

Niels Müller

Untersuchungen zur
Teilentladungsresistenz
von Polymeren



Untersuchungen zur Teilentladungsresistenz von Polymeren

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften

der Universität Bayreuth

zur Erlangung der Würde eines

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

von

M.Eng. Niels Müller

aus

Erlangen

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos

Zweitgutachter: Prof. Dr.-Ing. Holger Hirsch

Tag der mündlichen Prüfung: 12. Juli 2021

Lehrstuhl für Funktionsmaterialien

Universität Bayreuth

2021

Bayreuther Beiträge zu Materialien und Prozessen

Band 17

Niels Müller

**Untersuchungen zur Teilentladungsresistenz
von Polymeren**

Shaker Verlag
Düren 2021

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Zugl.: Bayreuth, Univ., Diss., 2021

Copyright Shaker Verlag 2021

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-8168-8

ISSN 1866-5047

Shaker Verlag GmbH • Am Langen Graben 15a • 52353 Düren

Telefon: 02421 / 99 0 11 - 0 • Telefax: 02421 / 99 0 11 - 9

Internet: www.shaker.de • E-Mail: info@shaker.de

Vorwort der Herausgeber

Bei Polymeren, die als Isolierstoffe für Generatoren eingesetzt werden, können Teilentladungen auftreten. Diese unvollkommenen elektrischen Durchschläge überbrücken teilweise die Isolierung. Aufgrund der Teilentladungen kommt es an der Oberfläche fester Isolierstoffe zu Erosionseffekten, die das Isolationsmaterial schädigen. Dies kann zu frühzeitiger Alterung und zu Ausfällen der Maschine führen.

Die Isolierung der Wicklungen insbes. großer Generatoren ist neben der elektrischen Belastung zugleich einer thermischen und mechanischen Belastung ausgesetzt. Trotz konstruktiver Maßnahmen, die Teilentladungen verhindern sollen, zeigen alle Generatoren eine nicht zu vernachlässigende Teilentladungsaktivität.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es daher, die polymeren Isolationsmaterialien so zu verbessern, dass sie resistenter gegenüber Teilentladungen werden. Als Beispiel dient ein Imprägnierharz, das Bestandteil eines typischen Isolationsmaterials ist.

Dazu wird zunächst bei bereits kommerziell eingesetzten Harzen untersucht, welche Mechanismen unter welchen Umweltbedingungen die Teilentladungsresistenz mindern. Mit diesem Wissen werden umfangreiche Versuche zur Verbesserung der Teilentladungsresistenz unternommen. Die Erhöhung der chemischen Beständigkeit der Polymere gegenüber oxidativen Prozessen hat sich als Schlüsselfaktor zur Erhöhung der Teilentladungsresistenz herauskristallisiert. Die Zugabe von SiO₂-Nanopartikeln führt zur Ausbildung einer porösen Schicht aus verschmolzenen Nanopartikeln, welche die weitere chemische Erosion verhindert. Substituiert man das Harz teilweise mit epoxidierten Siloxanen, erreicht man einen ähnlichen Effekt, der sogar zur weitgehenden Resistenz gegen Teilentladungen führt.

Die Arbeit endet aber nicht mit Tests im Forschungslabor, sondern es werden auch aus dem verbesserten Werkstoff bewickelte Kupferrohre elektrisch gemeinsam mit Referenzprüflingen bei erhöhter Temperatur gealtert. Damit werden die verbesserte Teilentladungsresistenz und die höhere Lebensdauer eindrucksvoll nachgewiesen.

Bayreuth im August 2021

Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos, Prof. Dr.-Ing. Gerhard Fischerauer

Danksagung

Mein Dank gilt der Siemens AG für die Überlassung dieser interessanten und äußerst lehrreichen Arbeit.

Besonders bedanken möchte ich mich bei meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos, Lehrstuhlinhaber des Lehrstuhls für Funktionsmaterialien an der Universität Bayreuth, für die wissenschaftliche Führung, die konstruktive Kritik und sein großes Engagement während dieser Arbeit.

Ebenso danke ich Herrn Prof. Dr.-Ing. Holger Hirsch für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Großer Dank gebührt ebenfalls Herrn Dr. Dieter Heinl, dem Leiter der Research Group T REE MDM POL-DE, für seine Unterstützung und die Bereitstellung sämtlicher Materialien, Messgeräte und Anlagen der Siemens AG.

Für die kollegiale Aufnahme in die Gruppe „Thermosets and Insulation“ möchte ich mich recht herzlich bei Herrn Jürgen Huber bedanken.

Ein besonderer Dank geht an Herrn Dr. Steffen Lang für die konstruktiven Diskussionen, die fachliche Leitung und die Koordination der Dissertation seitens der Siemens AG.

Ein großes Dankeschön geht an alle Mitarbeiter der Research Group, insbesondere an die Kollegen Michael Nagel, Dr. Matthias Übler, Igor Ritberg und Dr. Bastian Plochmann für die vielen Fachgespräche, ihre große Hilfsbereitschaft und die herzliche Atmosphäre.

Besonders bedanken möchte ich mich auch bei Frau Dr. Kerstin Stingl für ihre tatkräftige Unterstützung bei diversen Laborarbeiten und für die Durchführung der ionenchromatographischen und massenspektroskopischen Analysen und den REM-Aufnahmen.

Mein Dank gilt auch dem Bundesministerium für Bildung und Forschung für die Bewilligung des Projektes „iShield“ und für die finanzielle Förderung der Arbeit sowie Frau Dr. Karen Otten für die Organisation.

Dem gesamten „iShield“ - Konsortium sei an dieser Stelle für die zahlreichen fachlichen Projekttreffen gedankt.

Meiner Familie

*„Jede Erkenntnis muß ich mir selbst erarbeiten.
Alles muß ich neu durchdenken,
von Grund auf, ohne Vorurteile.“*

Albert Einstein

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	III
Kurzfassung	VIII
Abstract	X
Abkürzungsverzeichnis	XII
Symbolverzeichnis	XIV
1 Einleitung	1
2 Motivation und Zielsetzung	4
3 Grundlagen und Stand der Technik	6
3.1 Teilentladungen	6
3.1.1 Entstehung von Teilentladungen nach Townsend	6
3.1.2 Paschenminimum	9
3.1.3 Einteilung von Teilentladungen	11
3.1.4 Feldverdrängung in der Toepleranordnung	13
3.2 Dielektrische Eigenschaften	16
3.2.1 Polarisierung und Permittivität	16
3.2.2 Durchschlagsfestigkeit	19
3.2.3 Verlustfaktor	20
3.3 Polymere	22
3.3.1 Thermoplaste	22
3.3.2 Duromere	23
3.3.3 Silikone	26
3.3.4 Nanokomposite	28
3.4 Einflussfaktoren auf die Teilentladungsresistenz von Polymeren	30
3.4.1 Chemische Alterungsvorgänge und Beständigkeit	30
3.4.2 Elektromagnetische Resistenz	32
3.4.3 Thermische Beständigkeit	34
3.4.4 Mechanische Resistenz	35
4 Experimentelles	36
4.1 Werkstoffkomponenten	36
4.1.1 Thermoplaste	36

4.1.2	Duomere	36
4.1.3	Siloxane	37
4.1.4	Weitere Substanzen.....	37
4.2	Herstellung der Prüfkörper.....	38
4.2.1	Verguss	38
4.2.2	Rakeltechnik.....	39
4.2.3	Spritzguss	39
4.3	Probenpräparation.....	40
4.4	Allgemeine Werkstoff- und Probenanalyse	40
4.4.1	Thermogravimetrische Analyse	40
4.4.2	Dynamische Differenzkalorimetrie	40
4.4.3	Lichtmikroskopie	40
4.4.4	Digitalmikroskopie mit Polarisationsfilter	41
4.4.5	Ionenchromatographie	41
4.4.6	Massenspektrometrie.....	41
4.4.7	Rasterelektronenmikroskopie	41
4.4.8	Dual Beam Focused-Ion-Beam-Microscope.....	41
4.4.9	Transmissionselektronenmikroskop	42
4.5	Elektrische Charakterisierung.....	43
4.5.1	Teilentladungseinsatzspannung	43
4.5.2	Teilentladungsaktivität	44
4.5.3	Relative Dielektrizitätszahl und Verlustfaktor.....	44
4.6	Erosionsversuche zur Beurteilung der Teilentladungsresistenz	46
4.6.1	Elektrischer Aufbau.....	47
4.6.2	Erosionsbestimmung mit einem Oberflächenprofilometer.....	48
5	Elektrische Erosionsversuche und Untersuchungen am Standardmaterial	52
5.1	Vorversuche	52
5.1.1	Prüfkörperdicke.....	52
5.1.2	Teilentladungseinsatzspannung	55
5.1.3	Teilentladungsaktivität	56
5.1.4	Auslagerungsdauer.....	60
5.2	Einflussfaktoren auf die Teilentladungsresistenz	64
5.2.1	Atmosphäre.....	66
5.2.2	Temperatur.....	69
5.3	Ergänzende Untersuchungen am Standardmaterial	73
5.3.1	Mikroskopische Untersuchungen.....	76

5.3.2	Ionenchromatographie und Massenspektrometrie	79
6	Optimierung der Teilentladungsresistenz von Polymeren	81
6.1	Reine Materialien.....	81
6.1.1	Relative Permittivität	81
6.1.2	Thermische Charakterisierung.....	83
6.1.3	Vergleich der Erosion verschiedener Polymere.....	85
6.2	Komposite mit SiO ₂ -Nanopartikel.....	89
6.3	Substituierung der Harzkomponente mit Siloxanen	94
6.3.1	Teilentladungsresistenz durch Substituierungskomponente	94
6.3.2	Glasübergangstemperatur	95
6.3.3	Relative Permittivität	97
6.3.4	Einfluss der Atmosphären.....	98
6.3.5	Einfluss der Temperatur.....	101
6.3.6	Untersuchung der Oberflächen und der Bruchflächen	103
6.4	Substitution der Harzkomponente mit POSS	112
6.4.1	Teilentladungsresistenz	113
6.4.2	Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Eigenschaften.....	115
7	Herstellung und elektrische Auslagerung von Demonstratoren	120
7.1	Herstellung und Testanordnung.....	120
7.2	Versuchsbeschreibung	123
7.3	Ergebnisse	124
7.4	Interpretation	125
8	Zusammenfassung und Ausblick.....	127
9	Anhang.....	129
10	Literaturverzeichnis.....	131
	Veröffentlichungen und Schutzrechanmeldungen	147

Kurzfassung

Die Leistungssteigerung bei Generatoren und anderen elektrisch rotierenden Maschinen führt zu einer höheren elektrischen Belastung des Isolationssystems: Teilentladungen schädigen das Isolationsmaterial und es kommt zu Ausfällen und zur frühzeitigen Alterung der Hochleistungsmaschinen.

Ziel der Arbeit ist es, ein Imprägnierharz (Bestandteil des Isolationsmaterials) zu entwickeln, welches wesentlich resistenter gegenüber Teilentladungen als bisher verwendete Imprägnierharze ist.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in drei Abschnitte:

Zunächst werden anhand einer Standardharzformulierung die verschiedenen Einflussparameter auf die Teilentladungsaktivität bzw. auf die Teilentladungsresistenz ermittelt. Anschließend folgen Untersuchungen an verschiedenen Polymertypen, wobei der limitierende Faktor für die Teilentladungsresistenz herausgearbeitet und eine Verbesserung der Teilentladungsresistenz der Harzformulierung angestrebt wird. Im letzten Abschnitt der Arbeit werden Demonstratoren mit einer verbesserten Imprägnierharzformulierung und einer höheren Teilentladungsresistenz hergestellt. Bei der Herstellung der Demonstratoren werden Kupferrohre mit einem standardmäßig eingesetzten Glimmerband bewickelt und anschließend imprägniert und thermisch gehärtet. Anhand der Demonstratoren wird die verbesserte elektrische Lebensdauer der polymeren Isolation nachgewiesen.

Als Standardmaterial für die elektrischen Erosionstests dient eine Imprägnierharzformulierung mit Bisphenol-A-diglycidylether (DGEBA) als Harzkomponente und Methylhexahydrophthalsäure-Anhydrid (MHHPA) als Härterkomponente. Die Tests werden mit einer Toepler-Anordnung durchgeführt, die sich aus Gründen der Vergleichbarkeit und der Reproduzierbarkeit in einer Kunststoffbox befindet, in der sich verschiedene Umgebungsbedingungen einstellen lassen.

Die Beurteilung der Teilentladungsresistenz erfolgt mit Hilfe der Erosionsvolumenrate, welche mit einem 3D-Oberflächenprofilometer gemessen wird und ein Maß für die Erosion pro Zeiteinheit darstellt. Anhand des Standardmaterials wird der Einfluss der Alterungsdauer, der Alterungsspannung, der Umgebungsatmosphären und der Umgebungstemperatur auf die Teilentladungsresistenz der untersuchten Polymere gezielt analysiert.

Aufgrund der gewonnenen Ergebnisse werden konstante Standardbedingungen für die elektrischen Erosionstests festgelegt.

Unter konstanten, reproduzierbaren Umgebungsbedingungen werden verschiedene Polymertypen in unterschiedlichen Atmosphären elektrisch gealtert. Die Erosion der Polymere lässt sich dabei in eine mechanische und eine chemische Komponente aufteilen. Als kritischer Faktor stellt sich die chemische Beständigkeit der Polymere gegenüber oxidativen Prozessen heraus. Durch die Füllung der Probekörper wird mit SiO₂-Nanopartikel eine Verbesserung der Teilentladungsresistenz erreicht. Es zeigt sich, dass die Ausbildung einer porösen Schicht aus „verschmolzenen“ Nanopartikeln vorwiegend gegen den chemischen Anteil der Erosion schützt.

In einem weiteren Verbesserungsansatz wird durch eine partielle Harzsubstitution (mittels epoxidierter Siloxane) eine Erhöhung der Teilentladungsresistenz bis hin zur fast vollständigen Resistenz bei allen untersuchten Umgebungsbedingungen gegenüber Teilentladungen erzielt. Bei der Verwendung von epoxidierten Siloxanen als Harzsubstitution kann die Ausbildung einer SiO_x-Schicht nachgewiesen werden, die das Polymer vor weiterer elektrischer Erosion schützt. Ein hoher Grad an Harzsubstitution führt demnach zu einer wesentlichen Verbesserung der Teilentladungsresistenz. Berücksichtigt man jedoch die industrielle Anwendung bzw. die unterschiedlichen Umgebungsbedingungen, insbesondere die Temperatur, so erweist sich eine geringe Harzsubstitution als vorteilhaft. Untersuchungen der Glasübergangstemperatur bzw. der mechanischen und dielektrischen Eigenschaften der Polymere zeigen weiteres Optimierungspotential: Die Verwendung von Spezialharzen ermöglicht bei gleichbleibender Teilentladungsresistenz eine Optimierung der Glasübergangstemperatur des elektrischen Verlustfaktors und der relativen Permittivität. Unter Berücksichtigung der gewonnenen Ergebnisse hinsichtlich der Teilentladungsresistenz, der dielektrischen Eigenschaften, der Verarbeitbarkeit sowie der Betriebsbedingungen und Glasübergangstemperatur wird für die Herstellung von Demonstratoren eine Imprägnierharzformulierung mit einem geringen Harzsubstitutionsgrad (Massenanteil von 20 %) an epoxidiertem Siloxan verwendet. Die Demonstratoren werden zusammen mit Referenzprüflingen einer elektrischen Alterung unterzogen. Im Lebensdauertest zeigt sich, dass durch die Harzsubstitution eine Steigerung der Teilentladungsresistenz der Probekörper und eine Erhöhung ihrer elektrischen Lebensdauer unter einsatznahen Bedingungen erzielt werden kann.

Abstract

The increase in performance of generators and other electrical rotating machines results in a higher electric stress for the insulation system. Partial discharges occur and damage the insulation material, causing electrical aging and breakdowns.

The main goal of this thesis is to develop a new impregnation resin, with a higher partial discharge resistance.

The thesis is divided into three parts:

First, the various influencing factors on the partial discharge resistance and the partial discharge activity are examined, using a standard impregnation resin. Second, further experiments are conducted on different types of polymers, to investigate the main affecting process that leads to electrical aging. An approach is made to improve the partial discharge resistance of the standard impregnation resin. Finally, specimens are produced, using an impregnation resin with a higher partial discharge resistance, to demonstrate a longer lifetime of the insulation system. Therefore, standard mica-tapes are wrapped around copper tubes. Afterwards, the tubes are impregnated, thermally cured and subjected to an electrical aging test. In comparison to the standard specimens, a longer lifetime is demonstrated.

The standard impregnation resin for the electrical aging tests consists of a bisphenol-A epoxy resin and a hardener component (methyl hexahydrophthalic acid anhydride). For electrical aging, the Toepler test arrangement is used. For reasons of comparability and reproducibility, it is located in a plastic box in which various ambient conditions can be adjusted.

To determine the partial discharge resistance, a non-contact surface metrology system is used. For the assessment of the results, the specific eroded volume is defined as eroded volume per time. The influences of test duration, applied voltage, different test atmospheres and temperature on the partial discharge resistance are investigated.

Based on the results obtained, constant test conditions for electrical aging are determined to guarantee a high degree of reproducibility.

Under constant ambient conditions, different types of polymers are aged. The electrical erosion of the polymers consists of two parts. A mechanical and a chemical part. It is shown

that the ability to withstand oxidative processes during electrical aging has a decisive influence on the partial discharge resistance of polymers. An improvement of the partial discharge resistance occurs when using SiO₂-nanoparticles as a filler. Caused by electrical aging, newly formed, porous layer consisting of "fused" nanoparticles protects the polymer against further chemical attack.

In a further approach to improve the partial discharge resistance, the impregnation resin is partially substituted by means of epoxy-siloxanes. Electrical aging tests of these materials show a major improvement up to a complete resistance against partial discharges under all testing conditions. After electrical aging, the formation of a protective layer consisting of silicon oxide is demonstrated.

A high degree of resin substitution therefore leads to a significant improvement in partial discharge resistance. However, if the industrial application or the different environmental conditions, especially the temperature, are considered, a low degree of resin substitution proves to be advantageous. Investigations of the glass transition temperature and the dielectric properties of the polymers show further potential for optimization: The use of special resins allows - with constant partial discharge resistance - an optimization of the glass transition temperature, the electrical loss factor and the relative permittivity.

Considering the results obtained, with regard to the partial discharge resistance, dielectric properties, processability as well as operating conditions and glass transition temperature, an impregnating resin formulation with a low degree of resin substitution of epoxidized siloxane is used for the production of demonstrators. The demonstrators are subjected to electrical aging together with standard test specimens. In the lifetime test it is shown, that an increase in the partial discharge resistance of the test specimens as well as an increase in their electrical lifetime can be achieved by resin substitution.

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Beschreibung
<i>AGS</i>	Außenglimmschutz
<i>CCD</i>	charge-coupled device
<i>CH-POSS</i>	Epoxy cyclohexyl- Polyedrisches Oligomeres Silsesquioxan
<i>DGEBA</i>	Bisphenol-A-diglycidylether
<i>DGEBF</i>	Bisphenol-F-diglycidylether
<i>EDX</i>	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
<i>EEW</i>	Epoxidäquivalentgewicht Engl. epoxide equivalent weight
<i>EGS</i>	Endenglimmschutz
<i>FIB</i>	Fokussierter Ionenstrahl Engl. Focused Ion Beam
<i>GFK</i>	Glasfaserverstärkter Kunststoff
<i>H₂SO₄, nasc.</i>	Naszierende Schwefelsäure
<i>HI</i>	Hauptisolierung
<i>IC</i>	Ionenchromatographie
<i>KPG</i>	Kerngezogenes Präzisions-Glasgerät
<i>L₀</i>	Trockene Luft, 2% relative Luftfeuchte bei 23°C
<i>L₅₀</i>	Feuchte Luft, 50% relative Luftfeuchte bei 23°C
<i>MHHPA</i>	Methylhexahydrophthalsäure Anhydrid
<i>MS</i>	Massenspektrometrie
<i>N₂</i>	Stickstoff
<i>PBT</i>	Polybutylenterephthalat
<i>PEEK</i>	Polyetheretherketon
<i>PEI</i>	Polyetherimid
<i>PET</i>	Polyethylenterephthalat
<i>PMMA</i>	Polymethylmethacrylat
<i>POSS</i>	Polyedrisches Oligomeres Silsesquioxan (hier: Glycidoxy-funktionalisiert)
<i>PPS</i>	Polyphenylensulfid
<i>PPSU</i>	Polyphenylensulfon

<i>REM</i>	Rasterelektronenmikroskop
<i>TEM</i>	Transmissionselektronenmikroskopie
<i>TPI</i>	Thermoplastisches Polyimid

Symbolverzeichnis

Lateinische Symbole

Symbol	Wert/Einheit	Beschreibung
A	m^2	Fläche
A	Pa /m	Paschenparameter
b	m	Breite
B	V/Pa·m	Paschenparameter
BET	m^2/g	Spezifische Oberfläche
C	F	Kapazität
d	m	Schlagweite; Elektrodenabstand
d	-	Differenz
D	As/ m^2	Elektrische Flussdichte
E	V/m	Elektrische Feldstärke
E_T	μm	Erosionstiefe
E_V	mm^3	Erosionsvolumen
h	m	Höhe
H	J/mol	Bindungsenthalpie
I	A	Elektrische Stromstärke
\underline{I}	A	Elektrische Stromstärke (komplex)
\underline{I}_c	A	Kapazitive Stromstärke (komplex)
\underline{I}_s	A	Wirkstrom (komplex)
J	A/ m^2	Elektrische Stromdichte
l	m	Länge
m	g	Masse
n	-	Polymerisationsgrad
p	Pa	Druck
P	W	Elektrische Leistung
\underline{P}_s	W	Dielektrische Verlustleistung (komplex)
Q_c	W	Kapazitive Blindleistung (komplex)
R	m	Radius
RH	%	Relative Luftfeuchte; engl: relative humidity
RT	$^{\circ}C$	Raumtemperatur (23 $^{\circ}C$)

$\tan \delta$	-	Verlustfaktor
t	s, min, h	Zeit bzw. Auslagerungsdauer
T	°C oder K	Temperatur, Auslagerungstemperatur
T_g	°C	Glasübergangstemperatur
T_m	°C	Kristallitschmelztemperatur
U	V	Elektrische Spannung
\underline{U}	V	Elektrische Spannung (komplex)
$\underline{U}_{\text{eff.}}$	V	Elektrische Spannung (effektiv)
U_{GEE}	V	Gleitentladungseinsatzspannung
U_{TEE}	V	Teilentladungseinsatzspannung
x, y, z	-	Ortskoordinaten

Griechische Symbole

Symbol	Wert/Einheit	Beschreibung
α	-	1. Townsendscher Ionisierungskoeffizient
γ	-	Rückwirkungskoeffizient
ϵ_0	$8,854 \cdot 10^{-12}$ As/Vm	Permittivität des Vakuums
ϵ_r	-	Relative Permittivität
λ	W/mK	Wärmeleitfähigkeit
λ	nm	Wellenlänge
Π	Massenanteil in %	Harzsubstitutionsgrad
ρ	g/cm ³	Dichte
σ	S/cm	Elektrische Leitfähigkeit
Φ	%	Massenanteil / Füllgrad
ξ	mm ³ ·h ⁻¹	Erosionsvolumenrate

1 Einleitung

Die Industriegemeinschaft Farbenindustrie AG patentierte 1934 in Deutschland Verfahren zur Herstellung von Produkten aus der Reaktion von Epoxiden mit Aminen - unter anderem auch ein auf Bisphenol-A basierendes Epoxid mit Epichlorhydrin.^{1,2}

Die amerikanische Firma Devoe und Reynolds Co. meldete nach dem zweiten Weltkrieg mehrere hochmolekulare Epoxidharzsysteme, auf Basis der Reaktion von Bisphenol-A und Epichlorhydrin, für Beschichtungsanwendungen zum Patent an.³ Daraus ergab sich deren erste wesentliche kommerzielle Anwendung. So finden Epoxidharze in Form von schützenden Oberflächenbeschichtungen auch heute noch einen großen Absatz.

Neben weiteren Industriesparten ging die Entwicklung von Epoxidharzen auch an der Hochspannungstechnik nicht vorüber. Bereits um 1955 machte sich die Industrie die vorteilhaften Eigenschaften von Epoxiden zu Nutze. Aufgrund einer hohen Designfreiheit, die durch den Vergussprozess gegeben ist, kamen Epoxide bei der Fertigung von Generatoren, Transformatoren, Isolatoren, Hochspannungskabelzubehör usw. zum Einsatz und sind dort nach wie vor ein essenzieller Bestandteil.

Besonders im Hinblick auf das Isolationssystem sind Epoxidharze bei der Produktion von elektrisch rotierenden Maschinen unabdingbar.^{4,5}

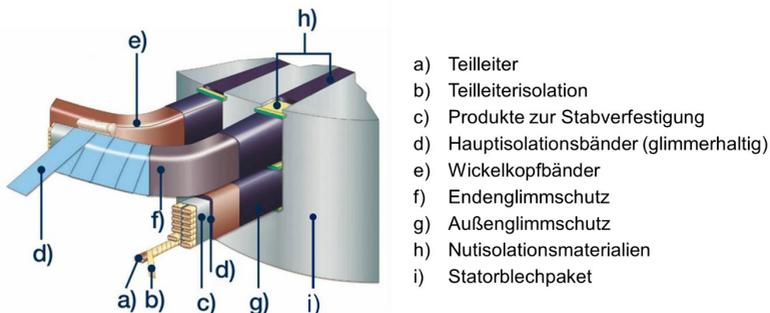


Abbildung 1: Grafische Darstellung des Aufbaus des Isolationssystems eines Generators⁵

Vornehmlich wird die Isolierung von Statorwicklungen elektrisch rotierender Maschinen (z.B. Generatoren - siehe Abbildung 1) durch das Vacuum Pressure Impregnation Verfahren (VPI-Verfahren) realisiert. Bei diesem Prozess werden die Wicklungen mit verschiedenen Bändern bewickelt, um so einen schichtweisen Aufbau des Isolationssystems zu schaffen. Die Wicklungen selbst bestehen aus Kupferteileleitern - Abbildung 1 a) -, die jeweils separat

isoliert werden - Abbildung 1 b). Für eine Ausbildung der einzelnen Teilleiter zum Stab bzw. zur Wicklung, werden diese gesamtheitlich mit einem weiteren Band fixiert - Abbildung 1 c). Darauf werden mehrere Schichten von glimmerhaltigen Bändern überlappend aufgewickelt, welche die Hauptisolierung bilden - Abbildung 1 d). An der Krümmung der Wicklung werden weitere Bänder zur Stabilisierung angebracht - Abbildung 1 e). Auf die Hauptisolierung werden weitere Schichten (poröse Bänder) mit definierten elektrischen Leitfähigkeiten aufgebracht. Im Bereich des Nutausgangs - Abbildung 1 f) - ist die elektrische Leitfähigkeit des Bandes niedriger als in der Nut selbst - Abbildung 1 g). Diese Bänder werden als Endenglimmschutz (EGS) bzw. Außenglimmschutz (AGS) bezeichnet. Der Außenglimmschutz stellt die Außenelektrode dar und sorgt für eine elektrisch leitfähige Verbindung zu dem geerdeten Statorblechpaket - Abbildung 1 i).⁶

In der Generatorfertigung stellt dieser Bewicklungsprozess vermutlich den größten Fortschritt in den letzten 25 Jahren dar.⁷ Nachdem die Bewicklung der Kupferleiter mit den verschiedenen Bändern abgeschlossen ist, werden diese entweder einzeln (Single VPI) oder komplett, zusammen mit dem Statorblechpaket (Global VPI), in einem Harz / Härter-Gemisch - zum Beispiel aus einem Bisphenol-A-diglycidylether (DGEBA) und einem Methylhexahydrophthalsäureanhydrid (MHHPA) - unter Vakuum imprägniert und anschließend unter Überdruck thermisch ausgehärtet. Idealerweise entsteht dadurch ein hohlraumfreies Isolationssystem.⁸ Auf diese Weise können Generatoren mit einer Leistung von bis zu 2000 MVA isoliert werden.⁹

Die Hauptisolierung - Abbildung 1 d) - besteht aus mehreren Lagen Glimmerband, die um die Kupferteilleiter gewickelt sind. Nach dem VPI-Prozess ist die Hauptisolierung in der Lage dauerhaft elektrischen Feldstärken von 3,5 kV/mm standzuhalten. Aufgrund der überlappenden Bewicklung der Bänder entstehen in der Isolation Kavitäten, die während der Imprägnierung nicht vollständig mit Harz/Härter ausgefüllt werden. Das sich im Hohlraum befindliche Medium, z.B. Luft, besitzt eine deutlich geringere elektrische Festigkeit als die Hauptisolierung. Dies hat zur Folge, dass es bereits bei geringeren elektrischen Feldstärken zur Entstehung von Vorentladungen (innerhalb dieser Fehlstellen) kommen kann. Vorentladungen oder auch Teilentladungen sind Gasentladungen, bei denen lokal die elektrische Festigkeit des umgebenden Mediums teilweise überschritten wird. Teilentladungen bzw. elektrische Erosionen führen zu einer Verschlechterung oder auch Schädigung des Isolationssystems.

Im Betrieb einer elektrisch rotierenden Maschine können thermische, thermomechanische, dynamisch-mechanische und elektrische Belastungen eine Delamination einzelner Schichten verursachen und so zusätzlich die Entstehung von Teilentladungen begünstigen, die bis zu Betriebsausfällen führen können.¹⁰

Weiterhin kann es aufgrund mangelhafter Kontaktierung an der Grenzfläche zwischen Außenglimmschutz und Blechpaket (siehe Abbildung 1 g) und Abbildung 1 i)) zum vermehrten Auftreten von äußeren Teilentladungen kommen. Auf Teilentladungen wird im Kapitel 3.1 genauer eingegangen.

Über eine Optimierung des Fertigungsprozesses des Isolationssystems ist es nicht möglich die Entstehung von Teilentladungen zu verhindern. Es kommt daher zu Ausfällen von elektrisch rotierenden Maschinen aufgrund von erodierten Isolationssystemen.

2 Motivation und Zielsetzung

In der Entwicklung von rotierenden Maschinen steht primär die Erhöhung deren Leistung im Vordergrund. Durch eine Reduzierung der Dicke des Isolationssystems - bei gleichbleibender Baugröße - lässt sich die Leistungsdichte für elektrisch rotierende Maschinen deutlich erhöhen. Dies wiederum führt zu einer steigenden elektrischen Belastung und damit gesteigerten Ansprüchen an das Isolationssystem.^{11,12}

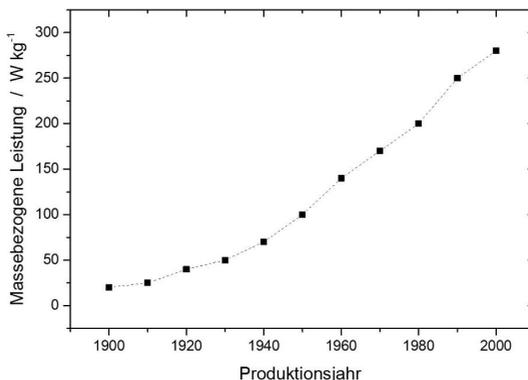


Abbildung 2: Massebezogene Leistung von Motoren in Abhängigkeit der Produktionsjahre¹¹

Abbildung 2 zeigt die Zunahme der massebezogenen Leistung von Motoren in Abhängigkeit der Produktionsjahre. Eine erhöhte elektrische Belastung bedingt ein erhöhtes Vorkommen von Teilentladungen bzw. eine gesteigerte Teilentladungsaktivität. Als Teilentladungsaktivität versteht man die Summe der Ladung sämtlicher, auftretender Teilentladungen über eine definierte Zeitdauer. Derzeit sind keine Isolationssysteme kommerziell verfügbar, die dieser erhöhten elektrischen Belastung konstant standhalten können. Es kommt daher vermehrt zu einem Versagen der Isolationssysteme und Ausfällen von elektrisch rotierenden Maschinen. Isolationssysteme, die permanente Feldstärken bis zu 2,9 kV/mm aushalten können, stellen den Stand der Technik dar.¹³

Das Isolationssystem einer elektrisch rotierenden Maschine ist von elementarer Bedeutung, wenn es um Zuverlässigkeit, Sicherheit und den Wirkungsgrad geht und stellt dabei selbst das schwächste Glied in Form des polymeren Bindemittels bzw. Imprägnierharzes in der Kette dar.¹⁴

Daher gilt es besonders, die polymere Komponente des Isolationssystems an die gesteigerte elektrische Belastung anzupassen.

Für eine weitreichende Entwicklung und Optimierung des Isolationssystems ist es notwendig, die jeweiligen Einflussfaktoren, die für die Alterungsbeständigkeit von Polymeren bzw. Kunststoffen verantwortlich sind, zu identifizieren und zu bewerten. Auf Basis dieser Ergebnisse soll eine Einordnung verschiedener Kunststoffe hinsichtlich ihrer Teilentladungsresistenz erfolgen. Als Teilentladungsresistenz versteht man die Widerstandsfähigkeit von Materialien gegenüber Teilentladungen.

Das aktuell in der Industrie weit verbreitete Imprägnierharz (hier: das Standardmaterial) für elektrisch rotierende Maschinen, auf der Basis von Bisphenol-A-diglycidylether (DGEBA) und Methyhexahydrophthalsäureanhydrid (MHHPA), gilt es hinsichtlich seiner Teilentladungsresistenz zu charakterisieren und zu verbessern. Dies wird hauptsächlich durch eine teilweise Substitution des Bisphenol-A-diglycidylethers mit epoxidierten Siloxanen (= glycidoxifunktionalisierte Siloxane) bewerkstelligt. Es gilt die Einflussfaktoren auf die elektrische Erosionsresistenz bzw. Teilentladungsresistenz anhand derart optimierter polymerer Prüfkörper herauszustellen.

Weiterhin soll ein Vergleich zu einem mit Nanopartikeln (Siliziumdioxid) gefüllten Imprägnierharz angestellt werden. Das Füllen des Standardmaterials mit SiO₂-Nanopartikeln hat bereits in der Vergangenheit einen positiven Effekt auf die Teilentladungsresistenz gezeigt¹⁵ und dient zur Bewertung der gewonnenen Ergebnisse. Zu diesem Zweck werden elektrische Erosionsversuche durchgeführt und mit dem Stand der Technik sowie mit neuentwickelten bzw. optimierten Imprägnierharzformulierungen verglichen.

Ziel ist es, Formulierungen für das Imprägnierharz zu generieren, die eine deutlich höhere Widerstandsfähigkeit gegenüber Teilentladungen aufweisen. Weiterhin erfolgt eine herstellungsprozess- und anwendungsbezogene Charakterisierung und Optimierung der Epoxidsysteme im Hinblick auf ihre thermo-mechanischen bzw. dielektrischen Eigenschaften. Es werden tubulare Demonstratoren mit einem standardmäßigen und einem neuentwickelten Isolationssystem hergestellt. Die optimierten, neuentwickelten Imprägnierharzformulierungen werden mittels eines VPI-Verfahrens appliziert und erzielen im Lebensdauertest an tubularen Prüfkörpern eine deutliche Steigerung.

3 Grundlagen und Stand der Technik

3.1 Teilentladungen

Im Allgemeinen kann man die Ansprüche an einen Hochspannungsisolationskörper so definieren, dass unter betriebsbedingten Beanspruchungen die elektrische Festigkeit in keinem Fall überschritten werden darf. Im Falle einer Überschreitung kommt es zu einem Versagen der Isolierung. Hier gilt es auch, die elektrische Festigkeit der umgebenden Atmosphäre zu beachten. Wird diese vor der des eigentlichen Isolationskörpers überschritten, so kommt es zur Entstehung von Vorentladungen bzw. Teilentladungen. Eine Teilentladung kann als ein leitfähiger Kanal angesehen werden, der durch die Beschleunigung von Elektronen in einem elektrischen Feld entsteht.

Im besonderen Maße haben Teilentladungen einen Einfluss auf die Alterung von Isolationssystemen. Sie schädigen das Isolationssystem solange, bis die elektrische Festigkeit der Isolierung nicht mehr ausreichend vorhanden ist und es dann zum Durchschlag (Erosionsdurchschlag) und zum Versagen der Isolierung kommt.¹⁶

3.1.1 Entstehung von Teilentladungen nach Townsend

Damit Entladungen überhaupt entstehen bzw. zünden können, müssen gewisse Bedingungen erfüllt sein: Zunächst ist ein primäres Startelektron erforderlich. Dieses kann durch ionisierende Strahlung erzeugt werden. Es wird davon ausgegangen, dass das Startelektron durch einfallende UV- bzw. kosmische Strahlung an der Kathode entsteht.¹⁷ Das entstandene Elektron erfährt im elektrischen Feld eine Beschleunigung und gewinnt an kinetischer Energie, die es beim Zusammenstoß mit einem weiteren Molekül teilweise wieder abgibt. Da die Masse des Elektrons, im Vergleich zur Masse des Gasmoleküls, sehr gering ist, wird beim Zusammenstoß mit dem Gasmolekül nur eine geringe Energiemenge übertragen. Mit zunehmender freier Wegstrecke gewinnt das Elektron an Energie. Ist die kinetische Energie des Elektrons größer als die notwendige Ionisierungsenergie eines Gasmoleküls, so kommt es im Falle eines Zusammenstoßes zur Ionisierung eines weiteren Gasmoleküls und zur Entstehung eines weiteren freien Elektrons. Dieses wird ebenfalls im elektrischen Feld beschleunigt und erzeugt seinerseits freie Elektronen. Auf diese Weise entsteht eine Elektronenlawine bzw. eine Teilentladung.¹⁷

Neben Elektronen werden bei ionisierenden Zusammenstößen auch positive Ionen gebildet.¹⁸ Diese sind deutlich größer und bewegen sich langsamer als die freien Elektronen.

Sie werden zur Kathode hin beschleunigt und können beim Auftreffen auf der Kathode zusätzliche Elektronen freisetzen. Weiterhin kommt es bei ionisierenden Stößen auch zu Rekombinationen, die die Aussendung von Photonen zur Folge haben. Die entstandenen Photonen wiederum erzeugen an der Kathode durch Photoionisation weitere Elektronen. Der Effekt der ersten Elektronenlawine auf die Kathode wird als Rückwirkungseffekt bezeichnet und sorgt für neue Startelektronen, die weitere Lawinen bilden. Siehe hierzu Abbildung 3. Beschrieben wird dieser Effekt durch den so genannten Rückwirkungskoeffizienten γ . Dieser berücksichtigt neben der kinetischen Energie der Ionen auch die Strahlung, die auf die Kathode trifft.¹⁶

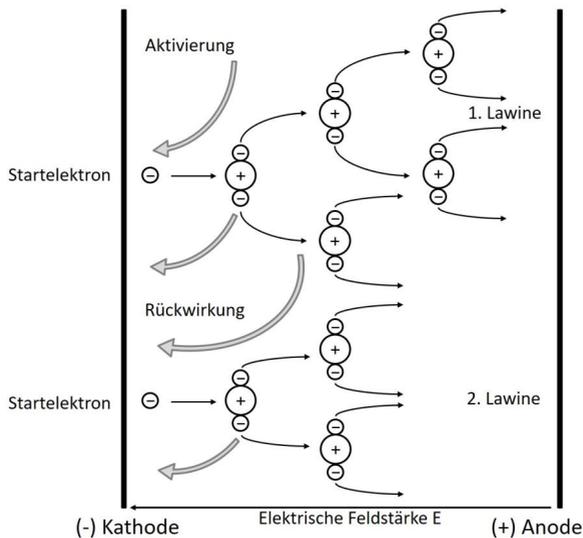


Abbildung 3: Modell zur Darstellung des Generationsmechanismus einer Gasentladung¹⁶

Damit ein leitfähiger Entladungskanal entsteht, muss das Startelektron mindestens ein weiteres Elektron erzeugen. Sollte dies nicht der Fall sein, kommt der Prozess zum Erliegen und es findet kein Durchschlag statt.

Um die Zündbedingungen mathematisch formulieren zu können, wird die Ionisierungszahl α definiert. Diese sagt aus, wie viele neue Elektronen von einem Elektron pro Längeneinheit

erzeugt werden. Für eine exponentiell anwachsende Elektronenlawine gilt die folgende Differenzialgleichung

$$dN = N \cdot \alpha \cdot dx \quad (3-1)$$

wobei N die Anzahl der Elektronen, dN deren Zunahme und α die Ionisierungszahl ist. Unter Berücksichtigung der Startelektronen $N_1 = N(x = 0)$ erhält man als Lösung der Differenzialgleichung

$$N(x) = N_1 \cdot e^{\alpha x} \quad (3-2)$$

Prinzipiell ist von der Ionisierungszahl α der Anlagerungskoeffizient η abzuziehen. Dadurch ergibt sich der effektive Ionisierungskoeffizient. Dies spielt insbesondere bei stark elektronegativen Gasen eine Rolle, wie z.B. bei SF_6 , da hier die Durchschlagsspannung durch die Anlagerung von Elektronen enorm erhöht wird.¹⁹⁻²⁴ Neben dem reinen SF_6 -Gas gilt dies auch für dessen Abmischungen, z.B. mit Stickstoff.²¹

Wenn es um die Entstehung von Teilentladungen geht, spielt neben der Art des Gases auch die relative bzw. absolute Feuchte eine Rolle. So führen elektronegative Wassermoleküle durch Anlagerung zu einer Reduzierung der Elektronenanzahl.^{25,26}

Zusätzlich zu den Startelektronen erzeugen auch die entstandenen Kationen (pro Längeneinheit) eine gewisse Anzahl an Elektronen, die für die Bildung einer Elektronenlawine zur Verfügung stehen. Dies wird durch eine zweite Ionisierungszahl β zum Ausdruck gebracht, die wesentlich kleiner ist als α , da die Ionen, aufgrund ihrer großen Masse, bei elastischen Stößen einen starken Energieverlust erfahren. Die positiven Ionen haben gegenüber den Elektronen einen deutlich größeren Querschnitt, was wiederum ihre freie Weglänge reduziert und somit weniger Moleküle pro Längeneinheit ionisiert werden.

Anfänglich steht ein Startelektron zur Verfügung. Somit wächst die Anzahl der Elektronen (erste Elektronenlawine) von der Kathode bis zur Anode gemäß Gleichung (3-2) an. Parallel dazu kommt es zur Erzeugung von $(e^{\alpha d} - 1)$ Ionenladungen. Diese werden mit dem Rückwirkungskoeffizienten γ multipliziert und ergeben die Startelektronen $N_2 = \gamma \cdot (e^{\alpha d} - 1)$ für die zweite Elektronenlawine. Für die Startelektronen N_n der n -ten Lawine gilt allgemein:

$$N_n = \gamma^{n-1} \cdot (e^{\alpha d} - 1)^{n-1} \quad (3-3)$$

Werden alle Startelektronen, die an der Kathode entstehen, aufsummiert, so ergibt sich im Falle der Konvergenz:

$$\sum_{n=1}^{\infty} [\gamma^{n-1} \cdot (e^{\alpha d} - 1)^{n-1}] = \frac{1}{1 - \gamma \cdot (e^{\alpha d} - 1)} \quad (3-4)$$

Damit eine Entladung stattfinden kann, muss die Bedingung für eine divergente geometrische Reihe erfüllt sein (*Zündbedingung nach Townsend*).

$$\gamma \cdot (e^{\alpha d} - 1) \geq 1 \quad (3-5)$$

3.1.2 Paschenminimum

Die Zündbedingung für Teilentladungen nach (3-5) wird in der nach ad aufgelösten Form für die Berechnung der Zündspannung herangezogen. Zusammen mit der Näherungsbeziehung für den Ionisierungskoeffizienten α und dem Rückwirkungskoeffizienten γ kann ein geschlossener Näherungsausdruck für die Zündspannung abgeleitet werden. Siehe dazu Gleichung (3-6). Diese Beziehung wird als *Gesetz von Paschen* bezeichnet und ist abhängig von den vorliegenden Umgebungsbedingungen, wie dem Gasdruck p und dem Abstand d der Elektroden.

$$U_d = \frac{B \cdot p d}{\ln \frac{A \cdot p d}{\ln(1 + \frac{1}{\gamma})}} \quad (3-6)$$

A und B stehen für experimentell ermittelte Gaskonstanten, die je nach Gasart variieren.^{27,28}

In Abbildung 4 sind die ermittelten Paschenkurven für verschiedene Gasarten in einem homogenen elektrischen Feld in Abhängigkeit des Gasdrucks und der Elektrodenabstände dargestellt.²⁹

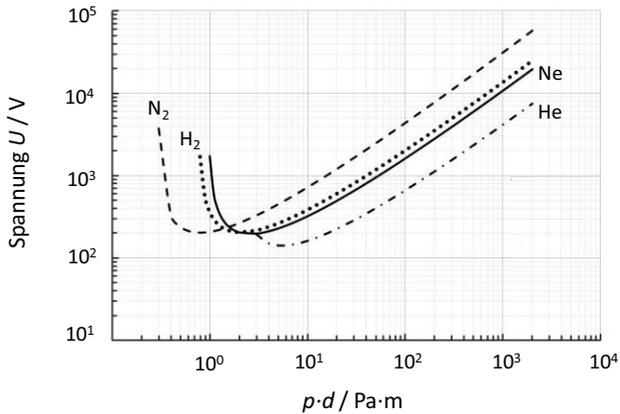


Abbildung 4: Paschenkurve für verschiedene Gase²⁹

Ausgehend vom Paschenminimum nimmt die Durchschlagsfestigkeit bei kleineren pd -Werten zu, da die Anzahl ionisierender Stöße stetig abnimmt. Sind die Zündbedingungen dennoch erfüllt, spricht man von einem Nahdurchschlag. Es wird deutlich, dass im Bereich von sehr kleinen pd -Werten die Durchschlagsspannung bzw. Zündspannung in der Theorie gegen unendlich geht. Dies resultiert daraus, dass bei sehr geringen Drücken und kurzen Schlagweiten nicht mehr genügend Gasmoleküle vorhanden sind, um durch Stoßionisation eine Elektronenlawine zu bilden. In der Realität bestätigt sich diese Theorie nicht, da bei geringen Abständen und hohen Feldstärken Elektronen durch Feldemission direkt aus der Kathode herausgelöst werden. Es handelt sich dabei quasi um einen Vakuumdurchschlag.

Außerhalb des Paschenminimums ist für zunehmende pd -Werte ebenfalls ein Anstieg der Durchschlagsspannung zu erkennen. Bei hohen Drücken ist die freie Weglänge der Elektronen stark reduziert, während die Feldstärke bei größeren Schlagweiten abnimmt. Beide Effekte führen zu einem erschwerten Durchschlag bzw. zu einer Erhöhung der Durchschlagsspannung. Es handelt sich hierbei um einen Weidurchschlag.

Neben anderen Autoren haben Umemura et al. bei konstanten Elektrodenabständen den Verlauf der Paschenkurve experimentell bestätigt.³⁰

Tabelle 1: Paschenparameter für verschiedene Gase³¹

Gas	A	B
	in Pa ⁻¹ m ⁻¹	in V·Pa ⁻¹ m ⁻¹
Luft	10,95	273,8
Stickstoff	9	256,5
Wasserstoff	3,83	104,1
Helium	2,25	25,5
Argon	10,2	176,3
Kohlenstoffdioxid	15	349,5

Tabelle 1 zeigt Werte der beiden Paschenparameter *A* und *B* für verschiedene Gase.³¹

Das Gesetz von Paschen (3-6) geht von einer raumladungsfreien Zone und einem homogenen elektrischen Feld aus. Im Falle einer asymmetrischen Elektrodenanordnung kann man im stark inhomogenen elektrischen Feld aufgrund des Polaritätseffekts Unterschiede zwischen der Teilentladungseinsatzspannung und der Durchschlagsspannung feststellen. Daher lassen sich die Ergebnisse für diese Anordnungen nicht reproduzieren und sind von der individuellen Feldgeometrie abhängig.

