


Oliver Belz

Mikrohohlkugelgefülltes Silikongel als Isolierstoff in der Hochspannungstechnik

kassel
university 
press

Oliver Belz

Mikrohohlkugelgefülltes Silikongel als Isolierstoff in der Hochspannungstechnik

Die vorliegende Arbeit wurde vom Fachbereich Elektrotechnik / Informatik der Universität Kassel als Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.) angenommen.

Erster Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Albert Claudi
Zweiter Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Bernd Weidemann

Tag der mündlichen Prüfung

24. Februar 2011

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.: Kassel, Univ., Diss. 2011
ISBN print: 978-3-86219-136-9
ISBN online: 978-3-86219-137-6
URN: <http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:0002-31370>

© 2011, kassel university press GmbH, Kassel
www.uni-kassel.de/upress

Printed in Germany

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fachgebiet Anlagen und Hochspannungstechnik des Fachbereichs Elektrotechnik/Informatik an der Universität Kassel.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Albert Claudi für seine wissenschaftliche Betreuung der Arbeit, seine wertvollen Anregungen und Ratschläge sowie für die stets fruchtbaren fachlichen Diskussionen, durch die er wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Bernd Weidemann danke ich für die Übernahme des Koreferats und sein Interesse an dieser Arbeit.

Weiterhin richtet sich mein Dank insbesondere an Herrn Dipl.-Ing. Günther Köhler, Herrn Dipl.-Ing. Angelo Austermühl und Herrn Oliver Schröder, deren stete Bereitschaft für hilfreiche Diskussionen, wertvolle Hinweise und Anregungen sowie ihre uneingeschränkte Unterstützung bei der Durchführung der sehr umfangreichen experimentellen Untersuchungen von außerordentlich großem Wert für mich war.

Allen ehemaligen Kollegen am Fachgebiet, insbesondere Frau Ursula Henrich, Herrn Dr.-Ing. Yves Nguegan und Herrn Dipl.-Ing. Amir Berbic, danke ich für ihre immer währende Hilfsbereitschaft und das sehr angenehme Arbeitsklima. In diesem Zusammenhang möchte ich auch allen studentischen Hilfskräften und Diplomanden für ihren tatkräftigen Einsatz und ihre Unterstützung danken.

Abschließend möchte ich der Wacker Chemie AG für ihre materielle Unterstützung und hier insbesondere Herrn Dr.-Ing. Jens Lambrecht und Herrn Dr. Martin Grunwald für Ihr großes Interesse an der Arbeit sowie die vielen lohnenden Diskussionen und Anstöße danken.

Kassel, 29.03.2011

Oliver Belz

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	7
2	Die verwendeten Werkstoffe – Stand des Wissens –	12
2.1	Der Werkstoff Silikongel	12
2.1.1	<i>Chemischer Aufbau</i>	12
2.1.2	<i>Werkstoffeigenschaften</i>	16
2.1.3	<i>Das verwendete Silikongel</i>	26
2.2	Mikrohohlkugeln als Füllstoff für Silikongele	27
2.2.1	<i>Aufbau und Charakterisierung der Mikrohohlkugeln</i>	28
2.2.2	<i>Eigenschaften mikrohohlkugelgefüllter Silikongele</i>	33
3	Methodik	36
3.1	Mechanische Werkstoffuntersuchungen	36
3.1.1	<i>Materialhärte und Adhäsionsfähigkeit – Textur-Profil-Analyse</i>	36
3.1.2	<i>Kompressionsverhalten vernetzter Materialproben</i>	38
3.1.3	<i>Kompressionsverhalten vernetzender Materialproben</i>	40
3.2	Elektrische Untersuchungen	41
3.2.1	<i>Prüfkörper und Elektrodenanordnungen zur Untersuchung der elektrischen Durchschlagfestigkeit</i>	42
3.2.2	<i>Prüfkörper und Elektrodenanordnungen zur Bestimmung der dielektrischen Eigenschaften</i>	44
3.2.3	<i>Prüfmethodik, Prüf- und Messtechnik</i>	45
3.3	Statistische Versuchsauswertung	48
3.4	Herstellung der Materialproben und Modellisolierungen	50
3.5	Auswahl der für die Untersuchungen eingesetzten Mikrohohlkugeln	54
4	Untersuchung der mechanischen Materialeigenschaften	57
4.1	Materialhärte und Adhäsionseigenschaften	57
4.2	Kompressionsverhalten	61
4.2.1	<i>Kurzzeitversuche zur Untersuchung der Materialkomprimierbarkeit</i>	62

4.2.2	<i>Versuche zur Untersuchung des Materialverhaltens bei länger andauernder Kompression</i>	78
4.2.3	<i>Versuche zur Untersuchung des Materialverhaltens bei thermisch-zyklischer Belastung</i>	93
5	Untersuchung der elektrischen Materialeigenschaften	98
5.1	Bestimmung der dielektrischen Eigenschaften	98
5.1.1	<i>Einfluss des Materialfüllgrades</i>	99
5.1.2	<i>Einfluss einer erhöhten Materialtemperatur sowie der elektrischen Feldstärke</i>	102
5.2	Untersuchungen zur elektrischen Kurzzeitfestigkeit im homogenen und quasihomogenen elektrischen Feld	103
5.2.1	<i>Einfluss des Füllgrades</i>	103
5.2.2	<i>Einfluss der mittleren Partikelgröße</i>	107
5.2.3	<i>Einfluss der Dichte, des Füllgases sowie der Beschichtung der Kugelhülle</i>	109
5.2.4	<i>Einfluss der Temperatur</i>	113
5.2.5	<i>Einfluss einer Materialkompression</i>	116
5.2.6	<i>Einfluss von Feuchtigkeit</i>	120
5.2.7	<i>Einfluss der Form der Belastungsspannung</i>	132
5.2.8	<i>Einfluss einer geometrischen Ausdehnung der Isolierung</i>	135
5.2.9	<i>Untersuchungen zum Teilentladungsverhalten</i>	142
5.2.10	<i>Überlegungen zum Durchschlagmechanismus bei Wechsellastbelastung</i>	153
5.3	Untersuchungen zum Alterungsverhalten im quasihomogenen elektrischen Feld	158
5.3.1	<i>Elektrische Alterung im quasihomogenen elektrischen Feld</i>	160
5.3.2	<i>Alterungseffekte bei Einwirkung nichtelektrischer Größen</i>	169
6	Zusammenfassung und Ausblick	173
	Literatur- und Quellenverzeichnis	183

1 Einleitung

Eine sichere, wirtschaftliche und umweltfreundliche Energieversorgung erfordert die Übertragung großer elektrischer Leistungen. Für eine Minimierung der dabei auftretenden Verluste ist die Anwendung hoher Spannungen unabdingbar, um so die auftretenden Ströme so gering wie möglich zu halten. Die dafür notwendigen elektrischen Betriebsmittel bedürfen zuverlässiger Isolationssysteme, die aufgrund der Vielfalt beispielsweise konstruktionsbedingter oder äußerer Einflüsse auf den jeweiligen Anwendungsfall abzustimmen sind. Die dabei zum Einsatz kommenden Isolierstoffe müssen deshalb über ein speziell auf diesen zugeschnittenes Eigenschaftsprofil verfügen und, neben der Fähigkeit hohe elektrische Potentiale zu trennen, den an sie gestellten mechanischen und thermischen Anforderungen genügen. In der Praxis entscheiden daher vielfach die nicht elektrischen Eigenschaften der Stoffe über ihre Eignung bzw. ihren Einsatz in dem jeweiligen Anwendungsfall.

Schwankungen der Temperatur, beispielsweise verursacht durch Umwelteinflüsse oder unterschiedliche Belastungszustände des Betriebsmittels, können, besonders wenn Materialien mit ungleichen Wärmeausdehnungskoeffizienten verwendet werden, zu Beschädigungen und damit zum Verlust der Isolierfähigkeit des Isoliersystems führen. Im Falle flüssiger sowie gasförmiger Isolierstoffe, die derzeit in der Regel in Freiluftbetriebsmitteln Verwendung finden, werden auftretende Temperaturspiele durch die kompressiblen Eigenschaften des Gases bzw. eines Gaspolsters oberhalb der Isolierflüssigkeit kompensiert. Derartige Isoliersysteme benötigen jedoch ein Dichtsystem, das ein Austreten des Isolierstoffs verhindert. Andernfalls ist eine sichere und zuverlässige Funktion des Betriebsmittels über einen langen Zeitraum nicht zu gewährleisten. Darüber hinaus sind besondere Schutzmaßnahmen zu ergreifen, um im Falle einer Leckage oder eines Fehlerfalls eine Beeinträchtigung der Umwelt zu verhindern bzw. ihre Sicherheit zu garantieren.

Vor diesem Hintergrund erscheint ein Einsatz mikrohohlkugelgefüllter Silikon-gele aufgrund ihrer hohen Elastizität und Eigenklebrigkeit, ihrer geringen Härte sowie insbesondere ihrer guten Kompressionsfähigkeit als vielversprechend. Diese auch als elastische syntaktische Schäume bezeichneten Materialien bestehen aus einem Silikongel als Matrixmaterial, in das gasgefüllte Mikrohohlkugeln mit thermoplastischer Kunststoffhülle und einem mittleren Durchmesser von einigen 10 μm als Füllstoff eingebracht werden (*Abbildung 1.1*). Die dadurch entstehende Stoffstruktur ähnelt der eines geschlossenporigen Schaumes, bei dem die im Inneren befindlichen Hohlräume vollständig von dem gewählten Matrixmaterial

umschlossen sind. Mikrohohlkugelgefüllte Silikongele stellen daher einen festen und damit „trockenen“ Isolierstoff dar, der aufgrund des Vorhandenseins der gasgefüllten Hohlräume eine gewisse Kompressibilität aufweist, durch die er in bestimmten Grenzen dazu in der Lage ist, eigene temperaturbedingte Volumenschwankungen zu kompensieren. Derzeit werden mikrohohlkugelgefüllte Silikongele im Bereich der Hochspannungstechnik beispielsweise als Isolierstoff in Kabelendverschlüssen eingesetzt [Eit00].

