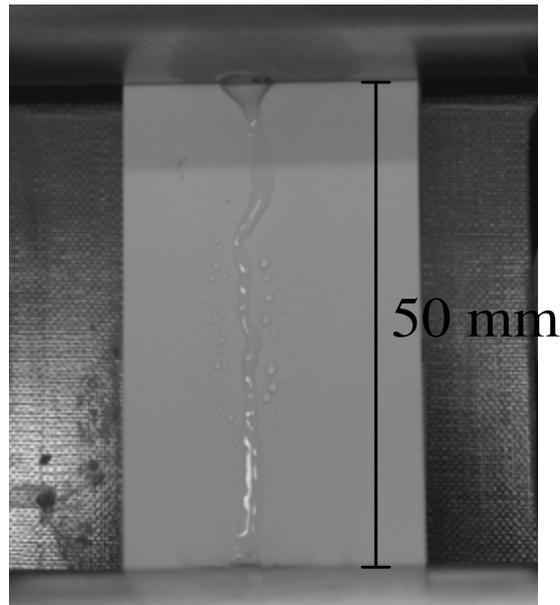


Bild 3-49 Durchgehende Tropfenbahn mit Einschnürungen

Damit ergeben sich für Prüfspannungen von $U_{\text{RMS}} = 3 - 5 \text{ kV}$ Ableitströme $I_{\text{AbleitRMS}} = 6,8 - 11,3 \text{ mA}$. Bei den Versuchen hat sich gezeigt, dass die gemessenen Ströme bei Ausbildung der Tropfenspur im Bereich von $4,1 - 7 \text{ mA}$ liegen. Dies ist vermutlich auf die ungenügend genaue Modellierung der Tropfenbahn zurückzuführen. Zudem kommt es durch den durch die Tropfenbahn fließenden Strom zu einer Erhöhung der Elektrolyttemperatur, wodurch dessen Leitfähigkeit zunimmt.

Als Ausfallkriterium wurde für die Versuche ein Überschreiten des Ableitstromes $I_{\text{AbschaltRMS}} = 2 \text{ mA}$ über eine Zeitdauer von 4 s gewählt. Durch diese Zeitdauer werden Frühauslösungen des Überstromrelais durch gelegentliche Stromspitzen vermieden, wobei die Höhe des Stromes so gewählt ist, dass es bei den untersuchten Silikonelastomeren bei allen Spannungen zur zuverlässigen Abschaltung durch das Überstromrelais kam. Zur Kontrolle dieses Kriteriums erfolgte die Aufzeichnung der Stromverläufe, anhand derer die Abschaltzeitpunkte überprüft wurden. Die Auswertung dieser Daten ergab, dass es bei den untersuchten Silikonelastomeren bei keiner der durchgeführten Messungen zu Früh- oder Spätauslösungen kam. Bei der Anwendung des Dynamischen Tropfen-Prüfverfahrens auf andere Isolierstoffe ist die Gültigkeit dieses Abschaltkriteriums zu überprüfen.

3.5.3 Ergebnisse

3.5.3.1 Einfluss der Elektrodenoberfläche

In zahlreichen und langwierigen Vorversuchen gelang es zunächst nicht, wiederholbare Messergebnisse zu erzielen. Dies galt sowohl für Versuche innerhalb des eigenen Labors, als auch für Rundversuche im Rahmen des Arbeitskreises „Werkstoffeigenschaften von Kunststoffisolatoren“.

Als Ursache ließ sich eine zunehmende Korrosion der Hochspannungselektrode im Bereich der Tropfenaustrittsöffnung identifizieren, die sich per Augenschein nur durch eine leicht bräunliche Verfärbung erkennen lässt. Sie führt zu einer deutlichen Abnahme der Hydrophobie der Elektroden, wodurch bei gleicher Neigung der Elektrodenanordnung eine höhere Hangabtriebskraft nötig ist, damit sich die Tropfen von der Elektrode lösen können. Dies wiederum führt zu einer Erhöhung des Tropfenvolumens von im Mittel 85 μl auf über 100 μl (Bild 3-50). Beim Abrollen solch großer Tropfen ziehen sich die Tropfen in die Länge und überbrücken beinahe die Hälfte des Elektrodenabstands. Dadurch setzen in der Regel bereits unmittelbar nach dem Einschalten der Hochspannung deutlich sichtbare Entladungen ein, die innerhalb weniger Minuten zum Ausfall der Prüflinge führen.

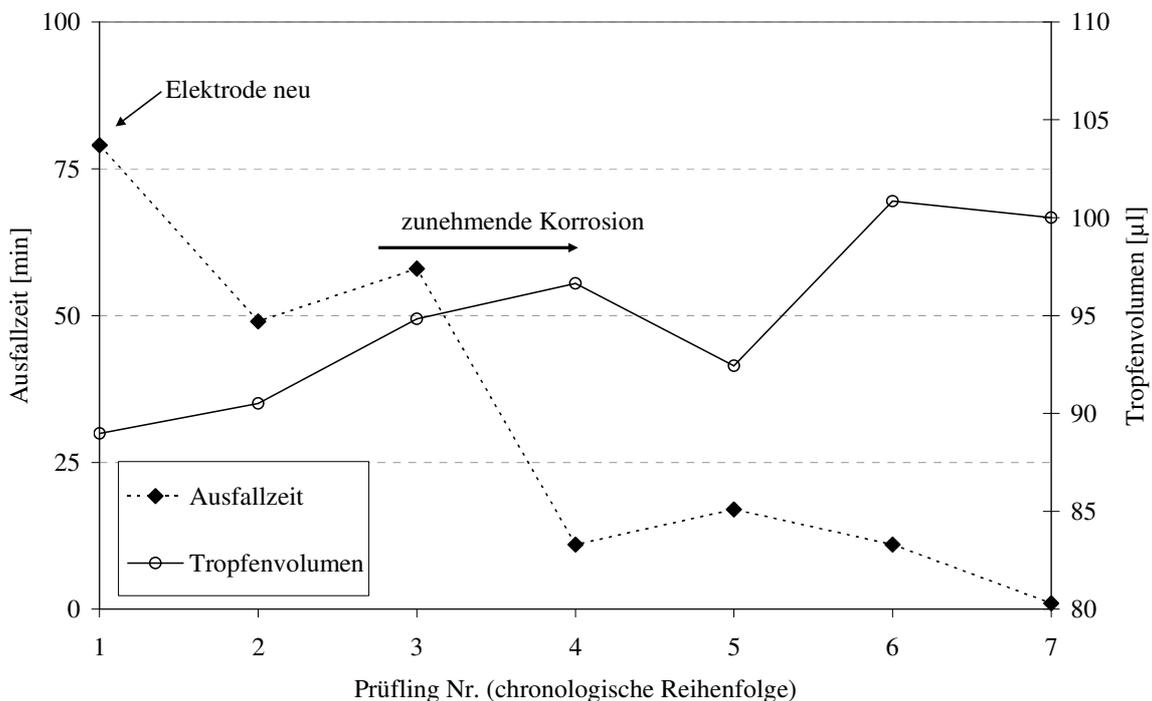


Bild 3-50 Verkürzung der Ausfallzeiten und Zunahme des Tropfenvolumens mit zunehmender Korrosion der Elektroden am Beispiel eines RTV-Silikonelastomers, $R_z = 9 \mu\text{m}$, 1,0 kV/cm

Die Darstellung der Ausfallzeiten als Funktion des Tropfenvolumens zeigt einen deutlichen Zusammenhang zwischen den Ausfallzeiten und dem Tropfenvolumen beim Abrollen (Bild 3-51). Bei steigenden Tropfengrößen nehmen die Ausfallzeiten ab, wobei sich dieser Trend bei steigender Spannungsbelastung noch verstärkt.