3.1.3 Einteilung von Teilentladungen

Gasentladungen lassen sich generell in Entladungen unterteilen, die nicht sofort zu einem elektrischen Durchschlag führen, und in solche, die einen elektrischen Durchschlag hervorrufen. Die erste Gruppe bezeichnet man auch als Teilentladungen, da die Entladungen nur teilweise die bestehende Isolierung durchschlagen. In einem homogenen bzw. nur schwach inhomogenen elektrischen Feld treten keine Teilentladungen auf, sondern es kommt bei einem Überschreiten der Zündspannung (Spannung, bei der die erste Teilentladung zündet) direkt zu einem vollständigen elektrischen Durchschlag, falls kein weiteres Dielektrikum vorhanden ist.

Teilentladungen können in verschiedenen Formen entstehen und eingeteilt werden. Primär kommen sie in inhomogenen Feldern, an Grenzflächen und in Hohlräumen vor. Je nachdem, an welcher Stelle die Teilentladungen auftreten, wird nach äußeren und inneren Teilentladungen unterschieden. Siehe hierzu Abbildung 5.

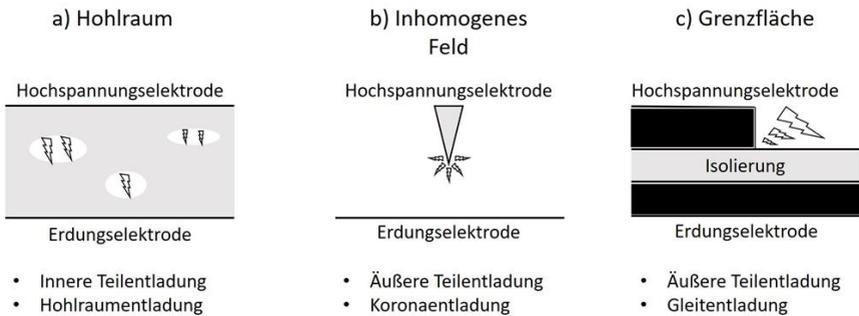


Abbildung 5: Schematische Einteilung von Teilentladungen nach dem Entstehungsort

Innere Teilentladungen - Abbildung 5 a) - bilden sich in Gasblasen, d.h. in Hohlräumen oder Lunkern von Festkörpern. Bei einer hohen Beschleunigungsspannung ist die elektrische Feldstärke selbst in μm -großen Bläschen ausreichend, um die Durchschlagsfestigkeit der eingeschlossenen Luft bzw. des Gases zu überschreiten und Teilentladungen zünden zu können. Diese schädigen den Festkörper von innen. Erreicht die Schädigung durch die Teilentladungen ein Ausmaß, bei dem die Durchschlagsfestigkeit des Isolierstoffs ebenfalls überschritten wird, kommt es zu einem erosionsbedingten Durchschlag. Einen maßgeblichen Einfluss auf die Bildung von Teilentladungen haben daher die Fertigungsbedingungen. So begünstigen Verschmutzungen bzw. Inhomogenitäten und Fehlstellen das Entstehen von Teilentladungen und stellen somit eine Schwachstelle im Isolationssystem dar.^{18,32}

Äußere Teilentladungen bilden sich in inhomogenen Feldern (Abbildung 5 b)) in Form von Koronaentladungen - auch Glimmentladung genannt - oder an Grenzflächen in Form von Gleitentladungen (Oberflächenentladungen), was in Abbildung 5 c) an einem schematischen Längsschnitt einer sogenannten Gleitanordnung verdeutlicht wird. Bei einer weiteren Erhöhung der Spannung kann es hierbei zum Durch- bzw. Überschlag in Form von Gleitfunken bzw. Blitzentladungen kommen.¹⁸

3.1.4 Feldverdrängung in der Toepleranordnung

Im Falle eines querschichteten Dielektrikums befinden sich die Grenzflächen der beiden Dielektrika quer zum elektrischen Feld. Somit ist die Richtung eventuell auftretender Entladungen senkrecht zur Oberfläche. Bei anliegender Wechselspannung entsprechen die Beträge der Feldgrößen D und E den Beträgen der Normalkomponenten. Somit lassen sich, bei vernachlässigbarem Leitungsstrom, folgende Gleichungen für die vorliegende Feldstärke E der beiden Dielektrika mit den jeweiligen relativen Permittivitäten ϵ_{r1} und ϵ_{r2} definieren:

$$\frac{E_1}{E_2} = \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} \quad (3-7)$$

Die Permittivität ist eine Materialeigenschaft und bezeichnet die Polarisierbarkeit von Materie in elektrischen Feldern. In Kapitel 3.2.1 wird dies genauer behandelt.

Das Verhältnis der relativen Permittivitäten $\frac{\epsilon_2}{\epsilon_1}$ ist gleich dem reziproken Verhältnis $\frac{E_1}{E_2}$ der Beträge der Feldstärken. Es erfolgt eine höhere Belastung des Dielektrikums mit der geringeren relativen Permittivität. Dieser Effekt wird als Feldverdrängung bezeichnet - Abbildung 6.

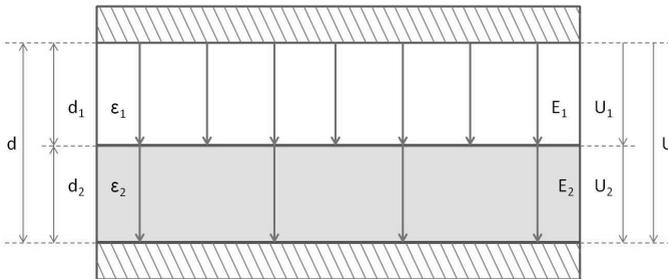


Abbildung 6: Elektrische Feldstärke an der Grenzfläche eines quer geschichteten Dielektrikums in Plattenkondensatoranordnung (Feldverdrängung)¹⁶

Betrachtet man den Aufbau eines Plattenkondensators, wie er in Abbildung 6 dargestellt ist, kann unter Vernachlässigung der Randbereiche von einem homogenen elektrischen Feld ausgegangen werden. Der Betrag der elektrischen Feldstärke zwischen den beiden

Elektroden ist dabei konstant. Für die Berechnung der Feldstärken E_1 und E_2 in den beiden Dielektrika gilt:

$$E_1 = \frac{U}{d_1 + d_2 \frac{\epsilon_{r1}}{\epsilon_{r2}}} \quad (3-8)$$

$$E_2 = \frac{U}{d_2 + d_1 \frac{\epsilon_{r2}}{\epsilon_{r1}}} \quad (3-9)$$

d_1 und d_2 sind die Dicken der Dielektrika. Die jeweilige relative Permittivität der Dielektrika wird durch ϵ_{r1} und ϵ_{r2} ausgedrückt.

Zum Tragen kommt der Effekt der Feldverdrängung besonders in Bereichen der Hochspannungstechnik. So werden beispielsweise gasförmige Zwischenräume, wie kleine Lunker bzw. Fehlstellen in Isolationsmaterialien, mit einer höheren Feldstärke belastet. Dies kann bei ausreichend hoher Feldstärke die Entstehung von Teilentladungen zur Folge haben und diese wiederum können das Material soweit schädigen, dass es zum Ausfall der Isolierung kommt.¹⁸

Um den Effekt der Feldverdrängung zu veranschaulichen, betrachtet man den Aufbau - *Toepler-Anordnung* - zur Bestimmung der Teilentladungsresistenz in Anlehnung an die IEC 60343.³³

Wie in Abbildung 7 a) dargestellt, besteht die Toepler-Anordnung aus einer zylinderförmigen Hochspannungsstabelektrode (1) mit einem Durchmesser von 6 mm und einem Kantenradius von einem Millimeter. Diese ist in einer Halterung (2) fixiert und liegt auf der Auflage (3) auf. Dadurch liegt die Hochspannungselektrode auf dem Probekörper auf (4). Dieser ist an der Unterseite über eine weitere Elektrode geerdet (5). Im Bereich des Radius (6) der Stabelektrode kann näherungsweise von einem Plattenkondensator mit einem quer geschichteten Dielektrikum ausgegangen werden, bzw. von einem homogenen elektrischen Feld.¹⁶

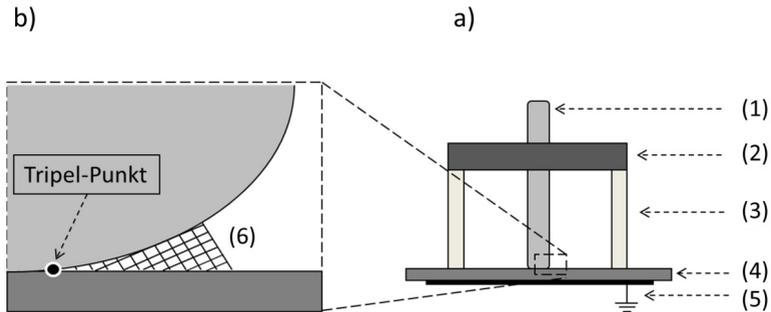


Abbildung 7: a) Toepler-Anordnung (schematisch)

b) Tripel-Punkt und Zündbereich von Teilentladungen (schematisch)

Im Tripel-Punkt - siehe Abbildung 7 b) - hebt sich die Hochspannungselektrode (Radius $R = 1 \text{ mm}$) vom Probekörper ab und es kommt zwischen den drei Materialien zur Entstehung von Grenzflächen. In diesem Fall tritt erneut Feldverdrängung auf. Die Substanz mit der höheren relativen Permittivität verdrängt das elektrische Feld in die Substanz mit der niedrigeren relativen Permittivität (z.B. Luft zwischen der Hochspannungselektrode und dem polymeren Prüfkörper). Unterschiedliche relative Permittivitäten haben daher Einfluss auf die Zündspannung - Teilentladungseinsatzspannung - bzw. auf die Teilentladungsaktivität. Dies führt zu einer unterschiedlich starken Belastung durch Teilentladungen.

In dem schematisch schraffiert dargestellten Zündbereich (6) unterhalb der Hochspannungselektrode wird wie bereits erwähnt von einem homogenen elektrischen Feld ausgegangen. In diesem Zündbereich entstehen in Abhängigkeit der elektrischen Festigkeit des Mediums (Paschen-Minimum) Teilentladungen. Aufgrund der erhöhten normal gerichteten Feldstärke sorgen sie somit an dieser Stelle für eine kontrollierte Belastung des festen Dielektrikums durch Teilentladungen.

3.2 Dielektrische Eigenschaften

Werkstoffe, die in Form einer Polarisation mit einem angelegten elektrischen Feld wechselwirken, bezeichnet man als Dielektrika. Typischerweise besitzen diese eine elektrische Leitfähigkeit $\sigma < 10^{-10}$ S/cm, da sie keine freien Ladungsträger besitzen.

Neben der elektrischen Leitfähigkeit spielen besonders die Werte der Permittivität, die elektrische Durchschlagsfestigkeit und der elektrische Verlustfaktor für einen Einsatz in elektrisch rotierenden Maschinen eine Rolle.^{34–36}

3.2.1 Polarisierung und Permittivität

Wirkt auf ein Dielektrikum ein elektrisches Feld, so werden sich die positiven und negativen Ladungsträger entsprechend danach ausrichten. Man spricht in diesem Falle von einer Polarisation des Dielektrikums. In Abhängigkeit des molekularen Aufbaus des Isolierstoffs unterscheidet man verschiedene Arten der Polarisierung:

Ein Atom besitzt einen positiv geladenen Kern und eine negativ geladene Elektronenhülle. Verschiebt sich diese im elektrischen Feld, ist von einer Elektronenpolarisation die Rede. Tragen die Atome in einem Molekül unterschiedliche Ladungen, wird dieses aufgrund einer Atompolarisation deformiert. Die Elektronen- und Atompolarisation werden häufig unter dem Begriff der Deformationspolarisation zusammengefasst.¹⁶

Als Gitterpolarisation wird die Verschiebung von unterschiedlich geladenen Gitterbausteinen in einem Kristallgitter bezeichnet.

Durch die Ausrichtung von elektrischen Dipolen in einem elektrischen Feld kommt die Orientierungspolarisation zustande.

Eine weitere Art der Polarisation tritt auf, wenn es zu einer Anhäufung von Ladungsträgern an Grenzflächen zwischen Materialien unterschiedlicher elektrischer Leitfähigkeiten kommt. In diesem Fall spricht man von einer Grenzflächenpolarisation.¹⁶

Obwohl sich die einzelnen Polarisationsformen in ihrer Art unterscheiden, ist ihre Wirkungsweise jedoch gleich: Es kommt zu einer Überlagerung von zahlreichen Dipolfeldern und somit zur Entstehung eines weiteren elektrischen Feldes E_{Dip} , welches dem ursprünglichen elektrischen Feld E_0 entgegen gerichtet ist.

$$E = E_0 - E_{\text{Dip}} \quad (3-10)$$

Die elektrische Feldstärke E ist in fast allen Stoffen proportional zur elektrischen Flussdichte D . Es gilt:

$$D = \varepsilon \cdot E \quad (3-11)$$

wobei ε die Durchlässigkeit für elektrische Felder angibt und Permittivität genannt wird.

Im Vakuum findet aufgrund der fehlenden Materie keine Polarisierung statt. Die Permittivität ε_0 beträgt hier $8,854 \cdot 10^{-12}$ As/Vm und wird als elektrische Feldkonstante bezeichnet.

Die Auswirkung der Polarisierung auf das elektrische Feld wird mit einem dimensionslosen Faktor, der relativen Dielektrizitätszahl ε_r , beschrieben und ist ein Vielfaches der elektrischen Feldkonstante. Es gilt:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \quad (3-12)$$

Per Definition ist ε_r im Vakuum gleich eins und bei Vorliegen von Materie immer größer eins.³⁷ Bedingt durch den strukturellen und molekularen Aufbau können die Werte der jeweiligen relativen Permittivität stark variieren. Gase weisen, aufgrund einer geringen Dichte, niedrige Werte auf, während sich z.B. bei polaren Flüssigkeiten hohe Werte erzielen lassen - durch eine relativ freie Bewegungsmöglichkeit der Dipole.

Tabelle 2: Übersicht von Materialien mit den zugehörigen relativen Permittivitäten¹⁶

Material	Aggregatzustand	Relative Permittivität
Luft	gasförmig	1,0006
Polyethylen	fest	2,2
Polyvinylchlorid	fest	3,5
Epoxidharz	fest	4
Glycerin	flüssig	40
Wasser	flüssig	81
Bariumtitanat	fest	3000 bis 7000

Die höchsten relativen Permittivitäten erreichen Ferroelektrika nahe ihrer Kristallumwandlungstemperatur.¹⁶

In Abbildung 8 sollen die Unterschiede in der relativen Permittivität anhand eines exemplarischen Vergleiches von zwei thermoplastischen Polymeren verdeutlicht werden. Polymere werden gesondert im Kapitel 3.3 behandelt.

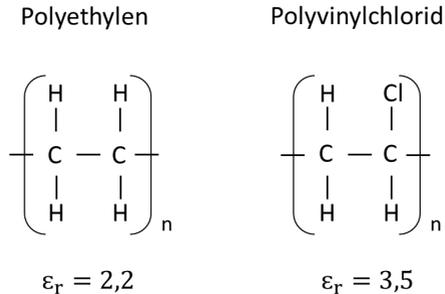


Abbildung 8: Strukturformel und relative Permittivität von Polyethylen und Polyvinylchlorid

In Abbildung 8 sind die Strukturformeln und die relativen Permittivitäten von Polyethylen (PE) und Polyvinylchlorid (PVC) dargestellt. Die beiden Polymere unterscheiden sich im Aufbau der Repetitionseinheit lediglich um ein Atom. Durch das Einbringen des Chlors steigt die relative Permittivität von 2,2 auf 3,5 an. Dieser Zuwachs liegt in einem verstärkten Dipol-Charakter und damit verstärkter Orientierungspolarisation begründet. Die Werte der relativen Permittivität beziehen sich hier jeweils auf Raumtemperatur.

Wie in Abbildung 9 zu sehen, ist jedoch für den Anwendungsfall besonders die Abhängigkeit der relativen Permittivität von der Temperatur relevant.

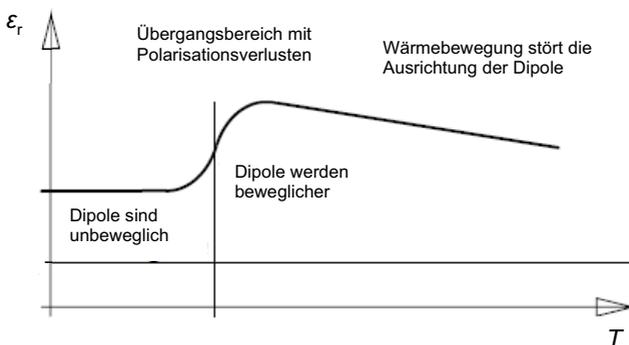


Abbildung 9: Schematische Darstellung der Abhängigkeit der relativen Dielektrizitätszahl von der Temperatur¹⁶

Durch eine erhöhte Beweglichkeit der Moleküle bzw. Dipole kommt es bei einer Erhöhung der Temperatur zu einem Anstieg der relativen Permittivität. Dies entspricht einer Zunahme der Orientierungspolarisation. Bei Polymeren ergeben sich starke Anstiege der relativen Permittivität im Bereich der Glasübergangstemperatur. Mit weiterer Temperaturerhöhung steigt auch die relative Permittivität weiter bis zu dem Punkt, an dem die thermische Bewegung die Ausrichtung der Dipole am elektrischen Feld behindert und sie damit abnimmt. Aufgrund eines übermäßigen Wärmeeintrags kann eine Schädigung des Materials unter weiterer Abnahme von ϵ_r angenommen werden.¹⁶

3.2.2 Durchschlagsfestigkeit

Im Allgemeinen verfügen feste Isolationsstoffe über eine hohe elektrische Festigkeit - Durchschlagsfestigkeit -, die jene von flüssigen oder gasförmigen Stoffen weit übersteigt. Verliert ein Stoff beim Anlegen eines elektrischen Feldes sein Isoliervermögen, so wird dies als Durchschlag bezeichnet und die dazugehörige Spannung als Durchschlagsspannung U_d .³⁸ Dabei lassen sich die Durchschläge je nach Belastungsart in verschiedene Kategorien aufteilen: Elektrischer Durchschlag, Erosionsdurchschlag und Wärmedurchschlag.

Der Wärmedurchschlag führt, bedingt durch ein konstantes Missverhältnis aus entstehender und abgeführter Wärmeenergie, zu einer thermischen Zersetzung des Isolationsmaterials und somit zum Durchschlag. Gründe hierfür sind beispielsweise eine zu geringe Wärmeleitfähigkeit, eine große dielektrische Verlustleistung durch einen hohen Verlustfaktor $\tan \delta$ bzw. ein großer Anstieg des Verlustfaktors mit steigender Temperatur. Auf den Verlustfaktor wird in Kapitel 3.2.3 genauer eingegangen.

Bei einem erosionsbedingten Durchschlag geht eine lange Belastungsdauer in Kombination mit dem Auftreten von Teilentladungen voraus. Wie bereits erwähnt, erodieren Teilentladungen das Isolationssystem soweit, bis die elektrische Festigkeit nicht mehr ausreichend vorhanden ist.

Im Falle eines elektrischen Durchschlags kommt es bei sehr kurzen Beanspruchungszeiten aufgrund elektronischer Stoßionisation zur Ausbildung von Elektronenlawinen. Das in Isolierstoffen recht schwach besetzte Leitungsband sorgt jedoch dafür, dass diese Art des Durchschlags nur bei sehr hohen Feldstärken eintritt.³⁹

In Abhängigkeit der Prüfkörperdicke d lässt sich die Durchschlagsfeldstärke bzw. Durchschlagsfestigkeit formulieren.^{34–36}

$$E_d = \frac{U_d}{d} \quad (3-13)$$

Die Durchschlagsfestigkeit selbst ist von mehreren Einflussparametern abhängig:

Ein maßgeblicher Faktor ist die Zusammensetzung bzw. Reinheit des Isolationsstoffes.

Weiterhin kommt es auf die Art der elektrischen Belastung an. So lassen sich Unterschiede in Abhängigkeit der Anstiegsgeschwindigkeit und der Frequenz des elektrischen Feldes feststellen.

Zusätzlich kommt es mit zunehmender Temperatur zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit des Isolationsstoffes und dadurch zu einer Reduktion der Durchschlagsfestigkeit.^{40,41}

Im Falle von gasförmigen Dielektrika, beispielsweise Luft, spielen zusätzlich der vorherrschende Druck sowie die Luftfeuchtigkeit eine Rolle.⁴²

3.2.3 Verlustfaktor

Betrachtet man ein Dielektrikum im elektrischen Wechselfeld, so eilt der Strom \underline{I} der Spannung \underline{U} in der Phase um annähernd $\varphi = 90^\circ$ voraus. Es entstehen Leitfähigkeits- sowie Polarisationsverluste, die eine Abweichung des Phasenwinkels von $\varphi = 90^\circ$ zur Folge haben. Diese Abweichung wird als Verlustwinkel δ bezeichnet. Der Wirkstromanteil I_δ befindet sich in Phase mit \underline{U} und spiegelt die dielektrische Verlustleistung P_δ wider. Der kapazitive Anteil des Stroms I_c eilt der Spannung \underline{U} um 90° voraus. Aus diesem Anteil ergibt sich die kapazitive Blindleistung Q_c .

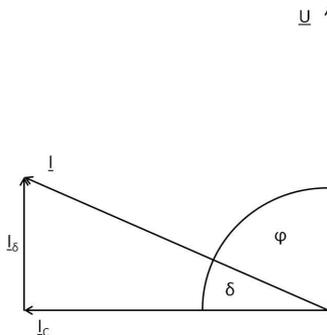


Abbildung 10: Darstellung des Verlustfaktors in der komplexen Zahlenebene⁸⁰

Der Verlustfaktor lässt sich gemäß Abbildung 10 definieren:

$$\tan \delta = \frac{I_{\delta}}{I_c} \quad (3-14)$$

Alternativ lässt sich der Verlustfaktor auch über das Verhältnis der dielektrischen Verlustleistung P_{δ} zur kapazitiven Blindleistung Q_c beschreiben:

$$\tan \delta = \frac{P_{\delta}}{Q_c} \quad (3-15)$$

Der beschriebene Verlustfaktor stellt eine Materialkenngröße dar, die, wie bereits erwähnt, von Polarisations- bzw. Leitfähigkeitsverlusten abhängt. Prinzipiell ist ein Anstieg der Leitfähigkeit auch mit einem Anstieg des Verlustfaktors verbunden. Bei festen Dielektrika entstehen Polarisationsverluste vorwiegend durch Orientierungspolarisation. Daher ergeben sich starke Abhängigkeiten von der Frequenz und der Temperatur. Im Falle von Hochspannungsisolierungen werden daher vornehmlich Materialien mit einem Verlustfaktor von $\tan \delta < 10^{-2}$ eingesetzt. Im Besonderen soll damit thermischen Instabilitäten sowie Wärmedurchschlägen vorgebeugt werden.

Abgesehen vom Verlustfaktor bzw. den Materialeigenschaften kommen bei einer Beurteilung der thermischen Stabilität dem Isolationsaufbau und den vorherrschenden Wärmeübertragungsverhältnissen eine gesonderte Beachtung zu.¹⁶

3.3 Polymere

Polymere bilden die Grundsubstanzen für kommerziell verfügbare Kunststoffe. Durch diverse Verfahren bzw. das Hinzufügen von Additiven lässt sich aus einem Polymer ein Kunststoff generieren. Das Polymer selbst ist aus makromolekularen Strukturen aufgebaut, die durch eine gezielte Synthesisierung oder einen natürlichen Prozess erzeugt werden.⁴³ Erst ab einer Molmasse von 10.000 g/mol ist von einem Makromolekül die Rede. In Abhängigkeit von der Vernetzungsart und dem daraus resultierenden thermisch-mechanischen Verhalten lassen sich Polymere in drei Gruppen unterteilen:

- Thermoplaste
- Duromere
- Elastomere

Letztere spielen für die vorliegende Arbeit nur eine untergeordnete Rolle und werden nicht weiter behandelt.

3.3.1 Thermoplaste

Thermoplaste entstehen aus einzelnen Monomereinheiten in einer Polymerisationsreaktion und bilden durch Vernetzung langkettige Moleküle mit einer hohen Molekülmasse. Der Index n bei chemischen Strukturformeln gibt dabei die Anzahl der Monomer- bzw. Repetitionseinheiten wieder. Die Molekülketten sind ineinander verknäult und treten miteinander in Wechselwirkung. Über die unterschiedlichen, zum Teil recht hohen zwischenmolekularen Kräfte generieren Thermoplaste ihren Zusammenhalt und ihre Festigkeit. Bei der Überschreitung der Glasübergangstemperatur T_g werden die einzelnen Molekülketten beweglich und können so voneinander abgleiten, so dass eine plastische Deformation des Formstoffs eintreten kann. Solange keine Degradation des Polymers eintritt, ist dieser Vorgang reversibel und lässt sich zahlreichen Zyklen unterziehen. Die Anordnung der Molekülketten der Thermoplaste spielt für deren Eigenschaften eine erhebliche Rolle, weshalb eine weitere Unterscheidung nach ihrem Ordnungszustand erfolgt. Hierbei sollen die Taktizität und sterische Ausrichtungen als maßgebende Kriterien genannt sein. Thermoplaste, bei denen die Moleküle ungeordnet im Formstoff vorliegen, werden als amorph bezeichnet. Erfolgt eine Anordnung der makromolekularen Ketten in Form von sogenannten Sphäroliten, so spricht man von teilkristallinen Polymeren. Diese besitzen, im Gegensatz zu den amorphen Thermoplasten, neben der Glasübergangstemperatur T_g eine diskrete Kristallitschmelztemperatur T_m . Der Anteil an

spährolitischer Strukturen hat einen erheblichen Einfluss auf die Eigenschaften des Polymers und kann chemisch oder verfahrenstechnisch beeinflusst werden.

3.3.2 Duromere

Die Polymerisierung der Duromere erfolgt in der Regel aus einem Zwei-Komponenten-System nach dem Schema der Polyaddition oder Polykondensation. Die Polykondensationsreaktion läuft stets unter der Abspaltung von niedermolekularen Bestandteilen ab und zieht daher einen erhöhten Volumenschwund nach sich. Die Polyaddition hingegen verläuft annähernd isovolumetrisch und ohne Abspaltung jeglicher Substanzen. Während Thermoplaste langkettige Moleküle erzeugen, bilden Duromere eine dreidimensional vernetzte Gitterstruktur. Es entsteht ein engverzweigtes, amorphes Netzwerk aus Monomereinheiten, die kovalent gebunden sind. Darin liegt auch die Tatsache begründet, dass diese Netzwerke nicht löslich sind und sich auch durch Temperaturerhöhung kein entropieelastischer Zustand einstellt. Duroplaste schmelzen daher nicht wieder auf, sondern zersetzen sich ab einer gewissen Temperatur T_z . Eines der am meisten eingesetzten Materialien, wenn es um Hochspannungsanwendungen geht, sind Epoxid-Harze. Dabei handelt es sich um organische Substanzen, die über die Epoxid-Gruppe (Oxiraning) funktionalisiert sind. Die chemische Struktur einer Oxirangruppe ist in Abbildung 11 dargestellt.

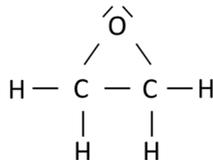


Abbildung 11: Funktionelle Gruppe der Epoxide

Epoxide zeichnen sich besonders durch eine hohe mechanische und chemische Resistenz aus. Zusätzlich weisen sie hervorragende dielektrische Eigenschaften, wie zum Beispiel eine niedrige relative Permittivität oder eine hohe Durchschlagfestigkeit auf. Daher dienen sie als Standardmaterial für die durchgeführten Versuche.

3.3.2.1 Epoxid auf Basis von Bisphenol-A

Das in der Technik am häufigsten verwendete Epoxidharz basiert auf dem Grundgerüst des Bisphenol-A-diglycidylethers.⁴⁴ Zur Synthese der Grundsubstanz dient die protonenkatalysierte Kondensationsreaktion von Phenol und Aceton. Das Produkt dieser Reaktion ist der Bisphenol-A-diglycidylether (DGEBA), der in

Abbildung 12 abgebildet ist und die Epoxid-Harzkomponente für das Standardmaterial darstellt.^{45–48}

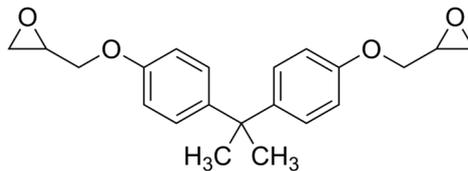


Abbildung 12: Strukturformel eines Bisphenol-A-diglycidylethers

Aufgrund einer langen Verarbeitungszeit und thermischen Stabilität werden für die Härtingsreaktion der Epoxidharze Säureanhydride herangezogen. Besonders die Anhydride der Phthalsäure haben sich für die Härtung unter erhöhter Temperatur bewährt. Daher kommt auch in der vorliegenden Arbeit das Methylhexahydrophthalsäureanhydrid (MHHPA) als Härter zum Einsatz. Die Strukturformel dafür ist in Abbildung 13 abgebildet.

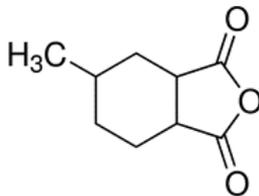


Abbildung 13: Strukturformel des Härtermoleküls (MHHPA)

Härtungsreaktion von Epoxid mit Anhydrid

Unter Ringöffnung reagiert das Anhydridderivat aus Abbildung 13 in einem ersten Schritt mit einer Hydroxy-Gruppe (OH) und verbleibt in einem halbveresterten Zustand. Dieser

halbveresterte Zustand ist in Abbildung 14 im Teilreaktionsschritt (1) dargestellt. Danach reagiert der Halbestere durch Protonenumlagerung bzw. Öffnung des Oxiranrings eines Epoxidharzmoleküls (2) zu einem Vollester und bildet dabei eine weitere Hydroxy-Gruppe (3) aus.

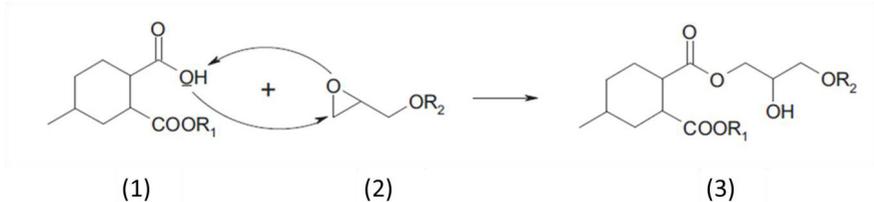


Abbildung 14: Reaktion einer Epoxid-Gruppe mit Halbestere zum Vollester⁴⁴

Diese neu gebildete Hydroxy-Gruppe (OH) des Vollesters steht anschließend zur weiteren Reaktion zu Verfügung.

Für eine stöchiometrisch korrekte Einwaage von Harz und Härtermolekülen gilt es das sogenannte Epoxidäquivalent der verwendeten Harze bzw. Härter zu kennen oder zu bestimmen. Das Epoxidäquivalentgewicht EEW (engl. epoxide equivalent weight) ist definiert als die Masse, die 1 mol an Epoxid-Gruppen enthält.^{49,50}

Um eine vollständige Vernetzung zu erreichen, sollte das molare Verhältnis von Anhydrid zu Epoxidgruppe 1:1 sein. Da es während der Härtung zu einer Homopolymerisation der Epoxide kommen kann, ist eine leicht unterstöchiometrische Einwaage an Härter (z.B. 1:0,9) jedoch zu empfehlen. Damit wird verhindert, dass nicht-reagierte Anhydridmoleküle im Formstoff verbleiben und dessen Eigenschaften nachteilig beeinträchtigen.⁴⁴ Neben der beschriebenen anhydridischen Warmhärtung ist es möglich, mittels aminischer Härter, eine exotherme Härtungsreaktion bereits bei Raumtemperatur durchzuführen.⁵¹

3.3.3 Silikone

Silizium kann mit einer Vielzahl von Elementen stabile Bindungen eingehen. Daher erlangte das Element auch in der Polymerchemie eine gewisse Bedeutung.⁵² Aus Silanen-Monomereinheiten lassen sich in einer Hydrolysierungsreaktion siliziumbasierte organometallische Polymere synthetisieren, die unter dem Namen Silikone oder auch Poly(organo)siloxane bekannt sind. Eigenschaften, wie eine hohe thermische Beständigkeit, elektrische Festigkeit und niedrige Oberflächenenergien resultieren in einem breiten Anwendungsspektrum.⁵³

Als Ausgangsmaterial zur Synthese von Silikonen dient die Klasse der Dialkyldichlorosilane. Bevorzugt wird das Dichlorodimethylsilan verwendet.⁵⁴ Als Herstellungsverfahren für Silikone dient eine Hydrolyse-Reaktion von Chlorosilanen bei Wasserüberschuss. In Abbildung 15 geht dabei das Ausgangsmaterial (Chlorosilane) in Silandiol (1) über und kondensiert anschließend weiter zu Disiloxan bzw. Trisiloxan usw.⁵³

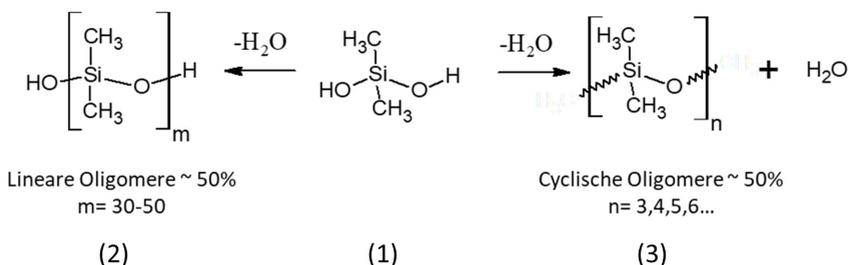


Abbildung 15: Produkte der Hydrolyse-Reaktion bei Wasserüberschuss⁵³

Als Endprodukt liegt eine Mischung aus niedermolekularen, linearen (2) und cyclischen (3) Silikonen vor. Obwohl die Mehrheit der kommerziell erhältlichen Silikone mit zwei Methylgruppen (CH_3) terminiert ist, liegt das eigentliche Potential dieser Materialien in der verschiedenartigen Funktionalisierung des Siliziumatoms. Durch Einbringen von funktionellen Gruppen, endständig oder in Form von Seitenketten, lassen sich die physikalischen Eigenschaften von polymeren Spezies modifizieren und einstellen.⁵⁵

Im Fokus der Arbeit stehen die glycidoxy-funktionalisierten Siloxanharze bzw. Silikonharze mit funktionellen Epoxid-Gruppen. Durch die gezielte Modifizierung des polymeren

Molekülrückgrats kann eine Erhöhung der Chemikalienbeständigkeit sowie die Resistenz gegenüber ultravioletter Strahlung erreicht werden.⁵⁶

Abbildung 16 zeigt exemplarisch die Strukturformel eines glycidoxy-funktionalisierten Siloxanharzes.⁵⁷ Im Weiteren wird dieses als Komponente 1 bezeichnet.

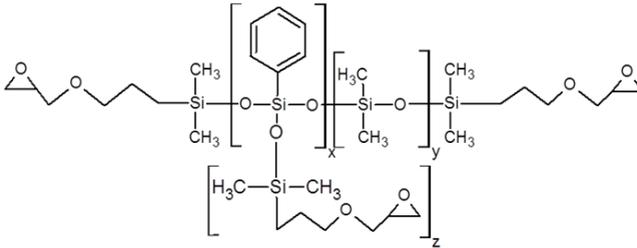


Abbildung 16: Beispiel für eine Strukturformel eines epoxidierten Siloxans⁵⁷

Der Einbau von Phenylsubstituenten am Siliziumatom der trifunktionellen Einheit (T-Einheit) bedingt eine gesteigerte Temperaturbeständigkeit und verbessert die Verträglichkeit mit organischen Solventien. Über das Verhältnis von T-Einheiten und D-Einheiten (difunktionelle Einheiten) lassen sich Langlebigkeit bzw. Chemikalienbeständigkeit und Flexibilität gezielt einstellen. Somit ist es möglich die Polymere entsprechend den Einsatzbedingungen anzupassen.

Eine weitere Gruppe der Siloxane bilden die Silsesquioxane (SQ). Das Merkmal dieser Gruppe stellt eine $\text{RSiO}_{1.5}$ -Repetitionseinheit dar, die durch die Kondensationsreaktion von trifunktionellen Silanen generiert wird.^{58,59} Analog zu den bereits beschriebenen Siloxanen besteht der Vorteil der Silsesquioxane darin, dass sie sowohl organische als auch anorganische Charakteristika in einem Verbund vorweisen können. So lassen sich durch die Silizium-Sauerstoff-Bindungen eine hohe Temperatur- und Chemikalienbeständigkeit erzielen. Die über Seitenketten vielseitige Funktionalisierbarkeit z.B. mit Epoxid-Gruppen stellt eine gute Verträglichkeit mit verschiedensten organischen Substanzen sicher. Daher hat diese Stoffgruppe, besonders auf dem Themengebiet der Hybridmaterialien, zunehmend an Bedeutung gewonnen.⁶⁰⁻⁷¹ Weiterhin lassen sich mit SQs sterisch kontrollierte Molekülstrukturen (z.B. Cage, Open-cage, Double-decker, Ladder und Random) erzeugen, die in Abbildung 17 dargestellt sind. Dabei kommt es auf die Anzahl der

Repetitionseinheiten an, ob die erhaltene Struktur zu den Oligo- oder Poly-SQ gezählt wird.⁷²

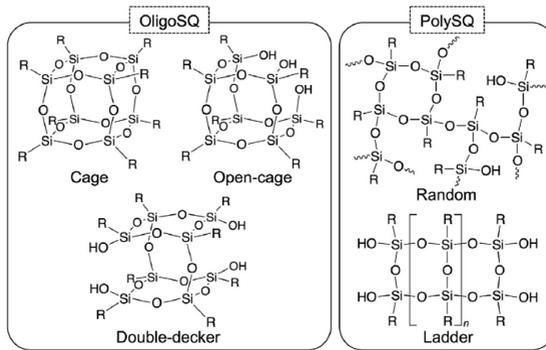


Abbildung 17: Molekülstrukturen der Silsesquioxane ⁷²

Eine Modifizierung der Harzkomponente in einem Epoxid-System, z.B. mit einem cage-Oligosilsesquioxan (Cage), wie in Abbildung 17 zu sehen, kann als Modifizierung mittels Partikel auf molekularer Ebene angesehen werden. Im Hybridmaterial lassen sich dadurch unterschiedliche thermische und dielektrische Eigenschaften realisieren.⁷³ Das Potenzial im Hinblick auf die Teilentladungsresistenz dieser Spezialharze im Vergleich mit herkömmlichen Siloxanen wird im Rahmen dieser Arbeit ermittelt.

3.3.4 Nanokomposite

Wenn von Nanotechnologie die Rede ist, bewegt man sich in einem Bereich, der unterhalb von 100 nm liegt.⁷⁴ Prinzipiell lassen sich Nanopartikel über zwei verschiedene Verfahrensansätze generieren, die Top-Down- und die Bottom-Up-Methode. Bei dem zuerst genannten Verfahren wird mit Hilfe von Kugelmøhlen ein Material solange mechanisch zerkleinert, bis die gewünschte Partikelgröße erreicht ist. Im Bottom-Up-Verfahren werden aus monomeren Ausgangsmaterialien Nanopartikel synthetisiert. Der Vorteil dieses Verfahrens ist, dass über die Synthesebedingungen die Größe und weitere Eigenschaften der Partikel verändert werden können.⁷⁵⁻⁷⁷ Um die Eigenschaften von Nanopartikeln auszunutzen, kommen diese häufig in Verbundwerkstoffen zum Einsatz. So ergibt sich im Idealfall eine Synergie der Eigenschaften der Materialien. Hierbei dient häufig die Werkstoffklasse der Polymere als Matrixkomponente, die mit verschiedenen Füllstoffen angereichert wird. Für die thermisch-mechanischen Eigenschaften sind in erster Linie das

Füllstoffmaterial bzw. dessen Abmessungen verantwortlich. Aufgrund einer sehr hohen spezifischen Oberfläche sind die Eigenschaften von nanoskaligen Partikeln nicht mehr mit Partikeln im Mikrometermaßstab vergleichbar. Nach der Auswahl des Materials hinsichtlich Geometrie, Größe und Zusammensetzung ist die Oberflächenmodifizierung für die erzielbaren Eigenschaften in einem Komposit von entscheidender Bedeutung.⁷⁸

3.3.4.1 Nanokomposite mit SiO₂-Nanopartikel

Die Herstellung von SiO₂-Nanopartikeln erfolgt mittels Flammenpyrolyse. Über das Ausgangsmaterial Siliziumtertrichlorid und Prozesstemperaturen von ca. 1500 °C lassen sich Partikel erzeugen, die eine Primärkorngöße von ca. 7 - 40 nm aufweisen. Aufgrund großer spezifischer Oberflächen (nach BET) von ca. 50 - 400 m²/g bilden die Partikel über die Van-der-Waals-Kräfte Agglomerate, die nachträglich wieder mechanisch aufgelöst werden müssen.⁷⁹ Ferner besteht die Möglichkeit - über eine nasschemische Herstellung - Partikel zu synthetisieren, die monodispers, d.h. nicht agglomeriert vorliegen.^{80,81} Für die Einarbeitung in eine polymere Matrix und um das Potential nanopartikulär gefüllter Komposite vollständig ausnutzen zu können, ist es wichtig, dass die Partikel homogen dispergiert vorliegen. Aufgrund der Brownschen Molekularbewegung erfolgt der Transport von Partikeln in einem Medium über Diffusion und Konvektion.⁸² Es sollte jedoch über die Prozessdauer hinweg zu keiner Anlagerung von Partikeln kommen, weshalb eine Stabilisierung der Dispersion durch Oberflächenbehandlung der Füllstoffe präferiert wird.⁸³ Einsatz finden SiO₂-Nanopartikel zum Beispiel in Hochleistungskondensatoren und sorgen hier für eine erhöhte elektrische Durchschlagsfestigkeit der Dielektrika.⁸⁴ Mit Nanopartikeln gefüllte Isolationssysteme wurden erstmals um das Jahr 2000 eingesetzt.^{85,86} Seitdem legt man ein besonderes Augenmerk auf die erosionsretardierenden bzw. -inhibierenden Potentiale dieser Kompositmaterialien. Es konnte gezeigt werden, dass die Anreicherung mit anorganischen Füllstoffen⁸⁷, wie z.B. Titandioxid⁸⁸ oder Aluminiumoxid^{89,90}, zu einer Erhöhung der Teilentladungsresistenz führt. Weiterhin erzielte man durch die Einarbeitung von sogenanntem „nano clay“ eine Verbesserung der Erosionsresistenz.⁹¹ Eine größere Bedeutung kam jedoch der Implementierung von SiO₂-Nanopartikeln in Isolationssystemen und der damit einhergehenden Änderung der elektrischen Eigenschaften der Komposite zu.⁹²⁻⁹⁴ Nach gezielter elektrischer Alterung der SiO₂-Nanokomposite konnte durch eine Untersuchung mittels Transmissionselektronenmikroskopie die In-situ-Formation einer Schicht aus den Füllstoffpartikeln nachgewiesen werden.¹⁵ Die Ausbildung dieser Schicht ist verantwortlich für eine deutlich reduzierte Erosion, die durch die elektrische Alterung

hervorgerufen wird. Es wird daher von einer Erhöhung der Teilentladungsresistenz gesprochen.

3.4 Einflussfaktoren auf die Teilentladungsresistenz von Polymeren

Die Eigenschaften von Polymeren verändern sich mit kontinuierlicher Exposition gegenüber den Umgebungsbedingungen. In den meisten Fällen geht damit eine Verschlechterung einher - es kommt zur Alterung der Polymere. Definiert wird die Alterung nach DIN 50035 als die Gesamtheit von positiven und negativen nicht reversiblen physikalischen und chemischen Veränderungen der Eigenschaften des betreffenden Materials.

Unter physikalischen Alterungsvorgängen versteht man eine morphologische Veränderung des Polymers, wie zum Beispiel die Änderung der Kristallstruktur und der Kristallinität oder Relaxionsvorgänge.⁹⁵

Bei chemischen Alterungsvorgängen werden Makromoleküle über diffusionskontrollierte Oxidation oder durch Hydrolyse abgebaut und verursachen somit eine Änderung der chemischen Zusammensetzung und des Aufbaus der Moleküle.⁵⁶

Bei der Verwendung von Kunststoffen als Dielektrika oder Isolatoren laufen in Abhängigkeit der Umgebungsbedingungen gleichzeitig physikalische und chemische Degradationsmechanismen ab. Diese haben einen komplexen Einfluss auf deren Beständigkeit. Kommt es nun durch elektrische Belastung zum Auftreten von Teilentladungen, so erfährt das Polymer eine beschleunigte Degradation, die letztlich zu einer Zerstörung des Kunststoffes bzw. zu einem Versagen der Isolation führt.⁹⁶ Bei der Exposition gegenüber Teilentladungen werden in diversen Veröffentlichungen die chemische, mechanische und die elektromagnetische Beständigkeit als maßgebende Einflussfaktoren auf die Teilentladungsresistenz beschrieben, auf die im Folgenden genauer eingegangen wird.^{25,97–100}

3.4.1 Chemische Alterungsvorgänge und Beständigkeit

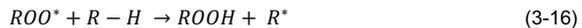
Die Schwachstellen von Polymeren finden sich bei ihrem makromolekularen Aufbau und sind auf die geringen Bindungskräfte zurückzuführen. So gehen, wie bereits erwähnt, chemische Alterungsvorgänge mit einer Veränderung der chemischen Zusammensetzung oder der Molekülstruktur einher. Die bedeutendsten stellen hierbei die Abbaureaktionen der Makromoleküle dar. Kettenspaltung, Vernetzungsprozesse, Abspaltung von

niedermolekularen Produkten oder die Bildung funktioneller Gruppen können bereits während des Herstellungsprozesses eintreten und eine Alterung hervorrufen.⁹⁵

In Formel (3-16) wird die thermooxidative Alterung bzw. die chemischen Abbaureaktionen in Makromolekülen beschrieben:

Durch erhöhte thermische Einwirkung, in Kombination mit Sauerstoffanlagerungen, kommt es zur Bildung von Peroxidradikalen (ROO^*).

Diese übertragen den radikalischen Charakter auf intakte Makromoleküle ($R - H$) und liegen anschließend als Hydroperoxide ($ROOH$) vor.



Autooxidation und die dabei entstehenden reaktiven Abspaltungsprodukte bedingen den Abbau des Makromoleküls in Form von Kettenspaltung. Die gespaltenen Ketten bzw. entstehenden Radikale (R^*) können Vernetzungsprozesse und Ringbildungen zur Folge haben, die wiederum zu einer Veränderung der physikalischen Eigenschaften führen. Abbildung 18 zeigt schematisch den Ablauf des Autooxidationszyklus unter Umgebungseinfluss.