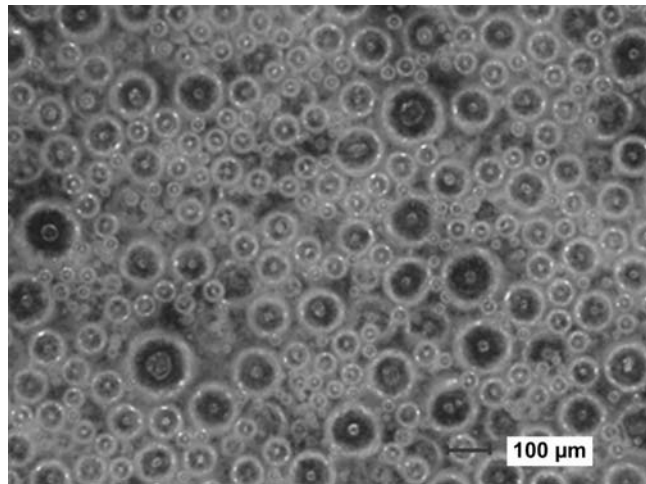


Abb. 1.1: Lichtmikroskopische Aufnahme der Struktur eines mikrohohlkugelgefüllten Silikongels

Motivation und Ziel der Arbeit

Die bisher bekannten mechanischen und elektrischen Eigenschaften mikrohohlkugelgefüllter Silikongele sowie insbesondere die Möglichkeit diese als Vergussmasse einzusetzen, die erst nach dem Vergießen zu einem mehr oder weniger festen Material vernetzt, lassen diesen Werkstoff für einen Einsatz als Isoliermaterial in Komponenten der Hoch- und Mittelspannungstechnik als sehr interessant erscheinen. Neben dem Bereich der Kabelgarnituren, in dem das Material in Einzelfällen derzeit bereits erfolgreich eingesetzt wird, stellt ihre Anwendung als Substitut für Isolierflüssigkeiten in Komponenten, bei denen diesen nicht zusätzlich die Aufgabe der konvektiven Wärmeabfuhr zukommt, eine vielversprechende Alternative dar. Dabei wäre neben dem Verzicht auf eine aufwendige flüssigkeits- bzw. gasdichte Kapselfüllung des Betriebsmittels eine deutliche Reduzierung von Umweltschutzmaßnahmen möglich, die an seinem Aufstellungsort zu ergreifen sind, was aus wirtschaftlicher, aber auch umweltrechtlicher Sicht opportun sein könnte. Zudem würde das Restrisiko umweltrelevanter Folgen im Fehlerfall minimiert sowie der Kontroll- und Wartungsaufwand für den Betreiber reduziert.

Ein Einsatz mikrohohlkugelgefüllter Silikongele als Isolierstoff im Bereich der elektrischen Hoch- und Mittelspannungstechnik setzt allerdings eine weitreichende Kenntnis ihrer relevanten mechanischen, thermischen sowie elektrischen Eigenschaften sowie deren Abhängigkeiten von materialspezifischen Parametern und den unter den zu erwartenden Einsatzbedingungen auftretenden Einflussgrößen voraus.

Derzeit gibt es jedoch nur wenige Veröffentlichungen, die sich gezielt mit den in diesem Zusammenhang bedeutenden Eigenschaften dieses Materials beschäftigen. Beispielsweise fehlt ein detailliertes Wissen über den Einfluss verschiedener Mikrohohlkugelparameter oder relevanter äußerer Einflussfaktoren auf das Verhalten des Materials bei hoher elektrischer Beanspruchung. Auch die für eine Dimensionierung von Isolierungen unverzichtbare Kenntnis seines elektrischen Durchschlagverhaltens in Abhängigkeit des belasteten Isolierstoffvolumens oder der Belastungszeit stellen Bereiche dar, zu denen bisher keine publizierten Untersuchungen verfügbar sind. Nicht zuletzt sind für einen Einsatz der Materialien als Verguss- bzw. Füllmasse in Isolationsanordnungen, insbesondere im Falle vollständig geschlossener Volumina, Erkenntnisse über sein mechanisches Verhalten von großer Wichtigkeit.

Vor diesem Hintergrund liegt das Ziel der vorliegenden Arbeit neben einer Erweiterung des Materialverständnisses in einer aus phänomenologischer Sicht umfassenden hochspannungstechnischen Charakterisierung mikrohohlkugelgefüllter Silikongele. Dabei sollen insbesondere die in der Hoch- und Mittelspannungstechnik bestehenden mechanischen und elektrischen Anforderungen Berücksichtigung finden, um so einen fundierten und statistisch abgesicherten Kenntnisstand zu schaffen, der eine beanspruchungsgerechte Auslegung von Isolierungen auf Basis dieses Materials erlaubt bzw. dessen prinzipielle Grenzen für isoliertechnische Anwendungen aufzeigt. Anhand der gefundenen Ergebnisse sollen darüber hinaus Optimierungsmöglichkeiten aufgezeigt und diskutiert werden.

Aufgabenstellung und Struktur der Arbeit

Verglichen mit den Kenntnissen über die etablierten im Bereich der Hoch- und Mittelspannungsisolationstechnik eingesetzten Isolierstoffe, wie beispielsweise Epoxidharz, VPE, Silikongummi oder Öl-Papierisolationssysteme, ist das Wissen über das dielektrische Verhalten von mikrohohlkugelgefüllten Silikongelen insbesondere bei Beanspruchung mit hohen elektrischen Feldstärken noch unzulänglich. Eine beanspruchungsgerechte Dimensionierung von Hochspannungsisolierungen aus mikrohohlkugelgefüllten Silikongelen, die einen sicheren Betrieb über lange Zeiträume gewährleistet, setzt jedoch ein umfangreiches Wissen über dieses Material voraus. Nach einer ausführlichen Darstellung des derzeitigen Wissensstandes über die aus hochspannungstechnischer Sicht relevanten Eigenschaften mikrohohlkugelgefüllter Silikongele sowie insbesondere ihrer Einzelkomponenten Silikongel und polymere Mikrohohlkugeln soll deshalb eine grundlegende Charakterisierung dieses Werkstoffs unter hochspannungstechnischen Gesichtspunkten erfolgen.

Eine derartige Charakterisierung kann mit ökonomisch sinnvollem Aufwand zweckmäßiger Weise allein in Laborversuchen an Modellisolierungen erfolgen. Es sind daher geeignete Versuchsaufbauten und Prüfmethode zu entwickeln, die es erlauben, mikrohohlkugelgefüllte Silikongelege hinsichtlich ihrer hochspannungstechnisch relevanten Eigenschaften praxisnah zu untersuchen sowie das Materialverständnis zu erweitern und Optimierungspotentiale aufzuzeigen.

Als mechanisch relevante Eigenschaften sollen neben einer Charakterisierung der Materialhärte und seines Adhäsionsvermögens, das Kompressionsverhalten des Materials bei kurzzeitiger Beanspruchung sowie bei länger andauernden Belastungen untersucht werden. Dabei sind sowohl der Einfluss des Materialfüllgrades als auch die Abhängigkeit des Materialverhaltens von der Temperatur von großem Interesse und deshalb insbesondere im Falle des Kompressionsverhaltens in die Betrachtungen mit einzubeziehen.

Bei den nachfolgend durchzuführenden Untersuchungen zu den elektrischen Eigenschaften mikrohohlkugelgefüllter Silikongelege soll der Schwerpunkt auf das Kurzzeitdurchschlagverhalten bei 50 Hz-Wechselspannung, der überwiegenden Belastungsart in der elektrischen Energieversorgung, gelegt werden. Nach einer Abschätzung der dielektrischen Parameter: relative Permittivität, Verlustfaktor und spezifischer Durchgangswiderstand in Abhängigkeit des Materialfüllgrades, der Materialtemperatur sowie der elektrischen Feldstärke ist in diesem Zusammenhang die Wirkung verschiedener Einflussfaktoren auf das elektrische Durchschlagverhalten des Materials im quasihomogenen (schwach inhomogenen) Feld zu überprüfen. Dazu gehören neben dem Materialfüllgrad der Einfluss der Materialtemperatur und der Materialfeuchte sowie die Auswirkung einer mechanischen Vorbelastung der Materialien.

Als weitere für eine Dimensionierung von technischen Isoliersystemen sowie für ein grundlegendes Materialverständnis wichtige Untersuchungen sollen darüber hinaus Experimente zum Einfluss der Größe des elektrisch hoch belasteten Isolierstoffbereichs auf die elektrische Kurzzeitfestigkeit des Materials sowie zu seinem Teilentladungsverhalten im quasihomogenen Feld vorgenommen werden. Auf Basis der dabei erhaltenen Ergebnisse sind Überlegungen zum Durchschlagmechanismus im quasihomogenen Feld bei Wechselspannungsbeanspruchung anzustellen und zu diskutieren. Zum Zwecke des Vergleichs sind zudem mit gleicher Feldkonfiguration Durchschlagprüfungen bei Gleich- und Stoßspannungsbelastung vorzunehmen, um Anhaltspunkte über die beispielsweise für Bauteilprüfungen kritische Beanspruchungsart zu erhalten.

Neben dem elektrischen Kurzzeitverhalten soll der Einfluss sowohl einer lang andauernden Wechselspannungsbeanspruchung als auch einer thermischen bzw.

thermisch-mechanischen Vorbelastung auf die elektrische Festigkeit des Materials im quasihomogenen Feld auf geeignete Weise untersucht werden.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchzuführenden Untersuchungen sollen unter Verwendung eines als Matrixmaterial einzusetzenden Silikongels zunächst anhand einer Mikrohohlkugel-Type erfolgen. Sofern es die versuchstechnischen und ökonomischen Rahmenbedingungen zulassen, soll darüber hinaus der Einfluss verschiedener Mikrohohlkugelparameter, wie mittlere Partikelgröße, Dichte, Füllgas sowie Hüllenmaterial und -beschichtung auf das jeweilige Materialverhalten dokumentiert und diskutiert werden. Die erhaltenen Versuchsergebnisse sollen, sofern sinnvoll und zweckmäßig, denen von unter identischen Bedingungen durchgeführten Versuchen an ungefülltem Silikongel gegenüber gestellt werden, um so den Einfluss der Mikrohohlkugeln als Füllstoff erkennen sowie das Materialverständnis erweitern zu können.