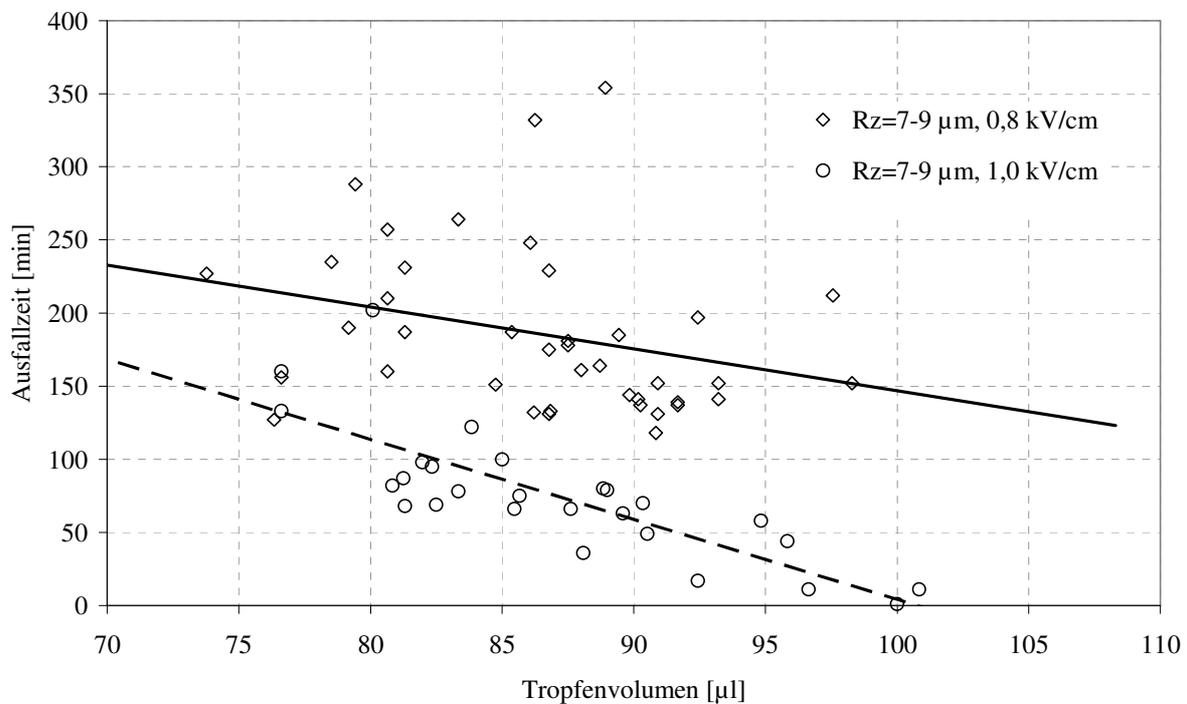


Bild 3-51 Zusammenhang zwischen Ausfallzeit und Tropfenvolumen, Prüflinge aus RTV-Silikonelastomer, $R_z = 7 - 9 \mu\text{m}$, 0,8 und 1,0 kV/cm

Ein Entfernen der Korrosionsschicht mit Hilfe von feinkörnigem Schleifreiniger führte zu einer reproduzierbaren Oberflächenrauheit der Elektrode im Austrittsbereich der Tropfen von $R_z \approx 5 \mu\text{m}$ und zu einem Tropfenvolumen von im Mittel $86 \mu\text{l}$.

Ein maschinelles Polieren der Oberfläche auf eine Oberflächenrauheit von $R_z \approx 1 \mu\text{m}$ führte dagegen zu einem mittleren Tropfenvolumen von $67 \mu\text{l}$ und zu einer starken Zunahme der Ausfallzeiten. Diese Ausfallzeiten lagen im Bereich von über 12 Stunden. Da sich hierbei die Prüflinge nach 12 Stunden immer noch in Phase 1 bzw. 2 befanden (siehe Kapitel 2.3.1.4), wurden die Versuche nach dieser Zeit abgebrochen.

Die Beobachtung, dass der Hydrophobiezustand von metallischen Oberflächen von deren Oberflächenbeschaffenheit abhängt, wird von der Literatur bestätigt. [Rou-02] zeigt beispielsweise auf, wie sich die Hydrophobie von unbehandeltem Stahl durch die abrasive Bearbeitung mit verschiedenen Schleifmitteln ändert. Die in [Rou-02] untersuchte Stahloberfläche weist dabei Tropfenrandwinkel von ca. 85° im unbehandelten Zustand auf. Durch das Abschleifen der Oberfläche wird die Oberfläche glatter, wobei die Randwinkel auf ca. $100^\circ - 105^\circ$ ansteigen.

Somit hängen auch die Ausfallzeiten beim Dynamischen Tropfen-Prüfverfahren in entscheidender Weise vom Hydrophobiezustand der Elektroden ab. Für die folgenden Untersuchungen wurde daher das manuelle Entfernen der Korrosionsschicht mit Schleifreiniger vor jeder Versuchsdurchführung benutzt. Mit den derart behandelten Elektroden gelang es, wiederholbare Ergebnisse zu erhalten.

3.5.3.2 Reproduzierbarkeit der Ergebnisse

Durch die abrasive Behandlung der Elektroden (siehe Kapitel 3.5.3.1) konnte die Wiederholbarkeit der Ergebnisse innerhalb des eigenen Labors erreicht werden. Aufbauend auf diesen Erkenntnissen wurde die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse des Dynamischen Tropfen-Prüfverfahrens in einem internationalen Rundversuch im Rahmen der CIGRE WG D1.14 untersucht. An diesem Rundversuch nahmen Labors aus folgenden Institutionen⁸ teil:

- Lehrstuhl für Hochspannungs- und Anlagentechnik, TU München
(Prof. Dr.-Ing. Josef Kindersberger)
- Fachgebiet Hochspannungstechnik, Hochschule Zittau/Görlitz
(Prof. Dr.-Ing. Roland Bärsch)
- Department of Electrical and Electronic Engineering, Shizuoka University, Japan
(Prof. Dr. Takaie Matsumoto,)
- Department of Electrical and Electronic Engineering, University of Miyazaki, Japan
(Prof. Dr. Masahisa Otsubo)
- Department of Electrical and Electronic Engineering, Toyohashi University of Technology, Japan
(Prof. Dr. Masayuki Nagao)

Die Ergebnisse des Rundversuchs zeigen, dass in 4 der 5 teilnehmenden Labors das Dynamische Tropfen-Prüfverfahren reproduzierbare Ergebnisse lieferte (Bild 3-52, Bild 3-53 und Bild 3-54). Die Ursachen für die Abweichungen der Ergebnisse des Labors der Toyohashi University konnten nicht endgültig identifiziert werden.

⁸ In Klammern sind die jeweiligen Laborverantwortlichen aufgeführt.

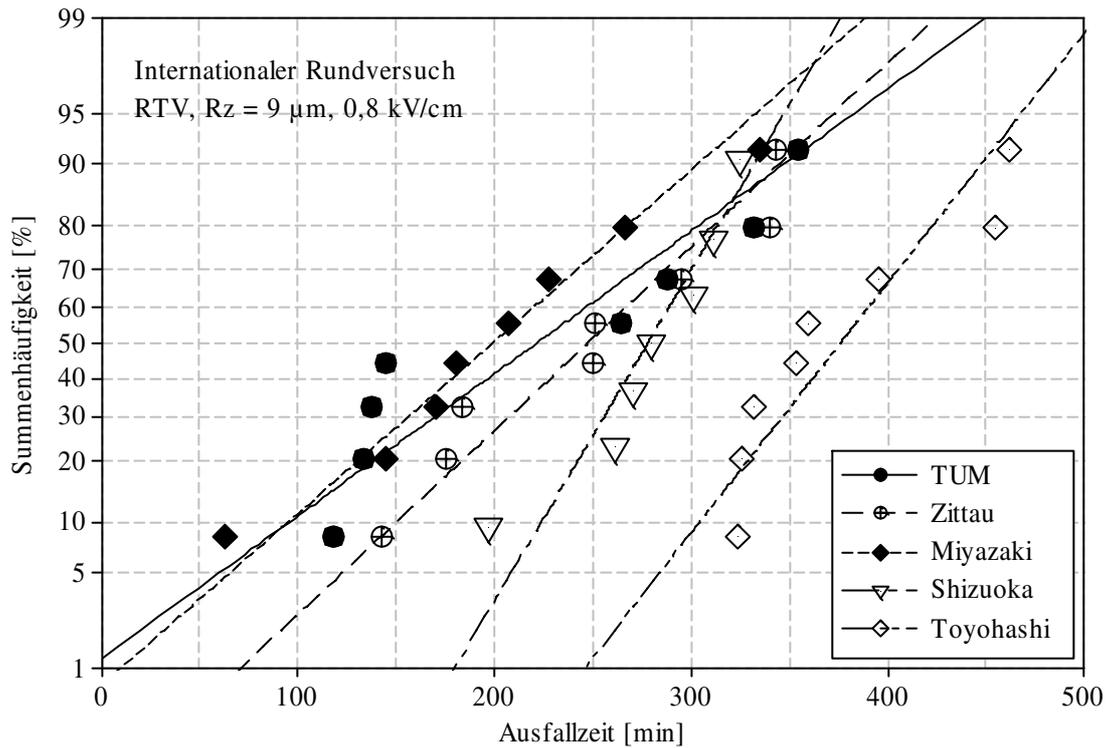


Bild 3-52 Internationaler Rundversuch zum Dynamischen Tropfen-Prüfverfahren, Ausfallzeiten an Prüflingen aus RTV-Silikonelastomer, Rz = 9 µm, 0,8 kV/cm, Annahme Normalverteilung