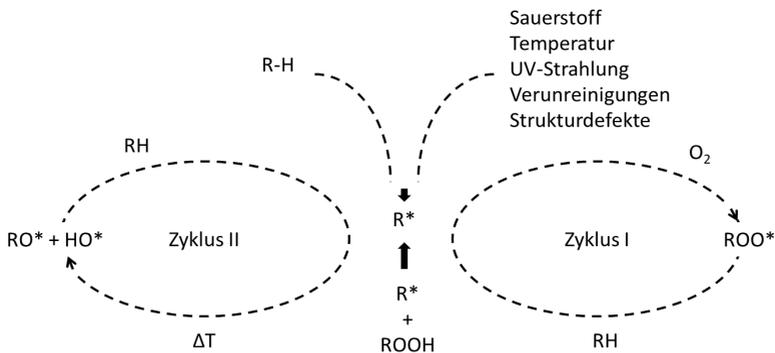


Abbildung 18: Darstellung des Autooxidationszyklus⁹⁵

Kommt es zum Aufeinandertreffen zweier Radikale (R^*), so erfolgt ein Abbruch der Oxidationskette. Da Sauerstoff als Biradikal vorkommt, ist es auch möglich, dass Sauerstoff

direkt an der Makromolekülkette angreift und durch Abstraktion von Wasserstoffatomen Radikale gebildet werden.⁹⁵

Aufgrund der guten dielektrischen Eigenschaften finden Kunststoffe im großen Maße Einsatz in der Isolationstechnik. Überschreitet die Feldstärke im Anwendungsfall z.B. bei einer elektrisch rotierenden Maschine die Durchschlagfestigkeit der umgebenden Atmosphäre, so kommt es bevorzugt an Rändern und in Hohlräumen des Dielektrikums zur Bildung von Teilentladungen und damit zum Abbau des Polymers. Daneben entstehen oxidierende Reaktanden aus der Atmosphäre, die eine chemische Schädigung des Isolationssystems verursachen können. Insbesondere sind die Bildung von salpetriger Säure, Salpetersäure und Ozon als schädigende, oxidierende Abbauprodukte während elektrischer Belastung in feuchter Luftatmosphäre identifiziert worden.^{101–103} Das Ozon, das durch die Teilentladungen gebildet wird, besteht aus drei Sauerstoffatomen. Zwei davon sind über eine kovalente Doppelbindung miteinander verbunden. Das dritte Atom ist mit einer Bindungsenergie von 1,05 eV schwach gebunden, während die Doppelbindung eine Bindungsenergie von 5,16 eV aufweist.¹⁰⁴ Dies hat zur Folge, dass das schwach gebundene Sauerstoffatom leicht in Form eines Sauerstoffradikals abgespalten werden kann. Daher gilt Ozon als starkes Oxidationsmittel und kann einen Kettenabbau im Polymer verursachen und zu einer beschleunigten Alterung des polymeren Werkstoffs führen.¹⁰⁵

Neben den bereits genannten Abbauprodukten: salpetrige Säure, Salpetersäure und Ozon entstehen durch Teilentladungen in Luft zusätzlich Carbonate.^{106,107} Diese verursachen keine chemische Schädigung, können jedoch weiter reagieren und sich in Form von Oxalat-Kristallen auf der Oberfläche anlagern. Es konnte nachgewiesen werden, dass sich Epoxid durch Teilentladungen in feuchter Luftatmosphäre zersetzt und sich dabei $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ -Kristalle bilden, welche die Oberflächenstruktur verändern.^{108–111}

3.4.2 Elektromagnetische Resistenz

Neben dem thermooxidativen Einfluss ist die Resistenz gegenüber energiereicher Strahlung ein wesentlicher Faktor für die Alterungsbeständigkeit von Polymeren.⁴³ Trifft kurzwellige Strahlung auf die Oberfläche eines Objektes, so kann diese gestreut, reflektiert, durchgelassen oder absorbiert werden. Jede polymere Substanz kann in einem bestimmten Wellenlängenbereich elektromagnetische Strahlung absorbieren. Die aufgenommene Strahlungsenergie löst dabei im Material photochemische Reaktionen aus und bewirkt die Spaltung von Kettenbindungen. Die erforderliche Energie bzw. das Strahlungsäquivalent

zur Spaltung von kovalenten Bindungen beträgt 165 - 420 kJ/mol und wird von Strahlung im Wellenlängenbereich von 290 - 710 nm geliefert. Wie aus Abbildung 19 hervorgeht ist somit UV-Strahlung ($\lambda = 300 - 400$ nm) in der Lage, die Bindungsenergie von Chromophoren bzw. kovalenten Bindungen im Molekül zu überschreiten und so eine photolytische Spaltung der Ketten zu verursachen.¹¹²

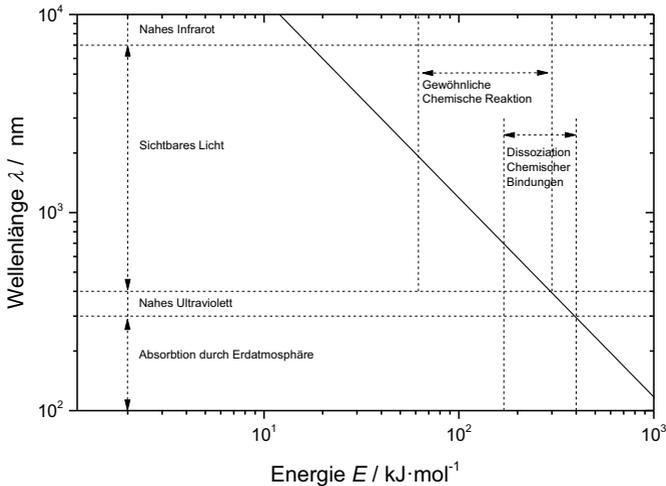


Abbildung 19: Energieäquivalent von Lichtwellen¹¹²

Das Auftreten von Teilentladungen geht mit der Aussendung elektromagnetischer Strahlung im Bereich von ca. 290 - 400 nm einher.¹¹³⁻¹¹⁵ Die entsprechende äquivalente Energiemenge ist ausreichend, um eine photolytische Reaktion im Polymer auszulösen und somit eine Alterung des Werkstoffs hervorzurufen.

Es sei angemerkt, dass die aufgenommene Energie nicht ausschließlich zum Abbau von Chromophoren wie beispielsweise Aldehydgruppen führt, sondern auch an einem strukturellen Defekt der Molekülkette eine Spaltung verursachen kann.⁹⁵ Als ein weiteres Chromophor sei die Ketogruppe erwähnt, die durch Absorption von energiereicher Strahlung in einen angeregten Zustand übergeht, anschließend weiter reagiert und es so zu einem Abbau im Molekül kommt.¹¹⁶⁻¹¹⁸

3.4.3 Thermische Beständigkeit

Der thermische Abbauprozess von Polymeren wird als Aufbruch der schwächsten chemischen Bindung gesehen und ist daher abhängig von der charakteristischen Dissoziationsenergie. Diese gibt Aufschluss darüber, welche Energie ΔE bzw. Bindungsenthalpie ΔH aufgewendet werden muss, um eine kovalente Bindung zu spalten.¹¹⁹ Tabelle 3 zeigt exemplarisch die Abhängigkeit der Bindungsenergie von der Bindungslänge für typische Kohlenstoffverbindungen. Neben der Bindungslänge spielt die Polarität der Bindung, sowie die Bindungsart eine Rolle. Beispielsweise ob diese polar oder unpolar ist bzw. das Molekül einfach-, zweifach- oder dreifachgebunden vorliegt.

Tabelle 3: Bindungsenergie und Bindungslänge verschiedener Molekülbindungen¹²⁰

Molekülbindung	ΔH in kJ/mol	d in pm
C – C	348	154
C = C	614	134
C \equiv C	839	120
C – H	413	108
C – O	358	143
C = O	745	122
C – F	489	138
C – Cl	339	177
C – Br	285	194
C – I	218	214

Beim Auftreten von Teilentladungen erfährt das Isolationssystem neben dem bereits erwähnten chemischen Einfluss und der Strahlungsexposition zusätzlich eine thermische Belastung. Das Auftreffen der energiereichen Elektronen auf der Oberfläche des Isolationssystems verursacht, bedingt durch die Joulesche Erwärmung, eine thermische Kettenspaltung und sorgt somit für ein verstärktes Altern des polymeren Werkstoffs. Mit steigender Umgebungstemperatur nimmt die Teilentladungsaktivität zu, da sich die vorhandenen Medien leichter ionisieren lassen.¹²¹ Als Teilentladungsaktivität versteht man die gesamte Ladungsmenge Q aller erzeugten Teilentladungen während der Messzeit. Eine erhöhte Umgebungstemperatur verursacht also nicht nur einen verstärkten thermischen Energieeintrag, sondern durch ein gesteigertes Elektronen- und Ionenbombardement auch eine vermehrte mechanische Belastung für das Isolationssystem. Zusätzlich verstärkt sich durch eine erhöhte Umgebungstemperatur die thermo-oxidative Alterung nach Abbildung 18.

3.4.4 Mechanische Resistenz

Im Allgemeinen nimmt die mechanische Festigkeit von Polymeren mit steigendem Molekulargewicht zu.¹²²

Weitere Einflussfaktoren sind die strukturelle und molekulare Zusammensetzung des polymeren Werkstoffs. Ein hoher molekularer Anteil an Benzolringen im Molekül sorgt ebenfalls für eine weitere Verstärkung, nicht zuletzt aufgrund einer sterischen Hinderung. Eine erhöhte Resistenz gegenüber elektromagnetischer Strahlung und thermischer Energie kommt im Makromolekül ebenfalls hinzu.¹²³

Entstehende Teilentladungen erzeugen durch das Auftreffen von im elektrischen Feld beschleunigten Elektronen und Ionen, die eine gewisse kinetische Energie mit sich führen, eine mechanische Schädigung. Es wurde gezeigt, dass die positiven Ionen, die während der elektrischen Belastung entstehen, bis zu 100 eV an kinetischer Energie erreichen können. Sie sind daher in der Lage, chemische Bindungen aufzubrechen und eine Degradierung am Polymer und der Kathode zu verursachen.¹⁰⁵

Um den Einfluss der mechanischen Beanspruchung unter Teilentladungen bewerten zu können, wurden Experimente durchgeführt, bei denen sich herausstellte, dass verschiedene polymere Werkstoffe eine Verbesserung gegenüber Teilentladungen zeigen, wenn diese einen hohen Kristallitschmelzpunkt, ein hohes Molekulargewicht in Bezug auf die Repetitionseinheit, eine hohe Dichte und einen hohen Anteil an Benzolringen aufweisen. Zusätzliche Versuche mit ataktischen und syndiotaktischen Polystyrol zeigten, dass sich durch einen kristallinen Anteil ebenfalls eine verbesserte Teilentladungsresistenz beobachten lässt.¹²⁴

4 Experimentelles

4.1 Werkstoffkomponenten

Im Folgenden wird ein Überblick über die in der Arbeit verwendeten Materialien, deren Zusammensetzung und Eigenschaften gegeben. Die entsprechenden mechanischen Kennwerte sind Datenblättern entnommen und stammen vom Hersteller.

4.1.1 Thermoplaste

Alle untersuchten thermoplastischen Polymere lagen in Form von Granulaten vor. Die Verarbeitung der Thermoplaste erfolgte über den Spritzgussprozess. Tabelle 4 zeigt die verwendeten Materialien, deren Bezeichnung und Funktion sowie einige Eigenschaften.

Tabelle 4: Verwendete thermoplastische Polymere

Polymer	Abkürzung	Hersteller	Materialbezeichnung	Type	Charakteristik	Dichte in g/cm ³	E-Modul in MPa	Zugfestigkeit in Mpa	T _g /T _m in °C
Polyetheretherketon	PEEK	Victrex	PEEK	381G	teilkristallin	1,32	4000	98	143/343
Polyetherimid	PEI	Sabic	Ultem	CRS 5001	amorph	1,28	2890	99	225/-
Polyetherimid / Siloxan	-	Sabic	Siltem	STM1500	amorph	1,18	380	28	168/-
Polymethylmethacrylat	PMMA	Röhm	Plexiglas	8H	amorph	1,19	3300	78	255/-
Polyphenylsulfon	PPSU	Solvay	Radel	R-5000 NT	amorph	1,29	2340	70	220/-
Polyphenylsulfid	PPS	Celanese	Fortron	0320C0	teilkristallin	1,35	3500	90	90/280
Polyethylenterephthalat	PET	DSM	Arnite	PET UF 691	teilkristallin	1,41	-	-	90/250
Thermoplastisches Polyimid	TPI	Sabic	Extem	VH1003F	amorph	1,31	3110	78	247/-

4.1.2 Duromere

Die in der Arbeit eingesetzten Edukte (zur Herstellung von duromeren Prüfkörpern) lagen in ihrer jeweiligen Reinform entweder als festes oder flüssiges Harz vor. Tabelle 5 zeigt die Materialien und deren Funktion im Reaktionsprozess sowie herstellungsrelevante Kennwerte.

Tabelle 5: Verwendete Reaktionsharze

Material	Hersteller	Materialbezeichnung	Funktion	Epoxidäquivalent in g/Aq.	Dichte in g/cm ³
Cycloaliphatisches Epoxidharz	Huntsman	Araldite CY 179	Harz	79,2	1,19
Diglycidylether von Bisphenol - A	Hexion	Epikote EPR 162	Harz	170	1,19
Diglycidylether von Bisphenol - A	Wevo	Wevopox VE	Harz	179	1,61
Diglycidylether von Bisphenol - A	Leuna Harze	Epilox A 50-02	Harz	450-500	1,19
Diglycidylether von Bisphenol - A (mit SiO ₂ Nanopartikel)	Evonik	Nanopox E470	Harz/Füllstoff	295	1,4

4.1.3 Siloxane

Die für die Harzsubstitution verwendeten Siloxane lagen alle in flüssiger Form vor. In Abstufungen wurden die Reaktionsharze stöchiometrisch korrekt mit dem Siloxanharzen ausgetauscht. Tabelle 6 gibt einen Überblick über die Materialien und deren Funktion im Reaktionsprozess sowie herstellungsrelevante Kennwerte.

Tabelle 6: Verwendete Reaktionsharze

Material	Hersteller	Handelsname	Bezeichnung	Funktion	Epoxidäquivalent in g/Äq.	Dichte in g/cm ³
Glycidoxylfunktionalisiertes Silikon	Wacker	Silres HP1250	Komponente 1	Harz	670	1,13
1,3-Bis(3-glycidylloxypropyl)tetramethyldisiloxan	Sigma	DGTMS	Komponente 2	Harz	181	0,99
3- Aminopropyl-triethoxysilane	Evonik	Silikoftal	Komponente 3	Harz	192	0,95
Epoxy cyclohexyl POSS Cage Mixture	Hybrid	EP0408	CH-POSS	Harz	177	1,14
Glycidyl POSS Cage Mixture	Hybrid	EP0409	POSS	Harz	169	1,12

4.1.4 Weitere Substanzen

Für die Prüfkörperherstellung kamen neben den Harzen und weiteren Edukten auch verschiedene andere Substanzen zum Einsatz, die in Tabelle 7 aufgelistet sind.

Tabelle 7: Zusätzlich verwendete Materialien

Material	Hersteller	Materialbezeichnung	Funktion	Anhydrid-/Aminäquivalent in g/Äq.
3-Aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylamin	Wevo	Wevodur 263	Härter	Aminäq. 80,5
Aceton	CLN GmbH	-	Lösemittel	-
Lösemittelhaltiges Silikonöl	Huntsman	QZ13	Trennmittel	-
Methylhexahydrophthalsäureanhydrid	Hexion	Epikure 868	Härter	Anhydridäq. 168
N-Benzyl dimethylamin	Huntsman	Dy 062	Beschleuniger	-

4.2 Herstellung der Prüfkörper

Die Herstellung von reinen polymeren Prüfkörpern und Kompositen erfolgte über verschiedene Herstellungsprozesse. Der Verguss von planaren Prüfkörpern, die Rakeltechnik auf GFK-Substrate und der Spritzguss waren hierbei die bevorzugten Prozesse, auf die im Folgenden genauer eingegangen wird.

4.2.1 Verguss

Zum Vergießen der duromeren, planaren, polymeren Formkörper kam eine gusseiserne Plattenvergussform zum Einsatz. Durch definierte Abstandhalter konnte die Prüfkörperdicke von einem bis drei Millimeter in Schritten von einem Millimeter eingestellt werden. Die Prüfkörper besaßen, abgesehen von der variablen Dicke, konstante Abmessungen (Länge $l = 200$ mm und Breite $b = 100$ mm). Essenziell vor dem Verguss war das sorgfältige Reinigen der Vergussform mit Aceton und die anschließende Behandlung mit dem Formtrennmittel sowie die Abdichtung der Formzwischenräume mit einem Teflonband. Auf diese Weise war ein Verguss ohne Verunreinigungen in den späteren Formkörpern möglich. Das Trennmittel und das Dichtungsband gewährleisteten eine einfache und weitestgehend spannungsfreie Entformung der Prüfkörper.

Nach der Vorbehandlung wurde die Vergussform auf 70°C vorgeheizt. Dazu kam ein Laborofen der Firma Memmert (UFP 500) zum Einsatz. Die Einwaage der Reagenzien erfolgte in einen Dreihalsrundkolben mit einem Fassungsvermögen von 500 ml. Dabei wurde ein stöchiometrisch korrektes molares Verhältnis von Harz zu Härter von 1:0,9 eingehalten. Der Rundkolben wurde über eine Halterung in einem auf 60°C vorgeheizten Ölbad (IKA HBR 4) fixiert und ein KPG-Blattrührer eingesetzt. Um einen übermäßigen Verschleiß der gläsernen Rührapparatur zu vermeiden, sollte die Rührgeschwindigkeit v_r kleiner als 600 min^{-1} gewählt werden.¹²⁵

Nach der vollständigen Homogenisierung des Gemisches wurde im Glaskolben mittels einer Membranpumpe ein Vakuum erzeugt. Das Vakuum von ca. 0,1 mbar wurde über eine Entgasungsdauer von 15 min konstant gehalten. Anschließend konnte keine weitere Blasenbildung mehr im Versuchsansatz beobachtet werden. Aufgrund des höheren Dampfdruckes des Beschleunigers wurde dieser erst anschließend in den Glaskolben eingewogen. Es wurde ein Massenanteil von 0,8 % bezogen auf die Masse des Gesamtansatzes eingewogen und über einen Zeitraum von einer Minute der Entgasungsvorgang erneut gestartet. Der entgaste Ansatz wurde daraufhin in die

vorgeheizte Form ($T = 70\text{ °C}$) vergossen und einer reaktiven, thermischen Härtung unterzogen. Die thermische Härtung erfolgte analog des Temperaturprofils des VPI-Prozesses: Innerhalb von einer Stunde wurde der Ofen bzw. die Vergussform von Raumtemperatur auf 70 °C vorgeheizt. Nach dem Vorheizen erfolgte der Verguss des Versuchsansatzes. Über 8 Stunden heizte der Ofen auf 145 °C auf und erzeugte so eine Gelierung des Ansatzes. Die Temperatur von 145 °C wurde über den Zeitraum von 8 Stunden konstant gehalten und der Versuchsansatz vollständig gehärtet bzw. polymerisiert. Nach weiteren 4 Stunden war die Vergussanordnung abgekühlt und der Probekörper konnte entnommen werden.

4.2.2 Rakeltechnik

Als Substrate für die Polymere, die nur in Form von dünnen Schichten appliziert werden konnten, dienten glasfaserverstärkte Epoxid-Platten oder reine Epoxid-Platten. Zum Einsatz kam ein Lineartisch mit Kastenrakel (Coatmaster 509 MC, Erichsen). Durch die Verwendung verschiedener Rakel konnte der Rakelspalt in der Höhe variiert werden ($h_r = 15\text{ }\mu\text{m}$ und $1000\text{ }\mu\text{m}$). Der Rakelspalt hatte eine Breite von $b_R = 9\text{ cm}$. Die Rakelgeschwindigkeit wurde auf 15 mm/s festgelegt. Nach dem Aufrakeln erfolgte bei Raumtemperatur über eine Zeitdauer von 24 Stunden die Trocknung der Schichten im Laborabzug (Absaugleistung: $480 - 1000\text{ m}^3/\text{h}$). Dadurch konnten eine Trocknung und gleichmäßige Filmbildung erreicht werden.

4.2.3 Spritzguss

Für die Prüfkörperherstellung der Thermoplaste wurde eine Hybrid-Spritzgießmaschine e-Victroy 200/80 der Firma Engel eingesetzt. Nach dem Füllen des Trichters mit dem Kunststoffgranulat wurde dieses durch einen vorgeheizten Extruder eingezogen, weiterbefördert und plastifiziert. Über eine Einspritzdüse gelangte die plastifizierte Kunststoffmasse, im Stangenangussverfahren, in die vorgeheizte Spritzgussform. Durch gezielte Kühlung wurde mit entsprechendem Nachdruck die Formtreue der gespritzten Platten gewährleistet, bis diese den Glasübergangsbereich unterschritten hatten. Nach der Entfernung des Angusses konnten auf diese Weise thermoplastische Probekörper mit einer Länge $l = 12,5\text{ cm}$, einer Breite $b = 10\text{ cm}$ und einer Höhe $h = 0,2\text{ cm}$ hergestellt werden.

4.3 Probenpräparation

Für die elektrischen Erosionsversuche war es notwendig, dass alle Probekörper die gleiche Abmessung (10 cm x 10 cm) besaßen. Das Sägen auf die erforderlichen Maße erfolgte mittels einer Labor-Tischkreissäge mit Diamanttrennblatt. Um gleiche Oberflächen zu gewährleisten, wurde von den Prüfkörpern mit einem Schleifpapier (Firma Struers, Körnung 2400) eine dünne Schicht gleichmäßig abgetragen. Auf diese Weise wurden bei den Thermoplasten die Spritzhaut und bei den Duromeren oberflächliche Verunreinigungen entfernt. Nach dem Schleifvorgang wurden alle Probekörper mit Isopropylalkohol gereinigt.

4.4 Allgemeine Werkstoff- und Probenanalyse

4.4.1 Thermogravimetrische Analyse

Für die thermogravimetrische Analyse (TGA) kam eine TGA Q500 von TA Instruments zum Einsatz. Zum Vergleich wurden die Messungen unter Luftatmosphäre und unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt - bei einem Volumenstrom von 50 ml/min. Die Einwaage von 6 mg bis 11 mg erfolgte in Aluminiumtiegel. Die Messungen gingen von Raumtemperatur bis maximal 600 °C mit einer Heizrate von 10 K/min.

4.4.2 Dynamische Differenzkalorimetrie

Bei der dynamischen Differenzkalorimetrie (englisch: Dynamic Scanning Calorimetry = DSC) wurde eine DSC Q100 von TA Instruments eingesetzt. Die Messungen fanden in Luftatmosphäre statt. Dabei wurde ein Volumenstrom von 50 ml/min eingestellt. Die Einwaage erfolgte ebenfalls in Probentiegeln aus Aluminium und die Proben wurden mit einer Aufheizrate von 3 K/min von Raumtemperatur bis auf 250 °C aufgeheizt. Es wurden zwei Läufe nacheinander durchgeführt.

4.4.3 Lichtmikroskopie

Für die Oberflächenuntersuchung der Probekörper kam ein Lichtmikroskop (Leitz DMRM) der Firma Leica zum Einsatz. Die Oberflächenveränderung der Proben wurde nach der elektrischen Auslagerung untersucht und dafür unterschiedliche Bereiche der Erosion beurteilt. Die Vergrößerung konnte zwischen 10- bis 500-fach gewählt werden.

4.4.4 Digitalmikroskopie mit Polarisationsfilter

Für die Untersuchung der Oberfläche der Erosionsbereiche auf kristalline Abbauprodukte wurde ein Digitalmikroskop (VHX-6000) der Firma Keyence verwendet. In Kombination mit einem Polarisationsfilter konnten Aufnahmen mit einer großen Tiefenschärfe realisiert werden.

4.4.5 Ionenchromatographie

Zur Analyse der Erosionsbereiche wurde eine Ionenchromatographie (IC 850 Professional) mit der Trennsäule Metrosep A Supp 5 250/4.0 der Firma Metrohm verwendet. Es wurde ca. 0,1 g gereinigtes Wasser auf den zu untersuchenden Oberflächenbereich aufgetragen und wieder aufgenommen. Das Eluat wurde mittels Leitfähigkeitsdetektor auf gelöste Ionen hin untersucht. Bei einem eingestellten Säulenfluss von 0,7 ml/min wurde die Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Retentionszeit ermittelt.

4.4.6 Massenspektrometrie

Zur Analyse der molaren Masse bzw. der Verifizierung der Ergebnisse wurde nach der Ionentomographie eine Massenspektroskopie mit einem Massenspektrometer (6140 Quadrupol LC/MS) der Firma Agilent Technologies durchgeführt.

4.4.7 Rasterelektronenmikroskopie

Die verwendeten Aufnahmen wurden mittels eines Rasterelektronenmikroskops (S-4800) der Firma Hitachi sowie dem Gerät JSM-6610LV der Firma Joel angefertigt. Nach der elektrischen Teilentladungsauslagerung wurde die Oberflächentopographie der Prüfkörper in den erodierten Bereichen untersucht. Für weitere Untersuchungen der erodierten Bereiche wurden die Probekörper mittig gebrochen und das Bruchprofil ebenfalls untersucht.

4.4.8 Dual Beam Focused-Ion-Beam-Microscope

Für eine weitere Beurteilung der Oberfläche von Nanokompositen nach der elektrischen Alterung wurde ein Dual Beam Focused-Ion-Beam-Mikroskop vom Typ Starta verwendet. Dabei wurden dünne Lamellen im Bereich der elektrischen Erosion aus den Prüfkörpern entfernt und ihr Profil anschließend im Transmissionselektronenmikroskop untersucht. Die Probekörperoberfläche wurde dazu mittels Ionenstrahlabscheidung mit einer dünnen leitfähigen Platinschicht beschichtet. Die Beschleunigungsspannung hierbei betrug 30 kV. Die Schicht sorgte neben der Leitfähigkeit auch für einen gewissen mechanischen Schutz

beim „Schneidevorgang“. Zur Erzeugung des Querschnitts mit einer Standardtiefe von ca. 10 μm diente ein Galliumionenstrahl mit einer Beschleunigungsspannung von 5 kV.

4.4.9 Transmissionselektronenmikroskop

Für eine weitergehende Untersuchung der entnommenen FIB-Lamellen wurde ein Transmissionselektronenmikroskop (JEM-2200FS) der Firma Joel verwendet. Das Gerät liefert eine maximale Beschleunigungsspannung von 200 kV.

4.5 Elektrische Charakterisierung

Im Folgenden wird ein Überblick über die verwendeten Geräte und durchgeführten Prozesse für die elektrische bzw. dielektrische Charakterisierung der Probekörper gegeben. Vorab soll erwähnt werden, dass sich sämtliche Spannungsangaben immer auf den Effektivwert U_{eff} beziehen. Dies gilt auch für die elektrischen Erosionsversuche in Kapitel 4.6.

4.5.1 Teilentladungseinsatzspannung

Die Messung der Teilentladungseinsatzspannung erfolgte mittels eines genormten Teilentladungsmessprüfplatzes (gemäß der IEC 60270) der Firma Mess- und Prüfsysteme (MPS WPP 15). Dazu wurden die verschiedenen Prüfkörper jeweils mit einer Toepleranordnung versehen und unter konstanten Umgebungsbedingungen gemessen. Die Spannung an den Testobjekten wurde in Schritten à 250 V erhöht und 10 s lang konstant gehalten. Beim Auftreten der ersten Teilentladungen wurde die Spannung wieder reduziert und die Messung beendet. Der Teilentladungsmessplatz zeigt im spannungsfreien Zustand einen Wert von kleiner 0,4 pC für einzelne Impulse (eine Teilentladung) an und ist daher als teilentladungsfrei anzusehen. Als Teilentladungseinsatzspannung wird der Spannungswert notiert, bei dem der gemessene Ladungswert für eine einzelne Teilentladung über $Q = 1 \text{ pC}$ steigt. Die Hochspannungsversorgung des Geräts lieferte eine maximale Spannung von 15 kV. Abbildung 20 zeigt eine Messschaltung zur Detektion von Teilentladungen wie sie nach dem Standard der IEC 60270 für geerdete Testobjekte empfohlen wird.¹²⁶

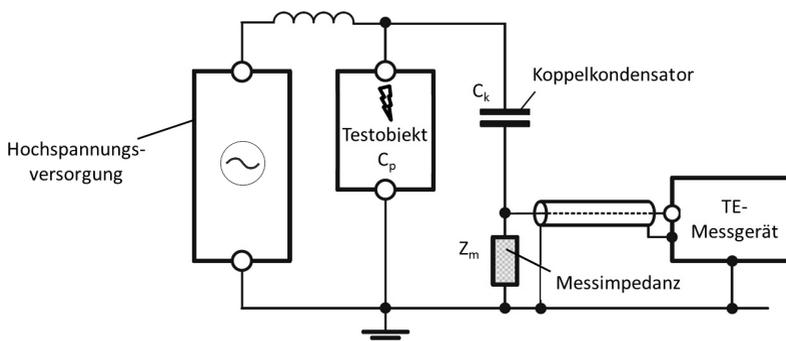


Abbildung 20: Grundlegende TE-Messschaltung, die für geerdete Testobjekte verwendet wird nach IEC 60270.¹²⁶

Zum Testobjekt mit einer Kapazität C_p wird ein Koppelkondensator mit der Kapazität C_k parallelgeschaltet. Bei einer Teilentladung fließt im Kreis aus C_k und C_p ein impulsförmiger Ausgleichsstrom, der über die Messimpedanz (Z_m) als Spannungsimpuls detektiert werden kann. Messimpedanzen können beispielsweise Netzwerke aus einer Parallelschaltung von Induktivität und Widerstand bestehen. Auf diese Weise kann eine Übersteuerung des Teilentladungsmessgerätes vermieden werden. Die Ladung Q in pC hat sich als die Kenngröße für die Bewertung der Intensität einer Teilentladung bewährt.¹⁶ Zur exemplarischen Veranschaulichung ist eine zeitabhängige Messung der Teilentladungseinsatzspannung bzw. der Teilentladungsaktivität in Abbildung 70 im Anhang dargestellt.

4.5.2 Teilentladungsaktivität

Der Prüfaufbau für die Messung der Teilentladungsaktivität wurde analog der Teilentladungseinsatzspannung durchgeführt. Die Spannung wurde jeweils um 250 V erhöht und 10 s lang konstant gehalten. Bei den einzelnen Probekörpern wurde die Spannung entweder bis zur Maximalspannung des Messgeräts (15 kV) oder bis kurz über die Gleitentladungseinsatzspannung erhöht. Als Teilentladungsaktivität ist hier die gesamte Ladung der einzelnen Impulse zu verstehen. Die angegebene Ladung bzw. ein Messwert entspricht der Summe aller Entladungen innerhalb einer Sekunde über alle Phasenwinkel. In den Messungen wird, wenn nicht anders beschrieben stets der Mittelwert angegeben. Zur exemplarischen Veranschaulichung ist eine zeitabhängige Messung der Teilentladungsaktivität in Abbildung 70 dargestellt.

4.5.3 Relative Dielektrizitätszahl und Verlustfaktor

Die Bestimmung der relativen Dielektrizitätszahl sowie des Verlustfaktors wurde mit dem Gerät INSULATIONTEST TAN DELTA der Firma EPRO vorgenommen. Mit diesem Gerät wurde die relative Permittivitätszahl sowie der elektrische Verlustfaktor plattenförmiger Prüfkörper in Abhängigkeit der Temperatur bestimmt. Als Erstes wurden die Platten in das Gerät eingelegt und die beiden über Induktion beheizbaren Elektroden führen zusammen, bis der voreingestellte Druck erreicht wurde. Danach begann die Messung. Bei temperaturabhängigen Messungen wurde der Heizvorgang mit der entsprechenden Heizrate parallel zum Beginn der Messung gestartet. Gemessen wurde bei einer Spannung von 1000 V. Die Temperatur konnte während der Messung bis auf 180 °C erhöht werden.

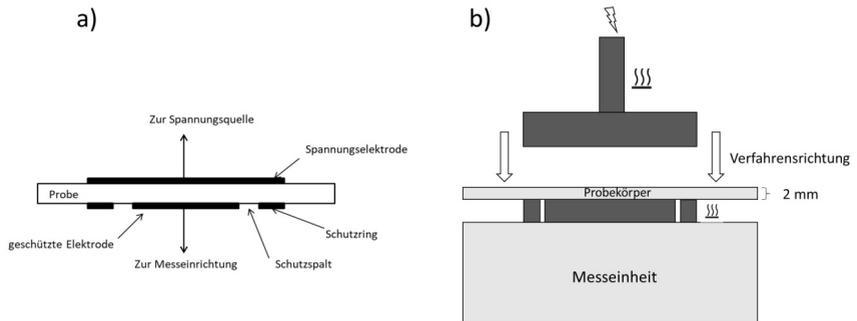


Abbildung 21: a) Querschnitt der Elektrodenanordnung
b) Schematischer Aufbau des Messgeräts

Abbildung 21 a) zeigt einen Querschnitt der Elektrodenanordnung für die Bestimmung der Dielektrischen Eigenschaften. Abbildung 21 b) zeigt einen schematischen Aufbau des Messgeräts. Die Elektroden aus Edelstahl inklusive der Schutzringanordnung sind fest in dem Gerät integriert und konnten nicht variiert werden. Der plattenförmige Prüfkörper (10 cm x 10 cm) besaßen eine Dicke von 2 mm. Die beheizbaren Elektroden zur Spannungsquelle und zur Messeinrichtung waren jeweils kreisförmig. Ab einer Prüfkörperdicke > 1 mm ist eine Schutzanordnung, bestehend aus einem Schutzring mit einem Schutzspalt ($d < 1$ mm) vorgeschrieben.¹²⁷ Die Fläche der spannungsseitigen Elektrode deckt den Schutzring der Elektrode zur Messeinrichtung mit ab.

4.6 Erosionsversuche zur Beurteilung der Teilentladungsresistenz

Für die elektrischen Erosionsversuche, zur Beurteilung der Teilentladungsresistenz der verschiedenen Polymere, kam ein Wechselspannungsprüfplatz der Firma Mess- und Prüfsysteme (MPS WPP 30) zum Einsatz. An diesem konnte eine effektive Wechselspannung bis zu 30 kV eingestellt werden. Als Testanordnung wurde die Toepler-Anordnung gewählt. Siehe hierzu Abbildung 22 a). Es wurden die Auslagerungsdauer, Testspannung, Prüfkörperdicke, Umgebungsatmosphäre, Temperatur und die relative Luftfeuchte während des Testverfahrens variiert.

Für die gezielte Einstellung der relativen Luftfeuchte, während der elektrischen Erosionsversuche, kam ein Verdampfer und Durchflussregler der Firma Bronkorst zum Einsatz. Es wurden Luftfeuchten von 0 und 50 % RH eingestellt. Die Bezeichnung „feuchte Luft 50% RH (L₅₀)“ bezieht sich auf 10,3 g/cm³ absoluter Luftfeuchte bei einer Temperatur von 23 °C.

Die elektrischen Auslagerungen unter erhöhter Temperatur wurden in einem beheizbaren Wechselspannungsprüfplatz (MPS WPP 20/ Memmert UF110Plus) der Firma MPS durchgeführt. Es wurde eine Spannung von 10 kV und Temperaturen bis zu 100 °C angelegt. Bei elektrischer Alterung unter erhöhter Temperatur bezieht sich die Angabe „feuchte Luft 50 % RH (L₅₀)“ ebenfalls auf die absolute Feuchte von 10,3 g/cm³. Die tatsächliche relative Feuchte wird nicht angegeben.

4.6.1 Elektrischer Aufbau

Die elektrische Alterung der polymeren Prüfkörper erfolgt in Anlehnung an die IEC 60343 (Recommended method to deter the relative resistance of insulating materials e.g. polymers to breakdown by surface discharges). Bei der verwendeten Toepler-Anordnung - siehe Abbildung 22 a) - liegt eine aus Edelstahl gefertigte Stabelektrode mit einem Durchmesser von 6 mm auf dem Prüfkörper auf. Die Stabelektrode weist einen Kantenradius von $R = 1$ mm auf. Wird über eine definierte Zeitdauer an der Stabelektrode Hochspannung angelegt, so kommt es im Triple-Punkt, an dem sich die Stabelektrode vom Prüfkörper abhebt, zur Entstehung von Teilentladungen. Vergleichend kann hierzu Abbildung 7 betrachtet werden. Wie in Abbildung 22 a) zu sehen, sind in die Auflage Belüftungsschlitze von 3 cm x 1 cm eingebracht, um eine lokale Anlagerung von Nebenprodukten der elektrischen Alterung zu verhindern. Die Teilentladungen verursachen eine radialsymmetrische Schädigung des Prüfkörpers um die Stabelektrode herum, welche im Anschluss mit einem kontaktlosen Oberflächenprofilometer vermessen wird. Das Profilometer ermittelt die Erosionstiefe sowie das erodierte Volumen. Mittels dieser Kennwerte lässt sich eine Aussage über die Teilentladungsresistenz der verschiedenen Prüfkörper treffen.

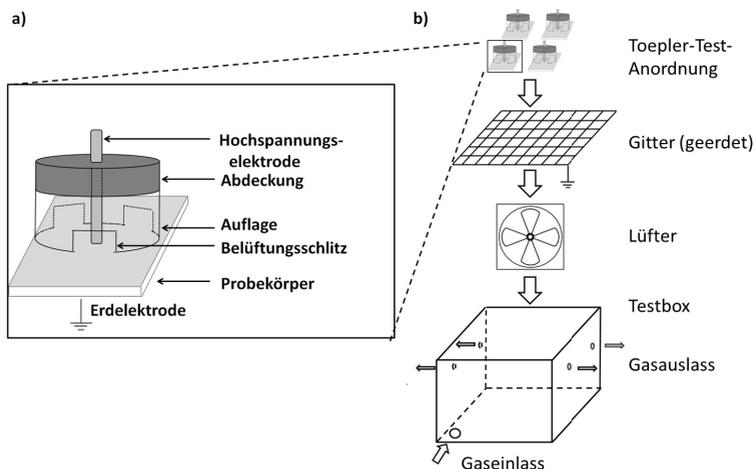


Abbildung 22: Schematischer Aufbau der elektrischen Prüfanordnung.

a) Toepler-Anordnung b) Aufbau der gekapselten Prüfanordnung

Erste Ergebnisse der erodierten Volumina sowie der Erosionstiefen (nach der elektrischen Auslagerung) aus Vorversuchen wiesen extreme Unterschiede auf. Je nach Position bzw. Anordnung der Prüfanordnung im Hochspannungsprüfplatz ließ sich eine stärkere oder weniger starke Erosion an den Prüfkörpern erkennen, obwohl die Prüfkörper identisch waren. Es zeigte sich, dass es innerhalb des Wechselspannungsprüfplatzes Bereiche gibt, in denen die Alterung der polymeren Prüfkörper verstärkt bzw. vermindert auftritt. Wie in Abbildung 22 b) zu sehen, wurde zur Gewährleistung von konstanten und reproduzierbaren Umgebungsbedingungen, während der elektrischen Alterung, der Toepler-Versuchsaufbau in einen Behälter (Testbox) aus Polypropylen (Länge $l = 30$ cm, Breite $b = 20$ cm, Höhe $h = 13$ cm) eingebracht. Für den Gaszufluss wurde der Behälter in der linken unteren Ecke der Stirnseite mit einer Öffnung ($R = 1$ cm) versehen. Für den Gasabfluss wurden jeweils zwei weitere Öffnungen ($R = 0,5$ cm) im Abstand von 10 cm auf jeder Längsseite (unterhalb des Verschlusses) eingebracht. Innerhalb der Testbox befindet sich auf dem Boden ein Lüfter, der über die gesamte Zeitdauer der elektrischen Alterung für eine gleichmäßige Umwälzung der Atmosphäre sorgte. Auf dem Lüfter wurde ein Gitter aus Edelstahl angebracht, dass mit der Erdung des Hochspannungsprüfplatzes verbunden war. Dieser Versuchsaufbau sorgte für eine deutlich reduzierte Standardabweichung der erodierten Volumina.

Es zeigte sich, dass die Strömungsgeschwindigkeit des einströmenden Gases die Teilentladungsaktivität innerhalb der Testbox beeinflusst und somit auch die Erosion der Testkörper. Die Teilentladungsaktivität wurde deshalb für verschiedene Durchflussraten gemessen (der Lüfter wird dabei an- und abgeschaltet). Ab einer Durchflussrate von 450 lh^{-1} zeigte sich keine Beeinflussung der Teilentladungsaktivität mehr. Bei der fortan gewählten Durchflussrate von 1000 lh^{-1} war daher kein Einfluss des Lüfters mehr messbar. Um eine lokale Konzentration von reaktiven Nebenprodukten zu vermeiden, wurde bei allen Messungen der Teilentladungsresistenz der Lüfter eingeschaltet. Gemäß Abbildung 22 wurden pro Versuch vier gleiche Probekörper jeweils mit einer Toepler-Anordnung versehen und in einer Testbox der elektrischen Alterung unterzogen.

4.6.2 Erosionsbestimmung mit einem Oberflächenprofilometer

Zur Bestimmung des Schädigungsgrades wurde das Gerät CyberScan Vantage der Firma Cyber Technologies verwendet. Als Parameter zur Beurteilung der Teilentladungsresistenz der polymeren Prüfkörper dienten das Erosionsvolumen und die maximale Erosionstiefe. Die maximale Erosionstiefe verhält sich im Wesentlichen analog zur Erosionsvolumenrate und spielt daher eine untergeordnete Rolle. Die Ermittlung dieser Kennwerte erfolgte via

Oberflächenprofilometer in einem Scanvorgang. Die Schrittweite der Abtastung in x - und y -Richtung betrug jeweils $10\ \mu\text{m}$. Die Auflösungsgrenze in z -Richtung des Geräts betrug $100\ \text{nm}$. Abbildung 23 zeigt die zugehörige Messanordnung.

Die verwendete Laserdiode (Gallium-Aluminium-Arsenid-Halbleiter) erzeugt einen Laserstrahl mit einer Wellenlänge von $\lambda = 670\ \text{nm}$, der durch ein Linsensystem auf die Messobjektoberfläche fokussiert wird. Das Linsensystem wird dabei mittels einer Stimmgabel in Vibrationen versetzt, die vertikal zur Oberfläche des Messobjektes erfolgen. Dadurch wird der Laserspot ständig aus und in den Fokus der Linse gebracht. Nachdem der Laserstrahl von der Testkörperoberfläche reflektiert und durch eine Lochblende konvergiert wurde, trifft er auf einen Detektor (Photosensor). Die maximale Lichtintensität tritt auf, wenn sich die Probe in der Fokusebene der Linse befindet. Bewegt sich die Linse von dieser Ebene weg, so ist das reflektierte Laserlicht aus dem Fokus und besitzt eine niedrigere Intensität. Wenn die Intensität ihr Maximum erreicht, wird die Auslenkung des Objektivs gemessen und als Höhenwert ausgegeben.

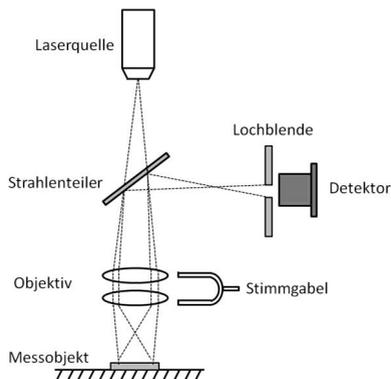


Abbildung 23: Darstellung des Messprinzips für die Erosionsbestimmung

Der betrachtete Ausschnitt der Prüfkörperoberfläche (nach der elektrischen Alterung) stellt ein Quadrat mit einer Kantenlänge von $2\ \text{cm}$ dar. Siehe hierzu Abbildung 24 b). Nach dem Oberflächenscan wird aus den zahlreichen Koordinatenpunkten (2D-Profilen) ein 3D-Graustufenbild erzeugt.

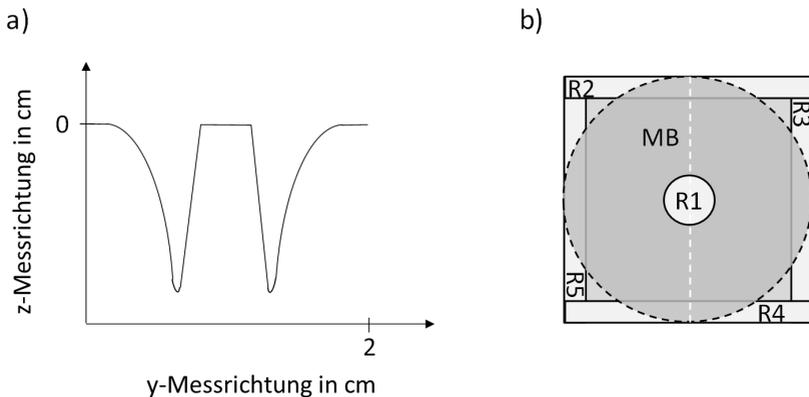


Abbildung 24: a) 2D-Profil einer elektrisch gealterten Probe (schematisch)

b) Projektion einer elektrisch gealterten Probe (schematisch)

Referenzbereiche (R1 bis R5); Messbereich (MB)

Abbildung 24 zeigt schematisch das 2D-Profil und die Projektion eines vermessenen Probekörpers nach elektrischer Alterung. In Abbildung 24 a) ist das 2D-Profil der Probe zu sehen, welches in Abbildung 24 b) entlang der gestrichelten Linie (weiß) erzeugt wird. Die durchgängig gezeichneten Rechtecke sowie der kleine Kreis im Bildabschnitt b) stellen die Referenzbereiche (R1 bis R5) für die Auswertung dar. Durch die Mittelung der Referenzbereiche wird für jeden Probekörper eine Basislinie erzeugt, die für die jeweilige Berechnung des Erosionsvolumens zu Grunde liegt. Der große Kreis (gestrichelt) in Abbildung 24 b) besitzt einen Radius von einem Zentimeter und stellt den Messbereich (MB) zur Ermittlung des erodierten Volumens dar. Durch eine anschließende Interpolation der Messdaten werden fehlende Messpunkte aus jeweils acht Umgebungsmesswerten generiert. Mit Hilfe einer festgelegten Farbskala, lässt sich für jeden Prüfling ein standardisiertes Schädigungsbild angeben. Ein Beispiel hierfür ist in Abbildung 25 dargestellt. Der gemessene Wert des erodierten Volumens wird durch die Anzahl der Stunden der elektrischen Alterung dividiert. Der so gebildete Wert wird als Erosionsvolumenrate ξ definiert und dient zur Beurteilung der Teilentladungsresistenz der verschiedenen Prüfkörper. Angegeben wird jeweils der Mittelwert und die Standardabweichung der vier Probekörper.