2 Die verwendeten Werkstoffe – Stand des Wissens –

In diesem Kapitel werden anhand einer umfassenden Auswertung der aktuell vorliegenden Literatur die Werkstoffe Silikongel und polymere Mikrohohlkugeln dargestellt sowie der Stand des Wissens bezüglich dieser aufgezeigt. Darüber hinaus werden die derzeit bereits verfügbaren Untersuchungen über das daraus erhaltene Compound „mikrohohlkugelgefülltes Silikongel“ herangezogen, um einen Überblick über den aktuellen Wissensstand hinsichtlich des zu untersuchenden Materials zu geben. Beginnend mit einer allgemeinen Beschreibung der Werkstoffe liegt der Fokus der folgenden Ausführungen auf den aus hochspannungs- und isoliertechnischer Sicht und damit insbesondere für diese Arbeit bedeutenden Eigenschaften der verwendeten Materialien. Neben einer ausführlichen Darstellung ihrer elektrischen Eigenschaften erfolgt deshalb eine umfassende Charakterisierung ihrer mechanischen und thermischen Eigenschaften.

2.1 Der Werkstoff Silikongel

2.1.1 Chemischer Aufbau

Silikongele (SG) gehören zu den Silikonelastomeren und zählen damit zur Stoffklasse der Polysiloxane (technische Bezeichnung: Silikone). Dabei handelt es sich um polymere Verbindungen, deren Grundgerüst aus einer dreidimensional aufgebauten alternierenden Si-O-Si-Kette besteht, in der die vierwertigen Silizium-Atome bis zu drei organische Substituenten tragen. Aufgrund ihres anorganischen Grundgerüsts sowie ihrer organischen Substituenten nehmen Silikone eine Zwischenstellung zwischen anorganischen Silikaten und organischen Polymeren ein. Aus praktischer Sicht von Bedeutung sind dabei in erster Linie Silikone, deren organische Substituenten aus Methylgruppen bestehen [Tom90; Bur91; Pac05].

Das Grundgerüst der Silikonelastomere besteht in der Regel aus dreidimensional vernetzten linearen Polysiloxanen, die aus difunktionellen Struktureinheiten (sog. D-Einheiten) aufgebaut sind. Die Si-Atome tragen daher jeweils zwei Methylgruppen (Polydimethylsiloxan (PDMS), vgl. *Abbildung 2.1*). Typisch für die Struktur des PDMSs ist seine geknäulte, bei tiefen Temperaturen auch helixartige Form, in der die Methylgruppen um die Si-O-Si-Kette frei drehbar sind [Tom90; Fra90; Eic02]. Die molare Masse der für Silikonelastomere eingesetzten Polysiloxane liegt in der Regel zwischen $M = 10^4$ und 10^6 g/Mol. Das entspricht einem mittleren Polymerisationsgrad von $X_n = 10^2$ bis 10^4 [Pac05].

Neben PDMS als Hauptbestandteil enthalten die zu dem Elastomer vernetzbaren Silikonmassen (Silikonkautschuke) typischerweise verschiedene weitere Bestandteile. Dazu gehören Füllstoffe (z.B. Kieselsäuren, Quarzmehle), für die Vernetzung notwendige Zusätze (Vernetzer, Katalysatoren, Inhibitoren, Peroxide) sowie spezielle Additive, die einer gezielten Einstellung der Verarbeitungs- und Materialeigenschaften dienen (z.B. Stabilisatoren, Weichmacher, Ruße, Farbpigmente). Die in der Regel bei den Silikonproduzenten vorgenommene Compoundierung¹ ergibt zunächst eine unvernetzte, aber vernetzungsfähige Silikonmasse, die erst beim Anwender zum gewünschten Silikonelastomer weiterverarbeitet wird. Die Vernetzung (auch Vulkanisation genannt), d.h. die Überführung in den elastomeren Zustand, ist mit der Ausbildung kovalenter Bindungen zwischen den entsprechend funktionalisierten Siloxanketten verbunden, was die Silikonelastomere in die Rubrik der duromeren Elaste² einreicht [Pac05].

Silikonelastomere werden in sehr unterschiedlichen Anwendungsbereichen eingesetzt. Dies hat eine große Fülle an speziell zusammengesetzten und mit den für die jeweilige Anwendung erforderlichen Materialeigenschaften versehenen Silikonelastomerprodukten hervorgebracht. Ihre Zusammensetzung, Herstellung sowie (Gebrauchs-)Eigenschaften werden in der Literatur ausführlich beschrieben [Pac05; Tom90; Nol68; Lyn78; Mar97; Cla00]. Entsprechend der Art ihrer Verarbeitung und Vernetzung werden Silikonelastomere grob in drei Produktklassen unterteilt [Pac05; Kin03]:

- HTV-Kautschuk (High Temperature Vulcanizing, Festsilikonkautschuk): Peroxid-induzierte radikalische Vernetzung bei Temperaturen ab ca. 160°C, einkomponentig (HTV-1); additionsvernetzend ab ca. $T = 110^{\circ}\text{C}$, zweikomponentig (HTV-2)
- LSR-Kautschuk (Liquid Silicone Rubber, Flüssigsilikonkautschuk): Additionsvernetzend ab ca. $T = 110^{\circ}\text{C}$, zweikomponentig
- RTV (Room Temperature Vulcanizing, Silikongummi): Bei Raumtemperatur kondensationsvernetzend, einkomponentig (RTV-1); bei Raumtemperatur additionsvernetzend, zweikomponentig (RTV-2)

Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Silikongel gehört zur Gruppe der gießbaren additionsvernetzenden RTV-2 Systeme. Diese basieren auf einer Platin(Pt)-katalysierten Hydrosilylierung, bei der alkenylfunktionelle Polysiloxane mit

¹ Compoundierung: Vermischung der notwendigen Bestandteile

² Duromere sind thermisch formstabile, nicht wiederaufschmelzbare Elastomere.

SiH-funktionellen Oligosiloxanen als Vernetzer in einer Additionsreaktion umgesetzt werden [Pac05; Nol68; Oji89; Bro00].

Die Vernetzungsreaktion läuft bereits bei Raumtemperatur spontan ab, weshalb die Systeme in mindestens zwei Komponenten, der Katalysator- bzw. Vernetzerkomponente bereitzustellen sind. Die hohe Vernetzungsgeschwindigkeit additionsvernetzender Systeme, die durch eine Erhöhung der Temperatur (bis ca. $T = 200\text{ °C}$) nochmals deutlich angehoben werden kann, zeigt sich in einem abrupten Übergang vom fließfähigen in den vernetzten Zustand. Die Vulkameterkurve beschreibt daher einen nahezu stufenförmigen Verlauf. Durch eine Veränderung der Konzentration des Pt-Katalysators sowie insbesondere durch den Zusatz von Inhibitoren ist es möglich, die Verarbeitungszeit (pot life) und Vernetzungsgeschwindigkeit in weiten Grenzen zu variieren.³ Dabei reichen in den meisten Fällen bereits sehr geringe Katalysatorgehalte von wenigen ppm Pt aus, um hohe Vernetzungsgeschwindigkeiten zu erreichen [Pac05; Hec91].

Als Vorteile der Additionsvernetzung gelten ihre hohe Selektivität und Vernetzungsgeschwindigkeit, die homogene, definierte Netzwerkbildung, die ausgezeichneten mechano-elastischen Eigenschaften, die Abwesenheit von Spalt- und Nebenprodukten sowie die physiologische Unbedenklichkeit [Pac05]. Aufgrund der nebenproduktfreien Reaktion findet die Vernetzung auch in abgeschlossenen Umgebungen statt und das Vulkanisat weist nur einen sehr geringen Schrumpf von im Allgemeinen weniger als 0,1% auf [Hec91].

Die Katalysatorkomponente⁴ des eingesetzten Silikongels besteht im Wesentlichen aus vinylendblockiertem Polydimethylsiloxan⁵ (V-PDMS). Sie weist einen für additionsvernetzte Silikonelastomere typischen mittleren Polymerisationsgrad von $X_n = 200$ bis 1000 auf. Als Vernetzerkomponente⁶ wird lineares Polyhydrogenmethylsiloxan eingesetzt, das aufgrund seiner linearen Struktur auch als Kammvernetzer bezeichnet wird. Die zur Vernetzung führende Additionsreaktion beider Komponenten ist in *Abbildung 2.1* dargestellt.

³ Typische Verarbeitungszeiten (VZ) sind: 2 – 10 min (kurze VZ), 20 – 60min (mittlere VZ) und 90 – 180min (lange VZ); typische Vernetzungszeiten sind: 0,1 – 2 h (schnelle Vernetzung) und 8 – 24 h (langsame Vernetzung) [Pac05].

⁴ Die Katalysatorkomponente wird im Folgenden auch als Basiskomponente bezeichnet.

⁵ Das vinylendblockierte Polydimethylsiloxan wird im Folgenden auch als Basispolymer bezeichnet.

⁶ Die Vernetzerkomponente wird im Folgenden auch als Vernetzer bezeichnet.