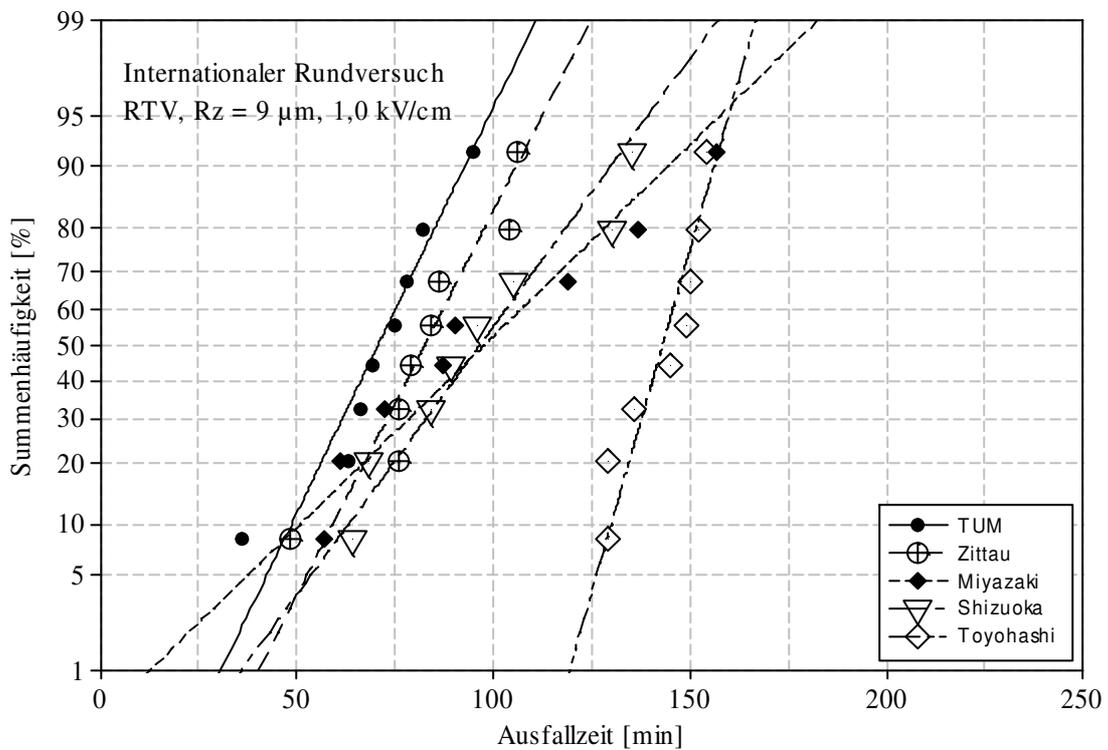


Bild 3-53 Internationaler Rundversuch zum Dynamischen Tropfen-Prüfverfahren, Ausfallzeiten Prüflingen aus RTV-Silikonelastomer, Rz = 9 µm, 1,0 kV/cm, Annahme Normalverteilung

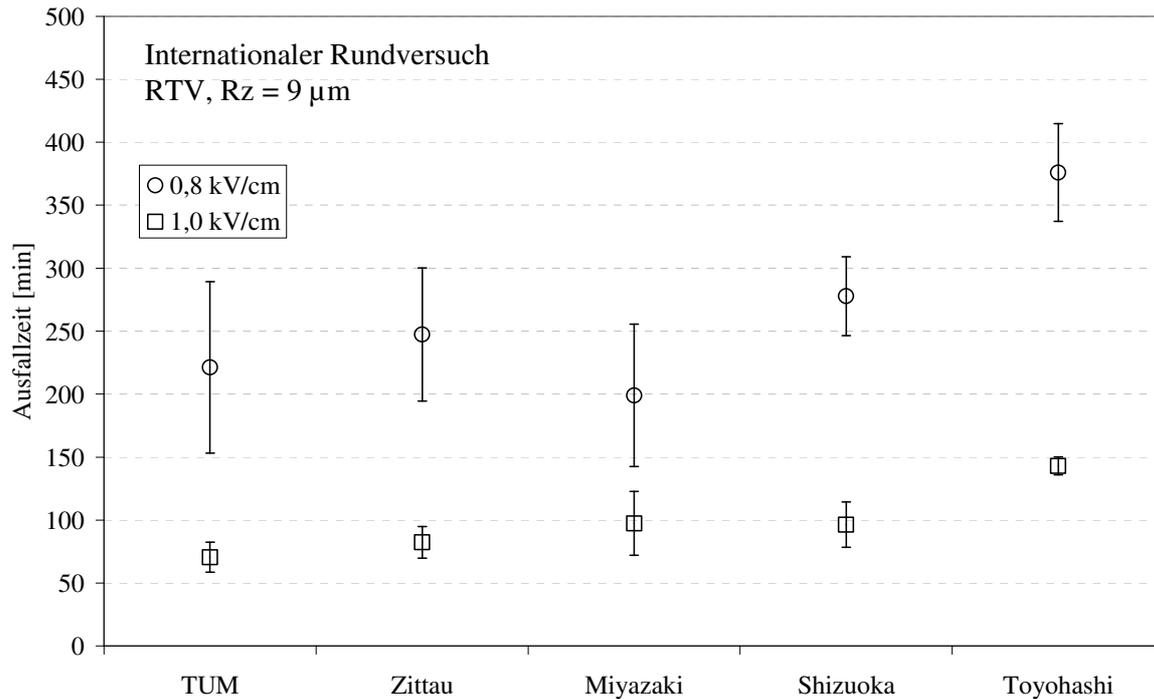


Bild 3-54 Internationaler Rundversuch zum Dynamischen Tropfen-Prüfverfahren, Ausfallzeiten an Prüflingen aus RTV-Silikonelastomer, $Rz = 9 \mu\text{m}$, 0,8 und 1,0 kV/cm, 50%-Quantile mit 95%-Konfidenzintervall, Annahme Normalverteilung

3.5.3.3 Einfluss der Oberflächenrauheit

Aufgrund der langwierigen Vorarbeiten, die zum Identifizieren der Einflussfaktoren auf die Wiederhol- und Reproduzierbarkeit nötig waren, war es bis zum Abschluss der vorliegenden Arbeit nur möglich, Versuche an Prüflingen aus RTV-Silikonelastomer mit künstlich aufgebrachtten Rauheiten (siehe Kapitel 3.1.3) von $Rz = 2, 7$ und $9 \mu\text{m}$ durchzuführen.

Für die Berechnung statistischer Kenngrößen sowie die Darstellung der folgenden Ergebnisse wurde überprüft, ob die Ausfallzeiten einer Normal- oder Weibullverteilung unterliegen. Die Berechnung der Gültigkeit des Verteilungsmodells erfolgte mit dem Anderson-Darlingtest nach dem Kriterium der orthogonalen kleinsten Quadrate [Sac-06] mit Hilfe des Programms MINITAB[®]. Der Korrelationsfaktor r ist bei den Berechnungen zu beiden Verteilungen nahe 1, weshalb prinzipiell beide Verteilungen angenommen werden können. Da die Mehrheit der Stichproben jedoch tendenziell besser mit einer Normalverteilung korreliert, wird diese Verteilung als Berechnungsgrundlage verwendet.

Die Zugehörigkeit der Stichproben zu einer gemeinsamen Grundgesamtheit wurde jeweils mit dem Zweistichproben-t-Test bei einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 5%

überprüft [Sac-06].

Die Ergebnisse zeigen, dass die Ausfallzeiten bei den Rauheiten $R_z = 7$ bzw. $9 \mu\text{m}$ bei gleicher Spannungsbelastung wie erwartet keine signifikanten Unterschiede aufweisen, weshalb die Ergebnisse für jede Spannungsbelastung zusammen dargestellt werden (Bild 3-55).

Die Erhöhung der spezifischen Spannungsbelastung um 25% von $0,8$ auf $1,0 \text{ kV/cm}$ führt zu einem Rückgang der 50%-Quantile um 40 - 50%. Die Untersuchung von Prüflingen der Oberflächenrauheit $R_z = 2 \mu\text{m}$ ergibt, dass die Ausfallzeiten selbst bei einer Spannungsbelastung von $1,0 \text{ kV/cm}$ durchweg über 480 min lagen (Bild 3-55). Da es das Ziel des Forschungsvorhabens ist, innerhalb von wenigen Stunden zu einer Bewertung der Hydrophobiebeständigkeit der Isolierstoffe zu kommen, wurde die Prüfung nach dieser Zeit beendet.