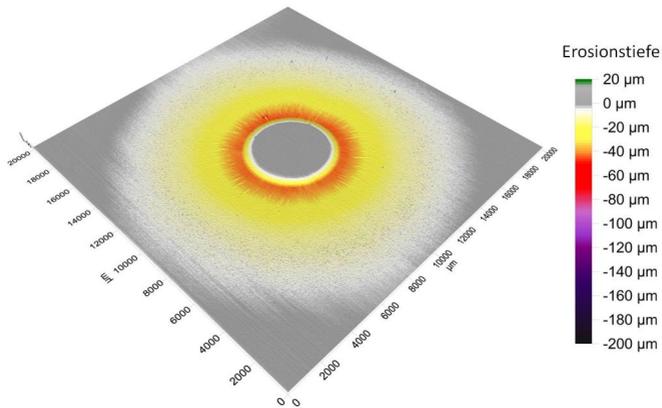


Abbildung 25: Schädigungsbild eines Probekörpers des Standardmaterials nach 100 Stunden elektrischer Alterung, bei 10 kV

In der Mitte der Abbildung 25 erkennt man ein Plateau (graue Kreisscheibe), welches sich unterhalb der Auflagefläche der Stabelektrode befindet. Da unmittelbar unterhalb der Hochspannungselektrode keine Teilentladungen entstehen, bleibt hier eine Schädigung des polymeren Prüfkörpers aus. Radialsymmetrisch vom Plateau ausgehend zeigt sich das charakteristische Erosionsbild, das vom Punkt der tiefsten Schädigung (rote Zone) mit zunehmendem Abstand zum Plateau abflacht und allmählich keine Schädigung mehr aufweist.

Um die jeweilige Schädigung beschreiben und vergleichen zu können, wird im Weiteren das Erosionsbild in unterschiedliche Bereiche aufgeteilt. Darauf wird ausführlich in Abbildung 35 in Kapitel 5.3 eingegangen.

5 Elektrische Erosionsversuche und Untersuchungen am Standardmaterial

In Kapitel 5.1 werden die Vorversuche vorgestellt, die zur Ermittlung geeigneter Versuchsparameter für die elektrische Alterung dienen. Kapitel 5.2 befasst sich mit der Untersuchung verschiedener Einflussparameter auf die elektrische Erosion bzw. Teilentladungsresistenz des Standardmaterials. Eine ergänzende Interpretation der Ergebnisse und weitere Untersuchungen am Standardmaterial folgen in Abschnitt 5.3.

Als Standardmaterial für die elektrischen Erosionsversuche wurde ein Epoxidharzsystem aus einem DGEBA und MHHPA verwendet, das dem Imprägnierharz für elektrisch rotierenden Maschinen entspricht. Aufgrund einer möglichen Homopolymerisation der Epoxide, wurde ein molares Verhältnis von 1:0,9 der Reaktionspartner (Harz und Härter) gewählt. Der in Kapitel 4.2.1 beschriebene Vergussprozess lieferte gleichmäßige Prüfkörper aus dem Standardmaterial. Aufgrund der langen Gelierungsphase (bis $T = 70\text{ °C}$) hatten eventuell eingeschlossene Luftblasen ausreichend Zeit, um aus dem Vergussansatz aufzusteigen. Somit konnte von luftporenfreien Prüfkörpern ausgegangen werden.

5.1 Vorversuche

Die folgenden Vorversuche stellen Untersuchungen dar, die durchgeführt wurden, um geeignete Prüfbedingungen für die elektrische Alterung zu finden. Es wurden die Prüfkörperdicke und die Auslagerungsdauer am Standardmaterial betrachtet und mittels des erodierten Volumens (Erosionsvolumen) bewertet. Um eine geeignete Spannung für die elektrische Alterung zu finden, wurden die Teilentladungseinsatzspannung, die relative Permittivität verschiedener Materialien sowie die Teilentladungsaktivität in verschiedenen Atmosphären am Standardmaterial gemessen. Die entsprechenden Versuchsbedingungen sowie Testeinstellungen können dem Kapitel 4.5 entnommen werden.

5.1.1 Prüfkörperdicke

Prinzipiell ließen sich die Prüfkörper in unterschiedlichen Dicken herstellen. Anhand des Standardmaterials wurde der Einfluss der Prüfkörperdicke auf das Erosionsvolumen hin untersucht. Für den Versuchsaufbau siehe Kapitel 4.6.1. Hierfür wird exemplarisch die Versuchsreihe bei 8 kV dargestellt. Von jeder Prüfkörperdicke wurden vier Probekörper der

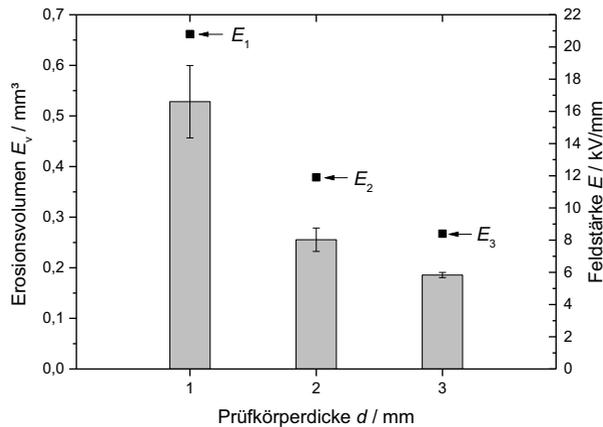


Abbildung 26: Erosionsvolumen in Abhängigkeit der Prüfkörperdicke, nach 100 Stunden elektrischer Alterung, bei 8 kV, in Stickstoffatmosphäre

elektrischen Alterung gleichzeitig unterzogen. In Abbildung 26 sind das mittlere Erosionsvolumen und die Standardabweichung in Abhängigkeit der Prüfkörperdicke zu sehen. Damit die Prüfkörperdicke betrachtet werden konnte, wurden diese Tests in Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Dadurch wurde das Entstehen von reaktiven Nebenprodukten verhindert und die Probekörper erfuhren ausschließlich eine elektrische bzw. mechanische Belastung durch die Teilentladungen. Die Prüfspannung für diesen Test wurde auf 8 kV und die Prüfdauer auf 100 Stunden festgesetzt. Bei dieser Prüfspannung zeigte sich für jede Prüfkörperdicke eine stabile Korona- bzw. Glimmentladung. Bei einer Spannung von ca. 9 kV traten bei Prüfkörpern von 1 mm Dicke bereits Gleitentladungen (optisch) auf, was eine ungleichmäßige Erosion zur Folge gehabt hätte. Aufgrund der verschiedenen Prüfkörperdicken ergaben sich bei gleichem Aufbau verschieden starke Teilentladungsbelastungen, die unterschiedliche Erosionsvolumina zur Folge hatten. Im Mittel erhielt man für Prüfkörper der Dicke 1 mm ein Erosionsvolumen von $0,52 \text{ mm}^3$. Für 2 mm starke Proben ergibt sich ein mittleres Erosionsvolumen von $0,26 \text{ mm}^3$. Prüfkörper mit einer Dicke von 3 mm hingegen zeigen ein mittleres Erosionsvolumen von $0,18 \text{ mm}^3$.

Für kleine Abstände ist es legitim, bei Verwendung der Toepler-Anordnung, den elektrischen Aufbau eines Plattenkondensators mit quer-geschichteten Dielektrikum zur Berechnung der lokal herrschenden Feldstärke heranzuziehen.¹⁶ Diese Anordnung ist in Abbildung 6 dargestellt.

Zur exemplarischen Darstellung der Feldstärkeverhältnisse - gemäß Gleichung (3-8) - werden folgende Werte für die Berechnung angenommen: Als relative Permittivitäten für die Dielektrika D_1 und D_2 werden mit $\epsilon_{r1} = 1$ (gasförmig) und $\epsilon_{r2} = 3,5$ (Kunststoff) festgesetzt. Weiterhin werden die Dicken der Dielektrika zu $d_1 = 0,1$ mm und die drei Dicken des Kunststoffes für die Berechnung zu $d_{2.1} = 1$ mm und $d_{2.2} = 2$ mm sowie $d_{2.3} = 3$ mm angenommen. Die resultierenden Feldstärken (E_1, E_2 bzw. E_3) für die unterschiedlichen Prüfkörperdicken werden in Abbildung 26 dargestellt. Gemäß Gleichung (3-8) ergibt sich bei einer Prüfkörperdicke von $d_{2.3} = 3$ mm eine Feldstärke von $E_3 = 8,4$ kV/mm. Bei einer Dicke von 2 mm nimmt die Feldstärke auf 11,9 kV/mm (E_2) zu. Die höchste Feldstärke ($E_1 = 20,8$ kV/mm) zeigt sich bei Prüfkörpern von 1 mm Dicke. Dieser Versuch zeigt im Vergleich mit dem rechnerischen Beispiel, dass sich das Erosionsvolumen analog zur vorliegenden Feldstärke bzw. elektrischen Belastung verhält.

Für weitere Versuche wurde die Prüfkörperdicke auf 2 mm festgesetzt. Ab dieser Dicke ist eine hinreichende mechanische Widerstandsfähigkeit der Prüfkörper gegenüber Verformungen und anderen Beeinträchtigungen des Probenvorbereitungsprozesses gewährleistet. Weiterhin ließ sich durch eine Prüfkörperdicke von 2 mm eine genügend starke Erosion erzielen und gleichzeitig ein elektrischer Erosionsdurchschlag vermeiden. Prinzipiell sind diese Voraussetzungen ebenfalls bei einer Prüfkörperdicke von 3 mm gegeben, jedoch wurde aus Gründen der Materialersparnis eine Herstellung der Probekörper von 2 mm Dicke bevorzugt. Auch Meichsner und Sauerteig haben für elektrische Alterungsversuche mittels Toepler-Anordnung 2 mm dicke, plattenförmige Prüfkörper verwendet.^{83,92} Sie verwendeten jedoch eine erhöhte Spannung von 13 kV für die elektrische Alterung. Wenn man bei dem obigen Beispiel für die Berechnung der Feldstärke bleiben würde, ergäbe sich gemäß Gleichung (3-8) eine Feldstärke von $E = 19,4$ kV/mm. Dies entspricht einer gesteigerten elektrischen Belastung um den Faktor 1,6.

5.1.2 Teilentladungseinsatzspannung

Für eine gezielte elektrische Alterung der verschiedenen polymeren Prüfkörper ist es notwendig, die Teilentladungseinsatzspannung aller Materialien für die gewählten Atmosphären zu überschreiten. Aufgrund der höheren Ionisierungsenergie von Stickstoff wurde die Bestimmung der Teilentladungseinsatzspannung in Stickstoff durchgeführt (vergleiche Kapitel 4.5.1). Vorab wurde die relative Permittivität der verschiedenen Materialien bestimmt. Vergleiche hierzu Kapitel 4.5.3. Es galt eine Testspannung U_{TEST} zu definieren, die über der Teilentladungseinsatzspannung U_{TEE} in sämtlichen Atmosphären liegt und gleichzeitig unterhalb der Gleitentladungseinsatzspannung U_{GEE} .

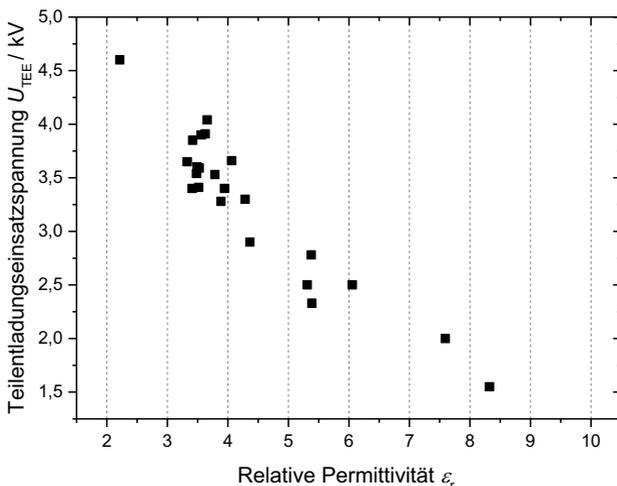


Abbildung 27: Teilentladungseinsatzspannung in Abhängigkeit der relativen Permittivität in Stickstoff, für Proben mit einer Dicke von 2 mm

Abbildung 27 zeigt die Teilentladungseinsatzspannungen verschiedener Materialien in Abhängigkeit der relativen Permittivität. Diese Spannung musste jeweils erreicht bzw. überschritten werden, damit Teilentladungen zünden konnten. Sämtliche Probekörper wiesen eine Dicke von 2 mm auf. In diesem Test wurden auch Materialien getestet, die nicht in den Tabellen 4, 5 und 6 aufgelistet sind, damit auch kleinere und größere relative Permittivitäten im Hinblick auf die Teilentladungseinsatzspannung dargestellt werden

konnten. Es zeigte sich eine deutliche Abhängigkeit der Teilentladungseinsatzspannung von der relativen Permittivität. Je höher die relative Permittivität des Materials, desto geringere Werte der Teilentladungseinsatzspannung wurden gemessen. Das Material mit einer relativen Permittivität von 8,3 zeigte, in der verwendeten Toepler-Anordnung eine Teilentladungseinsatzspannung von 1,5 kV. Mit sinkender Permittivität lässt sich ein Anstieg der Teilentladungseinsatzspannung erkennen. Das Material mit der kleinsten relativen Permittivität ($\epsilon_r = 2,21$) zeigt eine Teilentladungseinsatzspannung von 4,6 kV. Wenn analog 5.1.1 auch hier für die Dicke des gasförmigen Dielektrikums (Stickstoff) ein Wert von $d_1 = 0,1$ mm angenommen wird, so ergibt sich in beiden Fällen eine Durchschlagsfeldstärke in Stickstoff von $E_d = 4,5$ kV/mm (± 50 V). Aufgrund der Verdrängung des elektrischen Feldes kommt es bei unterschiedlichen Spannungen zum Einsetzen der Teilentladungen. Die verschiedenen Permittivitäten verursachen im Zwickelbereich unterschiedlich starke Feldstärken. Verfügt das Material über eine höhere relative Permittivität, so verschiebt sich die Teilentladungseinsatzspannung hin zu niedrigeren Werten, da eine höhere lokale Feldstärke vorliegt. Analog dazu wird bei einer geringeren relativen Permittivität eine höhere Teilentladungseinsatzspannung gemessen. Auch Mason konnte diese Abhängigkeit der Teilentladungseinsatzspannung von der relativen Permittivität bei einem Versuchsaufbau mit konstantem Elektrodenabstand von 9,5 mm in Luft nachweisen.¹⁹

Somit kann festgehalten werden, dass bei sämtlichen Erosionsversuchen unabhängig von der Atmosphäre die Durchschlagsfeldstärke überschritten ist und Teilentladungen entstehen, sobald eine Testspannung größer $U_{\text{TEST}} = 4,6$ kV gewählt wird.

5.1.3 Teilentladungsaktivität

Um die maximale Testspannung $U_{\text{TEST,max}}$ zu ermitteln, wurde für das Standardmaterial ein Spannungssweep d.h. eine Messung der Ladung bei konstanter Spannungserhöhung durchgeführt und die Teilentladungsaktivität (= gesamte Ladung sämtlicher Teilentladungen in pC) ermittelt. Die Versuchsbedingungen können Kapitel 4.5.2. entnommen werden. Die Tests wurden an ungealterten Probekörpern durchgeführt. Es galt eine Auslagerungsspannung zu bestimmen, die oberhalb der Teilentladungseinsatzspannung (U_{TEE}) und unterhalb Gleitentladungseinsatzspannung (U_{GEE}) liegt. Weiterhin musste die Testspannung ausreichend sein, um eine signifikante Schädigung gewährleisten zu können, damit zwischen verschiedenen Kunststoffen unterschieden werden konnte. Die Teilentladungsaktivität wurde in drei ausgewählten Atmosphären bestimmt und ist ein Maß für die elektrische Belastung der polymeren Prüfkörper. Wie in Abbildung 28 dargestellt,

zeigen sich signifikante Unterschiede der Teilentladungsaktivität in den verschiedenen Atmosphären. Diese wurden an sämtlichen getesteten Polymeren gemessen und verifiziert. Genauer wird darauf in Abbildung 29 eingegangen.

Bei sämtlichen Messungen der Teilentladungsaktivität unabhängig von der Atmosphäre kam es im Bereich der Spannung von 11-12 kV zum Auftreten von Gleitentladungen. Diese konnten optisch z.B. mittels einer UV-Licht-sensitiven Kamera beobachtet werden. Daher wurden die Messungen ab dieser Spannung nicht fortgeführt. Die Entstehung von Gleitentladungen hätte zur Folge, dass die Entladungen über die Probenoberfläche gleiten und wieder zum Erliegen kommen oder die Probe an einer Stelle schädigen, die nicht im untersuchten Erosionsbereich liegt.

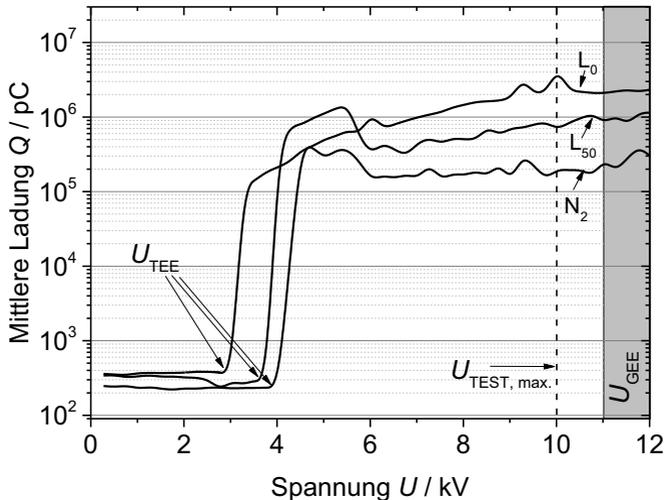


Abbildung 28: Darstellung der Teilentladungsaktivität eines Epoxid-Probekörpers aufgetragen über der Spannung für drei verschiedene Atmosphären¹³⁸

Abbildung 28 zeigt die Teilentladungsaktivität des Standardmaterials, aufgetragen über der Spannung, für die Atmosphären: Stickstoff N_2 , annähernd trockene Luft L_0 und Luft L_{50} , mit einer relativen Luftfeuchte von 50%. Die gemessene Teilentladungsaktivität im Bereich zwischen 10^2 pC und 10^3 pC stellt das Grundrauschen im spannungsfreien Zustand dar. Der Prüfaufbau kann daher als teilentladungsfrei betrachtet werden. Nach dem

Überschreiten der Teilentladungseinsatzspannung (U_{TEE}) steigt der Wert für die gesamte Ladung (Mittelwert) auf über 10^5 pC an. Die höchste Teilentladungseinsatzspannung liegt in Stickstoffatmosphäre vor und beträgt 4,2 kV. Eine etwas geringere Teilentladungseinsatzspannung (3,75 kV) ist in feuchter Luft zu verzeichnen. Bei sämtlichen Messungen der Teilentladungseinsatzspannung zeigte sich eine Schwankung von ± 200 V. Für eine möglichst hohe Erosion wurde eine elektrische Alterung bei deutlich höherer Spannung angestrebt, weshalb diese Schwankung der Teilentladungseinsatzspannung nicht relevant für die weiteren Versuche war.

Betrachtet man den weiteren Kurvenverlauf für Stickstoff und feuchter Luft, so lässt sich zwischen einer Spannung von 5,5 kV und 6 kV ein Abfall der Ladung auf ein niedrigeres Niveau erkennen. Bei einer weiteren Steigerung der Spannung nimmt die Teilentladungsaktivität wieder moderat zu. Einen anderen Verlauf zeigt die Messung in annähernd trockener Luft. Bei einer Spannung von 3,0 kV ist die Teilentladungseinsatzspannung bereits erreicht. Analog zu den beiden anderen Atmosphären steigt die Ladung auf über 10^5 pC an. Im Gegensatz zu Stickstoff und feuchter Luft, ist jedoch mit zunehmender Spannung kein Abfall zu beobachten. Es kommt zu einem konstanten Anstieg der gesamten Ladung bis die höchste Ladung von über 10^6 pC erreicht ist. Die Messung der Teilentladungsaktivität anhand des Standardmaterials zeigt, dass es in Abhängigkeit der Atmosphäre zu unterschiedlichen Teilentladungsverhalten kommt. In Stickstoff ist, aufgrund der hohen Ionisierungsenergie, die Bildung der ersten Teilentladungen erschwert, was sich in der höchsten Teilentladungseinsatzspannung widerspiegelt. Besonders die niedrige Teilentladungseinsatzspannung in trockener Luft und die hohe Ladung der Teilentladungen beschreiben Park et al. mit einer leichteren Verfügbarkeit bzw. Erzeugung freier Elektronen des Sauerstoffs im Vergleich zur Stickstoff-Atmosphäre.¹²⁸ Weiterhin sagen Yi et al. aus, dass die Teilentladungen in reinem Stickstoff mit zunehmenden Sauerstoffgehalt auch eine höhere Geschwindigkeit erreichen. Dies spricht für eine zunehmende elektrische Belastung bzw. Erosion in Luft-Atmosphäre.¹²⁹ Die geringere Teilentladungsaktivität in feuchter Luft (L_{50}) ab 6 kV (im Vergleich zu trockener Luft), ist durch die Elektronegativität der Wassermoleküle zu erklären. Von einer Abnahme der Teilentladungsaktivität bzw. der Ladung mit steigender relativen Luftfeuchte - Elektronegativität der Wassermoleküle - berichten auch Nawawi et al., was diese Messung bestätigt.¹³⁰ Auch Zaharudin et al.

beschreiben eine Verringerung der Teilentladungsaktivität bei steigender Luftfeuchte anhand HDPE-Probekörpern.¹⁰⁰

Da sich in den drei Testatmosphären bei 10 kV eine stabile Glimmentladung zeigt, wird die maximale Testspannung ($U_{\text{TEST,max.}}$) für die elektrischen Alterungsversuche auf diesen Wert festgelegt. Bei diesem Spannungswert lassen sich reproduzierbare Teilentladungsaktivitäten erzeugen. Durch eine konstante und reproduzierbare Teilentladungsaktivität (bei einer Spannung von 10 kV), wird die höchstmögliche Erosionsschädigung erzielt und gleichzeitig ist ein gewisser Abstand zur Gleitentladungseinsatzspannung (U_{GEE}) gewährleistet. Ferner ist auf diese Weise selbst für Materialien mit einer höheren relativen Permittivität eine elektrische Auslagerung unterhalb der Gleitentladungseinsatzspannung realisierbar.

Für eine weitere Beurteilung der Teilentladungsaktivität bei der festgelegten maximalen Testspannung von 10 kV wurde deren zeitlicher Verlauf untersucht. Hierzu wurden weitere nicht gealterte Probekörper in den verschiedenen Atmosphären einer elektrischen Alterung unterzogen und die Teilentladungsaktivität nach unterschiedlichen Alterungsdauern gemessen. Nach 100 Stunden wurde die Messung nicht weiter fortgesetzt.

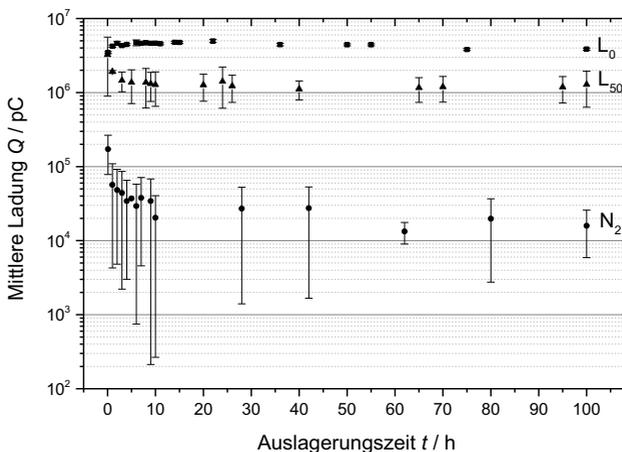


Abbildung 29: Mittlere Ladung und Standardabweichung bei einer Prüfspannung von 10 kV in unterschiedlichen Atmosphären

In Abbildung 29 ist die mittlere Ladung und die Standardabweichung der Teilentladungsaktivität in unterschiedlichen Atmosphären dargestellt. Bei 10 kV wurde jeweils die Teilentladungsaktivität 10 Sekunden lang gemessen. Pro Sekunde wurde ein Messwert generiert und somit die gesamte Ladung aller auftretender Teilentladungen aufgezeichnet und die Standardabweichung aus zehn Messwerten aufgetragen.

Es zeigte sich, dass es bei der festgelegten Testspannung von 10 kV aufgrund der verschiedenen Atmosphären zu signifikanten Unterschieden in der Teilentladungsaktivität und somit der elektrischen Belastung für die Probekörper kam. Ausgehend von nicht gealterten Proben, kam es besonders innerhalb der ersten 5 Stunden der elektrischen Alterung zu einer Veränderung der Teilentladungsaktivität. Während sich die Teilentladungsaktivität in trockener Luft mit zunehmender Alterungsdauer leicht erhöhte, konnte in Stickstoff und feuchter Luft eine Abnahme der Teilentladungsaktivität gemessen werden. Nach 5 Stunden elektrischer Alterung konnte über die weitere Messdauer, keine weitere Veränderung der Teilentladungsaktivität mehr festgestellt werden. Somit wurde die Teilentladungsaktivität nach 5 Stunden der elektrischen Alterung im Weiteren als konstant angesehen.

5.1.4 Auslagerungsdauer

Die geeignete Auslagerungsdauer wird anhand des Erosionsvolumens jeweils eines Prüfkörpers des Standardmaterials nach verschiedenen Auslagerungsdauern beurteilt. Um den Einfluss der Testdauer auf das Erosionsvolumen betrachten zu können, wurden die Tests in Stickstoff-Atmosphäre durchgeführt. Da in Stickstoff die geringste Erosion zu erwarten war, galt es eine Prüfdauer zu ermitteln, innerhalb dieser die Prüfkörper hinreichend geschädigt wurden. Bei planaren Testkörpern entspricht eine hinreichende Schädigung einem Erosionsvolumen von größer als $0,1 \text{ mm}^3$. Zur Verdeutlichung und besserem Verständnis der Erosion wird in Abbildung 30 neben dem Erosionsvolumen zusätzlich die Erosionstiefe bzw. der tiefste Punkt der Erosion dargestellt.

Erste Versuche im Zeitbereich zwischen 10 und 50 Stunden zeigten eine geringe Erosion der Probekörper. Daher wurden die Erosionsvolumina mindestens im Abstand von 100 Stunden gemessen. Die maximale Testdauer wurde auf 500 Stunden festgelegt, wobei zwischen dem Zeitaufwand und dem Grad der Erosion abgewogen wurde.

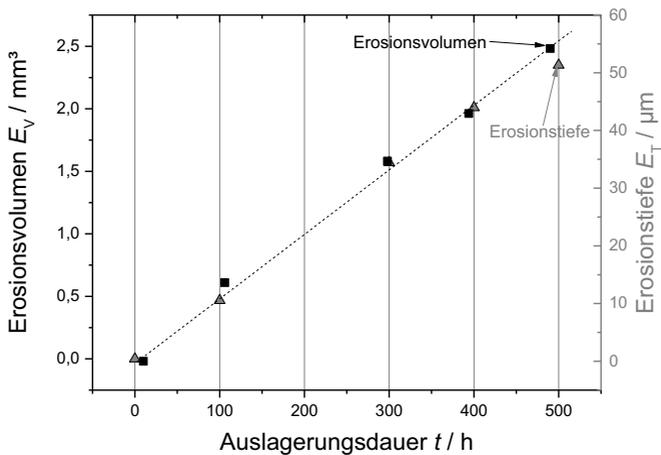


Abbildung 30: Erosionsvolumen aufgetragen über der Auslagerungsdauer für Prüfkörper mit einer Dicke von 2 mm, bei 10 kV, in Stickstoffatmosphäre

In Abbildung 30 sind für verschiedene Testdauern die ermittelten absoluten Erosionsvolumina dargestellt. Die gestrichelte Linie dient der Visualisierung und stellt keine Verbindung der einzelnen Messpunkte dar. Bereits nach einer Testdauer von 100 Stunden lässt sich ein erodiertes Volumen von $0,47 \text{ mm}^3$ generieren - mit einer Erosionstiefe von $14 \mu\text{m}$. Nach 300 Stunden ergeben sich ein Erosionsvolumen von $1,57 \text{ mm}^3$ und eine Erosionstiefe von $35 \mu\text{m}$, was im Wesentlichen einer Steigerung um den Faktor 3 entspricht. Nach 500 Stunden misst man ein absolutes Erosionsvolumen von $2,4 \text{ mm}^3$. Dies stellt eine Zunahme um den Faktor 5 dar. Die Erosionstiefe beträgt $55 \mu\text{m}$ und liegt damit leicht unterhalb des Faktors 5.

Durch die Erhöhung der Testdauer kommt es erwartungsgemäß zu einer verstärkten Erosion der Probekörper. Es zeigt sich ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen dem Erosionsvolumen (bzw. der Erosionstiefe) und der Testdauer. Dies spricht für eine gleichmäßige Erosion der Probekörper. Die erzeugten Teilentladungen führen zu einer konstanten Zunahme der Erosionstiefe und des Erosionsradius. Da dies radialsymmetrisch zur Stabelektrode geschieht, ist auch eine konstante Zunahme des Erosionsvolumens zu verzeichnen. Meichsner et al. erzielten nach elektrischer Alterung für 240 Stunden unter nicht definierten Umgebungsbedingungen bei einer Spannung von 13 kV eine Erosionstiefe

von ca. 240-340 μm .¹⁵ Die gemessene Erosionstiefe nach einer definierten elektrische Alterung von 100 Stunden bei einer Feldstärke von 5 kV/mm in L₅₀ zeigte eine Erosionstiefe von ca. 60-70 μm . Dies verdeutlicht, dass eine deutlich stärkere elektrische Belastung bei Meichsner vorlag und ein späterer Vergleich der Ergebnisse nur qualitativ erfolgen kann.

Abbildung 30 zeigt, dass über einen Zeitbereich von 500 Stunden die Erosion nahezu linear verläuft. Theoretisch verändern sich, aufgrund der Erosion im Zwickelbereich, die Teilentladungsaktivität sowie die Feldstärke. Unter der Annahme eines quergeschichteten Dielektrikums ergibt sich bei abnehmender Prüfkörperdicke bzw. bei zunehmender Dicke des gasförmigen Dielektrikums eine unterschiedliche Verdrängung des elektrischen Feldes. Vergleiche hierzu Kapitel 3.1.4. Bei einer zu starken Erosion kommt es zu einer Abschwächung des elektrischen Feldes im Zwickelbereich, was mit einer veränderten bzw. geringeren Teilentladungsaktivität einhergeht. Dieser Effekt trat jedoch bei den durchgeführten Messungen nicht auf bzw. ist am erodierten Volumen nicht zu erkennen. Bei der maximalen Testdauer von 500 Stunden weicht die Erosionstiefe etwas vom linearen Verlauf ab. Hierbei könnte der beschriebene Effekt einen Einfluss genommen haben. Die Abweichung ist jedoch so gering, dass sie auch durch marginale Inhomogenitäten im Prüfkörpermaterial erklärt werden kann. Da Meichsner und Sauerteig eine Prüfdauer von 240 Stunden bei erhöhter elektrischer Belastung ($U_{\text{TEST}} = 13 \text{ kV}$) wählten, ist es denkbar, dass dieser Effekt bei ungefüllten Prüfkörpern bereits Einfluss genommen haben könnte.^{83,92} Um den Effekt der veränderten Teilentladungsaktivität durch Erosion des Probekörpers zu minimieren und die elektrische Alterung bei vertretbarem Zeitaufwand durchführen zu können, wurde die Prüfdauer für eine weiterführende elektrische Alterung daher auf 100 Stunden festgelegt.

Zusätzlich wurde an dieser Stelle untersucht, ob sich über dem gewählten Zeitbereich die Teilentladungsaktivität verändert bzw. der oben beschriebene Effekt in Luft-Atmosphären eintritt. Dazu wurde eine Messung der Teilentladungsaktivität an den unbehandelten Proben in unterschiedlichen Atmosphären durchgeführt. Diese wurde nach 20 bzw. 100 Stunden elektrischer Alterung der Proben wiederholt und die Teilentladungsaktivitäten miteinander verglichen.

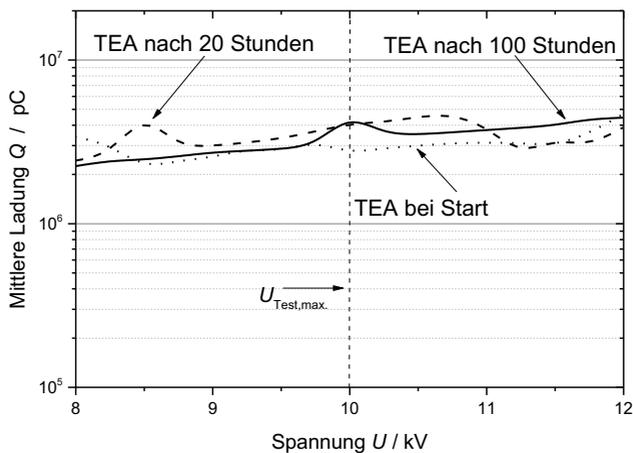


Abbildung 31: Teilentladungsaktivität (TEA) nach verschiedenen Auslagerungsdauern in Luft (L_0)

Abbildung 31 zeigt eine vergleichende Messung in fast trockener Luftatmosphäre, was der höchsten Teilentladungsaktivität entspricht. Es zeigt sich, dass die Teilentladungsaktivitäten nach 0, 20 und 100 Stunden elektrischer Alterung bei der Testspannung ($U_{\text{Test,max.}}$) nahezu identisch sind. Schwankungen sind auf oberflächliche Verunreinigungen der Probe oder Raumladungseffekte zurückzuführen.

In einer plan-parallelen Elektrodenanordnung konnten Hudon et al. bei konstantem Elektrodenabstand von 0,5 mm eine Abnahme der Teilentladungsaktivität während der elektrischer Alterung beobachten.¹³¹ Diese trat jedoch erst bei einer Alterungsdauer von über 300 Stunden auf. Trotz eines vergrößerten Elektrodenabstandes bestätigt diese Untersuchung, dass die Alterungsdauer so kurz wie möglich gewählt werden sollte.

Dieser Versuch zeigt, dass eine fortschreitende Erosion des Dielektrikums im gewählten Zeitbereich von 100 Stunden zu keiner ausschlaggebenden Veränderung der Teilentladungsaktivität führt. Dieser Effekt kann daher für die Beurteilung des Erosionsvolumens für weiterführende Erosionsversuche außer Acht gelassen werden.

5.2 Einflussfaktoren auf die Teilentladungsresistenz

Weitere im Kapitel „Stand der Technik“ diskutierte Einflussfaktoren auf die Teilentladungsresistenz von Polymeren werden in den folgenden Abschnitten am Standardmaterial dargestellt. Es wurden Einflussfaktoren auf die Teilentladungsresistenz dargestellt und bewertet. Abgesehen von den beschriebenen Vorversuchen, die ebenfalls Einflussfaktoren darstellen, wurden die Atmosphäre, die relative Feuchte, und die Umgebungstemperatur gezielt betrachtet und anhand der Erosionsvolumenrate beurteilt. Folgende Einflussfaktoren auf die Teilentladungsresistenz wurden von den Untersuchungen ausgeschlossen, sollten jedoch für eine ganzheitliche Betrachtung zumindest Erwähnung finden.

Hasegawa et al. zeigten den Einfluss der Erhöhung der molaren Masse bzw. des Verhältnisses von molarer Masse zu Anzahl der Benzolringe pro Repetitionseinheit auf die Erhöhung Teilentladungsresistenz. Weiterhin beschreiben sie einen Effekt auf die Teilentladungsresistenz mit dem Grad an Kristallinität von thermoplastischen Probekörpern.¹²⁴ In dieser Arbeit, wird dies im Hinblick auf die verschiedenen thermoplastischen Prüfkörper, nicht behandelt. Es sollte jedoch berücksichtigt werden, dass sich bei teilkristallinen Probekörpern der Kristallinitätsgrad durch den thermischen Einfluss während der elektrischen Alterung verändern kann.

Bei Betrieb einer elektrisch rotierenden Maschine entsteht Verlustwärme. Diese wird von den verschiedenen Polymeren unterschiedlich stark abgeführt. Aufgrund der überwiegend amorphen Struktur besitzen Thermoplaste und Duromere mit einer Wärmeleitfähigkeit von $\lambda < 0,4 \text{ W/mK}$ im Allgemeinen eine eher schlechte Wärmeabfuhr im Vergleich zu anderen Festkörpern. Daher wird durch das Einbringen von wärmeleitenden Füllstoffen versucht die entstehende Wärme besser abzuführen.¹³² Die thermische Belastung von Polymeren, die als Isolationsmaterialien eingesetzt werden, wird zusätzlich durch unterschiedliche Wärmeleitfähigkeiten der unterschiedlichen Materialien im Isolationssystem beeinflusst. Die thermische Belastung kann im elektrischen Alterungsversuch nicht einzeln analysiert werden und ist daher von den Untersuchungen ausgeschlossen. Für die Ermittlung der

elektrischen Lebensdauer anhand von Demonstratoren, wie es in Kapitel 7 beschrieben ist, gilt es diesen Einflussfaktor jedoch nicht außer Acht zu lassen.

Durch die Erzeugung von Teilentladungen entsteht während der elektrischen Alterung UV-Strahlung, welche mittels einer UV-Kamera detektiert werden kann.¹³³ Wie in Kapitel 3.4.2 dargestellt ist die UV-Strahlung in der Lage chemische Bindungen zu spalten und somit eine Schädigung im Polymer hervorzurufen. Während der elektrischen Alterung war es nicht möglich die auftretende UV-Strahlung zu messen. Daher wird dieser Einflussfaktor auf die Teilentladungsresistenz bei sämtlichen elektrischen Alterungen als konstant angesehen und ist ebenfalls von den Betrachtungen ausgeschlossen.

Weiterhin soll erwähnt werden, dass nach Kapitel 3.1.1 das Elektrodenmaterial bzw. der Rückwirkungskoeffizienten γ einen theoretischen Einfluss auf die Bildung der Elektronenlawinen und somit der Teilentladungsaktivität hat. Da für die elektrische Alterung stets die gleichen Edelstahl-Elektroden verwendet wurden, konnte γ als konstant angesehen werden.

5.2.1 Atmosphäre

Wie in den vorangegangenen Kapiteln gezeigt, hängen die unterschiedlichen Teilentladungseinsatzspannungen und Teilentladungsaktivitäten von der Atmosphäre der Umgebung ab. Im Folgenden wurde untersucht, inwieweit die Atmosphäre und die Prüfspannung einen Einfluss auf die Erosionsvolumenrate bzw. die Teilentladungsresistenz haben.

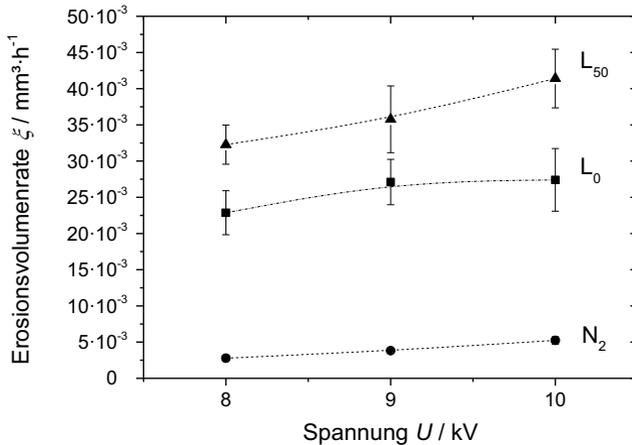


Abbildung 32: Erosionsvolumenrate aufgetragen über der Spannung, nach 100 Stunden elektrischer Alterung in unterschiedlichen Atmosphären

Abbildung 32 zeigt die Mittelwerte von jeweils vier identischen Probekörpern und deren Standardabweichungen, der durch Messung bestimmten Erosionsvolumenrate, für die Atmosphären Stickstoff, annähernd trockene Luft und Luft mit einer relativen Luftfeuchte von 50 % bei 23 °C (entspricht einer absoluten Feuchte von $10,3 \text{ g/m}^3$ Wasserdampf) für drei verschiedene Testspannungen. Bei allen Messungen lagen ausschließlich Glimmentladungen vor, was auf einen gleichen Degradationsmechanismus schließen lässt. In den untersuchten Atmosphären ergaben sich deutliche Unterschiede der Erosionsvolumenrate.

Die geringste Erosionsvolumenrate wird für alle drei Testspannungen in Stickstoff gemessen. Bei einer Spannung von 8 kV beträgt die Erosionsvolumenrate $\xi = 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Bei 9 kV bzw. 10 kV steigt die Erosionsvolumenrate in Stickstoff auf

3,8 bzw. $5,2 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Die gestrichelten Linien dienen der Visualisierung und stellen keine Verbindung zwischen den einzelnen Werten dar.

In Stickstoff lässt sich ein linearer Zusammenhang zwischen der Testspannung und der Erosionsvolumenrate beobachten. Auch bei den beiden anderen Atmosphären zeigt sich mit steigender Spannung eine Zunahme der Erosionsvolumenrate. Die Zunahme setzt dabei auf einem deutlich höheren Niveau an ($\xi > 20 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$). In trockener Luft misst man für eine Testspannung von 8 kV eine Erosionsvolumenrate von $22,9 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Bei einer Spannungssteigerung von 8 kV auf 9 kV bzw. 10 kV erhöht sich die durchschnittliche Erosionsvolumenrate auf $27,1 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ bzw. $27,4 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$.

In feuchter Luft (50% RH bei Raumtemperatur) zeigt sich bei einer Testspannung von 8 kV eine Erosionsvolumenrate von $32,3 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Bei einer Erhöhung der Spannung auf 9 kV bzw. 10 kV steigt die Erosionsvolumenrate auf $35,8 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ bzw. $41,4 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$.

Besonders relevant sind die Werte der Erosionsvolumenrate bei der im vorangegangenen Kapitel (5.1.4 Auslagerungsdauer) festgelegten Standard-Testspannung von 10 kV. In trockener Luft-Atmosphäre misst man bei einer durchschnittlichen Erosionsvolumenrate von $27,4 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ was, im Vergleich zu Stickstoff ($\xi = 5,2 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) einer Zunahme um den Faktor 5 entspricht. In Luft mit 50% relativer Luftfeuchte nimmt die Erosionsvolumenrate ($\xi = 41,4 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) im Vergleich zu Stickstoff sogar um den Faktor 8 zu.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Teilentladungsresistenz von Polymeren bzw. des Standardmaterials deutlich von der Umgebungsatmosphäre abhängen. Dies könnte folgende Ursachen haben. Bei einer Stickstoffatmosphäre kommt es beim Auftreten von Teilentladungen nicht zur Bildung von reaktiven bzw. oxidierend wirkenden Nebenprodukten. Vielmehr werden, aufgrund des beschriebenen Erzeugungsmechanismus, Startelektronen im elektrischen Feld beschleunigt und bilden durch Stoßvorgänge Elektronenlawinen. Die erzeugten Elektronen besitzen dabei unterschiedlich hohe kinetische Energien (teilweise größer als 10 eV) und sind in der Lage chemische Bindungen, wie einfache bzw. doppelte Kohlenstoffbindungen (3,5 eV bzw. 6,2 eV), zu trennen.¹⁹ In einem Infrarotspektrometer zeigen sich nach elektrischer Alterung von LDPE - low density polyethylen - in Anhängigkeit der Umgebungsatmosphäre (Stickstoff und Stickstoff + 22% Sauerstoff) unterschiedliche Absorptionsspektren, was für unterschiedliche oxidative und nicht oxidative Alterungsmechanismen spricht.¹³⁴ Es zeigt

sich hierbei mit steigender Alterungsdauer in Stickstoff ein Anstieg der Absorptionsbande mit einer Wellenzahl von 830 cm^{-1} , was auf eine vermehrte Ausbildung von C-H-Doppelbindungen zurückzuführen ist und somit die nicht-oxidative Alterung in Stickstoffatmosphäre bestätigt.¹³⁵ Die Erosion der polymeren Prüfkörper in Stickstoff-Atmosphäre ist daher ausschließlich auf die Teilentladungen zurückzuführen. Durch das Auftreffen von energiereichen Elektronen erodieren die Dielektrika fortwährend, was durch die Messung der Teilentladungsaktivität quantifiziert und als Kriterium zur Bewertung des Schädigungsgrades herangezogen wird. Diese Art der Erosion wird im Folgenden als mechanische Schädigung bezeichnet.

Betrachtet man die Erosionsvolumenrate für die beiden Luft-Atmosphären, so erkennt man eine deutlich stärkere Schädigung des Standardmaterials. Die Messung der Teilentladungsaktivität in Luft-Atmosphäre, die in Abbildung 28 zu sehen ist belegt, dass es zu einer stärkeren mechanischen Schädigung der Prüfkörper kommt. Dies könnte folgende Ursachen haben. Im Fall von Luft-Atmosphäre entsteht durch die Teilentladungen Ozon.¹⁰² Die starke Reaktivität des Ozons hat zur Folge, dass die polymeren Bindungen zusätzlich oxidieren können. Dadurch kann es zur Versprödung des Kunststoffes kommen, was sich durch kleine Risse im Prüfkörper und einer stärkeren Erosion äußert. Cooper et al weisen eine Ozon bedingte Oxidation an LDPE Probekörpern nach, die nach einer gezielten Ozonbehandlung eine Gewichtszunahme verzeichnen, was für einen Angriff am Polymer bzw. eine Oxidation spricht.¹³⁶ Die erhöhte Erosionsvolumenrate stimmt mit diesen Annahmen überein. Auch Sekii et al. haben eine verstärkte Schädigung unter Luft-Atmosphäre nachgewiesen, die sie der verstärkten Oxidation zugeschrieben haben. Durch eine Zunahme der Carbonylbanden, die eine Wellenzahl von 1715 cm^{-1} aufweisen¹³⁵ wurde diese Aussage mittels IR-Mikroskop bestätigt.¹³⁴ Die oxidierende Wirkung von reaktiven Nebenprodukten während der elektrischen Alterung wird im Weiteren als chemische Schädigung bezeichnet.

Geht man nur von der Teilentladungsaktivität aus, wie sie in Abbildung 28 dargestellt ist, so ist die höchste Erosionsvolumenrate in trockener Luftatmosphäre zu erwarten. Es zeigt sich jedoch, dass es zu einer stärkeren Schädigung der Prüfkörper in feuchter Luft-Atmosphäre kommt. Dies könnte durch folgende Ursachen begründet sein. Zünden Teilentladungen in feuchter Luft, so entstehen neben dem Ozon zusätzlich Säuren (z.B. Salpeter- und salpetrige Säure).¹³⁷ Dies hat zur Folge, dass die polymeren Probekörper während der elektrischen Alterung einem verstärkten chemischen Angriff ausgesetzt sind, wobei die

Säuren vermutlich katalytisch auf die Degradation wirken.¹¹⁰ Die Zunahme der Erosionsvolumenrate in feuchter Luft, trotz einer geringeren Teilentladungsaktivität, im Vergleich zu trockener Luft, bestätigt diese Aussage. Zusammenfassend kann man sagen, dass die Teilentladungsresistenz von der Prüfspannung abhängt. Jedoch der Einfluss der umgebenden Atmosphäre ist wesentlich stärker, was aus den Erosionsvolumenraten in Abbildung 32 abgeleitet werden kann. Weiterhin ist festzuhalten, dass der Erosionsmechanismus der elektrischen Alterung in mechanische und chemische Schädigung zu unterscheiden ist, wobei die chemische Schädigung dominiert. Durch das Vorhandensein von Luftfeuchte verstärkt sich die chemische Schädigung. In Stickstoff zeigt sich ein linearer Zusammenhang zwischen der Testspannung und der Erosionsvolumenrate. In trockener Luft und feuchter Luft liegt näherungsweise ein ähnlicher Verlauf vor. Abweichungen entstehen dabei durch den verstärkten chemischen und mechanischen Angriff. Die Erosion ist dadurch weniger gleichmäßig.¹³⁸

5.2.2 Temperatur

Als weiteres Bewertungskriterium für die Teilentladungsresistenz wurde der Einfluss der Umgebungstemperatur untersucht. Dazu wurde die elektrische Alterung, wie sie in Kapitel 4.6 beschrieben ist, in einem beheizbaren Wechselspannungsprüfplatz durchgeführt. Die Darstellung und Beurteilung der Messergebnisse beziehen sich auf die bereits definierten Umgebungsatmosphären. Obwohl sich mit steigender Temperatur die relative Feuchte der Umgebungsatmosphäre ändert, wird in der vorliegenden Arbeit die Bezeichnung „feuchte Luft (L₅₀)“ immer für denselben absoluten Feuchtegehalt von 10,3 g/m³ verwendet.