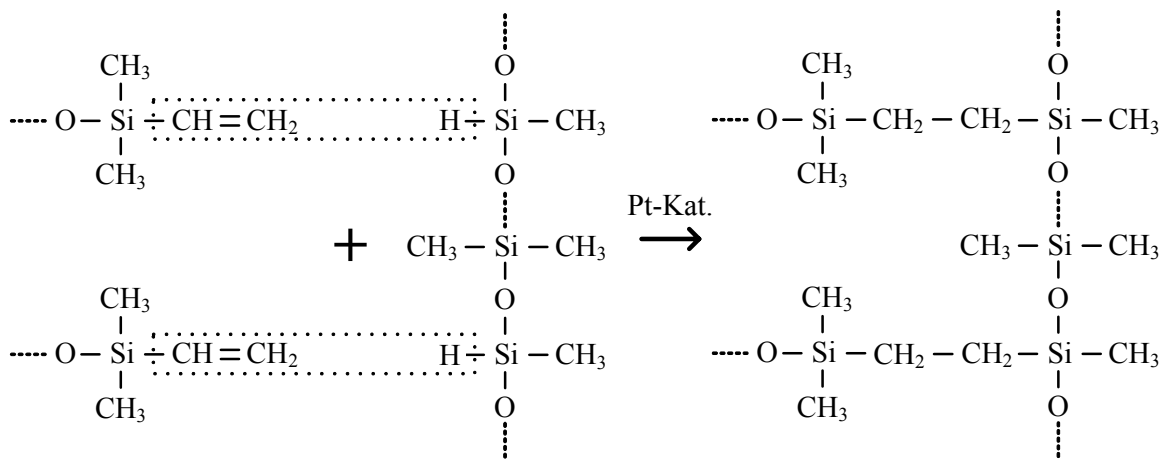


Abb. 2.1: Prinzip der Additionsvernetzungsreaktion zwischen SiH-funktionellem Kammvernetzer und vinylfunktionellem Polydimethylsiloxan

Der Mechanismus der Pt-katalysierten Vernetzungsreaktion kann heute als weitestgehend aufgeklärt angesehen werden und ist in zahlreichen Veröffentlichungen dargestellt [Pac05; Oza00; Ste98].

Charakteristisch für Silikongele ist ihr gegenüber gewöhnlichen Silikonelastomeren (vollständig vernetzte Silikonelastomere; Silikongummi (SiR)) im Allgemeinen deutlich geringerer Vernetzungsgrad, der über das molare Verhältnis von Vernetzer- und Katalysatorkomponente in einem weiten Bereich frei einstellbar ist. Es handelt sich daher um untervernetzte PDMS-Netzwerke, für deren Bildung im noch nicht vulkanisierten Zustand eine größere Anzahl an V-PDMS-Molekülen zur Verfügung steht als SiH-funktionelle Einheiten des Vernetzers. Es können daher nicht alle vorhandenen V-PDMS-Moleküle mit einer SiH-Gruppe eines Vernetzer-Moleküls reagieren, wobei es statistischen Gesetzmäßigkeiten unterliegt, ob kein, ein oder beide Enden eines V-PDMS-Moleküls an der Vernetzungsreaktion teilnehmen [Pac05; Yaw01]. Darüber hinaus können die vorzugsweise füllstofffreien Silikongele einen hohen Anteil an freier Silikonflüssigkeit (nicht vernetzungsfähiges PDMS) in ihrer Materialformulierung enthalten (bleeding gels), die, wie auch die V-PDMS-Moleküle, deren Enden nicht an der Vernetzungsreaktion teilgenommen haben, allein durch den osmotischen Druck im Vulkanisat gehalten werden. Ihr Anteil kann bei weichen Gelen bis zu 90% betragen [Yaw01; Yaw96].

Ein wichtiger Materialparameter, der einen großen Einfluss auf die chemisch-physikalischen Eigenschaften des Vulkanisates hat, ist die Vernetzungsdichte, die zum einen durch den Vernetzungsgrad und zum anderen durch die mittlere Kettenlänge der Basispolymere bestimmt wird [Hec91].

2.1.2 Werkstoffeigenschaften

Mechanische Eigenschaften

Die mechanischen Eigenschaften von Silikongelen werden in erster Linie durch ihren Vernetzungsgrad, ihre Vernetzungsdichte sowie ihren Anteil an freier Silikonflüssigkeit bestimmt. Sie sind trotz ihrer für gewöhnlich sehr geringen und von ihrer Vernetzungsdichte abhängigen Materialhärte selbst bei hohen Temperaturen formstabil und weisen gegenüber gewöhnlichen Silikonelastomeren einen extrem niedrigen Elastizitätsmodul auf (typische Werte für Silikongele: $E_{mod} < 20$ kPa; gewöhnliche Silikonelastomere: $E_{mod} = 1$ bis 10 MPa) [Pac05; Yaw01; Bel09-1; Bel09-2].

Die mechanische Festigkeit von Silikongelen ist – wie die von füllstofffreien Silikonelastomeren allgemein – verglichen mit der von organischen Elastomeren trotz der deutlich höheren Bindungsenergie der Si–O-Bindung ($E_{Bin} = 443$ kJ/mol) gegenüber der einer C–C-Bindung ($E_{Bin} = 346$ kJ/mol) sehr gering. Dies ist auf die aufgrund der hohen Flexibilität der PDMS-Ketten extrem niedrigen intermolekularen Wechselwirkungen zurückzuführen, die einer Gleichverteilung der Deformationsenergie entgegen wirken und im Falle eines Bindungsbruches zu einem inflationären Weiterreißen führen [Pac05].

Die Untervernetzung des Polymer-Netzwerkes und das damit einhergehende Vorhandensein der freien oder nur einseitig einvernetzten Polymer-Ketten sowie die z.T. in der Formulierung vorhandene freie Silikonflüssigkeit bedingt die klebrig-gelartige Konsistenz sowie das ausgeprägt viskoelastische Verhalten des Materials, was sich u.a. in hohen dissipativen Verlusten und damit in guten Dämpfungseigenschaften bemerkbar macht. Aufgrund des niedrigen Elastizitätsmoduls und der relativ hohen Spannungsrelaxation (10 % bis 60 %) sind Silikongele unter leichtem mechanischem Druck dazu in der Lage, sich auch extrem schwierigen Oberflächenverhältnissen anzupassen. Silikongele können eine Bruchdehnung von typischerweise bis zu 1000 % aufweisen und sind damit trotz ihrer geringen Festigkeit sehr widerstandsfähig gegen Reißen und Abscheren. Die Verformung erweist sich dabei als weitestgehend reversibel [Pac05; Yaw01].

Gewöhnliche Silikonelastomere weisen eine extrem niedrige, durch die hohe Flexibilität ihrer Polymer-Ketten bedingte Oberflächenenergie auf (Oberflächen-spannung von PDMS: $\sigma = 21$ bis 22 mN/m; Wasser: ca. $\sigma = 70$ mN/m), die eine starke Hydrophobie sowie ein ausgesprochen abhäsives Verhalten des Materials nach sich zieht. Silikongele zeichnen sich demgegenüber typischerweise durch eine ausgeprägte Eigenklebrigkeit aus, die mit abnehmendem Vernetzungsgrad bzw. abnehmender Vernetzungsdichte zunimmt. Diese ist insbesondere auf die freien Enden der freien bzw. einseitig einvernetzten Polymer-Ketten in der Grenzschicht des

Vulkanisates zurückzuführen und ist in erster Linie mechanischer Natur (mechanische Adhäsion). Eine chemische Reaktion mit der Oberfläche findet dabei nicht statt [Pac05; Yaw01; Bel09-1; Bel09-2].

Silikongele weisen einen hohen Kompressionsmodul auf und gehören daher aus technischer Sicht zu den inkompressiblen Materialien. Ein externer (mechanischer) Druck, der den osmotischen Druck im Material überschreitet, führt allerdings insbesondere bei Gelen mit einem hohen Anteil an freier Silikonflüssigkeit zu einer Aussonderung unvernetzter Bestandteile (bleeding) und damit zu einer Abnahme des Materialvolumens. Dieser diffusionsgesteuerte Prozess, dessen Geschwindigkeit von der Oberfläche der Probe sowie von der Viskosität der freien Bestandteile abhängt, hält so lange an, bis sich ein neues Gleichgewicht zwischen osmotischem Druck und dem aufgetragenen externen Druck einstellt [Yaw01; Fin05-1].

Thermische Eigenschaften

Silikonelastomere sind im Allgemeinen bekannt für ihr gutes thermisches und thermomechanisches Verhalten. Sie weisen aufgrund ihrer hohen statischen und dynamischen Kettenflexibilität eine extrem niedrige Glasübergangstemperatur (ca. $T = -123^{\circ}\text{C}$) sowie einen erst bei sehr niedrigen Temperaturen beginnenden Kristallisationsvorgang auf, der einen Verlust ihrer elastischen Eigenschaften nach sich zieht. So behalten PDMS-basierende Elastomere ihre elastischen Eigenschaften bis in einen Temperaturbereich von $T = -50^{\circ}\text{C}$ [Pac05; Yaw96].

Bei hohen Temperaturen zeigt sich das hervorragende thermische Verhalten der Silikonelastomere in ihrer ausgesprochen guten thermooxidativen Beständigkeit. Durch die gegenüber der C-C-Bindung organischer Elastomere hohe Bindungsdissoziationsenergie der Si-O-Bindung sowie durch die elektronischen Besonderheiten der Si-CH₃-Gruppe verlieren Silikonelastomere ihre Funktionsfähigkeit erst bei dauerhaft einwirkenden Temperaturen ab ca. $T = 150$ bis 200°C . Dabei erfolgt unter Einwirkung von Luftsauerstoff sowie unter Bildung flüchtiger Produkte (z.B. CO₂, H₂O oder HCHO) und Kieselsäure ein Abbau der polymeren Strukturen. Von der thermooxidativen Stabilität ist die thermische Stabilität in abgeschlossenen Umgebungen zu unterscheiden, bei der sich Silikonelastomere generell als deutlich weniger widerstandsfähig erweisen. In Abwesenheit von Luftsauerstoff tritt Depolymerisation ein, die zu niedermolekularen Siloxanen und damit zu einem untervernetzten bzw. unvernetzten Zustand des Elastomers führt. Beschleunigt wird diese Reversion durch Feuchtigkeit, Säure- und Alkalispuren, verbliebene Vernetzerspaltprodukte oder Katalysatoren [Tom90; Pac05].