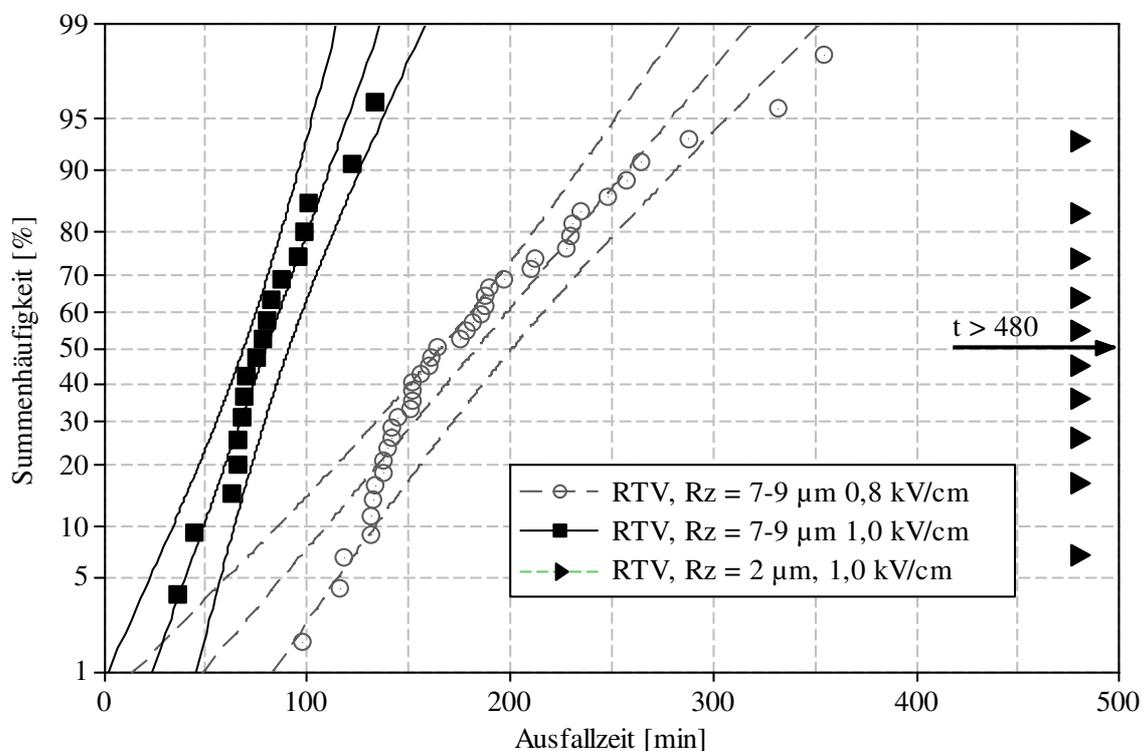


Bild 3-55 Ausfallzeiten beim Dynamischen Tropfen-Prüfverfahren an Prüflingen aus RTV-Silikonelastomer verschiedener Rauheiten, $0,8$ und $1,0 \text{ kV/cm}$, Annahme Normalverteilung, Konfidenzbereich 95%

3.5.3.4 Wiederkehr der Hydrophobie

Zur Wiederkehr der Hydrophobie nach Verlust konnten nur orientierende Versuche an einer geringen Anzahl von Prüflingen durchgeführt werden. Dabei wurde für die erneute Prüfung ein Intervall von 168 h nach der ersten Prüfung gewählt. Als Prüflinge wurden 4 bzw. 5 Prüflinge aus RTV- Silikonelastomer mit den Rauheiten $R_z = 9 \mu\text{m}$ (siehe Kapitel 3.5.3.3) ausgewählt und bei gleicher Spannungsbelastung wie im Erstversuch (0,8 bzw. 1,0 kV/cm) geprüft.

Bei der Durchführung der Versuche zeigte sich, dass aufgrund des beim Dynamischen Tropfen-Prüfverfahren eng begrenzten Bereichs der Schädigung der Hydrophobie durch geeignete Maßnahmen Sorge getragen werden muss, dass die Untersuchung der Wiederkehr der Hydrophobie an exakt der selben Stelle erfolgt, wie beim Erstversuch. Abweichungen von der ursprünglichen Tropfenbahn nur um 2 - 3 mm führen zu Ausfallzeiten in der Größenordnung von unbelasteten Prüflingen.

Nach 168 h hatten die Prüflinge aus RTV-Silikonelastomer ihren ursprünglichen Hydrophobiezustand noch nicht wieder erreicht. Bereits im spannungslosen Zustand bildeten sich Tropfenrückstände auf den Prüflingsoberflächen aus (Bild 3-56).

Die Ausfallzeiten der Prüflinge sind dementsprechend deutlich geringer als bei den Erstversuchen (Bild 3-57 und Bild 3-58). Die Mittelwerte der Ausfallzeiten nehmen bei einer Spannungsbelastung von 0,8 kV/cm von 221 Minuten auf 43 Minuten ab, bei 1,0 kV/cm von 71 auf 28 Minuten ab.

Innerhalb von 168 h ist es also zu einer teilweisen Wiederkehr der Hydrophobie gekommen. Es ist zu vermuten, dass bei längeren Intervallen zwischen den Spannungsbelastungen eine vollständige Wiederkehr der Hydrophobie möglich ist.

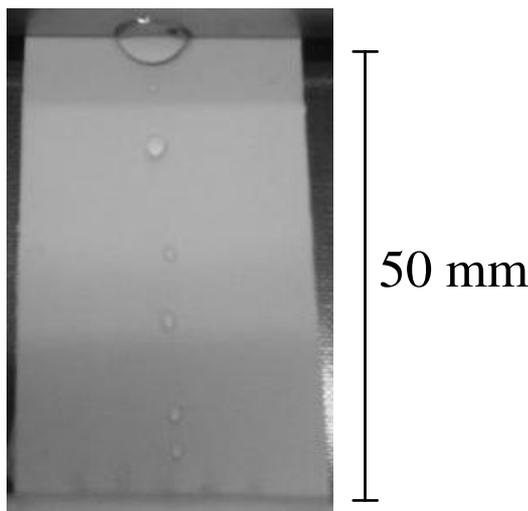


Bild 3-56 Tropfenrückstände auf einem Prüfling aus RTV-Silikonelastomer beim Wiederholungsversuch vor dem Zuschalten der Spannung

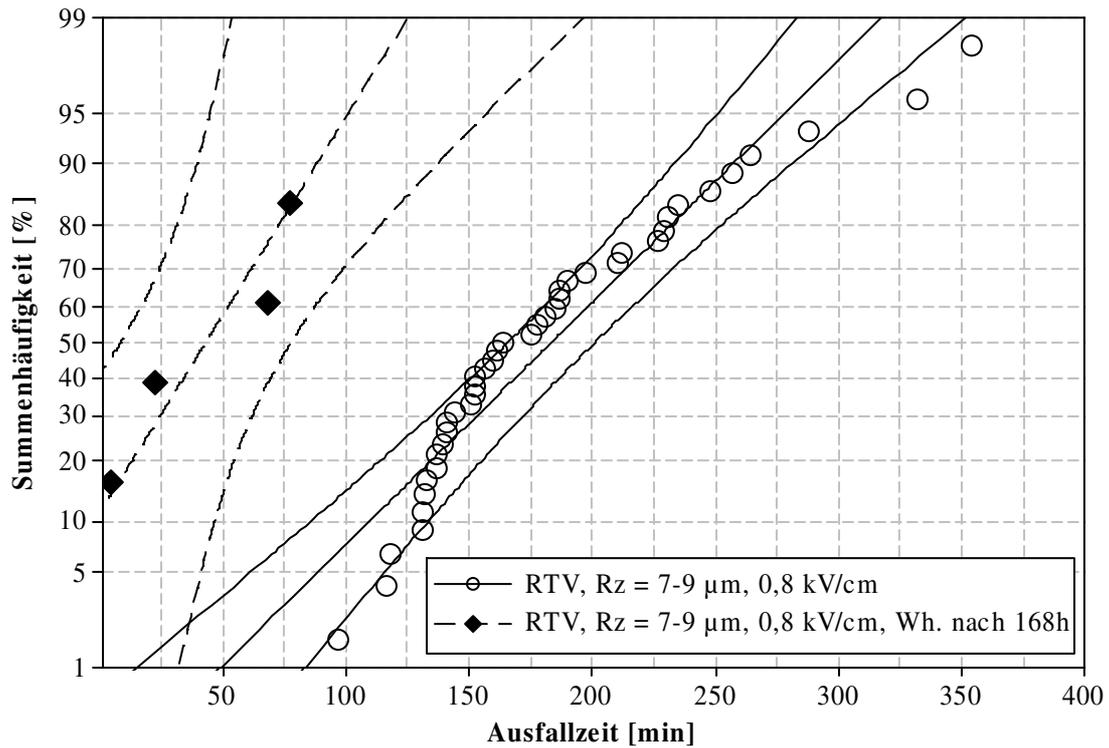


Bild 3-57 Vergleich der Ausfallzeiten beim Dynamischen Tropfen-Prüfverfahren an Prüflingen aus RTV-Silikonelastomer, Rz = 7 - 9 µm, 0,8 kV/cm, Annahme Normalverteilung, Konfidenzbereich 95%