Zunächst wurde der maximale Temperaturbereich für die elektrische Alterung festgelegt. Da für eine exakte Bestimmung des erodierten Volumens eine möglichst planare Prüfkörperoberfläche vorliegen musste, wurde die elektrische Alterung unterhalb der Glasübergangstemperatur der Probekörper durchgeführt. Dadurch wurden z.B. Relaxationsvorgänge oder andere Verformungen vermieden. Dazu wurde die Glasübergangstemperatur des Standardmaterials mittels einer DSC-Messung zu 138 °C bestimmt und die maximale Testtemperatur auf 100 °C festgelegt. Die gefundenen Ergebnisse gelten nur im gewählten Temperaturbereich und sind nur für Polymere mit einer Glasübergangstemperatur oberhalb der Umgebungstemperatur zulässig. Würde man während der elektrischen Alterung die Glasübergangstemperatur überschreiten, so hätte dies eine Veränderung der relativen Permittivität zur Folge. Es käme zu einer verstärkten Verdrängung des elektrischen Feldes und dadurch zu einer erhöhten

Teilentladungsaktivität. Die Interpretation der Messergebnisse würde sich dadurch erschweren.

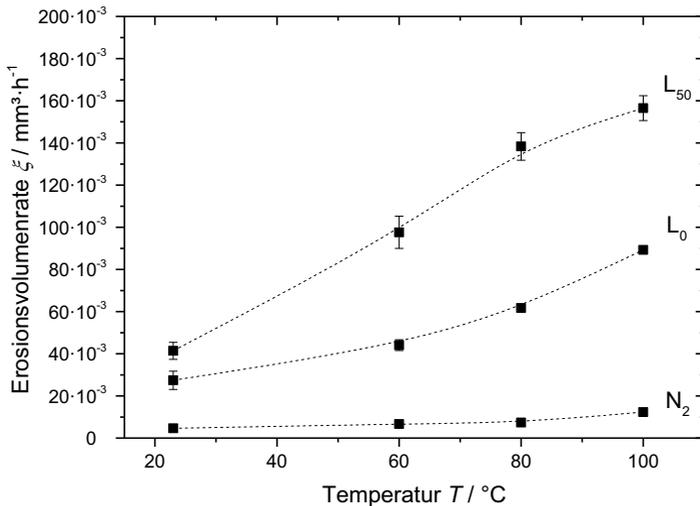


Abbildung 33: Erosionsvolumenrate in Abhängigkeit der Temperatur nach 100 Stunden elektrischer Alterung, bei 10 kV, für verschiedene Atmosphären

In Abbildung 33 sind die Mittelwerte der Erosionsvolumenrate und die Standardabweichungen jeweils von vier Probekörpern in Abhängigkeit der Temperatur für die verschiedenen Atmosphären dargestellt. Die kleinste Erosionsvolumenrate ($\xi = 4,7 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) erhält man in Stickstoff bei Raumtemperatur (ca. 23°C). Durch die Temperaturerhöhung auf 60°C vergrößert sich die Erosionsvolumenrate um den Faktor 1,4. Bei 80°C bzw. 100°C erhöht sich die Erosionsvolumenrate um den Faktor 1,6 bzw. 2,6.

Erhöht man die Temperatur in trockener Luft von ca. 23°C auf 60°C , so nimmt die Erosionsvolumenrate um den Faktor 1,6 zu. Bei einer Erhöhung der Umgebungstemperatur auf 80°C lässt sich eine Vergrößerung der Erosionsvolumenrate um den Faktor 2,3 bzw. bei einer Temperatursteigerung auf 100°C eine Vergrößerung um den Faktor 3,3 feststellen.

Die größte Abhängigkeit der Erosionsvolumenrate von der Umgebungstemperatur lässt sich in feuchter Luft beobachten. Ausgehend vom Wert der Erosionsvolumenrate bei Raumtemperatur, erhöht sich die Erosionsvolumenrate bei einer Umgebungstemperatur von 60 °C um den Faktor 2,4. Bei einer weiteren Erhöhung der Temperatur auf 80 °C bzw. 100 °C steigt die Erosionsvolumenrate im Vergleich zur Erosionsvolumenrate bei Raumtemperatur um den Faktor 3,3 bzw. 3,8. Die Ergebnisse zeigen, dass die Umgebungstemperatur während der elektrischen Alterung ein entscheidender Einflussparameter für die Teilentladungsresistenz der Prüfkörper ist. Da in Stickstoff-Atmosphäre von einer reinen mechanischen Schädigung der Polymere ausgegangen wird¹³⁹, kann die erhöhte Erosionsvolumenrate zwei Ursachen haben: Zum einen kann bei erhöhter Umgebungstemperatur davon ausgegangen werden, dass die Teilentladungsaktivität während der elektrischen Alterung zunimmt. Farahani et al. beschreiben mit steigender Umgebungstemperatur eine gesteigerte Teilentladungsaktivität - äußere Teilentladungen - anhand von Generatorstäben, die diese Aussage unterstützt.¹⁴⁰ Eine Abnahme der Teilentladungseinsatzspannung mit steigender Temperatur während der elektrischen Alterung beschreiben auch Aakre et al. in ihren Versuchen - mit einer definierten Lücke in den Probekörpern werden hier Teilentladungen gezielt gezündet -, was ebenfalls für eine gesteigerte elektrische Belastung bei erhöhter Umgebungstemperatur spricht.¹⁴¹ Zum anderen ist, aufgrund der erhöhten intrinsischen thermischen Energie der Probekörper, weniger kinetische Energie der Teilentladungen notwendig, um die Polymerketten zu trennen.¹⁶ Da eine Messung der Teilentladungsaktivität bei erhöhter Temperatur nicht möglich war, konnte keine Quantifizierung der Teilentladungen bei erhöhter Umgebungstemperatur erfolgen. Wie im vorangegangenen Kapitel beschrieben, erhöht sich die Erosionsvolumenrate bei Raumtemperatur um den Faktor 5 bzw. 8, wenn man die Umgebungsatmosphäre von Stickstoff in trockene bzw. feuchte Luft ändert. Vergleiche hierzu Abbildung 32. Der größte Faktor für eine gesteigerte Erosionsvolumenrate von Raumtemperatur auf 100 °C wird in feuchter Luft-Atmosphäre zu 3,8 bestimmt. Der Faktor für eine gesteigerte Erosionsvolumenrate bei 100 °C beträgt 12,7 bei einem Wechsel der Atmosphäre von Stickstoff auf feuchte Luft. Somit kann man festhalten, dass der Umgebungstemperatur für die elektrische Alterung eine sekundäre Bedeutung zukommt. Die Abhängigkeit der Erosionsvolumenrate von der Umgebungsatmosphäre stellt hierbei den entscheidenden Faktor dar. Alternativ kann es auch so formuliert werden, dass bei hoher Temperatur der Einfluss der Atmosphäre erst richtig bedeutend wird.

Die Werte für die Erosionsvolumenrate in trockener Luft und feuchter Luft zeigen, im Vergleich zu Stickstoff, eine deutlich stärkere Abhängigkeit von der Temperatur. Wie bereits im vorangegangenen Kapitel 5.2.1 beschrieben, bilden sich hier während der elektrischen Alterung reaktive Nebenprodukte. Diese verursachen einen zusätzlichen chemischen Angriff, der oxidierend auf die polymeren Prüfkörper wirkt. Die chemische Schädigung kommt in trockener Luft durch Ozon zustande. In feuchter Luft wird die chemische Schädigung zusätzlich durch Säuren verstärkt. Auch Hepburn et al. beschreiben den stark oxidierenden Effekt von entstehenden Säuren und Ozon als ausschlaggebenden Faktor für eine verstärkte Schädigung von Epoxiden, was diese Aussage bekräftigt.¹⁴²

Durch eine Erhöhung der Umgebungstemperatur werden auch die chemischen Oxidationsprozesse beschleunigt. Die Prüfkörper erfahren eine verstärkte Alterung, was sich in einer erhöhten Erosionsvolumenrate widerspiegelt. Da der chemische Angriff in feuchter Luft deutlich erhöht ist, ist hier auch die stärkste Temperaturabhängigkeit gegeben. Dies bestätigt, dass chemische Reaktionen bei höheren Temperaturen schneller ablaufen. Der Verlauf der Erosionsvolumenrate in feuchter Luft folgt nicht dem Trend, den man bei den beiden anderen Atmosphären feststellt. Bei einer Umgebungstemperatur von 100 °C kann in feuchter Luft ein geringerer Anstieg der Erosionsvolumenrate festgestellt werden. Dies kann damit zusammenhängen, dass in feuchter Luft-Atmosphäre Säuren entstehen, die selbst nur eine geringe thermische Stabilität aufweisen. So beschreiben Robertson et al. die Zersetzung von Salpetersäure ab einer Temperatur von 90 °C, was für eine Reduzierung der Schädigung in feuchter Luftatmosphäre bei einer Alterungstemperatur von 100 °C spricht und somit den schwächeren Anstieg der Erosionsvolumenrate erklärt.¹⁴³

Zusammenfassend kann man feststellen, dass die Umgebungstemperatur einen deutlichen Einfluss auf die Erosionsvolumenrate der Prüfkörper hat und den Einfluss der Umgebungsatmosphäre verstärkt herausstellt. Würde man die Umgebungstemperatur in Richtung der Zersetzungstemperatur der Prüfkörper verändern, so erwartete man eine exponentielle Schädigung der Prüfkörper, die unabhängig von der Atmosphäre ist. In diesem Fall wäre die Temperatur der bestimmende Faktor für die Erosionsvolumenrate.

Für die weiteren Untersuchungen auch an anderen Polymeren, wird die Raumtemperatur als Umgebungstemperatur für die elektrische Alterung festgelegt.

5.3 Ergänzende Untersuchungen am Standardmaterial

In Tabelle 8 sind alle Parameter zusammengestellt, die aufgrund der gewonnenen Ergebnisse für weiterführende Messungen verwendet werden. Insbesondere für den Vergleich verschiedener Kunststoffe werden diese Parameter konstant gehalten. Lediglich für Untersuchungen, die den chemischen Schädigungseinfluss behandeln, wird die Atmosphäre variiert.

Tabelle 8: Parameter für die elektrische Alterung

Parameter	Einstellung für die elektrische Alterung
Auslagerungsdauer	100 Stunden
Spannung	10 kV
Prüfkörperdicke	2 mm
Temperatur	Raumtemperatur (23 °C)
Gasflussrate	1000 lh ⁻¹
Atmosphäre	<ul style="list-style-type: none"> · N₂ : Stickstoff · L₀ : Trockene Luft · L₅₀ : Feuchte Luft (50 % RH)

Das folgende Kapitel dient der weitergehenden Interpretation der bereits gewonnenen Messergebnisse. Dazu werden die 3D-Oberflächenprofile von elektrisch gealterten Probekörpern miteinander verglichen. Zunächst wird der Einfluss der Atmosphäre untersucht. Anhand der vorangegangenen Kapitel konnte die chemische Schädigung bzw. die Umgebungsatmosphäre als bestimmender Faktor für die Teilentladungsresistenz identifiziert werden.

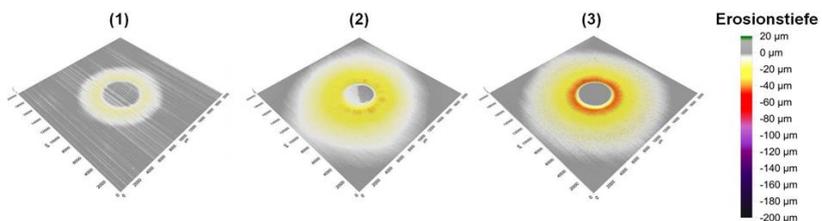


Abbildung 34: 3D-Oberflächenprofil des Standardmaterials nach 100 Stunden elektrischer Alterung, bei 10 kV, in Stickstoff (1), trockener Luft (2) und feuchter Luft (3)

Abbildung 34 zeigt die Probekörperoberflächen für die drei untersuchten Atmosphären im 3D-Oberflächenprofil nach 100 Stunden elektrischer Alterung. Die geringste Erosion zeigt das 3D-Oberflächenprofil der Probe, die unter Stickstoff gealtert wurde (1). Neben der geringen Erosionstiefe fällt besonders der kleine Schädigungsradius auf. Dieser nimmt in trockener Luft (2) deutlich zu und erreicht seinen größten Wert in feuchter Luft (3). Auch die Erosionstiefe und das Erosionsvolumen nehmen zu.

Oberflächenprofile für verschiedene Spannungen in Stickstoffatmosphäre und einer längeren Alterungsdauer von 300 Stunden befinden sich im Anhang und bestätigen eine stärkere Atmosphärenabhängigkeit, da die Schädigung unter Stickstoff-Atmosphäre auch nach 3-facher Alterungsdauer nicht den Grad einer Erosion unter Luft-Atmosphäre erreicht. Die entsprechenden Erosionsbilder sind in Abbildung 68 dargestellt.

Erwartungsgemäß weist das Oberflächenprofil des Standardmaterials, das unter feuchter Luft elektrisch gealtert wurde, die stärkste Erosion auf. Betrachtet man die Oberfläche der Probekörper, die in feuchter Luft elektrisch gealtert wurde, so lässt sich neben einer verstärkten Erosion eine strukturelle Veränderung der Probenoberfläche bzw. eine Zunahme der Oberflächenrauheit feststellen, die man bei Probekörpern, die in Stickstoff und trockener Luft elektrisch gealtert wurden, nicht erkennen kann. Zur Analyse dieses Effekts wurde ein rechteckiger Bereich (Länge $l = 9000 \mu\text{m}$, Breite $b = 1000 \mu\text{m}$) der Oberfläche der elektrisch gealterten Probekörper neu vermessen. Der in Abbildung 35 dargestellte Bereich erstreckt sich von der Mitte des Probekörpers, wo sich die Stabelektrode befindet, bis zum Rand des Erosionsgebietes.

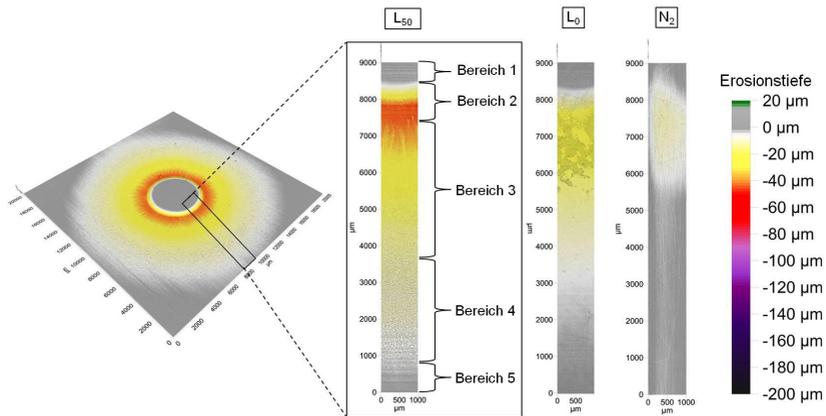


Abbildung 35: 3D-Oberflächenprofil des Standardmaterials nach 100 Stunden elektrischer Alterung, bei 10 kV, in den Atmosphären: Stickstoff N₂, trockene Luft L₀, feuchte Luft L₅₀

Die neu vermessenen, rechteckigen 3D-Oberflächenprofile sind in Abbildung 35 dargestellt und wurden ausgehend vom Probenmittelpunkt in 5 verschiedene Erosionsbereiche unterteilt. Bereich 1 bezeichnet die Auflagefläche der Stabelektrode. In diesem Bereich ist in der Regel keine Erosion zu erwarten. Bereich 2 kennzeichnet den Beginn der Erosion bis zum Punkt der größten Erosionstiefe. In Bereich 3 nimmt die Erosion allmählich wieder ab. Bereich 4 stellt das „Auslaufen“ der Erosion dar, bis annähernd keine Schädigung mehr zu erkennen ist. Der Rand des 3D-Oberflächenprofils wird durch den Bereich 5 gekennzeichnet. Dieser Bereich ist ebenfalls frei von Erosionsspuren.

Ein Vergleich der rechteckigen 3D-Oberflächenprofile lässt erneut den unterschiedlichen Schädigungsgrad der Probekörper in Abhängigkeit der Atmosphären erkennen. Weiterhin zeigt sich in den Bereichen 3 und 4 die oben angesprochene strukturelle Veränderung der Oberfläche von Probekörpern, die in feuchter Luft elektrisch alterten. Insbesondere in Bereich 4 zeigen sich Veränderungen der Oberfläche, die an „Erosionsrückstände“ erinnern.

Im Folgenden wurden die Erosionsrückstände weiter untersucht.

5.3.1 Mikroskopische Untersuchungen

5.3.1.1 Licht- und Rasterelektronenmikroskopie

Um weitere Aussagen über den Erosionsbereich der in feuchter Luft elektrisch gealterten Proben treffen zu können, wurden die Oberflächen mittels Licht- und Rasterelektronenmikroskop untersucht.

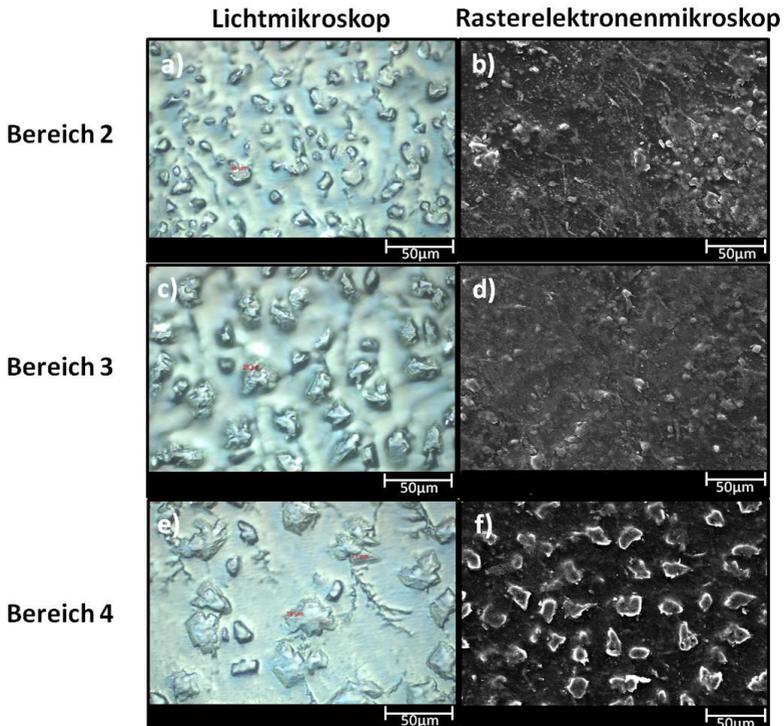


Abbildung 36: Lichtmikroskopische (linke Spalte) und rasterelektronenmikroskopische (rechte Spalte) Übersichtsaufnahmen verschiedener Bereiche des Standardmaterials nach 100 Stunden elektrischer Alterung in feuchter Luft

In Abbildung 36 sind exemplarisch drei Erosionsbereiche dargestellt. Die linke Spalte zeigt lichtmikroskopische Aufnahmen der Erosionsbereiche 2 bis 4. In der rechten Spalte sind rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der gleichen Bereiche dargestellt, jedoch nicht von derselben Position. Da die Aufnahmen exemplarischer Natur sind, ist die jeweilige

Aufnahme nur als Stichprobe zu sehen. Beim Betrachten der lichtmikroskopischen Aufnahmen lässt sich in allen drei Erosionsbereichen das Auftreten der erwähnten Rückstände beobachten. Der maximale Durchmesser der Rückstände nimmt dabei von Bereich 2 bis Bereich 4 zu. In Bereich 2 weisen die Rückstände einen maximalen Durchmesser von ca. 16 μm auf. In Bereich 3 können Rückstände mit einem maximalen Durchmesser von ca. 28 μm gemessen werden. Die Rückstände mit dem größten Durchmesser lassen sich in Bereich 4 finden. Hier werden maximale Durchmesser bis zu ca. 39 μm festgestellt.

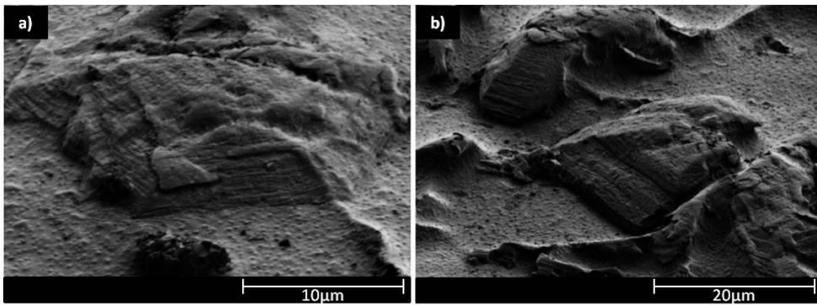


Abbildung 37: Rasterelektronenmikroskopische Detailaufnahmen von Bereich 4 des Standardmaterials nach 100 Stunden elektrischer Alterung in feuchter Luft

Abbildung 37 zeigt REM-Aufnahmen von Rückständen des Erosionsbereichs 4. Bei einer genauen Betrachtung der Struktur der Rückstände lässt sich ein schichtförmiger Aufbau erkennen.

Besonders auffällig sind die Regelmäßigkeit bzw. Gleichmäßigkeit mit der die Rückstände auftreten. Da sich bei den Probekörpern, die in Stickstoff bzw. trockener Luft elektrisch gealtert wurden, keine Rückstände nachweisen lassen, liegt es nahe, den Effekt der Rückstandsbildung der Umgebungsfeuchte zuzuschreiben.

Wie bereits erwähnt geht die elektrische Alterung mit einer Vielzahl an Begleiterscheinungen einher. Neben energiereicher, ultravioletter Strahlung, die chemische Bindungen trennen kann, kommt es zur Ausbildung von reaktiven Nebenprodukten. Besonders steht hierbei die Entstehung von Säuren im Vordergrund. Beispielsweise kann es beim Auftreffen der Teilentladungen auf dem polymeren Prüfkörper zur Abspaltung von Kohlenstoff-Radikalen kommen, die zur Bildung von Oxalsäure beitragen. In einer Studie, die sich mit der

elektrischen Alterung von DGEBA-Epoxid-Proben beschäftigt, wurde ebenfalls die Entstehung von Rückständen beobachtet und via Röntgenbeugungsanalyse (XRD) als Oxalat-Kristalle ($C_2H_2O \cdot 2H_2O$) identifiziert.¹⁰⁸

Die REM-Detaufnahmen in Abbildung 37 lassen vermuten, dass es sich auch hier um Rückstände mit einer kristallinen Struktur handelt.

5.3.1.2 Polarisationsmikroskopie

Zur Untersuchung der Rückstände auf Kristallinität werden Aufnahmen mit Hilfe eines Stereomikroskops mit Polarisationsfilter angefertigt.

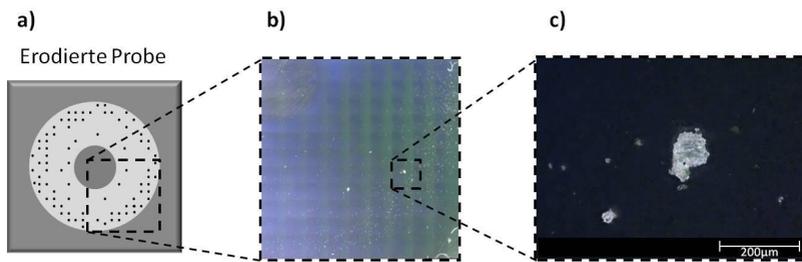


Abbildung 38: Aufnahmen mittels Digitalmikroskop und Polarisationsfilter des Standardmaterials nach 100 Stunden elektrischer Alterung, bei 10 kV, in feuchter Luft.

- a) Schema einer in feuchter Luft (50% RH) gealterten Probe
- b) reale Aufnahme
- c) Vergrößerung eines Kristallits aus dem Bereich 4

In Abbildung 38 a) ist das Schema einer elektrisch gealterten Probe zu sehen. Diese dient zur Orientierung auf der Oberfläche des Probekörpers. Abbildung 38 b) zeigt den in der Grafik gekennzeichneten Ausschnitt der realen Aufnahme mit Hilfe eines Polarisationsmikroskops. Durch den Polarisationsfilter erscheinen amorphe Bereiche dunkel und kristalline Bereiche hell/weiß. In Abbildung 38 b) und Abbildung 38 c) sind kleine weiße Kristallite gut zu erkennen, die radial um den Auflagepunkt der Stabelektrode angeordnet sind.

In Abbildung 36 ist eine verstärkte Anhäufung von Kristalliten in den Erosionsbereichen 3 und 4 zu erkennen. Auch im Erosionsbereich 2 lassen sich Kristallite finden, jedoch nicht in derselben Häufigkeit. Beim Übergang vom Erosionsbereich 4 in den Erosionsbereich 5 nehmen die Kristallite abrupt ab.

In Abbildung 38 c) ist ein überdurchschnittlich großer Kristallit mit einem maximalen Durchmesser von ca. 100 µm zu sehen. In seiner unmittelbaren Umgebung befinden sich kleinere Kristallite, die dem Erosionsbereich entsprechen. Auffallend ist, dass die Kristallite von kleinen Rückständen umgeben sind, die vom Eindruck her an die Aufnahmen des Licht- und Rasterelektronenmikroskops erinnern. Sie weisen jedoch, aufgrund ihrer dunklen Darstellung unter dem Polarisationsmikroskop, keine kristallinen Strukturen auf und sind daher in Abbildung 38 c) nur schwer zu erkennen. Weiterhin lassen sich Strukturen finden, die zwar dieselbe optische Erscheinung zeigen, jedoch aus einem kristallinen und nicht-kristallinen Anteil bestehen.

Die Ergebnisse der Polarisationsmikroskopie belegen, dass es während der elektrischen Alterung zur Ausbildung kristalliner Abbau- bzw. Nebenprodukte kommt. Es zeigt sich, dass in den Erosionsbereichen 2 bis 4 Kristallite zu finden sind. In Bereich 2 tauchen deutlich weniger Kristallite auf. Der Grund dafür könnte eine erhöhte Teilentladungsbelastung in diesem Bereich sein, wodurch es zu einer verstärkten Erosion und zur Abtragung der Kristallite kommen könnte. In Erosionsbereich 5 finden sich keine Kristallite.

Die Teilentladungen scheinen also für die Ausbildung der kristallinen Abbauprodukte verantwortlich zu sein. Es handelt sich dabei auch nicht um mögliche Ablagerungen aus der Umgebungsatmosphäre. Nicht alle durch das Licht- und Rasterelektronenmikroskop gefundenen Rückstände zeigen eine kristalline Struktur. Es lassen sich auch Rückstände finden, die vollständig amorph sind oder nur teilweise eine kristalline Struktur aufweisen.

Die Bildung kristalliner Strukturen hängt demnach von der Dauer der elektrischen Alterung ab. Diese Aussage wird durch eine Studie gestützt, die das zeit- und luftfeuchteabhängige Wachstum von kristallinen Abbauprodukten von Polypropylen beschreibt.¹⁴⁴

5.3.2 Ionenchromatographie und Massenspektrometrie

Mit Hilfe einer Ionenchromatographie (IC) und einer Massenspektrometrie wird im Folgenden die chemische Zusammensetzung der Kristallite analysiert. Wie bereits erwähnt, konnte in einer früheren Studie die Entstehung von Oxalat-Kristallen durch Röntgenbeugung nachgewiesen werden.¹⁰⁸ Es soll daher untersucht werden, ob es sich bei den gefundenen kristallinen Strukturen ebenfalls um Oxalat-Kristalle handelt.

Aufgrund der Wasserlöslichkeit der Oxalate wurde zunächst im Erosionsbereich 4 eine kleine Menge entionisiertes Wasser aufgetragen und wieder aufgenommen. Anschließend

wurde mit Hilfe eines Ionenchromatographen die elektrische Leitfähigkeit des Eluats gemessen.

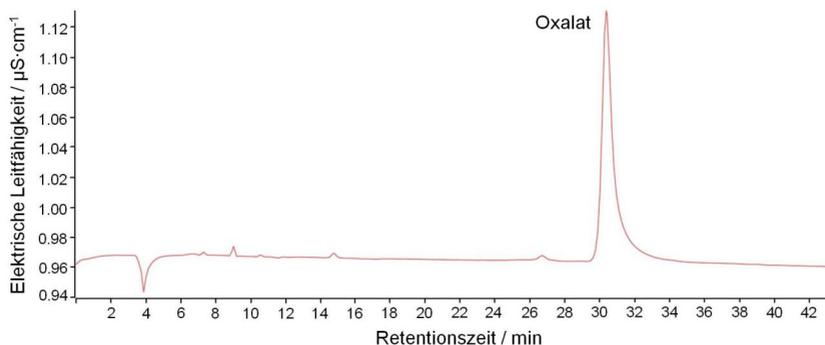


Abbildung 39: Elektrische Leitfähigkeit des Eluats in Abhängigkeit der Retentionszeit

Abbildung 39 zeigt die elektrische Leitfähigkeit des Eluats in Abhängigkeit der Retentionszeit. Zu Beginn der Messung stellt sich eine elektrische Leitfähigkeit von ca. $0,97 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ein. Lässt man kleinere Abweichungen außer Acht, so ist bei einer Retentionszeit von 30,5 min ein deutlicher Peak zu erkennen. Mittels einer Oxalat-Standardlösung wurde der gemessene Peak als Oxalat identifiziert. Im Anschluss an die IC erfolgte die Bestimmung der molaren Masse der gelösten Substanz mittels eines Massenspektrometers. Es wurde ein Wert von $89 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ gefunden, der mit dem Ergebnis der IC-Messung konsistent ist und zusätzlich bestätigt, dass Oxalat-Kristalle bei der elektrischen Alterung in feuchter Luft entstehen. Die Oxalat-Kristalle sind ein Indiz dafür, dass durch die Teilentladungen in feuchter Luft Säuren gebildet werden, die einen Einfluss auf die Erosion der Prüfkörper haben. In anderen Studien konnte ebenfalls für Polyethylen¹¹⁰ und Epoxide¹³¹ die Bildung von Oxalat-Kristallen nach elektrischer Alterung in feuchter Luftatmosphäre nachgewiesen werden, was diese Ergebnisse bestätigt.

6 Optimierung der Teilentladungsresistenz von Polymeren

Die folgenden Abschnitte befassen sich mit der Beurteilung und Bewertung der Teilentladungsresistenz von verschiedenen Polymeren. Weiterhin wird die Imprägnierharzformulierung (Standardmaterial) für Generatoren und Elektromotoren im Hinblick auf die Teilentladungsresistenz optimiert. Mit dem neu entwickelten Harzsystem werden in dem darauffolgenden Kapitel Demonstratoren hergestellt und elektrischen Lebensdauertests unterzogen.

6.1 Reine Materialien

Bisher kam für die Untersuchung des Erosionsmechanismus ausschließlich das beschriebene Standardmaterial zum Einsatz. Im Folgenden wurden deshalb vergleichende Messungen mit verschiedenen thermoplastischen Kunststoffen, wie sie der Tabelle 4 entnommen werden können, durchgeführt, um den Erosionsmechanismus weiter zu verstehen und um Schlussfolgerungen für eine optimierte Teilentladungsresistenz ziehen zu können. Wenn nicht anders gekennzeichnet, erfolgt die elektrische Alterung gemäß den festgelegten Standardbedingungen.

6.1.1 Relative Permittivität

Da sich in Bezug auf das Standardmaterial die relative Permittivität nicht ändert, kann diese als Einflussfaktor nur anhand von Vergleichen mit anderen Materialien besprochen werden. Abbildung 40 zeigt die Erosionsvolumenrate in Abhängigkeit der relativen Permittivität für das Standardmaterial und die genannten Thermoplaste (vergleiche Tabelle 4) in einer Stickstoff-Atmosphäre. Die relative Permittivität ist eine Materialeigenschaft und über die gesamte Testdauer als konstant anzusehen, wenn man von der durch Materialerwärmung erhöhten Permittivität absieht.

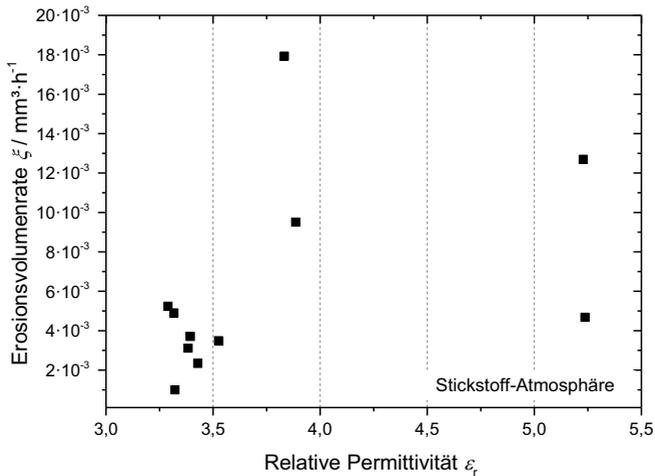


Abbildung 40: Erosionsvolumenrate in Abhängigkeit der relativen Permittivität für verschiedene Polymere nach 100 Stunden elektrischer Alterung, bei 10 kV, in Stickstoff

Die Bezeichnung der einzelnen Materialien ist für die nachfolgende Untersuchung nicht von Relevanz, da nur die relative Permittivität als Einflussfaktor auf die Teilentladungsresistenz betrachtet wird. Ausgehend vom Effekt der Feldverdrängung, wie er in Kapitel 3.1.4 beschrieben ist, zeigen Materialien, die eine geringere relative Permittivität besitzen auch eine geringere Teilentladungsaktivität. Durch gezieltes Anlegen einer Spannung kommt es zur Entstehung von Teilentladungen, die eine Schädigung des polymeren Testkörpers verursachen. Reaktive Nebenprodukte entstehen dabei nicht, da die elektrische Alterung in Stickstoff erfolgt.¹³⁹ Die gemessene Erosionsvolumenrate ist daher ausschließlich einer mechanischen Schädigung durch beschleunigte Elektronen zuzuschreiben. Die relative Permittivität lässt sich somit als Einflussfaktor auf die Teilentladungsresistenz betrachten.

Die untersuchten Materialien weisen relative Permittivitäten im Bereich von 3,3 bis 5,2 auf bei einer Umgebungstemperatur von 23 °C, wobei die meisten getesteten Polymere eine relative Permittivität um 3,3 besitzen. Die Erosionsvolumenrate dieser Polymere mit ϵ_r um 3,3 liegt im Bereich zwischen $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ und $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Bei einer relativen Permittivität von 3,8 wird die höchste Erosionsvolumenrate gemessen ($\xi = 17,9 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$). Zwei der untersuchten Materialien zeigen eine relative Permittivität

von über 5, mit einer Erosionsvolumenrate von ca. $\xi = 12,5 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ bzw. ca. $\xi = 4,9 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$

Tendenziell kann von einer geringeren Erosion bei Materialien mit einer niedrigeren relativen Permittivität ausgegangen werden, obgleich auch bei Materialien mit einer höheren relativen Permittivität vereinzelt kleine Erosionsvolumenraten gefunden wurden. Auch Hasegawa et al. zeigte anhand unterschiedlicher Polymere, dass die Entladungsstärke mit steigender relativer Permittivität zunimmt, was auch in diesem Fall für eine stärker elektrische Belastung spricht.¹²⁴

6.1.2 Thermische Charakterisierung

Während der elektrischen Alterung sind die Probekörper bzw. im Betriebszustand die Isolationssysteme, thermischen Belastungen ausgesetzt. Um die Abhängigkeit der Teilentladungsresistenz von der Temperatur beurteilen zu können, wurde das Standardmaterial (Epoxid HT) zusammen mit technischen und hochleistungsthermoplastischen Kunststoffen einer thermischen Charakterisierung unterzogen.

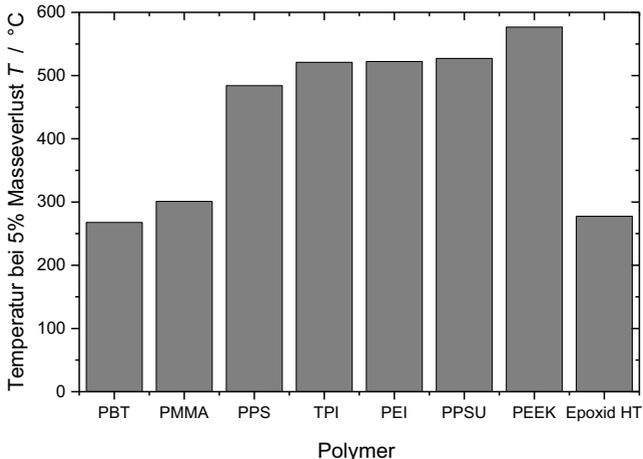


Abbildung 41: Thermogravimetrische Messung verschiedener Polymere

Abbildung 41 zeigt das Ergebnis einer thermogravimetrischen Messung in Luft-Atmosphäre. Die Messbedingungen können in Kapitel 4.4.1 nachgelesen werden. Als

Beurteilungskriterium wurde die Temperatur, bei der ein Verlust von 5 % der Probemasse auftritt. Nachfolgend wird dieses Kriterium als thermische Stabilität bezeichnet.

Aus dem Diagramm geht hervor, dass die verschiedenen thermoplastischen Kunststoffe gemäß ihrer Einteilung in technische und Hochleistungsthermoplaste auch die entsprechenden thermischen Stabilitäten aufweisen. Erwartungsgemäß erreichen die Hochleistungsthermoplaste die höchste thermische Stabilität.⁹⁵ Hervorzuheben ist, dass PEEK die höchste gemessene thermische Stabilität erreicht. Der Masseverlust von 5 % konnte bei einer Temperatur von 577 °C nachgewiesen werden. Im Vergleich dazu ist beim Standardmaterial der Masseverlust von 5% bereits bei einer Temperatur von 277 °C erreicht.

Für eine thermische Charakterisierung ist es auch wichtig zu wissen, bei welcher Temperatur der Glasübergang erreicht wird. Dieser geht mit einer Änderung der mechanischen und dielektrischen Eigenschaften einher und kann daher Einfluss auf die Teilentladungsresistenz von Polymeren nehmen. Abbildung 42 zeigt die mit einem

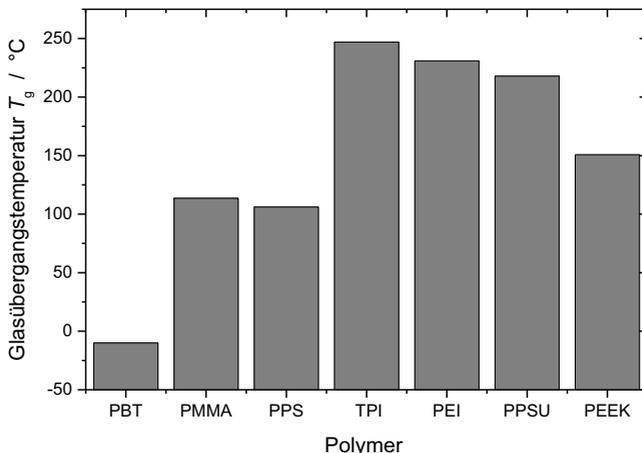


Abbildung 42: Glasübergangstemperatur für verschiedene Polymere

DSC-Gerät gemessenen Glasübergangstemperaturen T_g für verschiedene Polymere. Zieht man nun wieder das Polymer mit der höchsten thermischen Stabilität zu einem Vergleich mit dem Standardmaterial heran, zeigt sich, dass die T_g des Standardmaterials (Epoxid HT) mit 138 °C nur knapp unterhalb von der von PEEK mit 150°C liegt. Die höchste T_g konnte

bei TPI gemessen werden. Mit 247 °C setzt bei diesem Material der Glasübergang am spätesten ein.

Die thermische Charakterisierung zeigt, dass die Hochleistungsthermoplaste erwartungsgemäß auch die höchste thermische Stabilität aufweisen und der Massenverlust nicht mit der Glasübergangstemperatur zusammenhängt.⁹⁵ So zeigt PEEK die höchste thermische Stabilität, ist jedoch mit einer T_g von 150 °C zirka auf dem Niveau des Standardmaterials. Andersherum betrachtet lässt sich bei TPI die höchste Glasübergangstemperatur, jedoch nicht die höchste thermische Stabilität messen.

6.1.3 Vergleich der Erosion verschiedener Polymere

Im folgenden Kapitel wurde die elektrische Alterung verschiedener Polymere mit den in Tabelle 8 definierten Standardbedingungen untersucht. In Kombination mit den Ergebnissen der thermischen Charakterisierung erfolgt eine Interpretation der Erosionsvolumenrate. Weiterhin wird ein Weg für eine Optimierung der Teilentladungsresistenz für Polymere aufgezeigt.

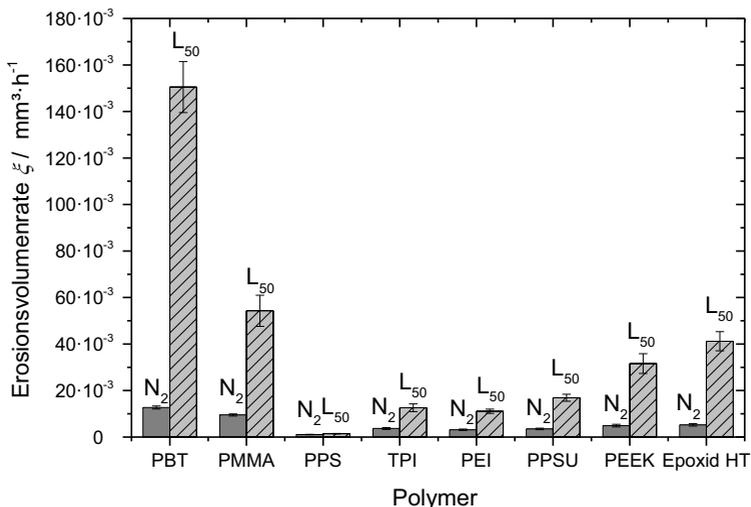


Abbildung 43: Erosionsvolumenrate nach 100 Stunden elektrischer Alterung von verschiedenen Polymeren bei 10 kV

In Abbildung 43 sind die ermittelten Erosionsvolumenraten der verschiedenen Kunststoffe für die Umgebungsatmosphären Stickstoff und feuchte Luft dargestellt. Nach der elektrischen Alterung in feuchter Luft lässt sich bei dem Material PBT die bisher höchste Erosionsvolumenrate ($\xi = 150,5 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) aller getesteten Polymere nachweisen. PMMA zeigt in feuchter Luft die zweithöchste Erosionsvolumenrate ($\xi = 54,3 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$). Das Standardmaterial (Epoxid HT) liegt mit $41,4 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ etwas darunter. PEEK weist innerhalb der Gruppe der Hochleistungsthermoplaste die stärkste Erosion in feuchter Luft auf. Die Erosionsvolumenrate beträgt $31,6 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Es folgen die Thermoplaste: PPSU, TPI und PEI, die jeweils eine Erosionsvolumenrate von $16,9 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, $12,6 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ und $11,1 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ aufweisen. Bei dem schwefelhaltigen Hochleistungsthermoplasten PPS lässt sich mit $1,4 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ die niedrigste Erosionsvolumenrate messen.

Betrachtet man die Erosionsvolumenrate der verschiedenen Polymere nach der elektrischen Alterung in Stickstoff, so zeigt sich nahezu dieselbe Reihenfolge. Der Wert der Erosionsvolumenraten setzt jedoch auf einem deutlich niedrigeren Niveau an. So ergibt sich bei PBT in Stickstoff eine maximale Erosionsvolumenrate von $12,7 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Die kleinste Erosionsvolumenrate in Stickstoff kann bei PPS mit einem Wert von $1,1 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ gemessen werden. Vergleicht man die niedrigste Erosionsvolumenrate von PPS mit den Werten der anderen getesteten Polymere, so lassen sich materialabhängige Unterschiede bis zu einem Faktor von 136 angeben.

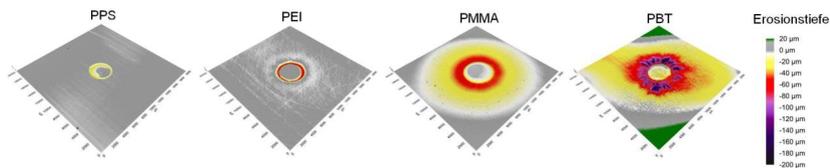


Abbildung 44: 3D-Oberflächenprofil für verschiedene Thermoplaste nach 100 Stunden elektrischer Alterung, bei 10 kV, in feuchter Luft

Abbildung 44 zeigt exemplarisch 3D-Oberflächenprofile von zwei gering erodierten (PPS und PEI) und zwei stark erodierten Polymeren (PMMA und PBT), um den materialabhängigen Unterschied im Erosionsverhalten zu dokumentieren. Neben der Tatsache, dass eine unterschiedlich starke Erosion bei den verschiedenen Materialien stattfindet, lässt sich auch ein Unterschied im Erosionsverhalten feststellen. Betrachtet man

die 3D-Oberflächenprofile von PEI, PMMA und PBT, so zeigt sich das „normale“ Erscheinungsbild der elektrischen Erosion: Von der Auflagefläche der Stabelektrode (Bereich 1 - siehe Abbildung 35) nach außen hin gehend, steigt die Schädigung bis zu einem maximalen Wert an und nimmt im weiteren Verlauf wieder ab bzw. kommt vollkommen zum Erliegen. Betrachtet man dagegen das 3D-Oberflächenprofil von PPS (siehe Abbildung 44), so zeigt sich eine lokale Schädigung ausschließlich in den Erosionsbereichen 1 und 2, die in Abbildung 35 definiert wurden. Die Auflagefläche unterhalb der Hochspannungselektrode ist in diesem Fall ebenfalls erodiert. Da sich dieses Phänomen verstärkt bei dem Polymer PPSU beobachten lässt, wurden die 3D-Oberflächenprofile von PPSU nach elektrischer Alterung in Stickstoff und feuchter Luft miteinander verglichen.

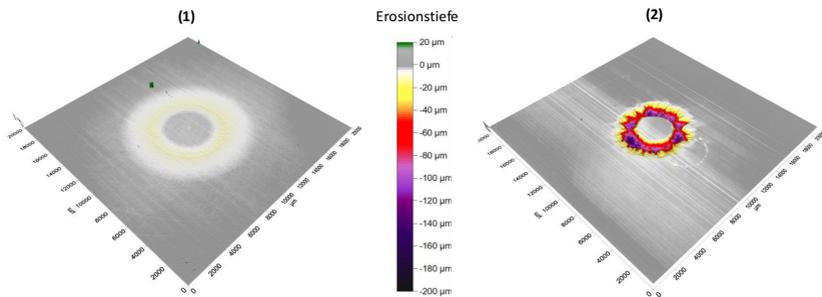


Abbildung 45: 3D-Oberflächenprofil von PPSU nach 100 Stunden elektrischer Alterung, bei 10 kV, in den Atmosphären Stickstoff (1) und feuchter Luft (50% RH (2))

In Abbildung 45 sind die beiden 3D-Oberflächenprofile von PPSU nach 100 Stunden elektrischer Alterung bei 10 kV in Stickstoff (1) und feuchter Luft (2) dargestellt. Im Falle der elektrischen Alterung in Stickstoff zeigt sich das „normale“ Erosionsbild. In feuchter Luft hingegen lässt sich dasselbe Phänomen wie bei PPS beobachten.