Silikonelastomere im Allgemeinen und Silikongele im Besonderen weisen im Vergleich zu den meisten rein organischen Polymeren einen relativ hohen linearen

Ausdehnungskoeffizienten auf. Er beträgt für gewöhnliche Silikonelastomere $\alpha_{SE} = 250 \cdot 10^{-6} / \text{K}$ bzw. für Silikongele $\alpha_{SG} = 300 \cdot 10^{-6} / \text{K}$, womit sich ein Volumenausdehnungskoeffizient von etwa $\beta_{SG} = 10 \cdot 10^{-4} / \text{K}$ ergibt. Die spezifische Wärmeleitfähigkeit der Gele beträgt zwischen $\lambda_{SG} = 0,2$ und $\lambda_{SG} = 0,3 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ [Yaw01; Pac05; Fin05-1; Won89].

Elektrische Eigenschaften

Die dielektrischen Eigenschaften von Silikongelen sind insbesondere gegenüber ihren mechanischen Eigenschaften nahezu unabhängig von ihrer Materialformulierung, d.h. von ihrem Vernetzungsgrad, ihrer Vernetzungsdichte sowie ihrem Anteil an freier unvernetzter Silikonflüssigkeit und sind denen von Silikonflüssigkeiten und gewöhnlichen Silikonelastomeren ähnlich. Die rel. Permittivität liegt bei Raumtemperatur im Bereich von $\epsilon_r = 2,7$ bis $2,85$ und ist zwischen $f = 0,1 \text{ Hz}$ und 35 MHz frequenzunabhängig [Yaw01; Fin05-1; Wac12]. Sie weist mit steigender Temperatur eine geringfügige Abnahme auf, was auf eine zunehmende Wärmebewegung der Moleküle, die einer vollständigen Orientierung der Dipole entgegenwirkt, zurückzuführen ist [Fin05-1; Bey92]. Der spezifische Durchgangswiderstand von Silikongelen liegt bei Raumtemperatur im Bereich von $\rho = 10^{15} \Omega\cdot\text{cm}$ bis $10^{16} \Omega\cdot\text{cm}$ [Yaw01; Fin05-1; Wac12]. Er weist eine Abhängigkeit sowohl von der Temperatur der vernetzten Materialprobe als auch von der während der Vernetzungsreaktion gewählten Umgebungstemperatur (Vernetzungstemperatur) auf. Eine Temperaturerhöhung bewirkt im ersten Fall, aufgrund einer mit steigender Temperatur steigenden Anzahl und Beweglichkeit der zur Verfügung stehenden Ladungsträger, eine Abnahme des spez. Durchgangswiderstandes auf bis zu $\rho = 10^{13} \Omega\cdot\text{cm}$. Die Erhöhung der Vernetzungstemperatur zieht dagegen eine leichte Erhöhung des spez. Durchgangswiderstandes nach sich, was auf eine Erhöhung der Aktivierungsenergie der Ladungsträger, die die Leitfähigkeit im Isolierstoff bedingen, zurückgeführt wird [Kah98; Hon98].

Der Verlustfaktor wird bei Raumtemperatur mit $\tan\delta = 1 \cdot 10^{-3}$ bis $6 \cdot 10^{-3}$ angegeben und zeigt einen leichten Anstieg mit der Temperatur. So steigt er bei einer Temperatur von $T = 90^\circ\text{C}$ auf etwa den dreifachen Wert. Diese Temperaturabhängigkeit ist auf eine bei steigender Temperatur aufgrund einer Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit stattfindende Verschiebung des Verhältnisses der Polarisationsverluste zu den Stromwärmeverlusten hin zu den Stromwärmeverlusten zurückzuführen [Fin05-1; Küc05]. Eine Abhängigkeit des Verlustfaktors sowie der rel. Permittivität von der elektrischen Feldstärke konnte bis zu einer Feldstärke von etwa $\hat{E} = 30 \text{ kV/mm}$ nicht nachgewiesen werden [Fin05-1].

Die aus hochspannungstechnischer Sicht bedeutende elektrische Spannungsfestigkeit von Silikongelen weist neben einer ausgeprägten Abhängigkeit von der gewählten Elektrodenkonfiguration verschiedene zum Teil starke Abhängigkeiten von der Materialformulierung, der Verarbeitungsweise, der Form der Belastungsspannung, der Materialtemperatur und des -druckes sowie der Materialfeuchte auf.

Die Werte der mittleren Wechsellspannungsfestigkeit im Kurzzeitversuch bei Raumtemperatur werden für umgossene Kugel-Kugel-Elektrodenkonfigurationen mit Kugeldurchmessern von $d = 13$ mm bis 20 mm und Elektrodenabständen von $s = 1$ mm bis 2 mm (quasihomogene Felder) im Bereich von $\hat{E}_D = 25$ kV/mm bis 86 kV/mm angegeben⁷ [Yaw01; Fin05-1; Rue02]. Die dabei auftretenden stark differierenden Festigkeitswerte sind in erster Linie auf die Abhängigkeit der Spannungsfestigkeit von der Größe des belasteten Isolierstoffvolumens sowie vom Homogenitätsgrad der gewählten Elektrodenanordnung zurückzuführen. Eine Vergrößerung des belasteten Volumens hat eine deutliche Reduktion der elektrischen Festigkeit des Materials auf etwa $\hat{E}_D = 20$ kV/mm zur Folge, wohingegen seine Verringerung (stark inhomogene Feldverteilung) eine deutliche Erhöhung dieser auf Werte von bis zu $\hat{E}_D = 10$ MV/mm nach sich zieht [Fin05-1; Fin07-2; DoL08-2]. Dieses für feste Isolierstoffe typische Verhalten ist auf eine Änderung des Durchschlagmechanismus in Abhängigkeit des Homogenitätsgrades der Elektrodenanordnung zurückzuführen. In homogenen großvolumigen/-flächigen Elektrodenanordnungen werden der Durchschlag und damit die elektrische Festigkeit der Isolierung in erster Linie durch die im belasteten Isolierstoffvolumen bzw. auf den Elektrodenoberflächen vorhandenen Fehlstellen bestimmt. Bei stark inhomogenen Anordnungen wird hingegen nur ein sehr geringes Isolierstoffvolumen hoch belastet. Die in diesem Fall ermittelten Festigkeitswerte entsprechen daher zumeist der intrinsischen Festigkeit des Isolierstoffs, die in der Regel bei deutlich höheren Werten liegt [DoL09; Fin05-1; Bey92].

Von großer Bedeutung für die Wechsellspannungsfestigkeit von Silikongelisierungen ist eine ausreichende Entgasung des noch nicht vernetzten Silikonkautschuks vor der Vernetzung, um die Wahrscheinlichkeit der Anwesenheit festigkeitsmindernder Gaseinschlüsse im elektrisch belasteten Volumen, die als bevorzugte Ausgangspunkte für eine zum Durchschlag führende Entladung anzusehen sind, zu minimieren. Ein Einfluss des Elektrodenmaterials sowie der Vernetzungstemperatur bis zu einer Temperatur von etwa $T = 150^\circ\text{C}$ ist hingegen nicht nachweisbar [Fin05-1; Fin05-2; Hon98].

⁷ Die zugrunde liegenden Untersuchungen erfolgten nach bzw. in Anlehnung an die in diesem Bereich gültigen Prüfungsnormen ASTM D 149 [AST49] sowie IEC EN 60243 [IEC43].

Die Materialtemperatur spielt in einem Temperaturbereich oberhalb der Raumtemperatur ($T = 20^\circ\text{C}$ bis 160°C) keine Rolle. Die elektrische Festigkeit von Silikongel ist in diesem Bereich nahezu konstant über der Temperatur. Dies trifft sowohl für die zum Durchschlag führende Feldstärke bei einer quasihomogenen Feldverteilung als auch für die Teilentladungen-Einsatzfeldstärke bei stark inhomogenen Feldern zu [Fin05-1; Fin05-3; DoL06; DoL08-2]. Temperaturen kleiner als $T = 5^\circ\text{C}$ können im Falle quasihomogener Feldverteilungen eine Verminderung der Festigkeit um bis zu 50% gegenüber der bei Raumtemperatur nach sich ziehen. Dieser Festigkeitsverlust wird auf ein stark temperaturabhängiges Wasserlösungsvermögen und damit auf die Bildung freien Wassers im Silikongel bei Abkühlung zurückgeführt [Fin05-1].

Ein Einfluss von mechanischem Druck auf die elektrische Festigkeit von Silikongel im quasihomogenen Feld bei Raumtemperatur ist im Bereich bis $P_{rel} = 10\text{ kPa}$ nicht nachweisbar. Ein Druck von $P_{rel} = 20\text{ kPa}$ zieht hingegen eine leichte Erhöhung der Festigkeit nach sich [Fin05-1].

Silikongel, das vor der elektrischen Prüfung im quasihomogenen und homogenen Feld einer erhöhten Umgebungsfeuchte ausgesetzt wird, weist bei Raumtemperatur neben einer Erhöhung der Messwertstreuung eine um etwa 50% geringere elektrische Festigkeit auf als Isolierungen, die in trockener Umgebung konditioniert werden. Dieses Verhalten ist nahezu unabhängig von der Art der Feuchtigkeitsexposition. Es spielt daher eine untergeordnete Rolle, ob das Material vor der elektrischen Prüfung in direktem Kontakt zu Wasser stand oder im Feuchtklima konditioniert wurde. Auch eine mechanische Druckeinwirkung auf die Isolierung während und nach der Feuchtigkeitsexposition zeigt keinen Einfluss auf das elektrische Isoliervermögen des Materials [Fin05-1; Fin05-2; Fin07-2]. In stark inhomogenen Feldern kann ein derartiger Festigkeitsverlust des Materials hingegen nicht festgestellt werden. Es wird allerdings darauf hingewiesen, dass Feuchtigkeit in diesem Fall Zerstörungsprozesse im hoch belasteten Materialbereich begünstigt [Fin05-1].