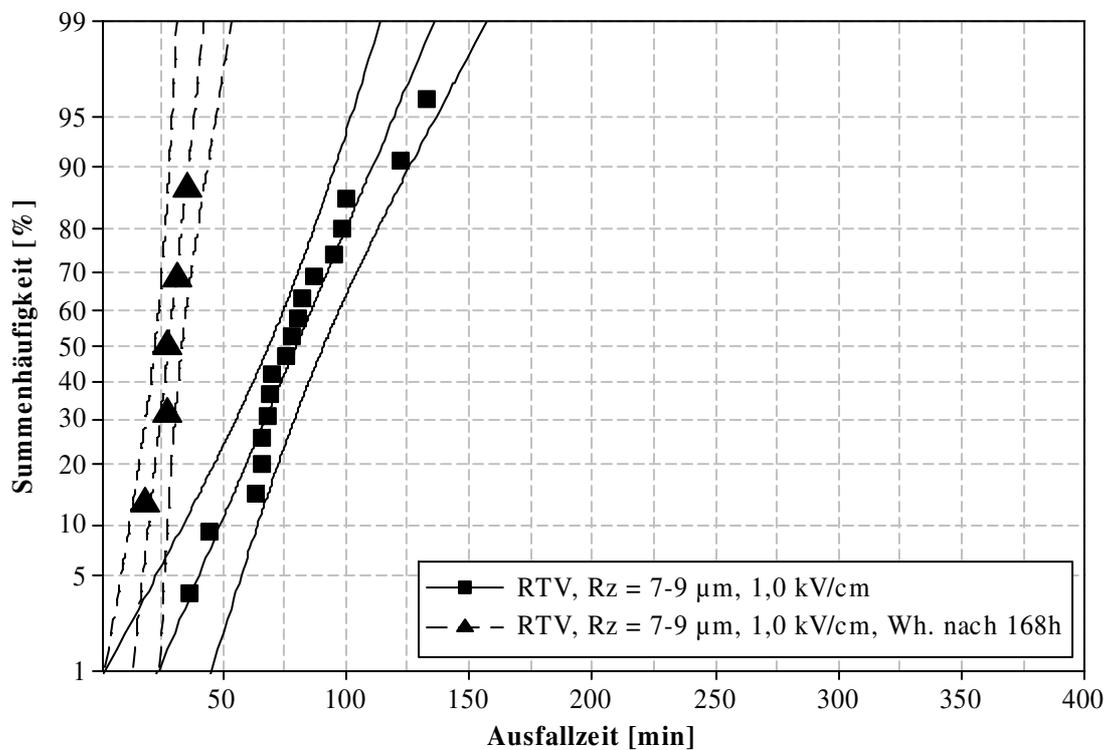


Bild 3-58 Vergleich der Ausfallzeiten beim Dynamischen Tropfen-Prüfverfahren an Prüflingen aus RTV-Silikonelastomer, Rz = 7 - 9 µm, 1,0 kV/cm, Annahme Normalverteilung, Konfidenzbereich 95%

3.5.4 Zusammenfassung

Insgesamt bestätigen die Messungen die Untersuchungen aus [Jah-03] und [Jah-06], wonach es sich beim Dynamischen Tropfen-Prüfverfahren um ein wiederholbares Verfahren handelt. Die Reproduzierbarkeit des Verfahrens wurde in einem internationalen Rundversuch erfolgreich bestätigt und wird von der CIGRE WG D1.14 als Prüfverfahren vorgeschlagen [Kin-10]. Es ermöglicht die Bewertung der Hydrophobiebeständigkeit gegen fremschichtinitiierte Teilentladungen von Isolierwerkstoffen bei verschiedenen Spannungsbelastungen. Die Untersuchungen zur Wiederkehr der Hydrophobie zeigen, dass das Verfahren auch hierfür Anwendung finden kann.

Aufgrund des starken Einflusses der Oberflächenrauheit auf die Beständigkeit der Hydrophobie gegen fremschichtinitiierte Teilentladungen, der sich bereits in vorhergehenden Arbeiten deutlich gezeigt hat, ist für eine vergleichende Bewertung von Isolierwerkstoffen die Verwendung von definierten gleichen Oberflächenrauheiten unabdingbar. Um eine möglichst gute Übereinstimmung der Ergebnisse des Dynamischen Tropfen-Prüfverfahrens mit dem Verhalten realer Isolatoroberflächen zu erhalten, sollte die Auswahl der Oberflächenrauheiten anhand der Messwerte an realen Isolatoroberflächen erfolgen (siehe Kapitel 3.1.4.3).

4 Zusammenfassung

Die Hydrophobie von Isolatoren aus polymeren Isolierwerkstoffen ist entscheidend für das Verhalten dieser Isolatoren unter Freiluftbedingungen. Für die vergleichende Bewertung des Hydrophobiezustandes sowie der dynamischen Hydrophobieeigenschaften von unverschmutzten Isolierwerkstoffen spielt die Oberflächenrauheit der untersuchten Prüflinge eine entscheidende Rolle.

Die Bestimmung der Rauheitskenngrößen von Oberflächen aus elastomeren Werkstoffen ist, wie gezeigt, nur mit berührungslosen Verfahren korrekt durchführbar, taktile Verfahren sind nicht geeignet. Für Prüflinge aus RTV-Silikonelastomer wurde nachgewiesen, dass sich die Oberflächen der Gusswerkzeuge direkt auf die damit hergestellten Isolierstoffprüflinge übertragen. Damit lassen sich definierte Oberflächenrauheiten durch die Bearbeitung der Gusswerkzeuge z. B. durch Polieren oder Sandstrahlen erzeugen.

Die Bestimmung des Hydrophobiezustandes mit Hilfe der Messung der Tropfenrandwinkel wird neben der Oberflächenrauheit von anderen Versuchsparametern wie Tropfenvolumen, Messdauer oder Auswertemethode beeinflusst. Im Rahmen der in IEC 62073 gegebenen Empfehlungen lassen sich die gemessenen Tropfenrandwinkel jedoch gut vergleichen. Für die Bewertung und den Vergleich des Hydrophobiezustandes von Isolierwerkstoffen empfiehlt sich jedoch die Verwendung einheitlicher Versuchsparameter. Für das Tropfenvolumen werden 5 μl und für den Zeitpunkt der Messung nach Aufsetzen der Tropfen werden 30 s empfohlen.

Für die Untersuchung des Hydrophobietransfers auf künstliche Verschmutzungsschichten wurde ein Verfahren entwickelt, bei dem durch Auftrag einer Suspension aus Wasser, Isopropanol und nicht-silanisiertem Quarzmehl auf eine Folienmaske homogene Verschmutzungsschichten erzeugt werden können. Mit dieser Verschmutzungsschicht können bei den untersuchten Werkstoffen aus Silikonelastomer Transferzeiten im Bereich von ca. 24 - 48 Stunden realisiert werden.

Die Reproduzierbarkeit des Verfahrens zur Untersuchung des Hydrophobietransfers wurde in internationalen Rundversuchen bestätigt. Somit sind die Voraussetzungen für eine Normbarkeit des Verfahrens gegeben.

In Versuchen an elektrisch aufgeladenen Isolierstoffprüflingen konnte gezeigt werden, dass der in früheren Arbeiten hergestellte Zusammenhang zwischen Hydrophobieverlust und der Anwesenheit von elektrischen Oberflächenladungen nicht besteht. Vielmehr erfolgte dort eine Schädigung der Isolierstoffoberfläche durch den mehrminütigen Aufladevorgang selbst.

Die Beständigkeit der Hydrophobie gegen fremdschichtinitiierte Teilentladungen und

ihre Wiederkehr können erfolgreich mit dem Dynamischen Tropfen-Prüfverfahren bewertet werden. Durch die erzwungene Tropfenbahn wird die Hydrophobie der Prüflinge in einem eng begrenzten Bereich beansprucht, wodurch im Vergleich zu anderen Verfahren wie dem modifizierten Rad-Tauch-Verfahren oder Salznebelprüfungen stark verkürzte Ausfallzeiten erreicht werden.

Durch die Identifizierung des Einflusses der Oberflächenbeschaffenheit der Elektroden konnte eine Wiederholbarkeit des Verfahrens erreicht werden. Zudem wurde der Einfluss der Oberflächenrauheit der untersuchten Prüflinge nachgewiesen. Im untersuchten Bereich von $R_z = 2 - 9 \mu\text{m}$ nehmen die Ausfallzeiten mit steigender Oberflächenrauheit stark ab. Bei einer Normung des Verfahrens empfiehlt sich deshalb die Vorgabe einer definierten Oberflächenrauheit, bei der die verschiedenen Isolierwerkstoffe miteinander verglichen werden können.

Die Reproduzierbarkeit des Dynamischen Tropfen-Prüfverfahrens wurde in einem internationalen Rundversuch erfolgreich bestätigt.