Die gefundenen Ergebnisse der elektrischen Alterung verschiedener Polymere und deren thermischer Charakterisierung lassen den Schluss zu, dass mit einer hohen thermischen Stabilität eine hohe Teilentladungsresistenz einhergeht. Hasegawa et al. beschreiben eine Steigerung der Teilentladungsresistenz durch eine erhöhte thermische Beständigkeit der Prüfkörper, was mit den gefundenen Ergebnissen konsistent ist.¹²⁴

Diese Aussage lässt sich jedoch nicht verallgemeinern, da das Polymer PEEK innerhalb der Gruppe der Hochleistungsthermoplaste zwar die höchste thermische Stabilität aufweist,

jedoch nach elektrischer Alterung in Stickstoff und in feuchter Luft auch die höchste Erosionsvolumenrate. Auch Sauerartig konnte nach elektrischer Alterung verschiedener Hochtemperaturthermoplasten bei einer Spannung von 13 kV für 240 Stunden unter nicht definierter Luftatmosphäre die stärkste Erosion bei PEEK messen, was die gefundenen Ergebnisse bestätigt.⁹² Da die Ketogruppe ein spezielles Chromophor darstellt, ist es denkbar, dass die größere Erosionsvolumenrate von PEEK durch eine verstärkte Absorption der entstehenden UV-Strahlung zustande kommt.^{116–118} Die Überprüfung dieser Hypothese bedarf weiterer Untersuchungen, die nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit waren.

Die unterschiedlichen Erosionsvolumenraten der untersuchten Polymere für die beiden Umgebungsatmosphären Stickstoff und feuchte Luft sind materialabhängig und belegen den chemischen Angriff während der elektrischen Alterung. Das Material PPS beispielsweise zeigt nahezu keine Änderung der Erosionsvolumenrate, während sich bei PBT eine Änderung der Erosionsvolumenrate um mehr als einen Faktor 100 ergibt. Betrachtet man die Messergebnisse von PPSU, so lässt sich ebenfalls eine größere Erosionsvolumenrate in feuchter Luft erkennen, jedoch ist hier die Art der Erosion unterschiedlich (siehe Abbildung 45).

Wie sich den beiden 3D-Oberflächenprofilen in Abbildung 45 entnehmen lässt, handelt es sich bei der Schädigung unterhalb der Hochspannungselektrode um einen Effekt, der auf das Material und die Umgebungsatmosphäre zurückgeht. In nicht näher definierten Umgebungsbedingungen für die elektrische Alterung ist auch Sauerartig dieses veränderte Erosionsverhalten bei schwefelhaltigen Polymeren aufgefallen.⁹² Begründet wird das veränderte Erosionsverhalten mit der Bildung von Schwefeldioxid, welches in feuchter Atmosphäre zu Schwefelsäure werden kann. Die Konzentration der gasförmigen Schwefelsäure ist im Zwickelbereich (Bereich mit der geringsten Luftumwälzung) am höchsten. Die Schwefelsäure erzeugt in Kombination mit den auftretenden Teilentladungen eine starke lokale Materialerosion. Der auf diese Weise entstehende Hohlraum begünstigt wiederum die Akkumulierung weiterer H_2SO_4 , nasc., was zu einer verstärkten Erosion bzw. Erosionstiefe führt. Dies kann bei Betrieb einer elektrisch rotierenden Maschine zu einer starken lokalen Schädigung des Isolationssystems und somit zu einer geringeren Lebensdauer führen.

Die bisherigen Messungen am Standardmaterial und an den verschiedenen Polymeren führen zu dem Schluss, dass der maßgebende Faktor für die Teilentladungsresistenz die

vorherrschende Umgebungsatmosphäre ist. Die Messungen der Erosionsvolumenrate in wechselnder Atmosphäre zeigen, dass die chemische Schädigung (besonders Säuren, die während der elektrischen Alterung entstehen) den bestimmenden Faktor für den Erosionsprozess darstellt.¹³⁸ Im Weiteren werden daher Anstrengungen unternommen, die Teilentladungsresistenz von Polymeren zu verbessern, indem man die chemische Beständigkeit gegen oxidierende Angriffe erhöht.

6.2 Komposite mit SiO₂-Nanopartikel

Im Kapitel „Stand der Technik“ wurde bereits erwähnt, dass in einer Vielzahl von Studien Nanopartikel als Füllstoff für Polymere zu einer Steigerung der Teilentladungsresistenz der Polymere führten. Besonders im Fokus standen Nanopartikel aus Siliziumdioxid. Im Folgenden wird daher der Einfluss von SiO₂-Nanopartikel auf die Teilentladungsresistenz des Standardmaterials näher untersucht.

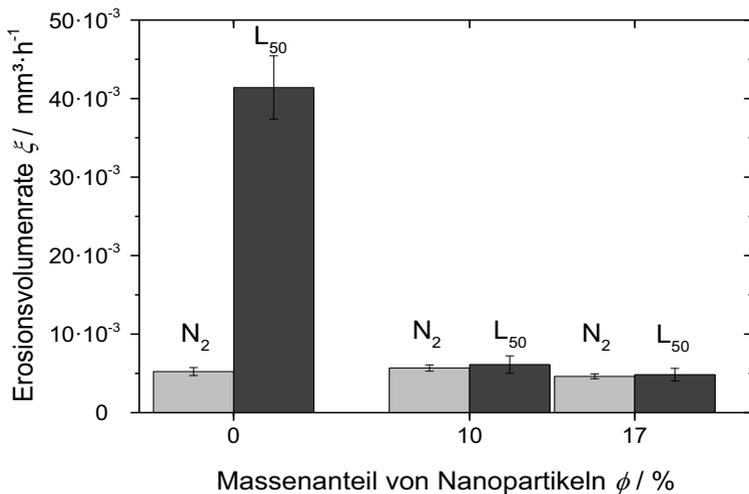


Abbildung 46: Erosionsvolumenrate nach 100 Stunden elektrischer Alterung in Stickstoff N₂ und in feuchter Luft L₅₀

Abbildung 46 zeigt die Erosionsvolumenrate des Standardmaterials im Vergleich zu Probekörpern mit Massenanteilen von 10 % und 17 % an SiO₂-Nanopartikeln in zwei Atmosphären. Der Füllgrad mit einem Massenanteil von 17 % stellt das Maximum des Füllstoffanteils dar.

Betrachtet man die Erosionsvolumenrate des Standardmaterials (Füllgrad 0 %), so wird der bereits beschriebene atmosphärenabhängige Unterschied deutlich. Die mit SiO₂-Nanopartikel gefüllten Proben weisen eine höhere Teilentladungsresistenz auf und zeigen nahezu die gleiche Erosionsvolumenrate, wie das Standardmaterial in Stickstoff. Vergleicht man die Erosionsvolumenraten der Proben, die in feuchter Luft gealtert wurden, so erkennt man, dass die Teilentladungsresistenz der gefüllten Proben zirka um den Faktor 9 besser ist. Unter nicht näher definierten Bedingungen in Luft-Atmosphäre, konnte auch Meichsner bei einer erhöhten Feldstärke von 6,5 kV/mm und erhöhter Alterungsdauer um den Faktor 2,4 eine Reduzierung des Erosionsvolumens nachweisen, was die gefundenen Ergebnisse bestätigt.⁸³ Die Proben, die in Stickstoff elektrisch gealtert wurden, zeigen vergleichbare Werte der Erosionsvolumenrate. In Stickstoff-Atmosphäre kommt es zu keiner nennenswerten Verbesserung der Teilentladungsresistenz durch Beifügen von SiO₂-Nanopartikel. Weiterhin erkennt man, dass die Erhöhung des SiO₂-Massenanteils von 10 % auf 17 % zu keiner wesentlichen Verbesserung der Teilentladungsresistenz führt.

Für eine weitergehende Beurteilung der Teilentladungsresistenz werden die Oberflächen der Probekörper mittels REM untersucht.

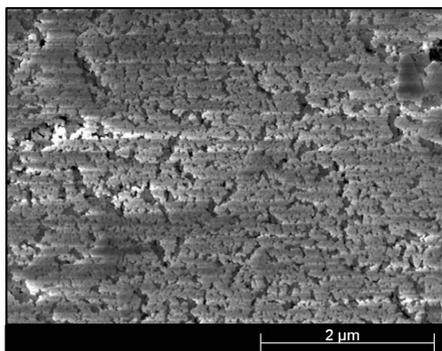


Abbildung 47: REM-Aufnahme der Oberfläche einer mit SiO₂-Nanopartikeln gefüllten Probe nach 100 Stunden elektrischer Alterung in Luftatmosphäre

Abbildung 47 zeigt die erodierte Oberfläche (Ausschnitt aus dem in Kapitel 5.3 definierten Erosionsbereich 2) eines mit einem Massenanteil von 17 % gefüllten Probekörpers nach 100 Stunden elektrischer Alterung in feuchter Luft. Es ist eine Art poröse Struktur zu erkennen, die mit Rissen durchzogen scheint. Die einzelnen Bereiche zwischen den rissähnlichen Strukturen erinnern an ein Agglomerat von Partikeln. Meichsner hat nach der elektrischen Alterung von ähnlichen Probekörpern in Luft, allerdings unter nicht näher definierten Umgebungsbedingungen, die Ausbildung einer Schicht aus versinterten SiO_2 -Nanopartikeln zeigen können.¹⁵ Um ebenfalls die Ausbildung einer solchen Schicht, jetzt aber unter definierten Umgebungsbedingungen und geringerer Feldstärke sowie kürzerer Alterungsdauer, nachweisen zu können, wurden von elektrisch gealterten SiO_2 -gefüllten Proben lamellare FIB-Schnitte bestimmter Erosionsbereiche angefertigt. Diese wurden im REM und TEM in Kombination mit EDX untersucht. Dadurch war eine Betrachtung des Probekörpers von der Oberfläche ausgehend bis ins Innere des Materials möglich (vertikaler Schnitt).

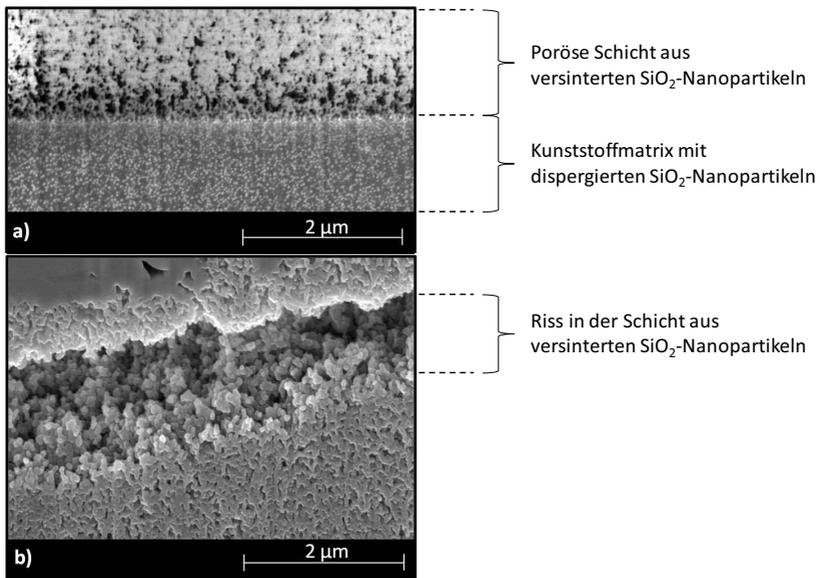


Abbildung 48: REM-Aufnahme des FIB-Schnitts einer Probe (gefüllt mit einem Massenanteil von 17% SiO_2 -Nanopartikeln) nach 100 Stunden elektrischer Alterung, bei 10 kV, in feuchter Luft

Die FIB-Schnitte wurden aus dem Erosionsbereich 2 entnommen. Abbildung 48 a) zeigt die FIB-Lamelle im Profil. Im oberen Bereich der Aufnahme erkennt man eine poröse Struktur, die aus „versinterten“ SiO₂-Nanopartikeln bestehen könnte. Somit ist auch hier eine Schichtbildung zu erkennen. Die Dicke der porösen Struktur variiert zwischen 2 µm und 7 µm. Im unteren Profil-Bereich ist die poröse Struktur nicht vorhanden. Man erkennt hier eine monodisperse Verteilung der SiO₂-Nanopartikel in der Kunststoffmatrix.

In Abbildung 48 b) ist ein Riss in der porösen Schicht zu sehen. Bei genauerer Betrachtung des Risses erkennt man gut die durchgängige Porosität dieser Schicht, die aus teilentladungsresistenten SiO₂-Nanopartikeln besteht. Um die Zusammensetzung der Schicht eindeutig klären zu können, wird die angefertigte FIB-Lamelle im TEM mit EDX untersucht.

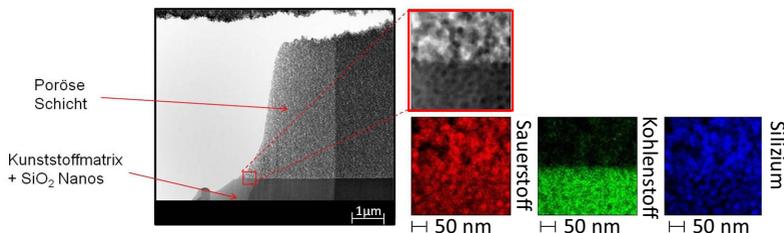


Abbildung 49: TEM mit EDX-Aufnahme des FIB-Schnitts einer Probe (gefüllt mit einem Massenanteil von 17% SiO₂-Nanopartikeln) nach 100 Stunden elektrischer Alterung, bei 10 kV, in feuchter Luft

Abbildung 49 zeigt eine TEM-Aufnahme, der zuvor im REM betrachteten FIB-Lamelle. Der helle bzw. weiße Bereich stellt eine fixierende Schicht dar, die notwendig ist, damit ein FIB-Schnitt der Probe ohne Beeinträchtigung der Oberfläche durchgeführt werden konnte. Exemplarisch wird wieder der Übergang zwischen der porösen Struktur und der unbeschädigten Probe betrachtet. Analog zu Abbildung 48 a) erkennt man in der TEM-Aufnahme bzw. deren Vergrößerung eine durchgängige Porosität der gebildeten Oberflächenschicht.

Die EDX-Aufnahmen (Farbaufnahmen) des vergrößerten Übergangsbereichs liefern die Zusammensetzung des Ausgangsmaterials und der entstandenen porösen Struktur. Die Elemente Sauerstoff, Kohlenstoff und Silizium werden dabei in den Farben rot, grün und blau dargestellt. Während die Elemente Sauerstoff (rot) und Silizium (blau) in beiden

Bereichen zu finden sind, ist Kohlenstoff (grün) fast ausschließlich im Bereich unterhalb der porösen Schicht anzutreffen. Erfolgt die elektrische Alterung in einer Stickstoff-Atmosphäre, so beobachtet man dieselben Strukturen.

Die Ergebnisse zeigen, dass durch die definierte elektrische Alterung in feuchter Luft bzw. in Stickstoff eine poröse Schicht aus SiO₂-Nanopartikel entsteht, die mit den Ergebnissen von Meichsner stimmig ist.⁸³ Die einzelnen Nanopartikel bilden dabei im Verbund eine stabile Oberflächenschicht. Da dieser Effekt sowohl in feuchter Luft als auch in Stickstoff auftritt, wird die Bildung der porösen Schicht nicht durch die Umgebungs-Atmosphäre hervorgerufen, sondern durch die Teilentladungen. Die Polymer-Matrix des Komposits wird dabei durch das Auftreffen der Teilentladungen nahezu vollständig abgebaut und kann durch EDX kaum mehr nachgewiesen werden.

Die gemessenen Erosionsvolumenraten in Stickstoff zeigen, dass es hier zu keiner Verbesserung der Teilentladungsresistenz kommt, trotz Beimischung von SiO₂-Nanopartikeln. In feuchter Luft nimmt jedoch die Teilentladungsresistenz durch die Hinzugabe von Nanopartikeln deutlich zu. Die Verbesserung der Teilentladungsresistenz lässt sich somit eindeutig auf die SiO₂-Nanopartikel zurückführen.¹³⁸ Wie in Kapitel 5.2.1 dargestellt wurde, schützt die entstandene poröse Schicht die darunterliegende Matrixkomponente vor der chemischen Schädigung durch Säuren. In beiden Atmosphären lassen sich nun vergleichbare Werte für das Erosionsvolumen messen.

Aufgrund der Tatsache, dass die Kunststoffmatrix während der elektrischen Alterung annähernd komplett abgebaut wird, kann ausgesagt werden, dass die entstehende Schicht aus SiO₂-Nanopartikeln eine hohe Porosität aufweist. Daher ist davon auszugehen, dass sie nur über eine geringe elektrische Durchschlagsfestigkeit verfügt und in Lebensdauertests mit erhöhter elektrischer Feldstärke den elektrischen Belastungen nicht dauerhaft standhalten kann.

6.3 Substituierung der Harzkomponente mit Siloxanen

In einem neuen Verbesserungsansatz wurde versucht, durch Harzsubstitution das Imprägnierharz chemisch zu modifizieren und somit die Teilentladungsresistenz zu erhöhen.

Als bestimmender Faktor der elektrischen Alterung ist die Beeinträchtigung der Probekörper durch chemische Oxidationsprozesse aufgezeigt worden. Mit einer Bindungsenergie von 444 kJ/mol ist die kovalente Bindung zwischen Silizium und Sauerstoff deutlich stabiler gegenüber Oxidation als eine einfache Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung mit 348 kJ/mol.^{120,145} Es wurden daher epoxidierte Siloxane verwendet, um einen Teil der Harzkomponente des Standardmaterials zu substituieren. Als Beispiel hierfür dient die Komponente 1, die in Abbildung 16 dargestellt ist. Der prozentuale Massenanteil der Substituierungskomponente, der im Folgenden auch als Harzaustausch bezeichnet wird, bezieht sich immer auf den Harzanteil der Probekörper.

6.3.1 Teilentladungsresistenz durch Substituierungskomponente

Durch die Harzsubstitution wurden in das Molekülrückgrat bzw. in das polymere Netzwerk siloxanhaltige Materialien stöchiometrisch eingebaut und chemisch gebunden. Aufgrund der hohen chemischen Beständigkeit der Siloxane war eine verbesserte Teilentladungsresistenz erwartet worden, was im Folgenden untersucht wurde.

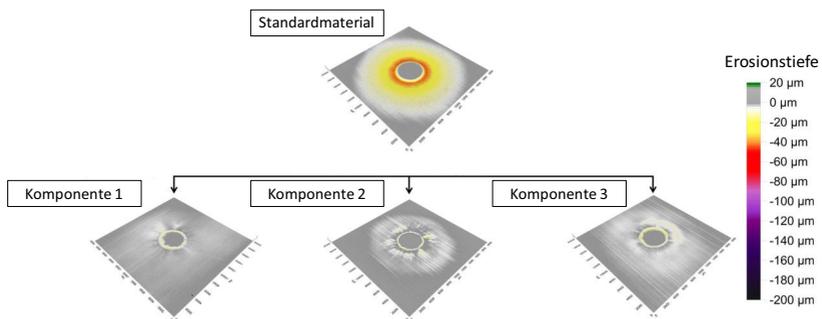


Abbildung 50: 3D-Oberflächenprofile nach 100 Stunden elektrischer Alterung, bei 10 kV, in feuchter Luft. Vergleich des Standardmaterials mit Materialien, in denen 20% der Harzkomponente mit verschiedenen Siloxankomponenten substituiert wurden

In Abbildung 50 ist das 3D-Oberflächenprofil des Standardmaterials und drei weitere siloxanhaltige Materialien zu sehen. Die verwendeten Siloxane ersetzen jeweils 20% der

Harzkomponente und unterscheiden sich in ihren Epoxidfunktionalitäten, Kettenlängen und Nebengruppen (die Bezeichnungen beziehen sich auf Tabelle 6). Auf diese Weise lassen sich die physikalischen Eigenschaften der Polymere gezielt einstellen.

Nach der elektrischen Alterung in feuchter Luft unter den definierten Standardbedingungen, zeigt sich bei allen drei Siloxan-Komponenten eine deutliche Verbesserung der Teilentladungsresistenz. Die Erosionsvolumenrate verbessert sich bei allen drei Komponenten unabhängig von ihren physikalischen Eigenschaften ca. um den Faktor 7. Auf die Erhöhung der Teilentladungsresistenz aufgrund der Harzsubstitution wird in Kapitel 6.3.4 noch genauer eingegangen.

Für weitere Untersuchungen wurden die epoxidierten Siloxan-Komponenten 1 und 2 als Harzsubstituenten eingesetzt. Die genaue Bezeichnung der Komponenten können Tabelle 6 entnommen werden. Beide zeigen eine gleich große Verbesserung der Teilentladungsresistenz und ähnliche Verarbeitungseigenschaften. Für die mögliche Herstellung eines Demonstrators zeigte die Komponente 1 aufgrund ihrer Verarbeitbarkeit gegenüber anderen Harzsubstituenten Vorteile.

6.3.2 Glasübergangstemperatur

Bei Betrieb einer elektrisch rotierenden Maschine ist deren Isolationssystem thermischen und mechanischen Belastungen ausgesetzt. Neben einer Erhöhung der relativen Permittivität und der damit verbundenen Zunahme der Teilentladungsaktivität ist besonders die mechanische Festigkeit der polymeren Isulationskomponenten von Bedeutung. Da sich bei der Glasübergangstemperatur die Eigenschaften von Polymeren stark ändern, wurde der Einfluss einer Harzsubstitution untersucht.

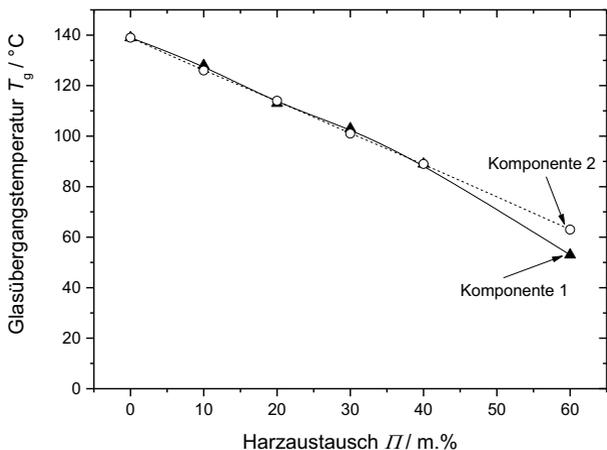


Abbildung 51: Glasübergangstemperatur in Abhängigkeit des Siloxan-Massenanteils der ausgetauschten Harzkomponente

In Abbildung 51 ist die Glasübergangstemperatur in Abhängigkeit des Siloxan-Anteils der Harzkomponente dargestellt. Ausgehend von der Glasübergangstemperatur des Standardmaterials ($II = 0$ m.%), welche bei 138 °C liegt, kann mit steigender Harzsubstitution eine gleichmäßige Abnahme der Glasübergangstemperatur beobachtet werden. Bereits durch 10 % Massenanteil fällt die Glasübergangstemperatur für die Komponente 1 auf 128 °C ab und für die Komponente 2 auf 126 °C. Erhöht man die Harzsubstitution weiter, so sinkt die Glasübergangstemperatur weiter ab unter 100 °C. Da eine Glasübergangstemperatur von unter 100 °C für das Isolationssystem nachteilig ist, wurde die Versuchsreihe auf einen Massenanteil von 60 % beschränkt.

Die Messungen zeigen eine große Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur von der gewählten Harzsubstitution. Der Grund dafür sind die Moleküle der Substitutionskomponenten, die eine größere Kettenlänge besitzen als die des Standardmaterials. Sie reagieren durch ihre funktionellen Gruppen vollständig im Molekülverband, setzen jedoch, aufgrund ihres hohen Molekulargewichts bzw. ihrer Moleküllänge, die Netzwerkdichte des Polymers herab.⁹⁵ Weiterhin kommt es durch aromatische Strukturen zu einer sterischen Hinderung bei der Vernetzung, was ebenfalls zu einer Erniedrigung der Glasübergangstemperatur führen kann.

Bei Betrieb einer elektrisch rotierenden Maschine kann das Isolationssystem, abhängig vom Maschinentyp, thermischen Belastungen von weit über 100 °C ausgesetzt sein. Bereits eine dauerhafte thermische Belastung von 120 °C wird aufgrund der thermo-oxidativen Alterung der Epoxid-Komponente im Isolationssystem kritisch gesehen.¹³⁷ Damit sich bei diesen Betriebstemperaturen die mechanischen Eigenschaften des Isolationssystems nicht verschlechtern, sollte eine niedrige Harzsubstitution des Standardmaterials verwendet werden.

6.3.3 Relative Permittivität

Im Folgenden wurde der Einfluss der Harzsubstitution auf die relative Permittivität untersucht. Zu diesem Zweck wurden Probekörper mit unterschiedlichem Harzsubstitutionsgrad hergestellt und deren relative Permittivität gemessen. Zusätzlich wurden Probekörper mit dem Standardmaterial und der reinen Komponente 1 als Referenzen hergestellt. Der Wert der relativen Permittivität der Probekörper mit der reinen Komponente 1 ergab sich zu $\epsilon_r = 5,8$. Da bereits eine geringe Harzsubstitution als zielführend eingestuft wurde (vergleiche Kapitel 6.3.2), ist dieser Wert nicht in Abbildung 52 aufgenommen.

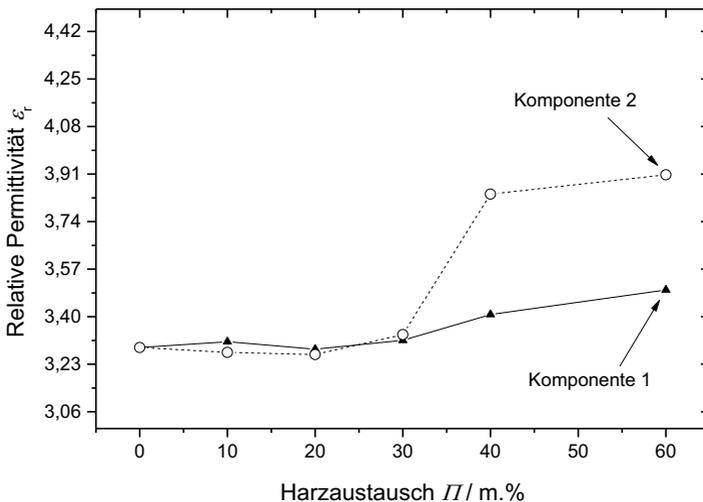


Abbildung 52: Relative Permittivität in Abhängigkeit des Siloxan-Massenanteils der ausgetauschten Harzkomponente

In Abbildung 52 ist die relative Permittivität von Materialien mit steigendem Siloxan-Massenanteil der Komponenten 1 und 2 dargestellt. Bis zu einem Harzsubstitutionsmassenanteil von 30 % bleibt die relative Permittivität bei beiden Komponenten nahezu konstant und ist etwa gleichgroß wie die des Standardmaterials ($\epsilon_r = 3,28$) ohne Harzsubstitution ($\Gamma = 0$ m.%).

Entsprechend der chemischen Zusammensetzung werden durch die Harzsubstitution die Kettenlänge, Seitenketten und die Netzwerkdichte beeinflusst. Zusätzlich können sich, durch das Einbringen verschiedener Moleküle bzw. Molekülstrukturen, die Polarität des Polymers und die Verhältnisse der verschiedenen Polarisationsstypen im elektrischen Feld ändern (siehe Kapitel 3.2.1). Dadurch ändert sich auch das Teilentladungsverhalten und die Schädigung des Materials, wie es in Kapitel 5.1.3 beschrieben ist.

Mit steigender Harzsubstitution zeigt sich nur eine geringfügige Änderung der relativen Permittivität. Sie bleibt sogar bis zu einem Massenanteil von etwa 30 % annähernd konstant. Damit wäre sogar eine Harzsubstitution mit einem Massenanteil von über 30 % unbedenklich. Im Hinblick auf die verstärkte Änderung der Glasübergangstemperatur ist dies jedoch für Isolationssysteme nicht zu empfehlen, da die dielektrischen Eigenschaften im Bereich der Glasübergangstemperatur stark variieren. Siehe hierzu Kapitel 6.4.2.

6.3.4 Einfluss der Atmosphären

Erste Erosionsversuche mit einer 20%-igen Harzsubstitution durch Siloxane zeigten bereits einen positiven Einfluss auf die Teilentladungsresistenz. Zur Veranschaulichung siehe Abbildung 50. Für weitere Erosionsversuche wurden Probekörper mit einer zunehmenden Harzsubstitution von Komponente 1 einer elektrischen Alterung mit definierten Umgebungsbedingungen unterzogen. Durch die Variation der Umgebungsatmosphären wurde dabei, analog dem Standardmaterial, der Einfluss auf die Teilentladungsresistenz untersucht.

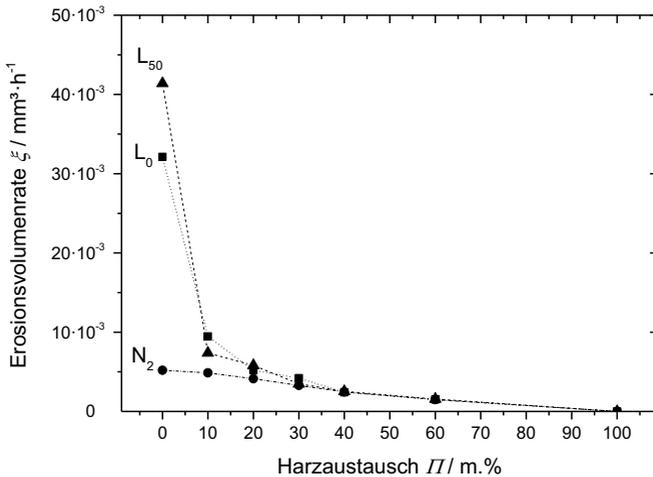


Abbildung 53: Erosionsvolumenrate der Abmischungen mit Komponente 1 nach 100 Stunden elektrischer Alterung, bei 10 kV, in Stickstoff N_2 , trockener Luft L_0 und feuchter Luft L_{50}

In Abbildung 53 sind die Erosionsvolumenraten in Abhängigkeit der Harzsubstitution für die Atmosphären Stickstoff, trockene Luft und feuchte Luft aufgetragen. Ausgehend von der Erosionsvolumenrate des Standardmaterials (entspricht einem Harzaustausch von 0 %), zeigt sich bei einem Harzaustausch von 10 % eine Verbesserung der Teilentladungsresistenz in feuchter Luft um den Faktor 5,6 und in trockener Luft um den Faktor 3,4. Auch in Stickstoff ist eine kleine Reduzierung der Erosionsvolumenrate um ca. 10 % messbar. Während bei einer Harzsubstitution mit einem Massenanteil von 20 % sich die Erosionsvolumenrate in feuchter Luft um den Faktor 7,2, in trockener Luft um den Faktor 6,2 und in Stickstoff um den Faktor 1,3 verbessert, führen hohe Austauschgrade kaum mehr zu Verbesserungen und es ist auch kein Einfluss der unterschiedlichen Umgebungsatmosphären mehr zu erkennen.

Die Erosionsversuche mit unterschiedlichem Harzaustausch zeigen, dass bereits eine geringe Harzsubstitution zu einer deutlichen Verbesserung der Teilentladungsresistenz führt. Die Siloxan-Komponente 1 wird somit zum regulierenden Faktor der Erosion. Durch die Harzsubstitution mit der Komponente 1 wird die chemische Beständigkeit gegenüber

oxidativen Nebenprodukten wesentlich verbessert. Zudem kommt der chemische Angriff während der elektrischen Alterung nicht mehr zum Tragen.

Aus der Erhöhung der Teilentladungsresistenz in Stickstoff lässt sich schließen, dass auch der mechanische Anteil an der Erosion der Probekörper durch die Harzsubstitution verringert wird und bei einer vollständigen Harzsubstitution kein oder kein messbarer Materialabbau mehr eintritt.

Eine weiterführende Interpretation der Ergebnisse erfolgt vergleichend mit den Spezialharzen in Kapitel 6.4.1.

Für einen möglichen Einsatz als Tränkharz treten neben der Teilentladungsresistenz auch die thermischen bzw. mechanischen Eigenschaften in den Vordergrund. Im Sinne eines Kompromisses aus Teilentladungsresistenz und vertretbarer mechanischer Festigkeit, kann eine Harzsubstitution mit einem Massenanteil von 20 % als vielversprechend angesehen werden.

6.3.5 Einfluss der Temperatur

Im Folgenden wird der Einfluss der Temperatur auf die Teilentladungsresistenz von Materialien mit einer Harzsubstitution mit Komponente 1 untersucht. Dazu wurden Proben mit verschiedenen Substitutionsgraden bei verschiedenen Temperaturen einer elektrischen Alterung in Stickstoff unterzogen. Das Ergebnis ist in Abbildung 54 dargestellt.

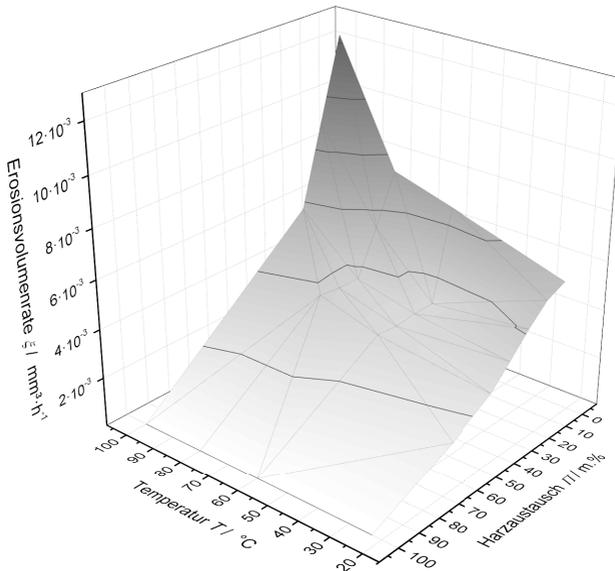


Abbildung 54: Erosionsvolumenrate in Abhängigkeit der Harzsubstitution und der Temperatur, nach 100 Stunden elektrischer Alterung, bei 10 kV, in Stickstoff

Vorab soll erwähnt werden, dass der Kompromiss aus Harzsubstitution und mechanischer Festigkeit bereits in dieser Versuchsreihe zum Tragen kam. Die Harzsubstitution verursachte ein Absinken der Glasübergangstemperatur (siehe Abbildung 51). Beim Überschreiten der Glasübergangstemperatur kam es zu einer plastischen Verformung der Proben. Eine Verformung der Probekörper während der elektrischen Alterung machte eine präzise Ermittlung der Erosionsvolumenrate unmöglich. Daher wurden nur die Werte der Erosionsvolumenrate für die Proben angegeben, bei denen die Glasübergangstemperatur nicht überschritten wurde (Umgebungstemperatur < Glasübergangstemperatur). Vergleiche

hierzu Abbildung 51. Beispielsweise konnte bei einer Temperatur von 100 °C die Erosionsvolumenrate nur noch für Proben mit einer maximalen Harzsubstitution mit einem Massenanteil von 20 % ermittelt werden und für Proben mit einer Harzsubstitution mit einem Massenanteil von 100 % konnte die Erosionsvolumenrate nur bei Raumtemperatur gemessen werden.

Vollständig mit Komponente 1 substituierte Probekörper wurden ebenfalls einer elektrischen Alterung unterzogen. Selbst bei der maximalen Testtemperatur von 100 °C, findet man optisch keine Erosion. Der Wert der Erosionsvolumenrate für das reine Material wurde daher bei sämtlichen Temperaturen auf null gesetzt. Die, analog dem Standardmaterial, anhydridisch gehärtete, reine Komponente 1 ist als vollständig teilentladungsresistent anzusehen.

Durch eine höhere Testtemperatur tritt eine stärkere Schädigung der Probekörper ein. Vergleiche hierzu Kapitel 5.2.2. Das reine Standardmaterial und die Probekörper mit Harzsubstitution weisen deshalb nach der elektrischen Alterung eine höhere Erosionsvolumenrate auf. Die höchste Erosionsvolumenrate für das Standardmaterial wurde erwartungsgemäß bei 100 °C gemessen. Ausgehend von diesem Wert ($\xi = 12,3 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) verringert sich die Erosionsvolumenrate mit sinkender Testtemperatur und mit steigender Harzsubstitution. Im Falle der elektrischen Alterung bei Raumtemperatur kann durch die Erhöhung der Harzsubstitution die Resistenz gegenüber Teilentladungen gesteigert werden. Es zeigt sich, dass durch die Harzsubstitution eine Retardierung bzw. Abschwächung der Erosion auch unter erhöhter Umgebungstemperatur erfolgt.

Wie gezeigt, ist die reine Komponente 1 bei allen Temperaturen vollkommen teilladungsresistent.

In Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur steht jedoch erneut die mechanische Stabilität im Fokus, weshalb sich auch bei dieser Versuchsreihe eine geringere Harzsubstitution mit einem Massenanteil von maximal 20 % als vielversprechend herausstellt.

6.3.6 Untersuchung der Oberflächen und der Bruchflächen

Im Folgenden wird die Erosion von Probekörpern mit SiO₂-Nanopartikeln mit der Erosion von Probekörpern einer Harzsubstitution verglichen.

Vergleich der Erosion von modifizierten Probekörpern unter Standardbedingungen

Es erfolgt zunächst eine Gegenüberstellung verschieden erodierter Probekörper.

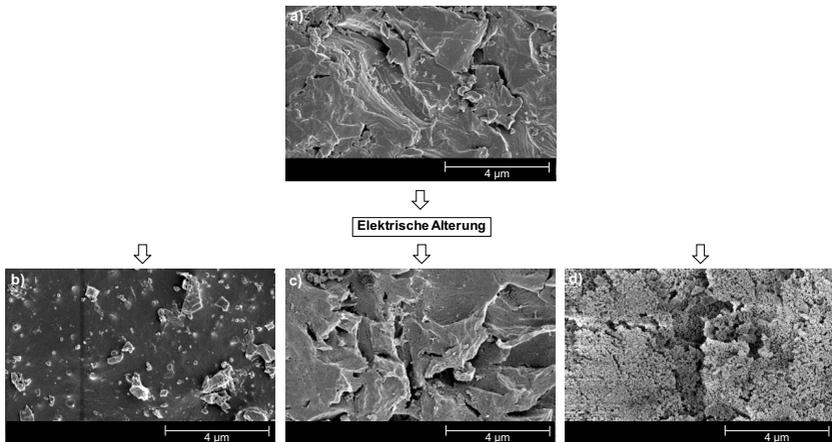


Abbildung 55: Vergleich der REM-Aufnahmen des Erosionsbereichs 3 vor und nach der elektrischen Alterung

- a) nicht gealterte Oberfläche des Standardmaterials
- b) gealterte Oberfläche des Standardmaterials
- c) gealterte Oberfläche des Standardmaterials mit einem Massenanteil von 20% Komponente 1
- d) gealterte Oberfläche des Standardmaterials mit einem Massenanteil von 17 % an SiO₂-Nanopartikeln

In Abbildung 55 a) ist die Oberfläche (Erosionsbereich 3) eines nicht gealterten Probekörpers des Standardmaterials zu sehen. Die Struktur der Oberfläche des Probekörpers resultiert dabei aus der Bearbeitung mit einem Schleifpapier. Unabhängig von der Art der Modifizierung der Probekörper lässt sich diese bei sämtlichen Prüfkörpern nachweisen und wird daher als Referenzoberfläche herangezogen. Abbildung 55 b) zeigt die Oberfläche des gealterten Standardmaterials. In Abbildung 55 c) sieht man die Oberfläche einer gealterten Probe mit einer 20%-igen Harzsubstitution mit Komponente 1. Abbildung 55 d) zeigt die Oberfläche eines gealterten Prüfkörper mit einem Massenanteil von 17 % SiO₂-Nanopartikel.

Bei genauer Betrachtung der erodierten Oberfläche des Standardmaterials (Abbildung 55 b) erkennt man das bereits bekannte Erosionsbild: Es erfolgt ein Abtrag bzw. eine Glättung der Oberfläche. Zusätzlich beobachtet man die Ausbildung von Oxalat-Kristallen. Vergleiche hierzu auch Abbildung 36.

Vergleicht man die Oberflächen der beiden modifizierten Probekörper (Abbildung 55 c, d), so zeigen sich Abweichungen zu dem Erosionsbild des Standardmaterials. Die Oberfläche des Prüflings, dessen Harz durch einen Massenanteil von 20 % Siloxan ersetzt wurde, zeigt gegenüber der des nicht gealterten Standardmaterials, keine nennenswerte Änderung. Lediglich ein geringfügiger Materialabtrag, unter Ausbildung von kleinen Kavitäten mit einem hohen Aspektverhältnis, lässt sich feststellen. Siehe dazu Abbildung 55 b). Dieser wird in den folgenden Kapiteln als „rissige Struktur“ bezeichnet.

Der mit SiO₂-Nanopartikeln gefüllte Probekörper weist eine stark zerklüftete, poröse Oberflächenstruktur auf. Vergleiche dazu auch Abbildung 47. Die ursprüngliche Oberflächenstruktur lässt sich nicht mehr erkennen. Die Erosion hat hier die Organik verstärkt angegriffen und vollständig abgetragen.

Zusätzlich findet man Bruchstellen, an denen Teile der entstandenen Schicht ebenfalls abgetragen sind. Eine derartige Beobachtung lässt sich bei keinem der Prüflinge mit Harzsubstitution machen. Es kann vermutet werden, dass die poröse, spröde Schicht aus SiO₂-Nanopartikel zwar den chemischen Angriff erschwert und es jedoch während der elektrischen Alterung zur weiteren Erosion des darunterliegenden Materials kommt. Da poröse Materialien generell eine geringe Durchschlagsfestigkeit aufweisen, ist auch davon auszugehen, dass die Durchschlagsfestigkeit einer solchen Schicht ebenfalls gering ist. Nicht zuletzt durch freiwerdende Zersetzungsprodukte werden Abplatzungen der entstehenden Schicht begünstigt. Dies bestätigt sich durch die Erosionsvolumenrate in Stickstoff. Trotz des Füllens mit SiO₂-Nanopartikeln kann hier keine nennenswerte Verbesserung der Teilentladungsresistenz festgestellt werden (vergleiche Kapitel 6.2). Eine mechanische Schädigung durch Teilentladungen tritt nach wie vor auf. In der Praxis kommt es auch zum Auftreten von inneren Teilentladungen, sodass eine hohe Porosität auch hierfür nachteilig ist.

Weiterhin ist für die Herstellung eines Demonstrators ein Imprägnierharz mit einer Harzsubstitution von epoxidierten Siloxanen angebracht, da sich eine Abnahme der

Lagerstabilität des Imprägnierharzes durch die Zugabe von SiO₂-Nanopartikeln beobachten lässt, die mit den Ergebnissen von Meichsner konsistent ist.⁸³

Im Weiteren wurden daher ausschließlich Proben mit verschiedenen Graden an Harzsubstitution (Siloxan-Komponente 1) untersucht.

Untersuchung der Oberflächen und der Bruchflächen siloxanhaltiger Probekörper

Um weitere Aussagen über den Effekt der Erhöhung der Teilentladungsresistenz durch Harzsubstitution machen zu können, wurden zunächst die Oberflächen elektrisch gealterter Proben mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops untersucht. Dabei wurde der Einfluss der Umgebungsatmosphäre und des Substitutionsgrads analysiert und interpretiert. Des Weiteren wurden die Probekörper gebrochen und ihr Erosionsprofil im REM und EDX untersucht.

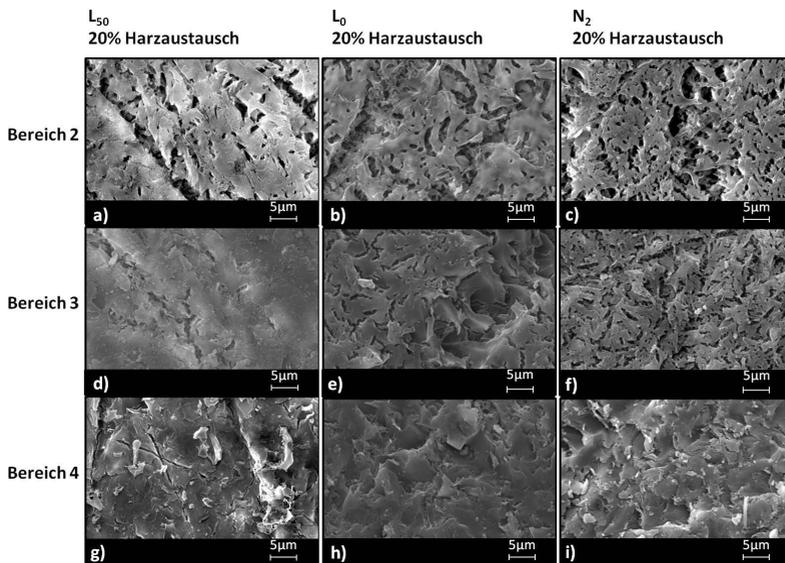


Abbildung 56: REM-Aufnahmen verschiedener Bereiche des Standardmaterials mit 20% Harzaustausch, nach 100 Stunden elektrischer Alterung, bei 10 kV, unter feuchter Luft L₅₀, trockener Luft L₀ und Stickstoff N₂

Abbildung 56 zeigt die Oberflächen von Probekörpern mit einem Massenanteil von 20 % Harzsubstitution nach der elektrischen Alterung in den drei Atmosphären feuchte Luft, trockene Luft und Stickstoff. Für jede der Atmosphären werden Aufnahmen der definierten Erosionsbereiche 2 bis 4 angefertigt. Siehe auch Abbildung 35.

Betrachtet man zunächst den Bereich 2 mit der größten Teilentladungsbelastung, so lassen sich in allen drei Atmosphären stark zerklüftete Oberflächen mit Rissen und Löchern erkennen. Siehe hierzu Abbildung 56 a), Abbildung 56 b) und Abbildung 56 c). In diesem Bereich liegt bei sämtlichen Probekörpern eine ähnliche Oberflächenstruktur vor, die nicht von der Atmosphäre abhängt. Es zeigt sich eine Vielzahl an Löchern und Rissen um den Auflagepunkt der Hochspannungselektrode.

Im Bereich 3 ist die Oberfläche der Probekörper ebenfalls in allen drei Atmosphären mit Rissen durchzogen, jedoch sind die Risslängen und die Rissbreiten deutlich kleiner. Siehe hierzu Abbildung 56 d), Abbildung 56 e) und Abbildung 56 f). Bereiche, in denen das Material vollkommen abgebaut ist, lassen sich nicht erkennen.

Im Bereich 4 weisen die Oberflächen der elektrisch gealterten Proben keine Löcher mehr auf, sondern lediglich Spuren, die auf den Schleifprozess zurückgehen. Siehe hierzu Abbildung 56 g), Abbildung 56 h) und Abbildung 56 i). Die Oberflächen entsprechen im Wesentlichen denen von nicht elektrisch gealterten Proben. Vergleiche hierzu Abbildung 55 a).

Die Ausbildung einer rissigen Oberflächenstruktur nach elektrischer Belastung (Luftatmosphäre 60 ± 10 % relative Feuchte) konnten auch Nazir et al. anhand von Probekörpern aus Silikonkautschuk nachweisen.^{146,147} Da die entstandene Oberflächenschicht der Harzsubstitution zuzuschreiben ist, bestätigt das die gefundenen Ergebnisse.