Eine Änderung des Mischungsverhältnisses der Silikongelkomponenten gegenüber dem herstellerseitig angegebenen Nennmischungsverhältnis⁸ sowie die Beimischung von nicht vernetzungsfähiger Silikonflüssigkeit und damit eine Änderung der Materialformulierung bewirkt eine Veränderung der Vernetzungsdichte des Silikongelvulkanisates. Eine durch Erhöhung der Vernetzerkomponente erreichte Zunahme der Vernetzungsdichte führt zu einer Steigerung der elektrischen Festig-

⁸ Das Nennmischungsverhältnis wird bei nahezu allen handelsüblichen Silikongelprodukten mit 1 : 1 (Katalysator Komponente : Vernetzerkomponente) angegeben.

keit um bis zu 22 %⁹. Eine Verringerung der Vernetzerkomponente zieht hingegen eine Reduzierung der Vernetzungsdichte und mit dieser eine Abnahme der elektrischen Festigkeit um bis zu 40 %¹⁰ nach sich. Die Verringerung der Vernetzungsdichte durch Beimischung von nicht vernetzungsfähiger Silikonflüssigkeit zeigt ähnliche Auswirkungen auf die Festigkeit des Materials [Fin05-1; Bel09-1; Bel09-2].

Der Durchschlagmechanismus von Silikongel im quasihomogenen und homogenen elektrischen Wechselfeld wird in der Literatur auf zwei unterschiedliche Weisen beschrieben. Auf der einen Seite wird der Festigkeitsverlust des Material gegenüber seiner intrinsischen Festigkeit auf festigkeitsmindernde Fehlstellen oder Materialinhomogenitäten, die zwischen den Elektroden im hoch belasteten Bereich im Isolierstoff in der Regel vorhanden sind und damit auf den in der Isolierstoffkunde bekannten Volumeneffekt¹¹ zurückgeführt. Anhand dieser Fehlstellen bzw. Materialinhomogenitäten werden auch die im Allgemeinen bei Silikongelen auftretenden sehr hohen Streuungen der einzelnen Messwerte innerhalb einer Versuchsreihe erklärt [Fin05-1; Rue01; Rue02]. Auf der anderen Seite wird der Rückgang der Festigkeit auf Fehlstellen, die durch die Oberfläche der Elektroden bzw. ihre Vergrößerung in die Isolierung vermehrt eingebracht werden und die für den Eintrag von feldverzerrenden Raumladungen in den Isolierstoff verantwortlich sind, den sogenannten Oberflächeneffekt¹² zurückgeführt [DoL09; DoL08-2]. Der Durchschlag erfolgt in beiden Fällen spontan, ohne dass vorher Teilentladungsaktivität im Material detektierbar ist [Fin05-1; Rue02].

Untersuchungen unter Verwendung von stark inhomogenen Feldverteilungen zeigen, dass ab einer gewissen vom Inhomogenitätsgrad der Elektrodenanordnung abhängigen Einsetzspannung Teilentladungen (TE) im Material auftreten, die eine Degradation des Materials nach sich ziehen [Fin05-1; Fin07-1; DoL07; Ebk00; Rue02; Ber98; DuM09]. Diese im Bereich der TE-Einsetzfeldstärke in ihrer Amplitude zunächst geringen¹³ TE treten in stochastischen, im Sekundenbereich anhaltenden Häufungen in gasgefüllten Hohlräumen auf, die infolge von Streamer-Entladungen im hoch belasteten Materialbereich entstehen [DoL07; DoL08-1]. Sie führen nicht zwangsläufig zu einem Versagen der gesamten Isolierstrecke, sondern bleiben, solange die Feldstärke unter einem gewissen Wert verbleibt, nach einiger

⁹ Der angegebene Wert bezieht sich auf ein Mischungsverhältnis von 1 : 2 (Katalysatorkomponente : Vernetzerkomponente) [Bel09-1; Bel09-2].

¹⁰ Der Angegebene Wert bezieht sich auf ein Mischungsverhältnis von 1 : 0,5 (Katalysatorkomponente : Vernetzerkomponente) [Bel09-1; Bel09-2].

¹¹ vgl. „Wachstumsgesetze der Durchschlagwahrscheinlichkeit von Hochspannungsisolierungen“ [Dok67; Kah98; Hau84].

¹² vgl. ¹¹

¹³ wenige pC

Zeit gänzlich aus. Dieses Phänomen wird als eine Art „Fähigkeit zur Selbstheilung“ beschrieben und auf ein Zusammenfallen bzw. Wiederverfüllen der entstandenen Hohlräume und Entladungsstrukturen durch freie oder bei den elektrischen Entladungen als Degradationsprodukt entstehende z.T. kurzkettinge Silikonflüssigkeit zurückgeführt [Fin05-1; Fin07-2; SiH08]. Eine Erhöhung der Feldstärke zieht eine Erhöhung der TE-Amplituden und damit stärker werdende irreversible Zerstörungserscheinungen im Material nach sich und führt nach einer feldstärkeabhängigen Einwirkzeit zum Durchschlag der gesamten Isolierung [Fin05-1; DoL05].

Die Form der Belastungsspannung zeigt bei quasihomogener Feldverteilung einen z.T. deutlichen Einfluss auf die elektrische Festigkeit von Silikongel. Diese ist bei impulsförmiger Spannungsbelastung temperaturunabhängig um 20% bis 40% höher als bei Wechselspannungsbelastung, wobei hier die Angaben in der Literatur über die tatsächliche Höhe z.T. stark variieren [Fin05-1; Rue02; DoL08-2]. Ursächlich für diese Festigkeitserhöhung ist ein Entladeverzug, bei dem die Bedingungen für das Auftreten eines Anfangselektrons und der kritische Aufbau einer Entladungslawine aufgrund der sehr kurzen und seltenen Belastungsdauer deutlich schlechter sind als bei Wechselspannungsbelastung [Rue02; Bey92; Küc05].

Bei impulsförmiger Belastung stark inhomogener Feldgeometrien treten analog zur Wechselspannungsbeanspruchung Streamer-Entladungen auf, deren Dauer, Ausprägung und Schädigungspotential eine Abhängigkeit von der Polarität und Höhe der Scheitelwerte der Spannungsimpulse aufweist. Auch die Amplituden der dabei gemessenen TE-Impulse sind abhängig von der Höhe des Scheitelwertes des Beanspruchungsimpulses, wobei seine Erhöhung analog zur Wechselspannungsbeanspruchung einen Anstieg der TE-Amplituden nach sich zieht. Die Einsetzfeldstärke der TE verringert sich mit einer Erhöhung der Impulsanstiegszeiten, was auf eine mit längeren Anstiegszeiten zunehmende Injektion von Raumladungen in das Silikongel zurückgeführt wird, die im Bereich der maximalen Feldstärke für eine Verminderung dieser sorgt [DoL05; DoL07].

Im Gegensatz zu den meisten anderen in der Isoliertechnik eingesetzten Materialien weist die elektrische Festigkeit von Silikongel bei Gleichspannungsbelastung im quasihomogenen Feld unabhängig von der Temperatur keinen signifikanten Unterschied gegenüber Wechselspannungsbelastung auf, sondern nimmt tendenziell sogar ab [Fin05-1; Rue01; Rue02; DoL08-2]. Dies bedeutet, dass hier im Unterschied zu anderen Isoliermaterialien scheinbar wesentliche, im Wechselfeld auftretende und den Durchschlag begünstigende Einflüsse, wie beispielsweise eine dielektrische Erwärmung oder das Auftreten von TE in Fehlstellen keine Rolle spielen. Darüber hinaus scheint es, dass ein bei Gleichspannungsbelastung von Isoliermaterialien in der Regel auftretender Raumladungseffekt, der sich zumeist positiv auf

die Festigkeit der Gesamtsolierung auswirkt, in diesem Fall keinen Einfluss hat [Fin05-1; Kuc05; Hil97].

Im stark inhomogenen Feld liegt der Wert der Gleichspannungsfestigkeit deutlich über dem der Wechselfeldfestigkeit. In der Literatur werden in diesem Zusammenhang Faktoren von 2 bis 3 angegeben [Fin05-1, Rue02], wobei auch hier kein Einfluss der Isolierstofftemperatur nachweisbar ist [DoL09]. Dieses Verhalten wird auf das im Allgemeinen unterschiedliche TE-Verhalten von Isolierstoffen bei Gleich- bzw. Wechselfeldbeanspruchung zurückgeführt. Da die TE-Einsetzfeldstärken bei Gleichspannungsbeanspruchung wesentlich höher liegen als bei Wechselfeldbelastung und die Anzahl der TE-Impulse deutlich geringer ist, werden in diesem Fall signifikant höhere Feldstärken benötigt, um die gleiche Menge schädigende Energie in den Isolierstoff einzutragen und den Durchschlag einzuleiten [Fin05-1; Rue02].

Einflüsse einer Materialalterung auf die elektrischen Eigenschaften

Insbesondere aus anwendungstechnischer Sicht ist das Alterungsverhalten von Materialien, die in der elektrischen Isoliertechnik eingesetzt werden von herausragender Bedeutung. In diesem Zusammenhang stehen in erster Linie das elektrische Alterungsverhalten, bei dem zwischen einer elektrischen Feldalterung und einer TE-Alterung des Materials zu unterscheiden ist, sowie das Verhalten des Materials bei thermischer Langzeitbelastung im Vordergrund des Interesses.

Im quasihomogenen elektrischen Gleich- bzw. Wechselfeld¹⁴ konnte bei Belastungsdauern von bis zu $t = 800$ h anhand von Stufentests sowie Versuchen mit vorbelasteten Modellisolierungen keine substantielle elektrische Feldalterung von Silikonfeststoffen festgestellt werden. Es finden daher in diesem Zeitbereich keine nachweisbaren, durch ein elektrisches Feld verursachte, irreversible Veränderungen im Material statt [Fin05-1; Fin07-3; Rue01; Rue02]. Bei stark inhomogener Feldbelastung weist das Material hingegen deutliche Degradationserscheinungen im elektrisch hoch belasteten Bereich auf, die, in Abhängigkeit der Feldstärke sowie des Inhomogenitätsgrades, irreversibel sind und nach einiger Zeit zum Durchschlag des Materials führen [Fin05-1; Fin07-3; Rue01; Rue02].