5 Literatur

- [Ada-97] Adamson, A. W.; Gast, A. P.: Physical Chemistry of Surfaces, 6th Edition, Wiley & Sons, New York, 1997.
- [All-03] Allen, J. S.: An analytical solution for determination of small contact angles from sessile drops of arbitrary size. Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 261, pp. 481 - 489, 2003.
- [Bär-03a] Bärsch, R.: Bewertung der Hydrophobie sowie des Kriechstromverhaltens von Silikonelastomeren für Hochspannungs-Freiluftisolatoren. ETG-Fachbericht 93, S. 97 - 108, VDE-Verlag Berlin Offenbach, 2003.
- [Bär-03b] Bärsch, R.: On the reproducibility and the long term stability of the hydrophobicity transfer ability of silicones. 13th International Symposium on High Voltage Engineering, Delft, Netherlands, 2003.
- [Bär-03c] Bärsch, R.: Bewertung des Hydrophobietransfers an polymeren Isolierstoffoberflächen mit Fremdschichten. Beitrag zur Sitzung des Arbeitskreises „Werkstoffeigenschaften von Kunststoffisolatoren“ am 24.02.2003 in München.
- [Bär-04a] Bärsch, R.: Dynamisches Tropfen-Prüfverfahren zur Bewertung der Stabilität der Hydrophobie von polymeren Isolierstoffen für Hochspannungs-Freiluftisolatoren. Beitrag zur Sitzung des Arbeitskreises „Werkstoffeigenschaften von Kunststoffisolatoren“ am 13.08.2004 in Zittau.
- [Bär-06] Bärsch, R.: Elektrisches Verhalten von polymeren Isolierstoffen unter Freiluft- und erschwerten klimatischen Innenraumbedingungen. RCC-Fachtagung, Berlin, 2006.
- [Bär-07] Bärsch, R.; Winter, H.-J.; Lambrecht, J.: Surface Behaviour of Silicone Elastomers Stressed by Moisture and Pollution. 15th International Symposium on High Voltage Engineering, paper T4-44 Ljubljana, Slovenia, 2007.
- [Bär-93] Bärsch, R.; Gremmel, H.; König, D.; Pilling, J.: Verminderung des Isoliervermögens an Feststoff / Gas – Grenzflächen durch fremdschichtinitiierte Teilentladungen. ETG-Fachbericht 49, S. 133 – 149, VDE-Verlag Berlin Offenbach; 1993.

- [Bär-95] Bärsch, R.; Lambrecht, J.; Winter, H.-J.: On the Valuation of the Early Period of Polymer Insulator Surfaces During Accelerated Aging Tests. 9th International Symposium on High Voltage Engineering, paper 3023, Graz, Austria, 1995.
- [Bär-97a] Bärsch, R.; Schmuck, F.; Pilling, J.: Verfahren zur Bewertung von Silikonelastomeren für Freiluftisolierungen. ETG-Fachbericht 68, S. 39 - 47, VDE-Verlag Berlin Offenbach; 1997.
- [Bär-97b] Bärsch, R.; Lambrecht, J.; Winter, H.-J.: On the evaluation of Influences on the Hydrophobicity of Silicone-Rubber Surfaces. 10th International Symposium on High Voltage Engineering, Montreal, Canada, 1997.
- [Bär-99] Bärsch, R.: Test Methods for Polymeric Insulating Materials for Outdoor HV Insulation. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 6, No. 5, pp. 668 - 675, 1999.
- [Bay-99] Bayer, R.; Neumann, C.: Langzeiterfahrungen mit Verbundisolatoren für Hochspannungsbetriebsmittel. ETG-Fachbericht 76, S. 267-273, VDE-Verlag Berlin Offenbach, 1999.
- [Ber-01] Berg, M.; Thottappillil, R.; Scuka, V.: Hydrophobicity estimation of HV polymeric insulating Materials. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 8, No. 6, pp. 1098 - 1107, 2001.
- [Ber-99] Berg, M.; Thottappillil, R.; Scuka, V.: A Digital Image Processing Method for Estimating the Level of Hydrophobicity of High Voltage Polymeric Insulating Materials. Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, pp. 756 - 762, Austin, Texas, USA, 1999.
- [Bra-07] Braunsberger, T.: Verhalten zyklisch betauter Silikonoberflächen bei elektrischer Beanspruchung. Dissertation, TU Braunschweig, 2007.
- [Büc-97] Büchner, H. et al.: Impact of filler to silicone rubber basing on RTV-2- and LSR-systems. 10th International Symposium on High Voltage Engineering, Vol. 3, pp. 209 - 214, Montreal, Canada, 1997.
- [Cao-97] Cao, L.; Hackam, R.: Low molecular weight fluids in EPDM. Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, Minneapolis, USA, pp. 423 - 426, 1998.

- [Cer-08] Cervinka, R.; Bärsch, R.; Exl, F.; Kindersberger, J.; Winter, H.-J.: Untersuchungen zur Beständigkeit der Hydrophobie von polymeren Isolierstoffoberflächen und ihrer Wiederkehr mit dem Dynamischen Tropfen-Prüfverfahren. ETG-Fachbericht 112, S. 55 - 62, VDE-Verlag Berlin Offenbach; 2008.
- [Cer-99] Cervinka, R.; Bärsch, R.: Untersuchungen zur Bewertung der Hydrophobiebeständigkeit von Silikonelastomeren in einem modifizierten Schiefebene-Test, Forschungsbericht (Juli 1999) der Hochschule Zittau/Görlitz (FH), Fachgebiet Hochspannungstechnik/Werkstoffe der Elektrotechnik, 1999.
- [CIG-04] CIGRE Brochure No. 255: Material properties for non-ceramic outdoor insulation – State of the art, 2004.
- [Dat-12] Applikationsbericht 12: Kontaktwinkelbestimmung durch verschiedene Methoden der Konturauswertung, Firma Dataphysics, Filderstadt.
- [Den-99] Deng, H.; Hackam, R.: Low-molecular weight silicone fluid in RTV silicone rubber coatings. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 6, No.1, pp. 84 - 94, 1999.
- [Det-64] Dettre, R.H.; Johnson, R. E.: Contact angle hysteresis. II. Contact angle measurements on rough surfaces. Advances in Chemistry Series, Vol. 43, American Chemical Society, pp. 136 - 144, 1964.
- [Det-65] Dettre, R.H.; Johnson, R. E.: Contact angle hysteresis. IV. Contact angle measurements on heterogeneous surfaces. Journal of Physical Chemistry, Vol. 69, No. 5, pp. 1507 - 1515, 1965.
- [DKE-98] DKE AK 451.0.2 „Kunststoff-Isolatoren“: Betriebserfahrungen und Untersuchungen an Kunststoff-Isolatoren in einer 20-kV-Leitung auf der Insel Nordstrand, etz-Report No. 30, VDE-Verlag Berlin Offenbach, 1998.
- [Ele-02] CIGRE WG 15.04: Development of a test technique to assess a polymer's long term ability to suppress leakage currents under high voltage and low conductivity salt fog conditions. Electra Nr. 201, pp. 9 - 19, 2002.
- [Ele-04] CIGRE WG D1.14: Material Properties for non-ceramic outdoor insulation – State of the art. Electra Nr. 217, pp. 29 - 35, 2004.
- [Exl-04] Exl, F.; Kindersberger, J.: Messung von Tropfenrandwinkeln auf Isolierstoffoberflächen. ETG Fachbericht 97, S. 67 – 72, VDE-Verlag Berlin Offenbach, 2004.

-
- [Exl-05a] Exl, F.; Kindersberger, J.; Bärsch, R.; Gerdinand, F.: Round Robin Test for the Evaluation of the Hydrophobicity - Transfer Ability of Polymeric Insulating Materials. ETG-Fachbericht 99, S. 73 – 78, VDE-Verlag Berlin Offenbach, 2005.
- [Exl-05b] Exl, F.; Kindersberger, J.: Contact Angle Measurement on Insulator Surfaces with Artificial Pollution Layers and Various Surface Roughnesses. Proceedings of the XIVth International Symposium on High Voltage Engineering, Tsinghua University, Beijing, China, August 25-29, paper D 47, 2005.
- [Exl-07a] Exl, F.; Kindersberger, J.: Bewertung des Hydrophobietransfers von Isolierstoffen durch Verschmutzungsschichten.1. Burghauser Isolierstoffkolloquium, Burghausen, 2007.
- [Exl-07b] Exl, F.; Kindersberger, J.: Investigation of the Hydrophobicity Transfer Property of Polymeric Insulating Materials through Artificial Pollution Layers. Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, Vancouver, pp. 294 – 299, Canada, 2007.
- [Fan-07] Fang S. et al.: Use of silicone fluid in silicone Rubber for outdoor Insulation. 15th International Symposium on High Voltage Engineering, paper T4-563, Ljubljana, Slovenia, 2007.
- [Fle-06] Fleming, M.: Methoden der Simulation und Charakterisierung von nanostrukturierten ultrahydrophoben Oberflächen für optische Anwendungen. Dissertation, TU Ilmenau, 2006.
- [Fro-02] Frost, N.; Kreceski, M.: Hydrophobicity Recovery in Silicone Insulators: A Closer Look at Testing. IEEE International Symposium on Electrical Insulation, pp. 220 - 223, Boston, MA USA, 2002.
- [Gor-01] Gorur, R. S.: Where is Insulator Technology Today: What has been Accomplished, What is Still Missing? World Insulator Congress, pp. 1 - 10, Shanghai, China, 2001.
- [Gor-03] Gorur, R.S.; Montesinos, J.; Roberson, R.; Burnham J., Hill, R.: Mold Growth on Nonceramic Insulators and its Impact on Electrical Performance. IEEE Transactions on Power Delivery, Vol. 18, No. 2, pp. 559 - 563, 2003.
- [Gor-92] Gorur, R. S et. al.: Aging in silicone rubber used for outdoor insulation. IEEE Transactions on Power Delivery, Vol. 7, No. 2, pp. 525 - 538, 1992.