Im Weiteren wurde der Einfluss des Harzsubstitutionsgrades auf die Oberflächenbeschaffenheit der Probekörper nach der elektrischen Alterung untersucht.

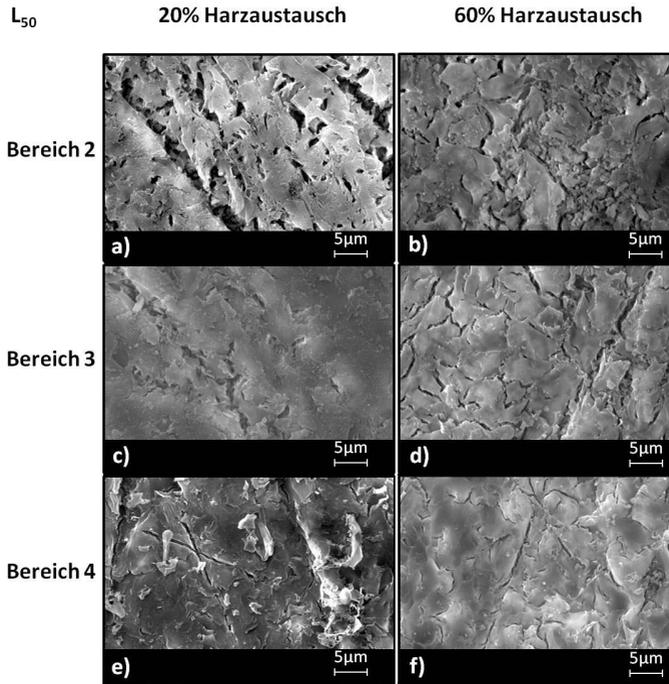


Abbildung 57: REM-Aufnahmen verschiedener Bereiche des Standardmaterials mit einem Massenanteil von 20 % bzw. 60 % Siloxanharz, nach 100 Stunden elektrischer Alterung, bei 10 kV, in feuchter Luft L_{50} , bei Raumtemperatur

Da die Veränderung der Oberfläche durch die elektrische Alterung in allen drei Atmosphären gleich ist, wurde nur die Oberfläche in der schädlichsten Atmosphäre (feuchte Luft) dargestellt und analysiert.

Abbildung 57 zeigt die Erosionsbereiche der Oberflächen von Probekörpern mit einem mit einem Massenanteil von 20 % und 60 % an Siloxanharz nach der elektrischen Alterung.

In Bereich 2 ist die bereits beobachtete rissige Oberflächenstruktur zu sehen. Siehe Abbildung 57 a) und Abbildung 57 b). Die Probe mit einer 60%-igen Harzsubstitution weist jedoch deutlich kleinere und dünnere Risse auf. Einzelne Stellen in Abbildung 57 b) zeigen eine viel feinere Rissbildung.

In Erosionsbereich 3 lässt sich wieder eine deutlich geringere Ausprägung der rissigen Oberflächenstruktur erkennen, wobei die Risse bei einem Massenanteil von 60 % feiner sind. Siehe hierzu Abbildung 57 c) und Abbildung 57 d).

In Bereich 4, der Probe mit einem Massenanteil von 20 % an Siloxanharz, sind die Erosionspuren kaum mehr vorhanden. Siehe Abbildung 57 e). Der Probekörper mit einem Massenanteil von 20 % an Siloxanharz (Abbildung 57 f)) zeigt in Bereich 4 schwache Anzeichen einer Erosion.

Um die rissige Oberflächenstruktur unter definierten Umgebungsbedingungen analysieren zu können, wurden elektrisch gealterte Proben gebrochen und die Bruchprofile mittels REM und EDX untersucht.

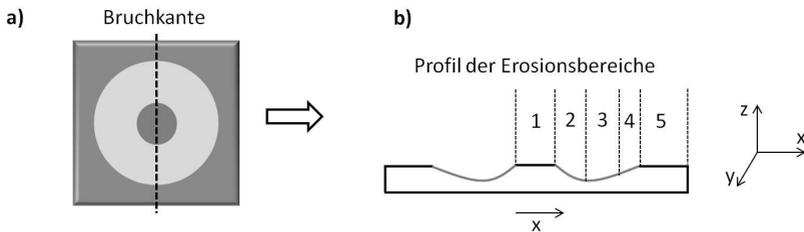


Abbildung 58: Schematische Darstellung einer gealterten Probe und deren Erosionsprofil mit fünf Erosionsbereichen

Abbildung 58 a) stellt schematisch eine erodierte Probe dar. Der Bruch der Probekörper erfolgt entlang der gestrichelten Linie (Bruchkante). Zur Analyse der Schädigungsbereiche 1 bis 5 wurde das Profil der Bruchkante entlang der x-Achse untersucht. Siehe hierzu Abbildung 58 b).

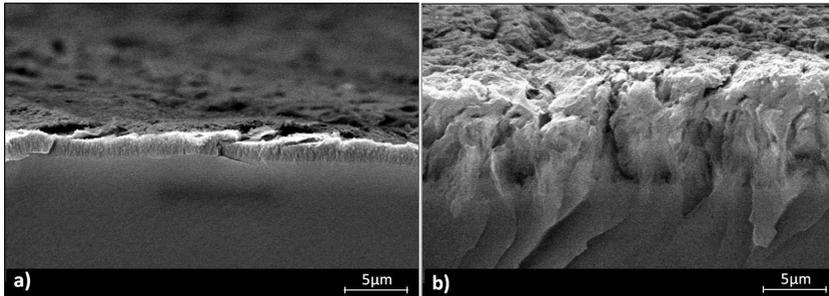


Abbildung 59: REM-Aufnahme des Bruchprofils einer Probe mit einem Massenanteil von 60 % an Siloxanharz, nach 100 Stunden elektrischer Alterung, bei 10 kV, in feuchter Luft.

a) Übersichtsaufnahme b) Detailaufnahme

In Abbildung 59 ist das Bruchprofil einer in feuchter Luft elektrisch gealterten Probe mit einem Massenanteil von 60 % an Siloxanharz zu sehen. Die Übersichtsaufnahme (Abbildung 59 a)) zeigt den Erosionsbereich 2. Im Vergleich zum Material im Probeninneren ist eine Veränderung der Oberfläche ersichtlich. Man erkennt deutlich die Ausbildung einer Schicht an der Probenoberfläche, die an ihrer dicksten Stelle eine Stärke von ca. 10 µm aufweist. In Abbildung 59 b) ist eine Vergrößerung dieser Schicht zu sehen. Kleine, erkennbare Risse durchdringen die Schicht nicht vollständig, sondern enden nach wenigen Mikrometern.

Die gefundene Schicht erstreckt sich über fast alle Erosionsbereiche und ist vom Grad der Harzsubstitution und der Atmosphäre unabhängig. Ihre Dicke nimmt von Erosionsbereich 2 bis Erosionsbereich 4 radial nach außen hin ab. Das Maximum (ca. 10 µm) wird dabei stets in Bereich 2 beobachtet und kann sowohl bei einer Probe mit einem Massenanteil von 20 % an Siloxanharz als auch bei einer Probe mit einem Massenanteil von 60 % an Siloxanharz gemessen werden. In Bereich 5 ist keine Schichtbildung mehr zu erkennen.

Um weitere Erkenntnisse über die gefundene Schicht zu gewinnen, wurden die Proben von der Probenoberfläche aus bis ins Probeninnere mittels EDX vermessen. Siehe hierzu die negative z-Richtung in Abbildung 58 b).

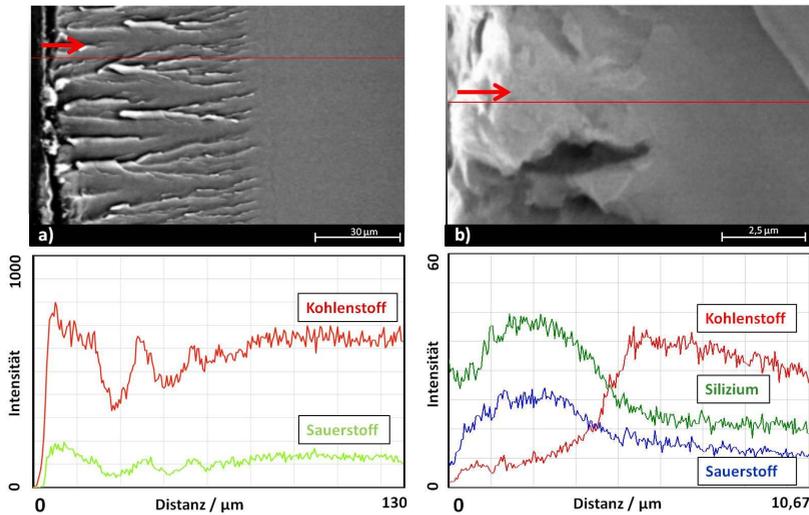


Abbildung 60: EDX-Aufnahmen des Bruchprofils im Erosionsbereich 3, nach 100 Stunden elektrischer Alterung, bei 10 kV, in feuchter Luft

a) Standardmaterial b) Probe, dessen Harz einen Massenanteil von 20 % an Siloxanharz aufweist

Abbildung 60 zeigt die EDX-Messung der Profile des Standardmaterials und einer Probe, dessen Harz einem Massenanteil von 20 % an Siloxanharz aufweist, nach der elektrischen Alterung in feuchter Luft. Die roten Linien und Pfeile markieren die Position und die Richtung, an der das Profil aufgenommen wurde (siehe Abbildung 60 oben). Aufgetragen ist die Intensität in Abhängigkeit der Entfernung zur Oberfläche.

In Abbildung 60 a) ist die Messung des Standardmaterials zu sehen. Man erkennt, dass sich durch die elektrische Alterung die elementare Zusammensetzung der Oberfläche kaum verändert. Von der Oberfläche bis ins Innere des Materials bleibt das Verhältnis von Kohlenstoff zu Sauerstoff annähernd konstant. Die vorhandenen Schwankungen gehen auf Randeffekte zurück. Unabhängig von der elementaren Zusammensetzung lässt sich eine Veränderung der Oberfläche durch die elektrische Alterung erkennen.

Abbildung 60 b) zeigt, dass die beschriebene rissige Oberflächenschicht an Kohlenstoff verarmt ist und nahezu ausschließlich aus Silizium und Sauerstoff besteht. Von der Probenoberfläche ausgehend, zeigt sich ein starker Anstieg der Intensität für die Elemente

Silizium und Sauerstoff. Dieses Verhältnis bleibt solange konstant, bis der Übergang zur unbeschädigten Materialschicht erfolgt. Ab dem Übergang steigt die Intensität für Kohlenstoff rapide an. Im weiteren Verlauf ändert sich das Verhältnis der gemessenen Elemente nicht mehr. Zusätzlich lässt sich durch Thermogravimetrie in Luft nach mehrfacher Aufheizung auf 800 °C eine Restmasse von 4,46 % an SiO₂ nachweisen. Bei einer molaren Masse von 28 g/mol von Si und O₂ von 32 g/mol entspricht das einem Si-Anteil von 2,08 % in dem Imprägnierharz. Dieses Ergebnis bekräftigt die EDX-Analyse. Auch, dass eine rein thermische Degradation von Silikonkautschuk zu SiO₂ führt, spricht für die Ausbildung einer glasartigen Schicht aus Silizium und Sauerstoff.¹⁴⁸

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass durch die Harzsubstitution eine deutliche Verbesserung der Teilentladungsresistenz erzielt wird. Diese ist in jeder untersuchten Umgebungsatmosphäre zu beobachten. Proben mit einer Harzsubstitution zeigen nach der elektrischen Alterung eine rissige Oberflächenschicht. Die Länge und Breite der Risse ist unabhängig von der Umgebungsatmosphäre und nimmt mit steigender Harzsubstitution ab. EDX-Messungen zeigen, dass die entstandene glasartige Oberflächenschicht aus Silizium und Sauerstoff besteht (den Elementen der Substitutionskomponente) und nur geringe Mengen Kohlenstoff enthält. Man erkennt, dass die oberflächlichen Risse die glasartige Schicht nicht vollständig durchdringen. Einzelne Risse, die doch das Innere des Probematerials erreichen, können dem Bruchvorgang geschuldet sein. Mit steigender Harzsubstitution verdichtet sich die glasartige Oberflächenschicht (Silizium-Sauerstoffschicht) deutlich und erzeugt dadurch eine erhöhte Teilentladungsresistenz. Dies ist konsistent mit dem erhöhten anorganischen Anteil des Substitutionsmaterials. Je höher die Harzsubstitution, desto weniger Organik kann erodiert werden. Die maximale Schichtdicke ist bei den unterschiedlichen Harzsubstitutionsgraden annähernd gleich. Diese Beobachtung belegt, dass die Erosion durch Teilentladungen nur bis in eine gewisse Tiefe vordringt. Die starke Erhöhung der Teilentladungsresistenz in feuchter Luft, wie sie in Kapitel 6.3.4 beschrieben ist, resultiert daraus, dass die entstandene glasartige SiO_x-Schicht den verstärkten chemischen Angriff auf die restliche Organik im Polymer verhindert und vor weiterer Oxidation schützt. Ein Fortschreiten der Erosion wird dadurch verzögert bzw. verhindert.

Im Vergleich zu Proben, die mit SiO₂-Nanopartikel gefüllt wurden, weist die entstandene Schicht eine deutlich dichtere Struktur auf. Die elektrische Durchschlagsfestigkeit und die mechanische Stabilität dieser Schicht ist folglich wesentlich höher und sorgt auch für eine

verbesserte Teilentladungsresistenz in Stickstoff-Atmosphäre (siehe Abbildung 53). Die ursprüngliche Oberflächenstruktur bleibt auch nach der elektrischen Alterung näherungsweise erhalten (siehe Abbildung 55).

Da eine Schichtbildung auch bei einer geringen Harzsubstitution auftritt, empfiehlt sich erneut eine Harzsubstitution mit einem Massenanteil von 20 %.

6.4 Substitution der Harzkomponente mit POSS

Im Folgenden wurden zwei spezielle Harze für die Substitution verwendet, um neben der Teilentladungsresistenz und der Glasübergangstemperatur auch dielektrische Eigenschaften für Polymere in einem Isolationssystem einstellen zu können. Es wurden Vergleiche mit dem Standardmaterial und der Komponente 1 durchgeführt.

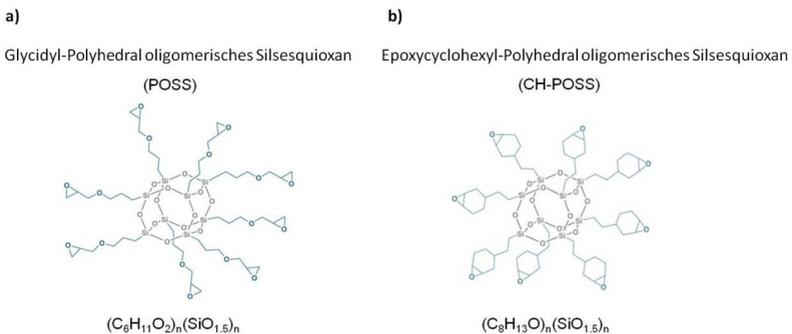


Abbildung 61: Strukturformeln der POSS-Materialien¹⁴⁹

Bei den verwendeten Spezialharzen handelt es sich um polyedrische oligomere Silsesquioxane.¹⁴⁹ Die Strukturformeln der verwendeten Harze sind in siehe Abbildung 61 dargestellt. Aufgrund ihrer besonderen chemischen Struktur können sie als eine Art Partikel angesehen werden.¹⁵⁰ Mit Abmessungen von ca. ein bis drei Nanometer gelten sie als „kleinste SiO-Nanopartikel“. ¹⁵¹ Entsprechend ihrer Funktionalität können diese „Partikel“, im Gegensatz zu herkömmlichen Nanopartikeln, chemisch in das polymere Netzwerk eingebaut werden. Auf diese Weise sollen teilentladungsresistente Polymere mit einer hohen Netzwerkdicke und verbesserten mechanischen Eigenschaften durch eine Erhöhung der Glasübergangstemperatur geschaffen werden.

6.4.1 Teilentladungsresistenz

Durch die Verwendung von Epoxycyclohexyl-POSS - siehe Abbildung 61 b) - sollte eine Erhöhung der Glasübergangstemperatur und gleichzeitig eine hohe Teilentladungsresistenz erzielt werden. Die beiden POSS-Materialien wurden, wie Komponente 1 als Harzsubstitution verwendet und der Einfluss auf die Teilentladungsresistenz ermittelt. Insbesondere wurde untersucht, ob die beiden Spezialharze bereits bei einer geringen Harzsubstitution eine höhere Teilentladungsresistenz hervorrufen als die Komponente 1.

Abbildung 62 zeigt die Erosionsvolumenrate von Probekörpern mit einem Massenanteil von 10 % an POSS und Komponente 1, im Vergleich zum Standardmaterial. Alle Probekörper wurden in feuchter Luft elektrisch gealtert.

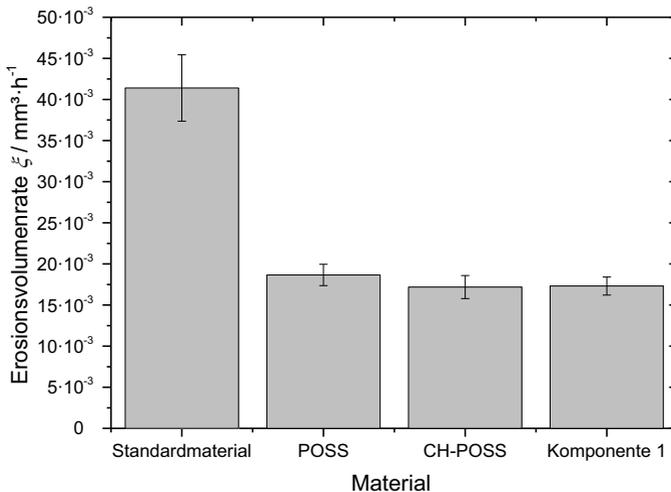


Abbildung 62: Erosionsvolumenrate des Standardmaterials bzw. mit einem Massenanteil von 10% an POSS, CH-POSS und Komponente 1, nach 100 Stunden elektrischer Alterung in feuchter Luft

Die Bestimmung der Erosionsvolumenrate ergibt, dass sich auch mit POSS eine Verbesserung der Teilentladungsresistenz erzielen lässt. Ausgehend von der Erosionsvolumenrate des Standardmaterials ($\xi = 41,4 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) zeigen die beiden Spezialharze den gleichen positiven Effekt auf die Teilentladungsresistenz wie

Komponente 1. Bei allen drei Substitutionsharzen lässt sich eine Reduzierung der Erosionsvolumenrate auf ca. $17 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ messen. Heid et al. beschreiben ebenfalls in einer Studie den Einfluss eines glycidoxy-funktionalisierten polyedrischen oligomeren Silsesquioxanes auf die Teilentladungsresistenz. Bei konstanter Lückengrößen unter nicht definierten Umgebungsbedingungen konnten die Autoren bei einer Spannung von 4 kV und einer Frequenz von 300 Hz nach 30 Stunden elektrischer Alterung, ebenfalls durch eine Harzsubstitution mit einem Massenanteil von 20 %, eine Verbesserung der Teilentladungsresistenz um den Faktor 7 messen.¹⁵² Dies bestätigt den positiven Einfluss einer Harzsubstitution von Epoxidharzen mit Siloxan-Komponenten auf die Teilentladungsresistenz und ist mit den gefundenen Ergebnissen stimmig. Vergleiche hierzu Kapitel 6.3.4 und 6.3.5. Auch Huang et al. konnten eine Reduzierung der Erosionstiefe durch eine Verwendung von Octa(aminophenyl)silsesquioxane erzielen.¹⁵¹ Die Versuche in nicht definierten Umgebungsbedingungen bei 4 kV mit einer konstanten Lückengröße (0,2 mm) zwischen der HV-Elektrode (Durchmesser 1 mm; Radius 0,5 mm) und dem Dielektrikum zeigten bei einem Massenanteil von 10 % in einem cycloaliphatischen Epoxidharz eine Verringerung der Erosionstiefe um den Faktor 2. Dies bestätigt zusätzlich die gefundenen Ergebnisse. Weiterhin konnten Gua et al. an thermoplastischen LDPE-Probekörpern durch das Hinzufügen von Octamethyl-POSS ebenfalls eine Verbesserung der Teilentladungsresistenz bei nicht definierten Umgebungsbedingungen beschreiben.⁶² Dies zeigt, dass der Effekt einer Verbesserung der Teilentladungsresistenz auch auf thermoplastische Polymere übertragbar ist und zeigt gleichzeitige weitere Anwendungsbereiche auf.

Die Harzsubstitution mit den beiden Spezialharzen zeigt eine etwa gleich große Verbesserung im Vergleich zu anderen siloxanhaltigen Materialien. Die Ergebnisse belegen erneut, dass der positive Einfluss auf die Teilentladungsresistenz ausschließlich auf den Siloxananteil zurückzuführen ist und nicht auf die Netzwerkdicke oder andere Eigenschaften. Da durch die Spezialharze im Vergleich zu Komponente 1 keine zusätzliche Verbesserung der Teilentladungsresistenz erzielt werden konnte, wird im Folgenden der Einfluss auf die dielektrischen Eigenschaften untersucht.

6.4.2 Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Eigenschaften

Bei Betrieb einer elektrisch rotierenden Maschine sind die polymeren Werkstoffe des Isolationssystems neben Teilentladungen auch thermischen Belastungen ausgesetzt. Diese kommen unter anderem durch dielektrische Verluste und einer damit verbundenen Wärmeentwicklung zustande. Da sich neben den mechanischen auch die dielektrischen Eigenschaften der Polymere im Bereich der Glasübergangstemperatur stark ändern, ist es notwendig, diese an die entsprechenden Betriebstemperaturen anzupassen. Von den verwendeten Spezialharzen erreichte man durch eine Harzsubstitution mit Epoxycyclohexyl-POSS (CH-POSS) eine höhere Glasübergangstemperatur als mit Glycidyl-POSS. Daher wurde in den weiteren Untersuchungen nur noch CH-POSS eingesetzt.

Im Folgenden wurde der Einfluss der Harzsubstitution auf den Verlustfaktor und die relative Permittivität in Abhängigkeit der Temperatur untersucht. Neben dem reinen Standardmaterial wurden Probekörper mit einem hohen und einem niedrigen Siloxangehalt analysiert und der Einfluss von CH-POSS, in Kombination mit Komponente 1, beschrieben. Für den Einsatz als Imprägnierharz in einer elektrisch rotierenden Maschine sind besonders die dielektrischen Eigenschaften bei einer Temperatur über 100 °C relevant, weshalb die Temperatur, bei der der Verlustfaktor ein lokales Maximum erreicht, hier interessant ist.

In Abbildung 63 ist der Verlustfaktor in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt. Erwartungsgemäß ist bei allen Probekörpern eine ähnliche Temperaturabhängigkeit zu beobachten. Im Bereich der Glasübergangstemperatur weist der Verlustfaktor bei allen Proben ein lokales Maximum auf. Bei einer weiteren Erhöhung der Temperatur fällt der Verlustfaktor zunächst ab und steigt dann rapide an.

Der Verlustfaktor des Standardmaterials - siehe blaue Kurve (0%) in Abbildung 63 -, der bei Raumtemperatur einen Wert von $3,0 \cdot 10^{-3}$ aufweist, erreicht sein lokales Maximum ($\tan \delta = 0,10$) bei einer Temperatur von 142 °C.

Durch eine Harzsubstitution verschiebt sich das lokale Maximum und variiert in seiner Höhe.

Die schwarze Kurve (10% CH-POSS) in Abbildung 63 zeigt den Verlustfaktor für eine Probe, bei der eine Harzsubstitution mit einem Massenanteil von 10 % mit CH-POSS vorgenommen wurde. Diese weist bei Raumtemperatur einen geringeren Wert für den Verlustfaktor ($\tan \delta = 2,0 \cdot 10^{-3}$) auf als das Standardmaterial. Sein lokales Maximum

($\tan \delta = 0,104$) erreicht der Verlustfaktor bei einer Temperatur von 156 °C und damit deutlich später als beim Standardmaterial.

Bei einer Harzsubstitution mit einem Massenanteil von 10 % mit Komponente 1 - siehe rote (10% K1) Kurve in Abbildung 63 - zeigt sich, im Vergleich zum Standardmaterial, ein leicht erhöhter Verlustfaktor bei Raumtemperatur ($\tan \delta = 4,0 \cdot 10^{-3}$). Der Wert des lokalen Maximums ($\tan \delta = 9,0 \cdot 10^{-2}$) ist etwas niedriger und wird bereits bei einer Temperatur von 130 °C erreicht. Weiterhin lässt sich eine leichte Verbreiterung des lokalen Maximums durch eine Harzsubstitution mit der Komponente 1 erkennen. Dieser Trend wird durch eine Harzsubstitution mit einem Massenanteil von 40 % mit Komponente 1 weiter verstärkt. Siehe hierzu die grüne Kurve (40% K1) in Abbildung 63.

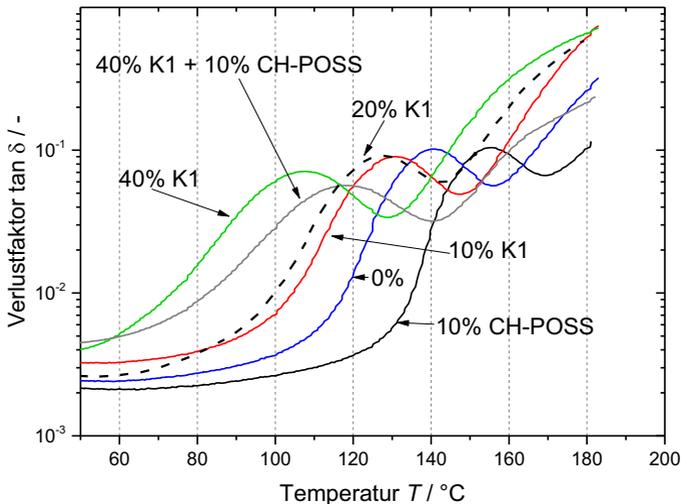


Abbildung 63: Verlustfaktor des Standardmaterials und Proben mit unterschiedlicher Harzsubstitution in Abhängigkeit der Temperatur. Messfrequenz: 50 Hz

Aus Abmischungen von Komponente 1 mit CH-POSS (Massenanteil von 40 % an Komponente 1 und einem Massenanteil von 10 % an CH-POSS) - siehe graue Kurve (40% K1 + 10% CH-POSS) in Abbildung 63 -, wird ersichtlich, dass mit steigendem Anteil der Komponente 1 der Verlustfaktor reduziert werden kann und im Vergleich zur grünen Kurve

(40% K1) sich gleichzeitig, durch das Hinzufügen von CH-POSS, das lokale Maximum hin zu höheren Temperaturen verschiebt.

Der temperaturabhängige Verlustfaktor des bisher als geeignet herausgearbeiteten Substitutionsgrades - Massenanteil von 20 % mit Komponente 1 - wird durch die gestrichelte Kurve (20% K1) in Abbildung 63 dargestellt. Das lokale Maximum ($\tan \delta = 9,1 \cdot 10^{-2}$) wird bei einer Temperatur von 129 °C erreicht.

Im Weiteren wurde für dieselben Proben der Einfluss der Harzsubstitution auf die relative Permittivität untersucht und das Ergebnis in Abbildung 64 dargestellt. Der Fokus lag auf der Temperatur, bei der die relative Permittivität den höchsten Wert erreicht hat.

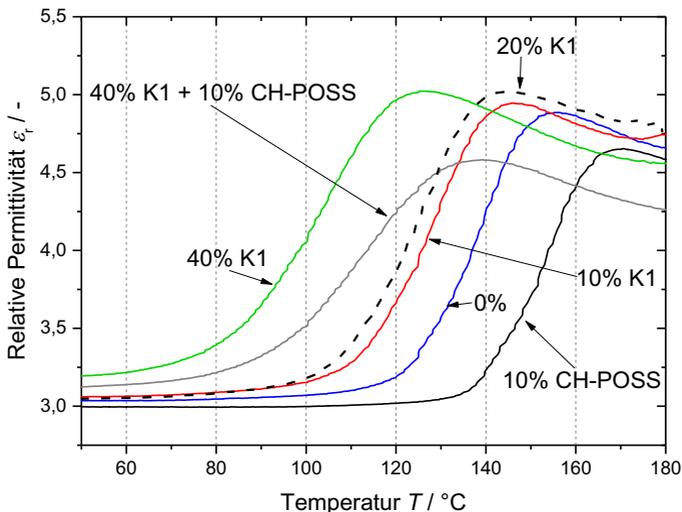


Abbildung 64: Relative Permittivität des Standardmaterials und verschiedener Harzaustauschmaterialien in Abhängigkeit der Temperatur. Messfrequenz: 50 Hz

Bei allen Probekörpern zeigt die relative Permittivität einen ähnlichen Verlauf. Im Bereich der Glasübergangstemperatur steigt die relative Permittivität steil an, erreicht ihr Maximum oberhalb der Glasübergangstemperatur und fällt mit zunehmender Temperatur wieder ab.

Das Standardmaterial erreicht seinen maximalen Wert von $\epsilon_r = 4,9$ bei einer Temperatur von 156 °C. Analog des Verlustfaktors lässt sich die Lage des Maximums der relativen Permittivität durch die Harzsubstitution beeinträchtigen bzw. einstellen.

Im Vergleich zum Standardmaterial - siehe blaue Kurve (0%) in Abbildung 64 - lässt sich die relative Permittivität durch eine Harzsubstitution mit einem Massenanteil von 10 % an CH-POSS - siehe schwarze Kurve (10% CH-POSS) in Abbildung 64 - erniedrigen und das temperaturabhängige Maximum zu höheren Temperaturen verschieben.

Durch eine zunehmende Harzsubstitution (Massenanteil von 10 bzw. 40 %) mit Komponente 1 - siehe rote Kurve (10% K1) und grüne Kurve (40% K1) in Abbildung 64 - lässt sich eine leichte Erhöhung der relativen Permittivität messen. Das lokale Maximum erhöht sich ebenfalls leicht und verschiebt sich mit steigendem Siloxananteil zu niedrigeren Temperaturen im Vergleich zum Standardmaterial. Der temperaturabhängige Verlauf der relativen Permittivität des bisher als geeignet, herausgearbeiteten Substitutionsgrades - Massenanteil von 20 % mit Komponente 1 - wird durch die gestrichelte Kurve (20% K1) in Abbildung 64 dargestellt.

Aus der Abmischung der Komponente 1 und CH-POSS lässt sich erkennen, wie durch CH-POSS der Erhöhung der relativen Permittivität durch Komponente 1 entgegengewirkt werden kann. Auch die Temperatur des lokalen Maximums kann durch CH-POSS wieder deutlich erhöht werden. Siehe hierzu die graue Kurve (40% K1 + 10% CH-POSS) in Abbildung 64.

Die Messungen der dielektrischen Eigenschaften belegen deren Abhängigkeit von der Temperatur und der Harzsubstitution. Die Kurven in Abbildung 63 zeigen den erwarteten Verlauf mit einem lokalen Maximum im Bereich der jeweiligen Glasübergangstemperatur. Dies resultiert aus einer zunehmenden Beweglichkeit der Molekülketten. Ausgehend von seinem Maximum nimmt der Verlustfaktor mit steigender Temperatur wieder ab, da die Ausrichtung der Dipole im elektrischen Feld erschwert wird. Der erneute rapide Anstieg des Verlustfaktors beruht auf der Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit.¹⁶

Auf analoge Weise lässt sich der Kurvenverlauf der relativen Permittivität erklären. Im Bereich der Glasübergangstemperatur erfolgt durch die größere Beweglichkeit der Moleküle eine verstärkte Polarisierbarkeit der Probekörper, die in einer höheren relativen Permittivität resultiert. Die Abnahme der relativen Permittivität bei einer weiteren Erhöhung der

Temperatur lässt sich mit der erschwerten Ausrichtung der Dipole im elektrischen Wechselfeld begründen. Vergleiche hierzu Abbildung 9.¹⁶

Mit einer zunehmenden Harzsubstitution durch die Komponente 1, kommt es bei der jeweiligen Glasübergangstemperatur im Vergleich zum Standardmaterial zu einer Erniedrigung des Verlustfaktors und zu einer Erhöhung der relativen Permittivität. Gleichzeitig verschiebt sich die Glasübergangstemperatur hin zu niedrigeren Temperaturen, was für manche Anwendungen bei höheren Temperaturen nachteilig ist. Durch eine Harzsubstitution mit einem Massenanteil von 10 % an CH-POSS lässt sich die relative Permittivität erniedrigen und ihr Maximum hin zu höheren Temperaturen verschieben. Dies ist konsistent mit einer erhöhten Netzwerkdicke bzw. einer relativ hohen Glasübergangstemperatur von $T_g = 161$ °C. Streibl et al. beschreiben ebenfalls die Absenkung der relativen Permittivität und des Verlustfaktors von PP durch Abmischungen mit OctaMethyl POSS und Isooctyl POSS.¹⁵³

Ausgehend von einem cycloaliphatischen Epoxidharz zeigte sich bei Huang et al. eine Erhöhung des Verlustfaktors und der relativen Permittivität durch den Einsatz von Octa(aminophenyl)silsesquioxan sowohl bei Raumtemperatur als auch bei erhöhten Temperaturen, was für eine Herabsetzung der Netzwerkdicke bzw. der Glasübergangstemperatur spricht.¹⁵¹ Dies bestätigt, dass eine Harzsubstitution verwendet werden kann, um das Netzwerk zu flexibilisieren.

Wie die Messergebnisse der Erosionsvolumenrate belegen, nimmt die Teilentladungsresistenz mit steigender Harzsubstitution durch Komponente 1 zu. Gleichzeitig werden dabei die Glasübergangstemperatur und dielektrischen Eigenschaften beeinträchtigt. Durch eine zusätzliche Beimischung von CH-POSS kann dieser entgegengewirkt werden. Beispielsweise lässt sich bei einer Harzsubstitution mit einem Massenanteil von 40 % an Komponente 1, durch die Zugabe von CH-POSS mit einem Massenanteil von 10 %, die Glasübergangstemperatur wieder erhöhen und die relative Permittivität erniedrigen.

Durch geeignete Harzsubstitutionen lassen sich die gewünschten mechanischen und dielektrischen Eigenschaften gezielt einstellen und gleichzeitig eine hohe Teilentladungsresistenz gewährleisten. Unter Abwägung der Beeinträchtigung der dielektrischen Eigenschaften und einer möglichst hohen Teilentladungsresistenz, zeigt sich auch hier eine geringe Harzsubstitution mit einem Massenanteil von 20 % als vorteilhaft.

7 Herstellung und elektrische Auslagerung von Demonstratoren

Bei der Herstellung von tubularen Demonstratoren (Prüfkörper für Lebensdauertests) wurden die gewonnenen Ergebnisse berücksichtigt und die Demonstratoren unter einsatznahen Bedingungen elektrisch gealtert.

Die Herstellung wurde gemäß dem Stand der Technik nach dem Vacuum Pressure Impregnation-Prozess (VPI-Prozess) durchgeführt. Im VPI-Prozess wurden vorab mit porösen Glimmerbändern bewickelte Kupferrohre mit einem Gemisch aus Harz und Härter unter Vakuum imprägniert und anschließend thermisch gehärtet. Bei der Imprägnierung kamen das Standardmaterial und die neu entwickelte Harzformulierung mit einer geringen Harzsubstitution zur Erhöhung der Teilentladungsresistenz zum Einsatz.

Unter Berücksichtigung der Glasübergangstemperatur, den temperaturabhängigen dielektrischen Eigenschaften, der größtmöglichen Teilentladungsresistenz und der Verarbeitbarkeit wurde für die Imprägnierung der Demonstratoren eine Harzsubstitution mit einem Massenanteil von 20 % der Komponente 1 gewählt.

Untersucht wurde der Einfluss einer erhöhten Teilentladungsresistenz auf die elektrische Lebensdauer.

7.1 Herstellung und Testanordnung

Zur Herstellung der Demonstratoren wurden Kupferrohre mit einer Länge von $l = 80$ cm und einem Außendurchmesser von $d_A = 3$ cm verwendet, auf denen sechs Lagen des porösen Glimmerbands Sisapor 322.64-16 der Firma vonRoll mit einer Bandagiermaschine (KGB 100 der Firma Kabatec) aufgetragen wurden. Die Glimmerbandlagen wurden mit einem Bandzug von 1,6 bar/mm und einer 50%-Überlappung gewickelt und stellen, nach der Imprägnierung mit dem reaktiven Gemisch aus Harz und Härter, die Hauptisolierung (Dicke $d = 1,5$ mm) dar. In Abbildung 65 a) ist die Bandagiermaschine beim Anbringen der Glimmerbänder auf einen Prüfling zu sehen. Das weiße Rechteck in Abbildung 65 a) kennzeichnet den Bereich (bzw. Prüfling), der in Abbildung 65 b) vergrößert dargestellt ist. Der gezeigte Prüfling ist bereits bis zur Hälfte mit der ersten Lage Glimmerband bewickelt. Auf diese Weise wurden insgesamt 18 Prüflinge hergestellt und in zwei Kollektive zu jeweils neun Prüflingen aufgeteilt.

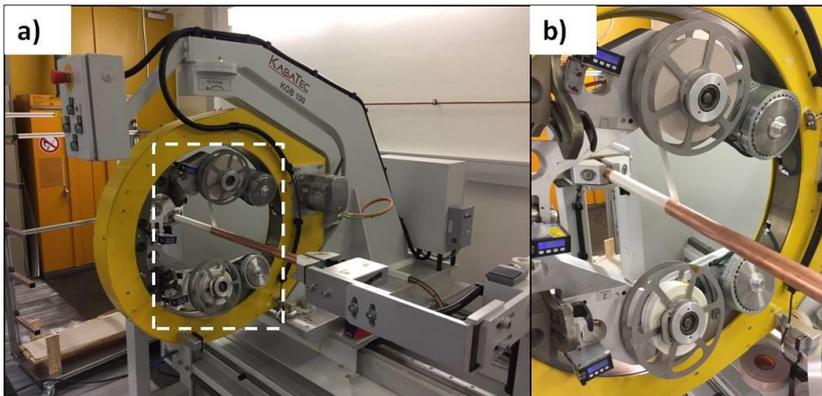


Abbildung 65: Bandagiermaschine bei der Applizierung der Hauptisolierung

Die bewickelten Prüflinge eines jeden Kollektives wurden anschließend jeweils dem Vacuum Pressure Impregnation Process unterzogen. Ein Kollektiv wurde mit dem Standardmaterial imprägniert. Dieses entsprach dem derzeitigen Stand der Technik und stellte die Referenz für den Lebensdauertest dar. Für das zweite Kollektiv wurde die neu entwickelte Harzformulierung mit einer geringen Harzsubstitution mit einem Massenanteil von 20 % der Komponente 1 verwendet. Bei der Imprägnierung wurden die Prüfkörper in die leere Tränkwanne eingebracht und unter Vakuum bei 60 °C 12 Stunden lang getrocknet. Nach der Trocknung wurde der Imprägnierbehälter bzw. die Tränkwanne mit der entsprechenden Harzformulierung geflutet und der Druck mit 50 mbar/min auf 3 bar Überdruck erhöht. Der Überdruck wurde drei Stunden lang konstant gehalten. Nachdem der Umgebungsdruck wiederhergestellt war, wurde die überschüssige Harzformulierung in die Harzkessel zurückgepumpt. Im Idealfall erfolgte auf diese Weise eine vollständige Durchtränkung der einzelnen Lagen des Glimmerbandes ohne die Ausbildung von Hohlräumen bzw. Lufteinschlüssen. Anschließend erfuhren die Prüfkörper, analog dem Härteprofil bei planaren Prüfkörpern, eine thermische Härtung, wodurch die Hauptisolation fertiggestellt wurde. Nach dem Härtungsprozess wurden die beiden Komponenten, Außenglimmschutz (AGS) und Endglimmschutz (EGS) im Sprühverfahren auf der Hauptisolation (HI) appliziert. Außenglimmschutz und Endglimmschutz bildeten die Außenelektroden, die einen Lebensdauertest des Materials bzw. der Hauptisolation ermöglichten. Beide Komponenten bestanden aus einem bei Raumtemperatur härtenden

Harz/Härtergemisch und den entsprechenden Füllstoffen, wie sie derzeit verwendet werden. Der AGS sorgte für eine hohlraumfreie Anbindung der Hauptisolierung an das Erdpotential des Blechpakets. Damit wurde eine Homogenisierung des elektrischen Feldes innerhalb der Hauptisolierung gewährleistet.⁸ Am Übergangsbereich von AGS zu EGS würden ohne die feldsteuernden Eigenschaften des EGS, aufgrund der tangentialen Komponente der Feldstärke, Gleitentladungen an der Oberfläche entstehen. Um diese zu verhindern, wurden Füllstoffe mit einem nichtlinearen, feldabhängigen Widerstand verwendet. Dadurch ließ sich eine resistiv-kapazitive Feldsteuerung erzeugen, die das elektrische Potential bis zum Ende des EGS linear aufbaute.¹⁵⁴ Für den Lebensdauertest wurde parallel an allen Kupferrohren bzw. auf der Innenseite der Hauptisolation Hochspannung (HS) angelegt und der Außenglimmschutz an Erdpotential angebunden.

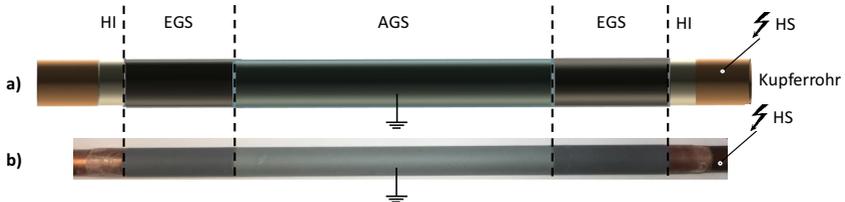


Abbildung 66: a) Schematische Darstellung eines tubularen Prüfkörpers
b) Realer, tubularer Prüfkörper

In Abbildung 66 a) ist der Aufbau eines tubularen Prüflings zu sehen. Abbildung 66 b) zeigt eine reale Darstellung eines fertigen Prüflings. Durch das Sprühverfahren ergaben sich leichte Schwankungen in den Schichtdicken des AGS und EGS, die jedoch keinen Einfluss auf die Versuche hatten. Die Abmessungen der Prüflinge (bzw. der einzelnen Bestandteile des applizierten Isolationssystems) sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

Tabelle 9: Schichtdicke und Länge des Isolationssystems

Komponente	Schichtdicke in μm	Länge in mm
Hauptisolation	1500	700
AGS	100 bis 120	400
EGS	120 bis 150	110

7.2 Versuchsbeschreibung

Die beiden hergestellten Kollektive wurden einem Lebensdauertest unter erhöhter elektrischer Belastung unterzogen. Dabei wurde eine Hochspannungsprüfzelle (WPP 70) der Firma MPS verwendet. Ziel war es, den Einfluss der Harzsubstitution mit einem Massenanteil von 20 % der Komponente 1 auf die elektrische Lebensdauer unter betriebsnahen Bedingungen zu untersuchen. Aufgrund der Dimension der Demonstratoren konnten diese nur bei nicht definierten Umgebungsbedingungen dem Lebensdauertest unterzogen werden. Für eine beschleunigte elektrische Alterung wurden die 18 Prüflinge parallel einer Prüfspannung von $U_{\text{eff.}} = 27,6$ kV ausgesetzt, was dem Dreifachen der Nennspannung U_n entspricht und einer effektiven Feldstärke von 18,4 kV/mm bezogen auf eine Dicke der Hauptisolation von 1,5 mm. Ventilatoren gewährleisteten eine Kühlung der Probekörper und einen Abtransport reaktiver Nebenprodukte. Während des Tests der elektrischen Lebensdauer kam es zum Auftreten von Teilentladungen, die das Isolationssystem schädigten. Dies erfolgte hauptsächlich durch innere Teilentladungen. Erreichte die Erosion ein so großes Ausmaß, dass die Durchschlagsfestigkeit des Dielektrikums überschritten wurde, kam es zu einem elektrischen Durchschlag. Der entsprechende Prüfling wurde dann dem Testarrangement entnommen und seine Belastungsdauer bzw. die elektrische Lebensdauer notiert.

7.3 Ergebnisse

Abbildung 67 zeigt die mittleren Lebensdauern mit der jeweiligen Standardabweichung für die beiden Kollektive. Es ist ein deutlicher Unterschied zwischen den Lebensdauern der beiden Kollektive zu erkennen.

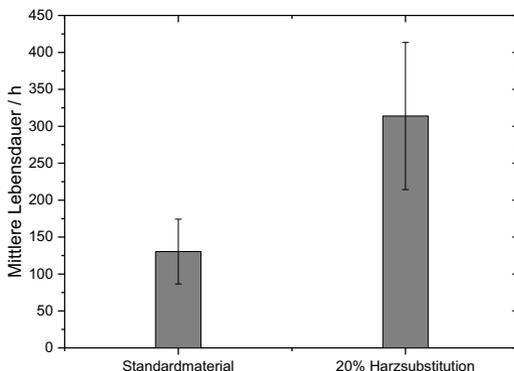


Abbildung 67: Lebensdauer von tubularen Prüfkörpern des Standardmaterials und Prüfkörpern mit einem Massenanteil von 20 % der Komponente 1, bei einer Auslagerungsspannung von 27,6 kV

Das Kollektiv mit der Standardharzformulierung erreicht im Mittel eine Lebensdauer von 130 Stunden. Die Prüflinge, die mit der modifizierten Harzformulierung den VPI-Prozess durchlaufen haben, zeigen eine mittlere Lebensdauer von 314 Stunden. Im Vergleich zum Standardmaterial weisen die Prüflinge mit einem Massenanteil von 20 % an Siloxanharz (Komponente 1) aber auch eine höhere Schwankung der Lebensdauer auf.

Durch eine Harzsubstitution mit einem Massenanteil von 20 % der Komponente 1 lässt sich demnach eine Erhöhung der mittleren Lebensdauer um den Faktor 2,4 erzielen. Es wurde dabei die dreifache Nennspannung angelegt.

7.4 Interpretation

Die Ergebnisse der Harzsubstitution wie sie in Kapitel 6.3 und 6.4 dargelegt wurden, belegen deutlich den positiven Einfluss auf die Teilentladungsresistenz der Standardharzformulierung. Die elektrische Alterung mittels Toepler-Anordnung bei Raumtemperatur in feuchter Luft zeigt, dass sich die Erosionsvolumenrate bereits durch eine Harzsubstitution mit einem Massenanteil von 20 % der Komponente 1 um den Faktor 7,2 verringern lässt.

Betrachtet man die erzielten Lebensdauern der tubularen Prüfkörper, so wird mit einer Harzsubstitution mit einem Massenanteil von 20 % der Komponente 1 eine Erhöhung der Lebensdauer um den Faktor 2,4 im Vergleich zum Standardmaterial bzw. dem Referenzkollektiv erreicht. Die Abweichungen zeigen, dass die Ergebnisse der verbesserten Teilentladungsresistenz nicht unmittelbar auf die Lebensdauer übertragen werden können, da sie aus unterschiedlichen Prüfbedingungen resultieren.