Materialproben, die vor einer elektrischen Durchschlagprüfung über einen Zeitraum von $t = 5000$ h bei Temperaturen von $T = 22$ °C bis 100 °C thermisch belastet wurden, zeigten im quasihomogenen Wechselfeld keine Verminderung ihrer elektrischen Festigkeit. Dieses Verhalten wird auf die in diesem Temperaturbereich sehr gute thermooxidative Beständigkeit des Silikonfeststoffs zurückgeführt [Fin05-1; Pac05].

¹⁴ bei 50 Hz Wechselfeld

Verhalten an elektrisch belasteten Grenzflächen

Grenzflächen, die in praktischen Isolierungen in der Regel konstruktiv bedingt sind, gelten in der elektrischen Hoch- und Mittelspannungsisolieretechnik als funktionsbestimmend für die Zuverlässigkeit des gesamten Isoliersystems. Sie lassen sich zum einen je nach Anzahl der beteiligten Materialien in Ein- und Mehrstoffsysteme¹⁵ sowie zum anderen nach der Richtung der elektrischen Beanspruchung in Längs- und Quergrenzflächen¹⁶ einteilen. Typischerweise ist die elektrische Festigkeit einer Grenzfläche, im Wesentlichen bedingt durch in der Grenzfläche auftretende mikroskopische Fehlstellen, deutlich geringer als die der grenzflächenbildenden Materialien selbst.

Untersuchungen unter Verwendung verschiedener Silikongelege, welche sowohl flüssige als auch keine flüssigen Bestandteile in ihren Formulierungen enthalten, zeigen, dass Längsgrenzflächen mit diesen Materialien sowohl im Ein- als auch im Zweistoffsystem in Verbindung mit Isolierelementen aus Polypropylen, Polyethylen, Epoxidharz sowie Silikongummi keinen signifikanten Rückgang der elektrischen Festigkeit gegenüber der Festigkeit des verwendeten Silikongels selbst aufweisen. Jedoch können raue Oberflächen von Fremdmaterialien insbesondere in Verbindung mit stark unterschiedlichen rel. Permittivitäten der Materialien einen deutlich festigkeitsmindernden Einfluss auf die elektrische Festigkeit der Grenzflächen ausüben. Auch eine durch Erhöhung der Vernetzungsdichte verursachte Zunahme der Materialhärte zieht tendenziell eine Verringerung der elektrischen Grenzflächenfestigkeit nach sich, wie Untersuchungen zeigen, die anhand verschiedener Einstoffsysteme durchgeführt wurden. Die beschriebenen Ergebnisse wurden mit Hilfe von in der Grenzfläche platzierten Drahtelektroden erzielt, wobei die jeweiligen, die Grenzfläche bildenden Isolierelemente unter einem definierten Anpressdruck zueinander standen [Fin05-1; Fin08-1; Fin08-2].

Dieses als hervorragend beschriebene Grenzflächenverhalten ist im Wesentlichen auf die niedrige Oberflächenenergie von Silikonen und damit ihre Fähigkeit andere Materialien zu benetzen, die Anpassungsfähigkeit von Silikongel an beliebig strukturierte Oberflächen sowie auf die hohe Gasdurchlässigkeit des Materials, die ein

¹⁵ Unter Einstoffsystemen versteht man im Allgemeinen Silikongel/Silikongel-Grenzflächen, die durch direkten Anguss oder durch das Zusammenfügen zweier separat vernetzter Silikongel-Isolierelemente gebildet werden und durch mechanische Andruckkräfte in Kontakt zueinander stehen. Dagegen werden unter Mehrstoffsystemen Isolierungen mit Grenzflächen zwischen verschiedenen Materialien verstanden [Fin05-1].

¹⁶ Als Längsgrenzflächen bezeichnet man Grenzflächen zwischen zwei Materialien, bei denen die Feldlinien des elektrischen Feldes parallel zur Grenzfläche verlaufen, während diese bei Quergrenzflächen orthogonal durch die Grenzfläche stoßen. Dabei wird die Feldstärkekomponente parallel zur Grenzfläche als deutlich kritischer eingestuft als die orthogonal gerichtete [Fin05-1; JTF03].

effektives Entweichen von Lufteinschlüssen, die sich beim Zusammenfügen der Isolierelemente in der Grenzschicht bilden können, zurückzuführen. Darüber hinaus zeigen Untersuchungen, dass die Einstoff-Längsgrenzfläche auch bei Anwesenheit von Feuchtigkeit keine signifikante Schwachstelle darstellt [Fin05-1; Fin08-1; Yaw01].

Weitere chemisch-/physikalische Eigenschaften

Weitere wichtige Materialeigenschaften chemisch-/physikalischer Natur sind zum einen das, im Vergleich zu organischen Elastomeren, extrem hohe Gaslösungsvermögen sowie die Gasdurchlässigkeit der Silikonelastomere im Allgemeinen, die als eine Folge der hohen Flexibilität der Si-O-Si-Kette und des damit verbundenen hohen freien Volumens in der Polymerstruktur zu betrachten ist. So beträgt der Gasdurchlässigkeitskoeffizient von PDMS etwa $Q = 4000 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$, wohingegen der Wert von beispielsweise Polyisobutylen¹⁷ (PIB) mit gleichem Polymerisationsgrad $Q = 8 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ beträgt. Mit dieser hohen Gaslöslichkeit/-durchlässigkeit geht ebenfalls eine hohe Wasserdampfaufnahmefähigkeit und -durchlässigkeit einher [Pac05; Lam03; Yaw96]. So können Silikonelastomere temperaturabhängig bis zu 1 %_m Feuchtigkeit aufnehmen¹⁸ [Tok98].

Zum anderen sind die chemische Beständigkeit bzw. die Kenntnis der Wechselwirkungen mit anderen Materialien/Stoffen sowie die Strahlungsbeständigkeit für die Zuverlässigkeit von Isoliermaterialien, die im Hoch- und Mittelspannungsbereich eingesetzt werden, z.T. von großer Wichtigkeit. Während Silikone gegenüber γ -, Röntgen- und Elektronenstrahlung und insbesondere gegenüber UV-Strahlung eine bemerkenswerte Beständigkeit aufweisen [Pac05; Lam03], zeigen sie unter Einwirkung verschiedener Fremdstoffe z.T. erhebliches Schädigungspotential. So sind sie zwar resistent gegenüber verdünnten Säuren und Laugen, werden aber, insbesondere bei erhöhter Temperatur durch konzentrierte Säuren und Laugen oder durch verschiedene natürliche und synthetische Öle zuweilen stark geschädigt. Silikonöle sowie apolare Lösungsmittel (Benzin, Benzol Chlorkohlenwasserstoffe) verursachen eine sehr starke reversible Quellung des Materials von bis zu 200 % [Pac05].

Bei additionsvernetzenden RTV-2 Silikonkautschuken können einige Substanzen, die im Kontakt zu dem noch unvernetzten Kautschuk stehen, die Funktion des

¹⁷ Polyisobutylen ist ein aufgrund seiner unterschiedlichen möglichen Polymerisationsgrade vielseitig anwendbarer thermoplastischer Kunststoff, der ähnlich wie die Silikone beispielsweise als Öl, Klebe- oder Dichtungsmasse eingesetzt wird [Dom08].

¹⁸ Der in Gewichtsprozent angegebene Wert gilt für ein HTV-Elastomer. Für Silikongele ist bisher allein aus qualitativer Sicht bekannt, dass sie, wie alle Silikonelastomere, ein Wasserlösungsvermögen aufweisen [Fin05-1; Yaw96; Yaw01].

Katalysators stören und dadurch zu Vernetzungsstörungen führen. Als wichtigste Stoffe werden in diesem Zusammenhang Schwefel bzw. bestimmte Schwefelverbindungen, aminhaltige Stoffe, Urethane sowie Organometalle genannt [Fin05-1; Hec91; Wac00]. Auch vernetztes Polyethylen (VPE) kann bei erhöhter Temperatur durch aus- bzw. eindiffundierende Substanzen eine z.T. vollständige Degradation von Silikongel verursachen [Yaw01].

Die Dichte von Silikongel beträgt bei 23 °C $\rho_{SG} = 0,97 \text{ g/cm}^3$ [Wac12; Fin05-1].

2.1.3 Das verwendete Silikongel

Als Matrixmaterial, in das die Mikrohohlkugeln als Füllstoff eingebracht werden, wird im Rahmen dieser Arbeit das von der Wacker Chemie AG hergestellte und vertriebene Silikongel SilGel 612[®] verwendet. SilGel 612[®] ist ein Raumtemperaturvernetzendes-Zweikomponenten-System (RTV-2), dessen Vulkanisat hochtransparent ist und keine freie Silikonflüssigkeit in der Formulierung enthält (non-bleeding gel). Es handelt sich um ein sehr weiches Material, das sich durch eine ausgeprägte Eigenklebrigkeit auszeichnet und ein extrem niedriges Elastizitätsmodul aufweist. Das Nennmischungsverhältnis der beiden Komponenten (Vernetzkomponente A und Katalysatorkomponente B) wird vom Hersteller mit 1 : 1 angegeben. Ausgewählte Materialdaten sind in *Tabelle 2.1* zusammengefasst dargestellt.