- [Gub-00] Gubanski, S. et al.: Effects of biological contamination on insulator performance. Proceedings of the 6th International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials, pp. 797 - 801, Xi'an Jiaotong University, Xi'an, China, 2000.
- [Gub-07] Gubanski, S. et al.: Diagnostic Methods for Outdoor Polymeric Insulators. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 14, No. 5, pp. 1065 - 1080, 2005.
- [Gut-01] Gutman, I.; Hartings, R.: Procedure to obtain a realistic degree of hydrophobicity on artificially polluted silicone rubber insulators. 11th International Symposium on High Voltage Engineering, paper 5 - 2, Bangalore, India, 2001.
- [Hal-93] Hall, J. F.: History and Bibliography of Polymeric Insulators for Outdoor Applications, IEEE Transactions on Power Delivery, Vol. 8, No. 1, pp. 376 - 385, 1993.
- [Häu-04] Häusler, G.: Über die kluge Auswahl und Anwendung optischer 3D-Sensoren. Photonik Nr. 5/04, S. 58 - 61, 2004.
- [Häu-97] Häusler, G.; Leuchs, G.: Physikalische Grenzen der optischen Formerfassung mit Licht. Physikalische Blätter 53, Nr. 5, S. 417 - 422, 1997.
- [Hil-01] Hillborg, H.: Loss and recovery of hydrophobicity of Polydimethylsiloxane after Exposure to electrical discharges. Dissertation, Royal Institute of Technology Stockholm, 2001.
- [Hof-95] Hofmann, J.: Elektrische TE- und Ableitstrommessungen mit Impulsspannung polymerer Isolierstoffoberflächen mit Tropfenbelägen zur Diagnose des Oberflächenzustandes am Beispiel von Elastomeren. Dissertation, TH Zittau, 1995.
- [Hom-99] Homma, H. et. al.: Diffusion of Low Molecular Weight Siloxane from Bulk to Surface. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 6, No. 3, pp. 370 - 375 1999.
- [Huh-03] Huh, C.-S. et. Al.: Effect of surface charge in hydrophobicity of insulating material and decay of surface voltage after corona charging. 13th International Symposium on High Voltage Engineering, Delft, Netherlands, 2003.
- [Hui-91] Van der Huir, R.: Untersuchung volumen- und oberflächenspezifischer Eigenschaften polymerer Isolierstoffe für den Hochspannungs-Freilufteinsatz. Dissertation, TU Braunschweig, 1991.

-
- [Ish-96] Ishii, M. et al.: Behavior of insoluble materials in artificial contamination tests. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 3, No. 3, pp. 432 - 438, 1996.
- [Jah-00] Jahn, H.; Bärsch, R.: The Influence of Temperature on the Recovery of the Hydrophobicity on Silicone Rubber Surfaces. IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, pp. 242 - 245, Victoria, Canada, 2000.
- [Jah-03] Jahn, H.: Zur Bewertung stofflicher und herstellungsbedingter Einflussgrößen auf das Hydrophobie- und Erosionsverhalten von Silikonelastomeren. Dissertation, TU Dresden, 2003.
- [Jah-06] Jahn, H.; Bärsch, R.: Bewertung des Hydrophobiezustandes von Isolierstoffoberflächen mit elektrischen Diagnoseverfahren. RCC-Fachtagung, Berlin, 2006.
- [Jah-99] Jahn, H., Bärsch, R.: Oberflächenverhalten polymerer Isolierstoffe unter Multi-Stress-Bedingungen: Bewertung von EP- und PUR-Harz-Oberflächen unter Spannungs- und Feuchtebelastung in einem modifizierten Radtest. ETG-Fachbericht 76, S. 1377-144, VDE-Verlag Berlin Offenbach, 1999.
- [Jan-97a] Janssen, H.; Stietzel, U.: Contact Angle Measurement on Clean and Polluted High Voltage Polymer Insulators. 10th International Symposium on High Voltage Engineering, pp. 149 - 152, Montreal, 1997.
- [Jan-97b] Janssen, H.; Herden, A.; Kärner, H. C.: The Loss and Recovery of Hydrophobicity on Silicone Rubber Surfaces. 10th International Symposium on High Voltage Engineering, pp. 145 - 148, Montreal, Canada, 1997.
- [Jan-99a] Janssen, H.: Ursache und Lebensdauer der Hydrophobie polymerer Werkstoffe für Hochspannungs-Freiluftisolatoren, Dissertation, TU Braunschweig, 1999.
- [Jan-99b] Janssen, H., Herden, A., Kärner H.C.: LMW components in silicone rubbers and epoxy resins. 11th International Symposium on High Voltage Engineering, paper 4.18.S17, London, UK, 1999.
- [Jed-03] Jedrzejczak, P.; Moscicka-Grzesiak, H.: Response of selected elastomer materials to partial discharges occurring on long-rod composite insulators, 13th International Symposium on High Voltage Engineering, Delft, Netherlands, 2003.

- [Jia-03a] Jia, Z. et. al.: Effects of contaminations on hydrophobicity transference of RTV-SIR coating. 13th International Symposium on High Voltage Engineering, Delft, Netherlands 2003.
- [Jia-03b] Jia, Z. et al.: Study on the Hydrophobic Transfer Based on the Theory of Absorption and Cohesion. 7th International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials, paper P1-13, Nagoya, Japan, 2003.
- [Kam-99] Kamusewitz, H. et. al.: The relation between Young's equilibrium contact angle and the hysteresis on rough paraffin wax surfaces. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 156, pp. 271 - 279, 1999.
- [Kär-97] Kärner, H.; Stietzel, U.; Herden, A.; Janssen, H.: Hydrophobietransfer und Lebensdauer des Hydrophobie-Effekts. ETG-Fachbericht 68, VDE-Verlag Berlin Offenbach; S. 21 - 29, 1997.
- [Kei-03] Keim, S.: Optische Diagnose an singulären Tropfen auf polymeren Isolierstoffoberflächen im elektrischen Feld – Ein Beitrag zur Charakterisierung von Phänomenen bei der Einleitung von Alterungsvorgängen. Dissertation, TU Darmstadt, 2002.
- [Kim-05] Kim, J. et al.: Modelling hydrophobic recovery of electrically discharged polydimethylsiloxane elastomers. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 293, Issue 2, pp. 364 - 375, 2006.
- [Kin-03] Kindersberger, J.: Silikonelastomere für Kabelgarnituren, Isolatoren und Überspannungsableiter – Profil einer Werkstofffamilie. ETG-Fachbericht 93, VDE-Verlag Berlin Offenbach, S. 7 - 15, 2003.
- [Kin-05] Kindersberger, J.; Bärsch, R.: Grenzfläche Feststoff-Gas – Beanspruchungen, Wechselwirkungen, Design, Prüfverfahren, Lebensdauer. ETG-Fachbericht 99, VDE-Verlag Berlin Offenbach, S. 7 - 26, 2005.
- [Kin-10] Kindersberger, J.; Bärsch, R.; Exl, F. et. al.: Evaluation of dynamic hydrophobicity properties of polymeric materials for non-ceramic outdoor insulation - Retention and transfer of hydrophobicity. on behalf of Working Group D1.14 "Material properties for non-ceramic outdoor insulation". To be published in *Electra*, 2010.
- [Kin-89] Kindersberger, J.; Kuhl, M.: Effect of hydrophobicity on insulator performance. 6th International Symposium on High Voltage Engineering, paper 12.01, New Orleans, USA, 1989.