Für den Lebensdauertest kann in der Versuchszelle kein konstanter Wassergehalt der Atmosphäre eingestellt werden. Daher ist es nicht möglich, den Lebensdauertest unter definierten Umgebungsbedingungen durchzuführen. Dies hat eine ungleichmäßige Produktion von reaktiven Nebenprodukten, z.B. von Säuren, zur Folge. Auch der Abtransport dieser reaktiven Stoffe durch Ventilatoren erfolgt ungleichmäßig. Daher kann man kaum eine Aussage hinsichtlich der chemischen Schädigung treffen.

Mittels einer Infrarotkamera lässt sich weiterhin feststellen, dass es durch die erhöhte elektrische Belastung zu einer erhöhten Wärmeentwicklung an den Prüfkörpern kommt. Die tubularen Prüfkörper erfahren im Lebensdauerversuch demnach während der elektrischen Alterung eine thermische Belastung von ca. 100 °C. Rückschlüsse auf das Versagen der Testkörper werden dadurch zusätzlich erschwert.

Der entscheidende Faktor jedoch ist die nicht vergleichbare elektrische Belastung. Bei den Versuchen zur Teilentladungsresistenz aus den vorherigen Kapiteln herrscht, bei einer Testspannung von 10 kV, an den Prüfkörpern (Dicke $d = 2$ mm) eine Feldstärke von 5 kV/mm. Im Lebensdauertest hingegen ergibt sich bei einer Spannung von 27,6 kV und einer Isolationsdicke von 1,5 mm eine Feldstärke von 18,4 kV/mm. Dies entspricht einer deutlich höheren elektrischen Belastung, was wiederum die Lebensdauer nachteilig beeinflusst. Die Untersuchung der erodierten Oberflächen und des Erosionsprofils der planaren Testkörper mit Harzsubstitution zeigen, dass es durch die Teilentladungen zur Ausbildung einer Schicht

aus SiO_x kommt, was in Kapitel 6.3.6 beschrieben wurde. Diese Schicht ist ausschlaggebend für die Erhöhung der Teilentladungsresistenz. Die gebildete SiO_x -Schicht kann als glasartig angesehen werden. Sie weist eine relativ niedrige Durchschlagfestigkeit auf und ist in der Lage, den Teilentladungen in der Toepler-Anordnung Stand zu halten. Jedoch erfolgt durch sie bei der Ermittlung der Lebensdauer der tubularen Prüfkörper nur eine Retardierung der Erosion. Lang et al. beschreiben einen feldstärkeabhängigen Alterungsmechanismus von Prüfkörpern, deren Imprägnierharz mit SiO_2 -Nanopartikel beaufschlagt und analog des beschriebenen VPI-Prozesses hergestellt wurden.¹⁵⁵ Bei Lebensdauertests mit dreifacher Nennspannung kommt es auch hier nur zu einer geringen Verbesserung der elektrischen Lebensdauer, da durch die niedrige Durchschlagfestigkeit der SiO_2 -Schicht die elektrische Erosion weiter fortschreiten kann. Im weiteren wird ein Bereich mit geringerer elektrischer Feldstärke beschrieben, in dem der Effekt der verbesserten Teilentladungsresistenz vermehrt zum Tragen kommt und so die elektrische Lebensdauer eine deutliche Steigerung erfährt.¹⁵⁵

Diese Ergebnisse lassen sich auf die Prüfkörper mit Harzsubstitution übertragen, da es auch hier durch die elektrische Alterung zur Ausbildung einer verglasten Schutzschicht kommt. Nach der Ausbildung der verglasten Schicht wird durch die erhöhte Feldstärke deren Durchschlagfestigkeit überschritten und die Erosion schreitet weiter voran. Der Vorgang der Schichtbildung und des Durchschlagens wiederholt sich solange, bis die Erosion zum vollständigen Versagen der Isolierung führt.

Auch Hildinger et al. erzielten mit vergleichbaren Prüfkörpern durch den Einsatz von SiO_2 -Nanopartikel im Imprägnierharz ebenfalls eine Verbesserung der Lebensdauer bei dreifacher Nennspannung um den Faktor zwei.¹⁵⁶ Dieser erhöhte sich bis auf den Faktor 14,6 bei Lebensdauertest mit zweifacher Nennspannung und damit geringerer Feldstärke. Diese Ergebnisse gehen mit den gefundenen Ergebnissen einer porösen Schicht aus SiO_2 -Nanopartikeln konform, die eine geringe Durchschlagfestigkeit aufweist und folglich nicht in der Lage ist, den hohen Feldstärken bei dreifacher Nennspannung Stand zu halten.

Es ist daher auch bei Lebensdauertests mit zweifacher Nennspannung eine weitere, sehr deutliche Verbesserung der Lebensdauer durch eine Harzsubstitution mit Komponente 1 zu erwarten, da bei niedrigeren Feldstärken der Effekt der verbesserten Teilentladungsresistenz verstärkt zum Tragen kommt. Diese Hypothese muss jedoch durch weitere Untersuchungen erst bestätigt werden.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine neue Imprägnierharzformulierung mit einer deutlich gesteigerten Teilentladungsresistenz entwickelt.

Die neuentwickelte Harzformulierung zeichnet sich gegenüber Teilentladungen durch eine erhöhte mechanische und chemische Beständigkeit aus.

Das optimierte Tränkarz konnte durch intensive Untersuchungen der Erosionsmechanismen entwickelt werden. Durch eine „Kapselung“ der Toepler-Versuchsanordnung gelang es gleichbleibende und reproduzierbare Umgebungsbedingungen für die elektrische Alterung durch Teilentladungen zu schaffen. Variable Umgebungsbedingungen ermöglichten die Quantifizierung der mechanischen Schädigung. Durch eine selektive Auswahl der relativen Umgebungsfeuchte konnte der Einfluss der chemischen Schädigung ermittelt werden.

Es wurden elektrische Alterungen an verschiedenen Polymeren durchgeführt. Dadurch konnten Aussagen hinsichtlich der bestimmenden Faktoren für die Teilentladungsresistenz von Polymeren getroffen werden. Die chemische Schädigung wurde dabei als limitierender Faktor identifiziert. Ausgehend von einer Standard-Imprägnierharzformulierung wurden Teile des Imprägnierharzes durch SiO₂-Nanofüllstoffe und durch epoxidierte Siloxane bzw. POSS substituiert, was zu einer Steigerung der Teilentladungsresistenz führte. Die elektrische Alterung erzeugte im Erosionsbereich der Proben glasartige Schichten. Diese wurden als Ursache für eine verminderte Erosion ausgemacht. Eine geringe Harzsubstitution (Massenanteil von 20 %) an epoxidierten Siloxanen konnte als vorteilhaft für eine industrielle Anwendung herausgearbeitet werden.

Anhand der gewonnenen Erkenntnisse konnte eine Imprägnierung von tubularen Prüfkörpern mit einer entsprechenden Harzsubstitution durchgeführt werden. Es wurde ein Kollektiv von tubularen Prüflingen zu Demonstrationszwecken hergestellt. Zusammen mit einem Referenzkollektiv, welches mit einer Standard-Harzformulierung imprägniert wurde, konnten Lebensdauertests durchgeführt werden. Diese liefen unter betriebsähnlichen Bedingungen ab. Im Vergleich zur Standard-Harzformulierung wurde eine deutliche Steigerung der Lebensdauer für die tubularen Testkörper erreicht. Durch die Verwendung der neuartigen Imprägnierharzformulierung ist es daher möglich, die Lebensdauer von Generatoren und Elektromotoren zu erhöhen.

Aufgrund der gewonnenen Ergebnisse sollten Forschungen hinsichtlich einer vollständigen Teilentladungsresistenz für Isolationssysteme von elektrisch rotierenden Maschinen fortgeführt werden. In Kapitel 6.3 wurde bereits gezeigt, dass polymere Komponenten z.B. die reine anhydridisch gehärtete Komponente 1 eine vollständige Teilentladungsresistenz aufweisen können. Diese gilt es in zukünftigen Isolationssystemen verstärkt zu integrieren und auch für hohe Feldstärken einsatzfähig zu gestalten. Ein besonderes Augenmerk sollte dabei auf die Beeinträchtigung der thermo-mechanischen Eigenschaften gelegt werden. Durch ein weiterentwickeltes Isolationssystem könnte, bei gleicher Bauart, die Leistungsdichte der jeweiligen Maschinen erhöht werden. Alternativ ließen sich dünnere Isolationssysteme applizieren, wodurch eine Materialersparnis und eine kompaktere Bauweise bei der Maschinenfertigung erzielt werden könnte.

9 Anhang

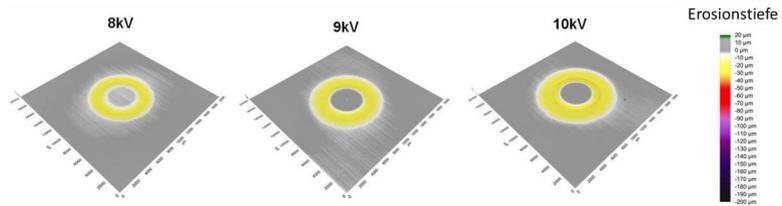


Abbildung 68: 3D-Oberflächenprofil des Standardmaterials nach jeweils 300 Stunden elektrischer Alterung, bei 8 kV, 9 kV und 10 kV, in Stickstoff

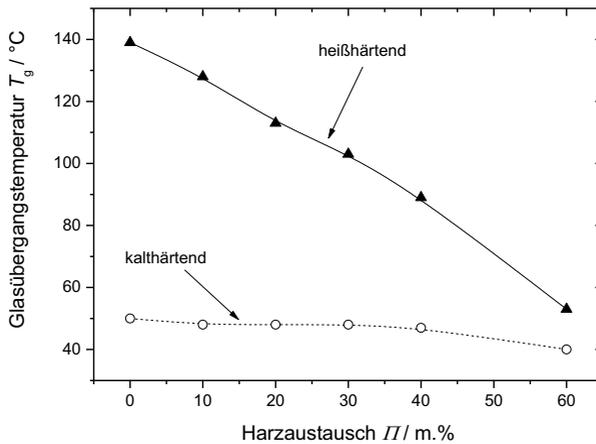


Abbildung 69: Glasübergangstemperatur eines heißhärtenden und eines kalthärtenden Epoxids mit zunehmendem Massenanteil von Siloxanharz (Komponente 1)

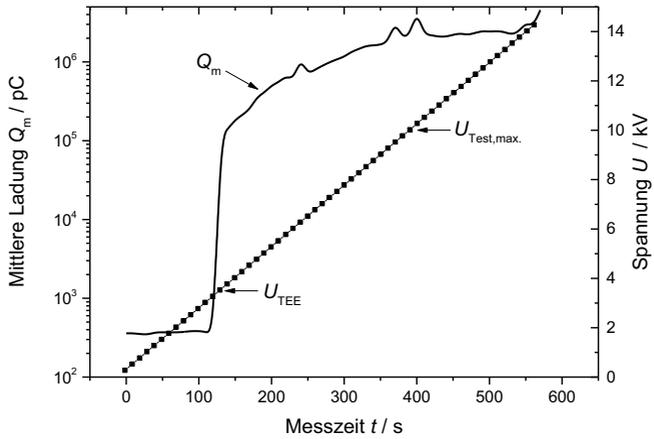


Abbildung 70: Exemplarische zeitabhängige Messung der Teilentladungsaktivität eines Probekörpers in trockener Luft

10 Literaturverzeichnis

- (1) Schlack, P. Manufacture of Amines of High Molecular Weight, Which Are Rich in Nitrogen. U.S. Patentschrift US 2136928 A, **1938**.
- (2) Dodiuk, H.; Goodman, S. *Handbook of Thermoset Plastics: 8. Epoxies*; 3rd ed.; Elsevier Inc.: San Diego, **2013**.
- (3) Greenlee, S. O. Synthetic Drying Compositions. U.S. Patentschrift US 2456408 A, **1948**.
- (4) Stone, G. C.; Culbert, I.; Boulter, E. A.; Dhirani, H. *Electrical Insulation for Rotating Machines*; 2nd ed.; John Wiley & Sons, Inc.: New Jersey, **2014**.
- (5) VonRoll Holding Aktiengesellschaft. *High-voltage electric drives*; URL:<https://www.vonroll.com/en/market-detail/high-voltage-electric-drives/?id=application3>. (abgerufen am 30.03.2018)
- (6) Litinsky, A.; Schmidt, G.; Pohlmann, F.; Hirsch, H. Analysis of Resistance Characteristics of Multilayered Field Grading Material Structures on Rotating Machines. In *Proceedings of the 2016 IEEE International Conference on Dielectrics, ICD 2016*; **2016**; Vol. 1, pp. 426–430.
- (7) Stone, G. C.; Miller, H. Progress in Rotating Machine Insulation Systems and Processing. *IEEE Electrical Insulation Magazine* **2013**, Vol. 29, pp. 45–51.
- (8) Litinsky, A.; Schmidt, G.; Pohlmann, F. Alterungserscheinungen am Glimmschutzsystem rotierender Maschinen. *Konferenz: VDE-Hochspannungstechnik 2016 - ETG-Fachtagung* **2016**, Vol. 150, pp. 582–588.
- (9) Junge, H.-D.; Müller, G. *Elektrotechnik*; 1st ed.; Vieweg Verlag: Wiesbaden, **1994**.
- (10) Weidner, J. R. Design und Zustandsüberwachung von Grenzflächen bei Ständerwicklungen großer Turbogeneratoren. In *3.ETG Fachtagung:Grenzflächen in elektrischen Isoliersystemen*; Würzburg, **2008**; pp. 127–128.

-
- (11) Stone, G. C.; Sasic, M.; Dunn, D.; Culbert, I. Recent Problems Experienced with Motor and Generator Windings. In *2009 Record of Conference Papers - Industry Applications Society 56th Annual Petroleum and Chemical Industry Conference, PCIC 2009*; **2009**; pp. 1–9.
- (12) Glew, N. Design and Manufacture of Energy Efficient and Environmentally Friendly Large Machines. In *IEEE Symposium on Design, Operation and Maintenance of High Voltage (3.3kV to 11kV) Electric Motors in Process Plant (Digest No. 1998/265)*; **1998**; pp. 1–5.
- (13) Mcdermid, B. Insulation of rotating machines [Editorial]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* **2010**; Vol. 17, pp. 1347-1348
- (14) Hornak, J.; Mentlík, V.; Trnka, P.; Šutta, P. Synthesis and Diagnostics of Nanostructured Micaless Microcomposite as a Prospective Insulation Material for Rotating Machines. *Applied Sciences* **2019**, Vol. 9, pp. 2926–2943.
- (15) Meichsner, C.; Clark, T.; Groeppel, P.; Winter, B.; Butz, B.; Spiecker, E. Formation of a Protective Layer during IEC(b) Test of Epoxy Resin Loaded with Silica Nanoparticles. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* **2012**, Vol. 19, pp. 786–792.
- (16) KÜchler, A. *Hochspannungstechnik Grundlagen - Technologie - Anwendungen*; 3rd ed.; Springer- Verlag: Berlin, **2009**.
- (17) Gänger, B. *Der elektrische Durchschlag von Gasen*; 1st ed.; Springer Verlag: Berlin, **1953**.
- (18) Beyer, M.; Boeck, W.; Möller, K.; Zaengl, W. *Hochspannungstechnik: Theoretische und Praktische Grundlagen für die Anwendung*; Springer Verlag: Berlin, **1986**.
- (19) Mason, J. H. Discharges. *IEEE Transactions on Electrical Insulation* **1978**, Vol. 13, pp. 211–238.
- (20) Mufti, A. H.; Arafa, A. A. O. Partial Discharge Characteristics in SF6/Gas Mixtures with the Influence of N2. In *1993 International Conference on Partial Discharge*; **1993**; pp. 123–124.

-
- (21) Meijer, S.; Pharmatrisanti, A.; Gulski, E.; Smit, J. J.; Girodet, A. Comparison of PD Phenomena in Pure SF₆ and N₂-SF₆ Mixtures. In *Conference Record of the 2000 IEEE International Symposium on Electrical Insulation*; **2000**; pp. 312–315.
- (22) Altamimi, G.; Illias, H. A.; Mokhtar, N.; Mokhlis, H.; Bakar, A. H. A. Corona Discharges under Various Types of Electrodes. In *2014 IEEE International Conference on Power and Energy (PECon)*; **2014**; pp. 5–8.
- (23) Mason, J. H. Discharge Channel Initiation and Propagation through Polymers. In *Conference on Electrical Insulation & Dielectric Phenomena*; **2016**; pp. 137–142.
- (24) Hücker, T.; Kranz, H.-G. New Approach in Partial Discharge Diagnosis and Pattern Recognition. *IEE Proceedings Science, Measurement and Technology* **1995**, Vol. 142, pp. 89–94.
- (25) Soltani, R.; David, E.; Lamarre, L. Study on the Effect of Humidity on Dielectric Response and Partial Discharges Activity of Machine Insulation Materials. *2009 IEEE Electrical Insulation Conference* **2009**, pp. 343–347.
- (26) Ehara, Y.; Aono, K. Degradation Analysis of Epoxy Resin Surfaces Exposed to Partial Discharge. In *2016 IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP)*; **2016**; pp. 881–884.
- (27) Lehr, J.; Ron, P. *Foundations of Pulsed Power Technology*; 1st ed.; John Wiley & Sons, Inc.: New Jersey, **2017**.
- (28) Husain, E.; Nema, R. S. Analysis of Paschen Curves for Air, N₂ and SF₆ Using the Townsend Breakdown Equation. *IEEE Transactions on Electrical Insulation* **1982**, Vol. 17, pp. 350–353.
- (29) Al-Taie, A.; Park, C.; Cheetham, P.; Kim, C. H.; Graber, L.; Pamidi, S. V. A New Representation of Paschen's Law Suitable for Variable Temperature Power Applications. In *2019 IEEE Electrical Insulation Conference, EIC 2019*; IEEE, **2019**; pp. 188–192.

-
- (30) Mansour, D. E. A.; Kojima, H.; Hayakawa, N.; Hanai, M.; Okubo, H. Physical Mechanisms of Partial Discharges at Nitrogen Filled Delamination in Epoxy Cast Resin Power Apparatus. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* **2013**, Vol. 20, pp. 454–461.
- (31) Lehr, J.; Ron, P. *Electrical Breakdown in Gases*; John Wiley & Sons, Inc: New Jersey, **2017**.
- (32) Stone, G. C.; Culbert, I.; Boulter, E. A.; Dhirani, H. *Electrical Insulation for Rotating Machines: Design, Evaluation, Aging, Testing, and Repair*; 2nd ed.; Wiley: New Jersey, **2014**.
- (33) International Standard IEC 60343:1991-01. Recommended Test Methods for Determining the Relative Resistance of Insulating Materials to Breakdown by Surface Discharges.
- (34) Ivers-Tiffée, E.; von Münch, W. *Werkstoffe der Elektrotechnik*; 9th ed.; B.G. Teubner Verlag: Wiesbaden, **2004**.
- (35) Wellmann, P. *Materialien der Elektronik und Energietechnik: Halbleiter, Graphen, Funktionale Materialien*; 1st ed.; Springer Vieweg: Wiesbaden, **2017**.
- (36) Hofmann, H.; Spindler, J. *Werkstoffe in der Elektrotechnik: Grundlagen – Struktur – Eigenschaften – Prüfung – Anwendung – Technologie*; 7th ed.; Carl Hanser Verlag: München, **2013**.
- (37) Haggmann, G. *Grundlagen der Elektrotechnik*; 11th ed.; AULA-Verlag: Wiebelsheim, **2005**.
- (38) Pläßmann, W.; Schulz, D. *Handbuch Elektrotechnik: Grundlagen und Anwendungen für Elektrotechniker*; 6th ed.; Springer Verlag: Berlin, **2016**.
- (39) Schulz, P. *Elektronische Vorgänge in Gasen und Festkörpern*; 2nd ed.; Braun Buchverlag: Karlsruhe, **1974**.
- (40) Bargel, H.-J.; Schulze, G. *Werkstoffkunde*; 11th ed.; Springer Vieweg: Berlin, **2012**.

-
- (41) Behnken, H.; Breisig, F.; Fraenckel, A.; Güntherschulze, A.; Kiebitz, F.; Schumann, W. O.; Vieweg, R.; Vieweg, V.; Westphal, W. *Elektrotechnik*; 1st ed.; Springer Verlag: Berlin, **1926**.
- (42) Heintze, J. *Lehrbuch zur Experimentalphysik Band 3: Elektrizität und Magnetismus*; 1st ed.; Springer Verlag: Berlin, **2016**.
- (43) Osswald, T. A.; Menges, G. *Materials Science of Polymers for Engineers*; 2nd ed.; Cal Hanser Verlag: München, **2003**.
- (44) Pham, H. Q.; Marks, M. J. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*; 4th ed.; John Wiley & Sons, Inc.: New Jersey, **2004**.
- (45) Rayford G, A.; McKetta, J. J. *Encyclopedia of Chemical Processing and Design*; Vol.69.; Marcel Dekker AG: Basel, **2002**.
- (46) Domininghaus, H. *Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften*; 6. Auflage.; Springer Verlag: Heidelberg, **2005**.
- (47) Becker, G.; Braun, D.; Wobcken, W. *Kunststoff-Handbuch - Band 10: Duroplaste*; 2nd ed.; Hanser Verlag: München, **1988**.
- (48) Stoye, D.; Freitag, W. *Lackharze - Chemie, Eigenschaften Und Anwendungen*; 1st ed.; Hanser Verlag: München, **1996**.
- (49) Ellis, B. *Chemistry and Technology of Epoxy Resins*; 1st ed.; Springer Verlag Berlin, **2018**.
- (50) Garea, S. A.; Corbu, A. C.; Deleanu, C.; Iovu, H. Determination of the Epoxide Equivalent Weight (EEW) of Epoxy Resins with Different Chemical Structure and Functionality Using GPC and ¹H-NMR. *Polymer Testing* **2006**, Vol. 25, pp. 107–113.
- (51) Möckel, J.; Fuhrmann, U. *Epoxidharze — Schlüsselwerkstoffe für die moderne Technik*; 2nd ed.; Verlag Moderne Industrie: Landsberg am Lech, **1990**.
- (52) Cotton, F., A.; Wilkinson, G. *Advanced Organic Chemistry*; 3rd Ed.; Wiley: New York, **1972**.
- (53) Brook, M. *Silicon in Organic, Organometallic, and Polymer Chemistry*; 1st ed.; John Wiley & Sons, Inc.: New York, **2000**.

-
- (54) Eaborn, C. *Organosilicon Compounds*; 1st ed.; Butterworths Scientific Publications: London, **1960**.
- (55) Marciniak, B.; Chojnowski, J. *Progress in Organosilicon Chemistry*; 1st ed.; Gordon and Breach Publishers: Basel, **1995**.
- (56) Ehrenstein, G. W.; Pongratz, S. *Beständigkeit von Kunststoffen*; 1st ed.; Carl Hanser Verlag: München, **2007**.
- (57) Wacker Chemie AG. Technisches Datenblatt - SILRES HP1250 **2017**.
- (58) Baney, R. H.; Itoh, M.; Sakakibara, A.; Suzuki, T. Silsesquioxanes. *Chemical Reviews* **1995**, Vol. 95, pp. 1409–1430.
- (59) Loy, D. A.; Baugher, B. M.; Braugher, C. R.; Schneider, D. A.; Rahimian, K. R. Substituent Effects on the Sol–Gel Chemistry of Organotrialkoxysilanes. *Chemistry of Materials* **2000**, Vol. 12, pp. 3624–3632.
- (60) Laine, R. M.; Zhang, C.; Sellinger, A.; Viculis, L. Polyfunctional Cubic Silsesquioxanes as Building Blocks for Organic/Inorganic Hybrids. *Applied Organometallic Chemistry* **1998**, Vol. 12, pp. 715–723.
- (61) Choi, J.; Harcup, J.; Yee, A.; Zhu, Q.; Laine, R. Organic/Inorganic Hybrid Composites from Cubic Silsesquioxanes. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, Vol. 123, pp. 11420–11430.
- (62) Guo, M.; David, É.; Fréchet, Michel, F.; Demarquette, N. Polyethylene/Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes Composites: Dielectric, Thermal and Rheological Properties. *Polymer* **2017**, Vol. 115, pp. 60–69.
- (63) Li, Y.; Dong, X.-H.; Zou, Y.; Wang, Z.; Yue, K.; Huang, M.; Liu, H.; Feng, X.; Lin, Z.; Zhang, W. Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Meets “Click” Chemistry: Rational Design and Facile Preparation of Functional Hybrid Materials. *Polymer* **2017**, Vol. 125, pp. 303–329.
- (64) Kyung, M. K.; Chujo, Y. Organic–Inorganic Hybrid Gels Having Functionalized Silsesquioxanes. *Journal of Materials Chemistry* **2003**, Vol. 13, pp. 1384–1391.

- (65) Kaneko, Y.; Iyi, N.; Matsumoto, T.; Kitamura, K. Preparation of Higher-Ordered Inorganic–Organic Nanocomposite Composed of Rodlike Cationic Polysiloxane and Polyacrylate. *Journal of Materials Chemistry* **2005**, Vol. 15, pp. 1572–1575.
- (66) Tanaka, K.; Adachi, S.; Chujo, Y. Structure–Property Relationship of Octa-substituted POSS in Thermal and Mechanical Reinforcements of Conventional Polymers. *Journal of Polymer Science* **2009**, Vol. 47, pp. 5690–5697.
- (67) Yu, X.; Zhong, S.; Li, X.; Yang, S.; Van Horn, R.; Ni, C.; Pochan, D.; Quirk, R.; Wesdemiotis, C.; Zhang, W.; et al. A Giant Surfactant of Polystyrene-(Carboxylic Acid-Functionalized Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane) Amphiphile with Highly Stretched Polystyrene Tails in Micellar Assemblies. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, Vol. 132, pp. 16741–16744.
- (68) Wang, F.; Lu, X.; He, C. Some Recent Developments of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS)-Based Polymeric Materials. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, Vol. 21, pp. 2775–2782.
- (69) Kuo, S.-W.; Chang, F.-C. POSS Related Polymer Nanocomposites. *Progress in Polymer Science* **2011**, Vol. 36, pp. 1649–1696.
- (70) Sun, J.; Chen, Y.; Zhao, L.; Chen, Y.; Choi, K.; Shin, D.; Jiang, J. Porphyrin-POSS Molecular Hybrids. *Chemistry - A European Journal* **2013**, Vol. 19, pp. 12613–12618.
- (71) Alves, F.; Nischang, I. Tailor-Made Hybrid Organic/inorganic Porous Materials Based on Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS) by the Step-Growth Mechanism of Thiol-Ene “Click” Chemistry. *Chemistry - A European Journal* **2013**, Vol. 19, pp. 17310–17313.
- (72) Kaneko, Y. Ionic Silsesquioxanes: Preparation, Structure Control, Characterization, and Applications. *Polymer (United Kingdom)* **2018**, Vol. 144, pp. 205–224.
- (73) Pan, M.; Zhang, C.; Liu, B.; Mu, J. Dielectric and Thermal Properties of Epoxy Resin Nanocomposites Containing Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane. *Journal of Materials Science Research* **2012**, Vol. 2, pp. 153–163.
- (74) Gaszo, A. *Nano: Chancen und Risiken aktueller Technologien*; 1st ed.; Springer Verlag: Wien, **2007**.

-
- (75) Sepeur, S.; Laryea, N.; Goedicke, S.; Groß, F. *Nanotechnologie : Grundlagen und Anwendungen*; 1st ed.; Vincent Network: Hannover, **2008**.
- (76) Schulenburg, M. *Nanopartikel - Kleine Dinge, große Wirkung: Chancen und Risiken*; 1st ed.; Bundesministerium für Bildung und Forschung: Bonn, **2008**.
- (77) Wendorff, J., H.; Scherzenberg, A. *Nanotechnologie : Grundlagen, Anwendungen, Risiken, Regulierung*; 1st ed.; De Gruyter Rechtswissenschaften Verlag: Berlin, **2009**.
- (78) Feynman, R. P. There's Plenty of Room at the Bottom. *IEEE Journal of Microelectromechanical Systems* **1992**, Vol. 1, pp. 60–66.
- (79) Kammler, H. K.; Mueller, R.; Pratsinis, S. E.; Mädler, L. Controlled Synthesis of Nanostructured Particles by Flame Spray Pyrolysis. *Aerosol Science* **2002**, Vol. 33, pp. 369–389.
- (80) Filipovic-Vincekovic, N.; Sekovanic, L.; Music, S. Precipitation of Amorphous SiO₂ Particles and Their Properties. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, **2011**, Vol. 28, pp. 89–94.
- (81) Jesionowski, T. Preparation of Colloidal Silica from Sodium Metasilicate Solution and Sulphuric Acid in Emulsion Medium. *Colloids and Surfaces* **2001**, Vol. 190, pp. 153–165.
- (82) Sager, C. Der Partikeltransport in turbulent durchströmten Rohrleitungen und seine besondere Bedeutung für die Partikelmesstechnik, Dissertation, Universität Duisburg-Essen, **2007**.
- (83) Meichsner, C. Eigenschaftsoptimierung nanopartikulärer Epoxidharzsysteme, Dissertation, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, **2013**.
- (84) Streibl, M.; Karmazin, R.; Moos, R. Materials and Applications of Polymer Films for Power Capacitors with Special Respect to Nanocomposites. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* **2018**, Vol. 25, pp. 2429–2442.
- (85) Kortsen, T. W.; Kwarts, T.; Henk, P. O. Increasing the Electrical Discharge Endurance of Acid Anhydride Cured DGEBA Epoxy Resin by Dispersion of Nanoparticle Silica. *High Performance Polymers* **1999**, Vol. 11, pp. 281–296.

- (86) Fréchette, M. F.; Trudeau, M.; Alamdar, H., D.; Boily, S. Introductory Remarks on Nanodielectrics. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* **2004**, Vol. 11, pp. 808–818.
- (87) Fuse, N.; Ohki, Y.; Kozako, M.; Tanaka, T. Possible Mechanisms of Superior Resistance of Polyamide Nanocomposites to Partial Discharges and Plasmas. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* **2008**, Vol. 15, pp. 161–169.
- (88) Fréchette, M. F.; Vjih, A.; Utracki, L.; Trudeau, M. L.; Sami, A.; Laurent, C.; Morshuis, P.; Andritsch, T.; Kochetov, R.; Vaughan, A.; et al. Nanodielectrics: A Panacea for Solving All Electrical Insulation Problems? In *Proceedings of the 2010 IEEE International Conference on Solid Dielectrics, ICSD 2010*; **2010**; pp. 1–29.
- (89) Meichsner, C.; Clark, T.; Groeppel, P.; Winter, B.; Butz, B.; Spiecker, E. Protective Layer of Al₂O₃ Nanocomposites and Surface Composition after Electrical Stress. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* **2015**, Vol. 22, pp. 2944–2950.
- (90) Maity, P.; Basu, S.; Parameswaran, V.; Gupta, N. Surface Degradation Studies in Polymer Dielectrics with Nano-Sized Fillers. In *Proceedings of the IEEE International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials*; **2006**; pp. 171–174.
- (91) Fréchette, M. F.; Larocque, R. Y.; Trudeau, M. L.; Veillette, R.; Cole, K. C.; That, M. T. T. Nanodielectric Surface Performance When Submitted to Partial Discharges in Compressed Air. In *Annual Report - Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, CEIDP*; **2005**; Vol. 2005, pp. 727–731.
- (92) Sauerteig, T. A. Nanogefüllte Hochtemperatur-Thermoplast-Compounds Für innovative Hochspannungs-Isoliersysteme in der Elektrotechnik, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, **2010**.
- (93) Tanaka, T.; Fréchette, M. F.; Carlo, M. G.; Tanaka, Y. Dielectric Properties of XLPE/SiO₂ Nanocomposites Based on CIGRE WG D1.24 Cooperative Test Results. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* **2011**, Vol. 18, pp. 1482–1517.

-
- (94) Seiler, J.; Kindersberger, J. Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit nanoskaliger SiO₂-Partikel auf die Erosionsbeständigkeit von gefüllten Epoxidharzformstoffen. In *4. ETG-Fachtagung: Grenzflächen in elektrischen Isoliersystemen*; Dresden, **2013**; pp. 77–86
- (95) Kaiser, W. *Kunststoffchemie für Ingenieure*; 3rd ed.; Cal Hanser Verlag: München, **2011**.
- (96) Patsch, R.; Kindersberger, J.; König, D. Alterung von Betriebsmitteln - Ein Überblick. In *ETG-Fachtagung Diagnostik elektrischer Betriebsmittel Fachbericht 87*; **2002**; p. 23.
- (97) Coletti, G.; Fruth, B.; Guastavino, F.; Guerra, G. Surface Discharge Resistance Testing of Dielectrics. *IEEE Proceedings of the 4th International Conference on Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics* **1992**, pp. 160–165.
- (98) Bozzo, R.; Gemme, C.; Guastavino, F.; Tiemblo, P. Lifetime Dependence on Relative Humidity of Polymers Subjected to PD Aging. *Proceedings of Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena - CEIDP* **1996**, Vol. 2, pp. 838–841.
- (99) Fenger, M.; Stone, G. C. How Humidity Affects Partial Discharge Activity in Stator Windings. *Proceedings: Electrical Insulation Conference and Electrical Manufacturing and Coil Winding Technology Conference* **2003**, pp. 47–50.
- (100) Zaharudin, N.; Arief, Y. Z.; Izzati, W. a.; Adzis, Z.; Makmud, M. Z. H. Effect of Relative Humidity on Surface Discharge Characteristics of Polymeric Material under AC Stress. In *IEEE International Conference on Power and Energy (PECon)*; **2012**; pp. 756–760.
- (101) Hepburn, D. M.; Kemp, I. J.; Richardson, R. T.; Shields, A. . Role of Electrode Material in Partial Discharge Chemistry. In *Proceedings of 1995 IEEE 5th International Conference on Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics*; **1995**; pp. 605–610.
- (102) Hinde, D. D. Corona Discharges on the Surfaces of High Voltage Composite Insulators, Dissertation, Queensland University of Technology, **2009**.

- (103) Skalny, J. D.; Orszagh, J.; Mason, N. J.; Rees, J. A.; Aranda-Gonzalvo, Y.; Whitmore, T. D. Mass Spectrometric Study of Negative Ions Extracted from Point to Plane Negative Corona Discharge in Ambient Air at Atmospheric Pressure. *International Journal of Mass Spectrometry* **2008**, Vol. 272, pp. 12–21.
- (104) Kanarev, M.; Normov, D. A. Energy Balance of Fusion Processes of the Ozone Molecule. *Journal of Theoretics* **2004**, Vol. 6, pp. 12–18.
- (105) Foulon-Belkacemi, N.; Goldman, M.; Goldman, A.; Dejean, H.; Amouroux, J. Mechanism of Degradation of Polymers under Corona Streamers: Relative Humidity Influence. In *IEE Conference Publication*; **1993**; pp. 125–126.
- (106) Naidis, G. V. Dynamics of Streamer Breakdown of Short Non-Uniform Air Gaps. *Journal of Physics D: Applied Physics* **2005**, Vol. 38, pp. 3889–3893.
- (107) Skalny, J. D.; Mikoviny, T.; Matejcek, S.; Mason, N. J. An Analysis of Mass Spectrometric Study of Negative Ions Extracted from Negative Corona Discharge in Air. *International Journal of Mass Spectrometry* **2004**, Vol. 233, pp. 317–324.
- (108) Hudon, C.; Bartnikas, R.; Wertheimer, M. R. Analysis of Degradation Products on Epoxy Surfaces Subjected to Pulse and Glow Type Discharges. In *1991 Annual Report. Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*; **1991**; pp. 237–243.
- (109) Morshuis, P. H. F. Degradation of Solid Dielectrics Due to Internal Partial Discharge: Some Thoughts on Progress Made and Where to Go Now. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* **2005**, Vol. 12, pp. 905–913.
- (110) McMahon, E. J. The Chemistry of Corona Degradation of Organic Insulating Materials in High-Voltage Fields and Under Mechanical Strain. *IEEE Transactions on Electrical Insulation* **1968**, Vol. 3, pp. 3–10.
- (111) Hiley, J.; Nicoll, G. R.; Permain, A. J.; Salvage, B. A Study of the Effects of Internal Discharges on Solid Dielectrics Using a Scanning Electron Microscope. In *Conference on Electrical Insulation & Dielectric Phenomena*; IEEE, **2016**; pp. 116–124.
- (112) Van Krevelen, D. W. *Properties of Polymers*; 3rd ed.; Elsevier Science Publishers B.V.: Amsterdam, **1990**.

-
- (113) Pinnangudi, B.; Gorur, R. S.; Kroese, A. J. Quantification of Corona Discharges on Nonceramic Insulators. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* **2005**, Vol. 12, pp. 513–523.
- (114) Pinnangudi, B. N.; Gorur, R. S.; Kroese, A. J. Energy Quantification of Corona Discharges on Polymer Insulators. In *Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*; **2002**; pp. 315–318.
- (115) Liu, J.; He, W.; Zhou, L.; Yang, F. Application of Ultraviolet Detector in Discharge Detection. *International Journal of Emerging Electric Power Systems* **2006**, Vol. 7, pp. 13–19.
- (116) Norrish, R. G. W.; Kirkbride, F. W. Primary Photochemical Processes. Part I. The Decomposition of Formaldehyde. *Journal of the Chemical Society* **1932**, pp. 1518-1530.
- (117) Laue, T.; Plagens, A. *Namen- und Schlagwort-Reaktionen der organischen Chemie*; 5th ed.; Vieweg + Teubner: Wiesbaden, **2009**.
- (118) Ernest, I. *Bindung, Struktur und Reaktionsmechanismen in der organischen Chemie*; 1st ed.; Springer Verlag: Wien, **1972**.
- (119) Huheey, J. E. *Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität*; 4th ed.; De Gruyter: Berlin, **2012**.
- (120) Neufingerl, F. *Chemie. 1. Allgemeine und anorganische Chemie*; 2nd ed.; Jugend & Volk: Wien, **2009**.
- (121) Nair, R. P.; Sumangala, B. V.; Rao, B. N. Effect of Temperature on Slot Discharge Pattern Measured in Stator Coils at Variable Frequency Sinusoidal Voltage Excitation. In *2018 12th International Conference on the Properties and Applications of Dielectric Materials (ICPADM)*; IEEE, **2018**; pp. 261–265.
- (122) Simon, P. *Polymere - Chemie und Strukturen : Herstellung, Charakterisierung und Werkstoffe*. 1st ed. Wiley-VCH Verlag: Weinheim **2019**.
- (123) Koltzenburg, S.; Maskos, M. *Polymere: Synthese, Eigenschaften und Anwendungen*; 1st ed.; Springer Verlag: Berlin, **2011**.

- (124) Hasegawa, Y.; Isamu, I.; Ohki, Y. Experimental Study on the Factors Determining the Partial Discharge Resistance of Polymers. In *2012 IEEE 10th International Conference on the Properties and Applications of Dielectric Materials*; **2012**; pp. 1–4.
- (125) Becker, H. G. O.; Berger, W.; Domschke, G. *Organikum*; 24th ed.; Wiley-VCH: Weinheim, **2015**.
- (126) Hauschild, W.; Lemke, E. *High-Voltage Test and Measuring Techniques*; 2nd ed.; Springer Nature Switzerland AG: Cham, **2019**.
- (127) Deutsche Industrienorm DIN EN IEC 62631-2-1-2018-12. Dielektrische und resistive Eigenschaften fester Elektroisierstoffe - Teil 2-1: Relative Permittivität und Verlustfaktor - Technische Frequenzen (0,1 Hz Bis 10 MHz) – Wechselspannungsverfahren.
- (128) Park, H.; Lim, D. Y.; Bae, S. Partial Discharge and Surface Flashover Characteristics with O₂ Content in N₂/O₂ Mixed Gas under a Non-Uniform Field. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* **2018**, Vol. 25, pp. 1403–1412.
- (129) Yi, W. J.; Williams, P. F. Experimental Study of Streamers in Pure N₂ and N₂/O₂ Mixtures and a ≈13 Cm Gap. *Journal of Physics D: Applied Physics* **2002**, Vol. 35, pp. 205–218.
- (130) Nawawi, Z.; Muramoto, Y.; Hozumi, N.; Nagao, M. Effect of Humidity on Partial Discharge Characteristics. *Internation Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials* **2003**, pp. 307–310.
- (131) Hudon, C.; Bartnikas, R.; Wertheimer, M. R. Effect of Physico-Chemical Degradation of Epoxy Resin on Partial Discharge Behavior. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* **1995**, Vol. 2, pp. 1083–1094.
- (132) Übler, W. Erhöhung der thermischen Leitfähigkeit elektrisch isolierender Polymerwerkstoffe, Dissertation, Friedrich Alexander Universität Erlangen-Nürnberg, **2002**.
- (133) Schwarz, R.; Muhr, M. Modern Technologies in Optical Partial Discharge Detection. *Annual Report - Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, CEIDP* **2007**, pp. 163–166.

-
- (134) Sekii, Y.; Fukuyama, T.; Kikuchi, K. Deterioration by Partial Discharges of Polyethylene in Oxygen Containing Gas Atmosphere. *Proceedings of the IEEE International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials* **2000**, Vol. 1, pp. 479–482.
- (135) Gottwald, W. *IR-Spektroskopie für Anwender*; 1st ed.; Wiley-VCH: Weinheim, **1997**.
- (136) Cooper, G. D.; Prober, M. The Action of Oxygen Corona and of Ozone on Polyethylene. *Journal of Polymer Science* **2003**, Vol. 44, pp. 397–409.
- (137) Dehlinger, N.; Stone, G. Surface Partial Discharge in Hydrogenerator Stator Windings: Causes, Symptoms, and Remedies. *IEEE Electrical Insulation Magazine* **2020**, Vol. 36, pp. 7–18.
- (138) Mueller, N.; Lang, S.; Moos, R. Influence of Ambient Conditions on Electrical Partial Discharge Resistance of Epoxy Anhydride Based Polymers Using IEC 60343 Method. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* **2019**, Vol. 26, pp. 1463–1470.
- (139) Dissado, L. A.; Fothergill, J. C. *Electrical Degradation and Breakdown in Polymers*; 1st ed.; Peter Peregrinus Ltd.: London, **1992**.
- (140) Farahani, M.; Borsi, H.; Gockenbach, E.; Kauffhold, M. Partial Discharge and Dissipation Factor Behavior of Model Insulating Systems for High Voltage Rotating Machines under Different Stresses. *IEEE Electrical Insulation Magazine* **2005**, Vol. 21, pp. 5–18.
- (141) Aakre, T. G.; Ildstad, E.; Hvidsten, S. Partial Discharge Inception Voltage of Voids Enclosed in Epoxy/Mica versus Voltage Frequency and Temperature. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* **2020**, Vol. 27, pp. 214–221.
- (142) Hepburn, D. M.; Kemp, I. J.; Shields, A. J.; Cooper, J. Degradation of Epoxy Resin by Partial Discharges. *IEE Proceedings - Science, Measurement and Technology* **2000**, Vol. 147, p. 97.
- (143) Glenn D. Robertson Jr., D. M. M.; Corcoran, W. H. The Kinetics of the Thermal Decomposition of Nitric Acid in the Liquid Phase. *The Journal of Physical Chemistry* **1955**, Vol. 59, pp. 683–690.

- (144) Foulon-Belkacemi, N.; Goldman, M.; Goldman, A.; Amouroux, J. Transformation of Nodules into Crystals on Polymers Submitted to Corona Discharges with Streamers. *IEEE Proceedings - Science, Measurement and Technology* **1995**, Vol. 142, pp. 477–481.
- (145) Mortimer, C. E.; Müller, U. *Chemie*; 9th ed.; Georg Thieme Verlag: Stuttgart, **2007**.
- (146) Nazir, M. T.; Phung, B. T. Effect of AC Corona Discharge on Aging of Silicone Rubber Nanocomposites at High Altitude. In *2015 Electrical Insulation Conference (EIC)*; Seattle, **2015**; pp. 488–491.
- (147) Nazir, M. T.; Phung, B. T.; Hoffman, M. Performance of Silicone Rubber Composites with SiO₂ Micro / Nano-Filler under AC Corona Discharge. *Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* **2016**, Vol. 23, pp. 2804–2815.
- (148) Camino, C.; Lomakin, S. M.; Lazzari, M. Polydimethylsiloxane Thermal Degradation Part 1. Kinetic Aspects. *Polymer* **2001**, Vol. 42, pp. 2395–2402.
- (149) Hybrid Plastics Inc. *RD-Chemicals*; URL <https://hybridplastics.com/products/rd-chemicals/> (abgerufen am 14.10.2020).
- (150) Zhang, K.; Zhuang, Q.; Liu, X.; Yang, G.; Cai, R.; Han, Z. A New Benzoxazine Containing Benzoxazole-Functionalized Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane and the Corresponding Polybenzoxazine Nanocomposites. *Macromolecules* **2013**, Vol. 46, pp. 2696–2704.
- (151) Huang, X.; Li, Y.; Liu, F.; Jiang, P.; Iizuka, T.; Tatsumi, K.; Tanaka, T. Electrical Properties of Epoxy/POSS Composites with Homogeneous Nanostructure. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* **2014**, Vol. 21, pp. 1516–1528.
- (152) Heid, T.; Fréchette, M.; David, E. Enhanced Electrical and Thermal Performances of Nanostructured Epoxy/POSS Composites. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* **2016**, Vol. 23, pp. 1732–1742.
- (153) Streibl, M.; Werner, S.; Kaschta, J.; Schubert, D. W.; Moos, R. The Influence of Nanoparticles and Their Functionalization on the Dielectric Properties of Biaxially Oriented Polypropylene for Power Capacitors. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* **2020**, Vol. 27, pp. 468–475.

-
- (154) Staubach, C.; Kempen, S.; Pohlmann, F. Calculation of Electric Field Distribution and Temperature Profile of End Corona Protection Systems on Large Rotating Machines by Use of Finite Element Model. *2010 IEEE International Symposium on Electrical Insulation* **2010**, pp. 35–41.
- (155) Lang, S.; Müller, N. Der feldstärkeabhängige Alterungsmechanismus in SiO₂-Nanopartikel gefüllten Hochspannungsisolationen. In *VDE-Fachtagung Hochspannungstechnik 2020*; Berlin, **2020**.
- (156) Hildinger, T.; Weidner, J. R. Progress in Development of a Nanocomposite Stator Winding Insulation System for Improved Generator Performance. In *2017 IEEE Electrical Insulation Conference, EIC 2017*; **2017**; pp. 139–142.

Veröffentlichungen und Schutzrechanmeldungen

- (1) Mueller, N.; Lang, S.; Moos, R. Influence of Ambient Conditions on Electrical Partial Discharge Resistance of Epoxy Anhydride Based Polymers Using IEC 60343 Method. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* **2019**, Vol. 26, pp. 1463–1470

- (2) Huber, J.; Lang, S.; Müller, N.; Nagel, M.; Übler, M.: Elektrisches Isolationsmaterial und/oder Imprägnierharz für die Wickelbandisolierung einer Mittel- und/oder Hochspannungsmaschine sowie ein Isolationssystem daraus, Int. Patentanmeldung WO 2019057601 A1, **2019**.

- (3) Huber, J.; Lang, S.; Müller, N.; Ritberg, I.; M.; Übler, M.: Isolation, elektrische Maschine und Verfahren zur Herstellung der Isolation, Dt. Patentanmeldung DE 102018202061 A1, **2019**.

- (4) Huber, J.; Lang, S.; Müller, N.; Ritberg, I.; M.; Übler, M.: Formulierung zur Herstellung eines Isolationssystems, elektrische Maschine und Verfahren zur Herstellung eines Isolationssystems, Dt. Patentanmeldung DE 102018202058 A1, **2019**.