- [Klö-98] Klös, H.-J.: Über Prüfverfahren zur Beurteilung der Frühphase der Oberflächenalterung von Harzformstoffen bei simultaner Beanspruchung durch hohe elektrische Feldstärke und feuchte Fremdschichten. Dissertation, TU Darmstadt, 1998.
- [Kum-03] Kumagai, S.; Yoshimura, N.: Hydrophobic transfer of RTV silicone rubber aged in single and multiple environmental stresses and the behaviour of LMW silicone fluid. IEEE Transactions on Power Delivery, Vol. 18, No. 2, pp. 506 - 516, 2003.
- [Kum-07] Kumagai, S.: Influence of Algal Fouling on Hydrophobicity and Leakage Current on Silicone Rubber. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 14, No. 5, pp. 1201 - 1206, 2007.
- [Kun-98] Kunde, K. u.a.: New Experiences with Composite Insulators. CIGRE Session 1998, Paper 15-206.
- [Lam-01] Lambrecht, J.: Über Verfahren zur Bewertung der Hydrophobieeigenschaften von Silikonelastomer-Formstoffen. Dissertation, TU Dresden, 2001.
- [Lam-03] Lambrecht, J.: Chemische Eigenschaften von Siliconelastomeren, ETG-Fachbericht 93, S. 17 - 23, VDE-Verlag Berlin Offenbach, 2003.
- [Led-08] Lederle, Ch.: Isoliervermögen SF₆-isolierter Elektrodenanordnungen mit dielektrischer Beschichtung, Dissertation, Technische Universität München, 2008.
- [Lia-99] Liang, X. et al.: Artificial pollution test and pollution performance of composite insulators. 11th International Symposium on High Voltage Engineering, paper 4.337.P2, London, UK, 1999.
- [Mar-03] Marmur, A.: Wetting on Hydrophobic Rough Surfaces: To be Heterogeneous or Not To Be? Langmuir, Vol. 19, pp. 8343 - 8348, 2003.
- [Max-02] Maxwell, A. J. et. al.: Selection of composite insulators for AC overhead lines: implications from in-service experience and test-station results, CIGRÈ Session 2002, Paper 33-402.
- [Maz-95] Mazan, L. et al.: Diffusion of free polydimethylsiloxane chains in polydimethylsiloxane elastomer networks. European Polymer Journal, Vol. 31, No. 8, pp 803 - 807, 1995.
- [MB-830] Edelstahl Rostfrei in chloridhaltigen Wässern. Merkblatt 830, Informationsstelle Edelstahl Rostfrei, 2006.

- [Moc-04] Mock, U.: Über das Benetzungsverhalten polymermodifizierter Grenzflächen. Dissertation, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, 2004.
- [Mor-98] Moreno-Villa, et al.: Effect of surface charge on hydrophobicity levels of insulating materials. IEE Proceedings on Generation, Transmission and Distribution, Vol. 145, No. 6, pp. 675 - 681, 1998.
- [Mül-01] Müller, B. et al.: Impact of nanometer-scale roughness on contact-angle hysteresis and globulin adsorption. Journal of Vacuum Science and Technology, Vol. 19, Issue 5, pp. 1715 - 1720, 2001.
- [Neu-03] Neumann, C.: Betriebsverhalten von Silikonisolatoren, ETG-Fachbericht 93, S. 89 - 95, VDE-Verlag Berlin Offenbach, 2003.
- [Nos-06] Nosseir, A. et al.: Evaluation of surface roughness of thermo-setting materials used as high voltage insulators. 2006 CIGRE Session, paper D1-202.
- [Osh-99] Oshi, T. et al.: Weathering resistances of shed materials for hollow composite insulator. 11th International Symposium on High Voltage Engineering, London, UK, Vol. 4, pp. 156 - 159, 1999.
- [Pal-01] Palzer, S. u. a.: Einfluss der Rauigkeit einer Feststoffoberfläche auf den Kontaktwinkel, Wissenschaftliche Kurzmitteilungen, Chemie Ingenieur Technik 73, S. 1032 - 1038, 2001.
- [Phi-99] Phillips, A. J.; Childs, D. J.; Schneider, H. M.: Ageing of nonceramic insulators due to corona from water drops. IEEE Transactions on Power Delivery, Vol. 14, pp. 1081 - 1089, 1999.
- [Pil-92] Pilling, J.; Berndt, L.; Bärsch, R.: Ergebnisse aus Grundlagenuntersuchungen und Betriebserfahrungen zum Fremdschichtproblem im Gebiet der neuen Bundesländer. Elektrizitätswirtschaft, Jg. 91, Heft 8, S. 428 - 433, 1992.
- [Rah-02] Rahman, M. et al.: Comment on "Effect of surface charge on hydrophobicity levels of insulating materials". IEEE Proceedings on Generation, Transmission and Distribution, Vol. 149, No. 3, pp. 300 - 304, 2002.
- [Ren-92] Renner, F.: Fremdschichtgefährdung und -prophylaxe in Verschmutzungsgebieten der mitteldeutschen Industriegebiete. Elektrizitätswirtschaft, Jg. 91, Heft 8, S. 447 - 450, 1992.

- [Rey-99] Reynders, J. P.; Jandrell, I. R.: Surface ageing mechanisms and their relationship to service performance of silicone rubber insulation. 11th International Symposium on High Voltage Engineering, paper 4.54.S19, London, UK, 1999.
- [Rou-02] Roucoules, V.; Gaillard, F.; Mathia, T.G.; Lanteri, P.: Hydrophobic mechanochemical treatment of metallic surfaces – Wettability measurements as a means of assessing homogeneity. *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 97, pp. 177 - 201, 2002.
- [Sac-06] Sachs, L.; Hedderich, J.: *Angewandte Statistik*, 12. Auflage, Springer Verlag Berlin Heidelberg, 2006.
- [Sei-05] Seifert, J.; Bärsch, R.: Bewertung des Kriechstreckendesigns von Silikonverbundisolatoren unter dem Aspekt von Fremdschicht-Bauartprüfungen und langjährigen Betriebserfahrungen. *ETG-Fachbericht 99*, S. 47 - 54, 2005.
- [Sei-07] Seifert, J.: Private Kommunikation mit dem Autor, 2007.
- [Sok-00] Sokolija K.; Hajro M.; Kapetanovic M.; Hartings R.: “Consideration on the Design of Composite Suspensions Insulator based on Experience from Natural Ageing Testing and Electrical Field Calculation“, *CIGRE Session 2000, Paris, Paper 33-204*.
- [Str-92] Swedish Transmission Research Institute (STRI), Guide I, 92/1, Hydrophobicity Classification Guide, STRI AB Ludvika, Sweden, 1992.
- [Swi-06] Swift, D. A.; Spellman, C.; Haddad, A.: Hydrophobicity Transfer from Silicone Rubber to Adhering Pollutants and its Effect on Insulator Performance. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, Vol. 13, No. 4, pp. 820 - 829, 2006.
- [Tok-01] Tokoro, T.; Hackam, R.: Loss and Recovery of Hydrophobicity and Surface Energy of HTV Silicone Rubber. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, Vol. 8, No. 6, pp. 1088 - 1097, 2001.
- [Tok-04] Tokoro, T. et. al.: Diagnostic of hydrophobic condition of polymer materials using dielectric measurement and image analysis. *Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, pp. 627 - 630, Boulder, Colorado, USA, 2004.
- [Wal-05] Wallström, S.: Biofilms on silicone rubber materials for outdoor high voltage insulation. *Dissertation, Royal Institute of Technology Stockholm, Sweden, 2005*.

- [Wan-00] Wang, S. et al.: Hydrophobicity Transfer Properties of Silicone Rubber Contaminated by Different Kinds of Pollutants. Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, pp. 373 - 376, Canada, 2000.
- [Wan-02] Wang, S. et al.: Hydrophobicity changing of silicone rubber insulators in service. CIGRE Session 2002, paper 15-305.
- [Wen-36] Wenzel, R. N.: Resistance of Solid Surfaces to Wetting by water. Industrial and Engineering Chemistry Analytical Edition, Vol. 28, No. 8, pp. 988 - 994, 1936.
- [Wen-49] Wenzel, R. N.: Communication to the Editor - Surface Roughness and Contact Angle, Journal of Physical and Colloid Chemistry, Vol. 53, pp. 1466 - 1467, 1949.
- [Win-06] Winter, H.-J.; Bärsch, R.: Oberflächenverhalten von Siliconelastomeren unter Feuchte- und biogenen Belastungen. RCC-Fachtagung, Berlin, 2006.
- [Wu-05a] Wu, J.; Cornelissen, Ch.; Schnettler, A.: Untersuchung des Überschlagverhaltens nanostrukturierter Lotus-Effect®-Isolieroberflächen, ETG Fachbericht 99, S. 61 - 66, ETG Fachtagung „Grenzflächen in elektrischen Isoliersystemen“, Hanau 2005.
- [Zim-85] Zimmermann, E.: Ein Beitrag zur Bestimmung des statischen und dynamischen Randwinkels. Dissertation, Universität-GH-Essen, 1985.

Zitierte Normen:

- DIN EN ISO 483 Kunststoffe – Kleine Kammern für die Konditionierung und Prüfung bei konstanter relativer Luftfeuchte über wässrigen Lösungen, 2005.
- DIN IEC 587 Prüfverfahren zur Bestimmung der Beständigkeit gegen Kriechwegbildung und Erosion von Elektroisolierstoffen, die unter erschwerten Bedingungen eingesetzt werden, 1996.
- EN ISO 4287 Geometrische Produktspezifikationen (GPS) Oberflächenbeschaffenheit: Tastschnittverfahren Benennungen, Definitionen und Kenngrößen der Oberflächenbeschaffenheit, 1997.
- EN ISO 4288 Geometrische Produktspezifikationen (GPS) Oberflächenbeschaffenheit: Regeln und Verfahren für die Beurteilung der Oberflächenbeschaffenheit, 1997.
- IEC 62073 Guide to the measurement of wettability of insulator surfaces, TS Ed. 1.0, 2002.