Mischungsverhältnis	A : B 1 : 1	Härte, Penetration (150g Hohlkegel)	[mm/10] 300	Spezifischer Durchgangswiderstand	$[\Omega \text{ cm}]$ 10^{16}
Viskosität der Einzelkomponenten bei 23°C	[mPa s] 1000	Wärmeleitfähigkeit bei 20-150 °C	[W/m K] 0,2	rel. Permittivität	ϵ_r 2,7
Mischviskosität bei 23°C	[mPa s] 1000	Linearer Wärmeausdehnungskoeffizient	[W/m K] $300 \cdot 10^{-6}$	Dielektrischer Verlustfaktor	$\tan \delta$ $60 \cdot 10^{-4}$
Topfzeit bei 23 °C, bis 10 000 mPa s	[h] 2	Lineare Schrumpfung (Aushärtung bei RT)	[%] < 0,1	Oberflächenwiderstand	$[\Omega]$ 10^{14}
Vulkanisationszeit bei 23 °C; 100 °C	[h; min] 8; 15	Durchschlagfestigkeit, 1-mm-Platte	[kV/mm] 23	Dichte bei 23°C	$[\text{g/cm}^3]$ 0,97

Tab. 2.1: Herstellerseitig angegebene Materialdaten von SilGel 612[®] [Wac12]

Die Vernetzungszeit kann durch Wärmezufuhr während der Vernetzung stark verkürzt werden. *Abbildung 2.2* zeigt in diesem Zusammenhang die Verarbeitungszeit (Topfzeit, Pot Life) in Abhängigkeit der Materialtemperatur. Als Kriterium für das Ende der Verarbeitungszeit wird dabei die dynamische Viskosität des Materials, die mit dem Fortschreiten des Vernetzungsprozesses zunimmt, herangezogen. Sie ist in diesem Fall auf einen Wert von $\eta_{vis} = 10 \text{ Pa s}$ festgelegt.

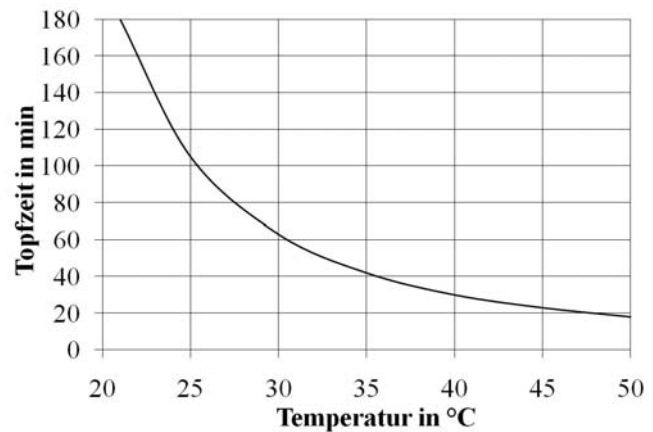


Abb. 2.2: Abhängigkeit der Topfzeit von der Temperatur (SilGel 612[®]) [Wac01]

2.2 Mikrohohlkugeln als Füllstoff für Silikongele

Mikrohohlkugeln werden in erster Linie zur Verbesserung der Eigenschaften eines Matrixmaterials eingesetzt und können aus Glas, Keramik, Metallen, Polymeren sowie Hybridmaterialien bestehen. Aufgrund ihrer geringen effektiven Partikeldichte von $\rho_{MHK} = 30$ bis 700 kg/m^3 kann ihr Einsatz als Füllstoff in Kunststoffen¹⁹ die Dichte des resultierenden Compounds und damit das Gewicht von Bauteilen drastisch reduzieren. Darüber hinaus werden Mikrohohlkugeln für die Modifikation der elektrischen, thermischen und mechanischen Eigenschaften von Werkstoffen eingesetzt. So lassen sich mit ihrer Hilfe beispielsweise die Dielektrizitätskonstanten von Isoliermaterialien reduzieren oder die wärme- und schallisolierenden Eigenschaften sowie die Schlagzähigkeit und Schleiffähigkeit von Materialien verbessern [Sen03; Ber03; Exp02; Dua01]. Derartige mikrohohlkugelgefüllte Materialien, die durch das Einbetten hohler Kugeln in einer Matrix entstehen und damit aus zwei Phasen zusammengesetzt sind, werden zur Unterscheidung von einphasigen Schäumen auch als syntaktische Schäume, im Falle elastischer Matrixmaterialien als elastische syntaktische Schäume bezeichnet [Bau04; Keß06].

¹⁹ Die Materialdichten von polymeren Werkstoffen betragen in der Regel $\rho_{Poly} = 950$ bis 1400 kg/m^3 [Ber03].

2.2.1 Aufbau und Charakterisierung der Mikrohohlkugeln

Zur Erlangung der geforderten Komprimierbarkeit des mikrohohlkugelgefüllten Silikongels werden im Rahmen dieser Arbeit gasgefüllte Mikrohohlkugeln eingesetzt, die in expandierter Form trocken verarbeitet werden. Sie besitzen eine polymere, thermoplastische²⁰ Hülle, die entweder acrylnitril(ACN)- oder polyvinylidenchlorid(PVDC)-basierend ist [Dua01; Exp06]. Es handelt sich daher um elastisch verformbare Mikrohohlkugeln, die aufgrund ihrer Eigenschaften dazu in der Lage sind, ihr Volumen unter Druckeinwirkung zu verändern. *Abbildung 2.3* zeigt dazu exemplarisch die raster-elektronenmikroskopischen (REM) Aufnahmen einer vollständig intakten (1) sowie einer deformierten (2) Mikrohohlkugel, wie sie für die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt werden.

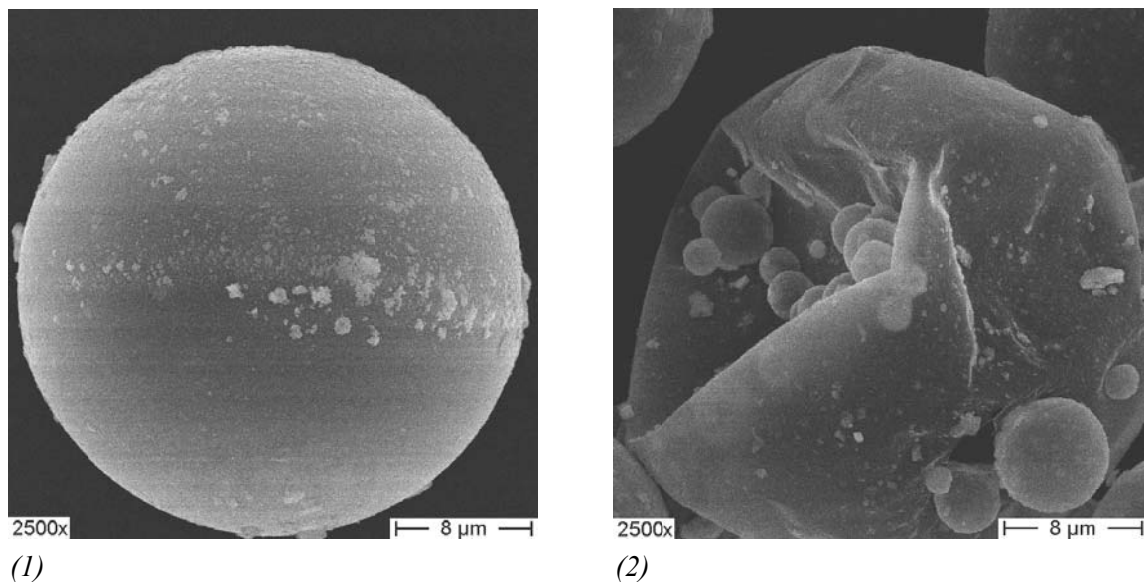


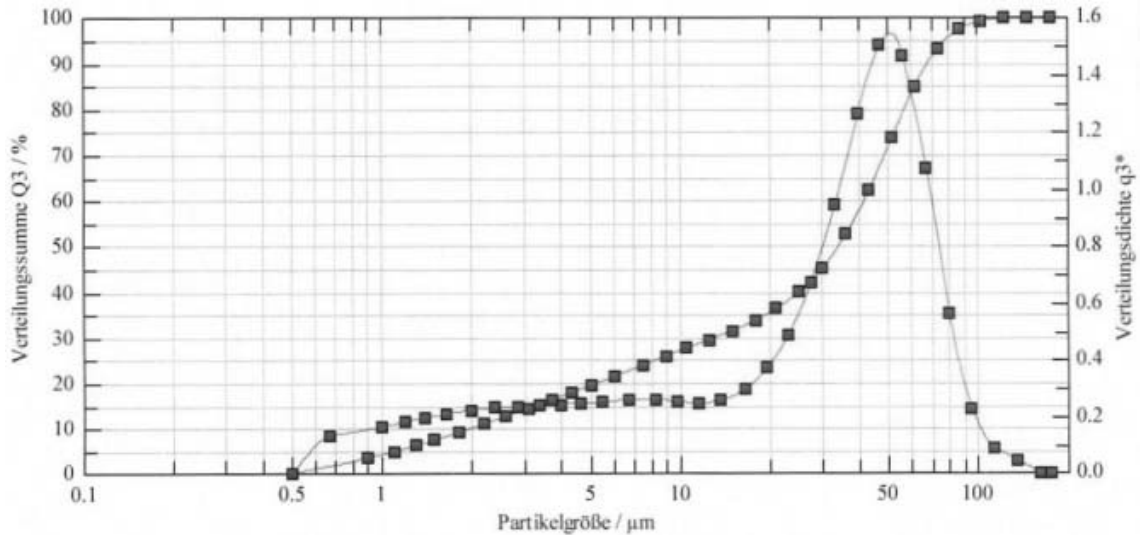
Abb. 2.3: REM-Aufnahmen einer intakten (1) sowie einer zusammengedrückten (2) Mikrohohlkugel

Die Durchmesser bzw. Partikelgrößen der Kugeln einer Mikrohohlkugel-Type weisen herstellungsbedingt eine statistische Verteilung auf. Herstellerseitig wird deshalb zu ihrer Quantifizierung die „mittlere Partikelgröße“ der in der jeweiligen Type vorhandenen Kugeln angegeben. In *Abbildung 2.4* sind dazu exemplarisch die mittels Laser-Diffraktion²¹ empirisch bestimmten Partikelgrößenverteilungen (Summenfunktion Q3 [%] und Dichtefunktion q3 [%]) von zwei unterschiedlichen Mikrohohlkugel-Typen mit mittleren Partikelgrößen von $\varnothing_{MHK} = 40 \mu\text{m}$ (1) bzw.

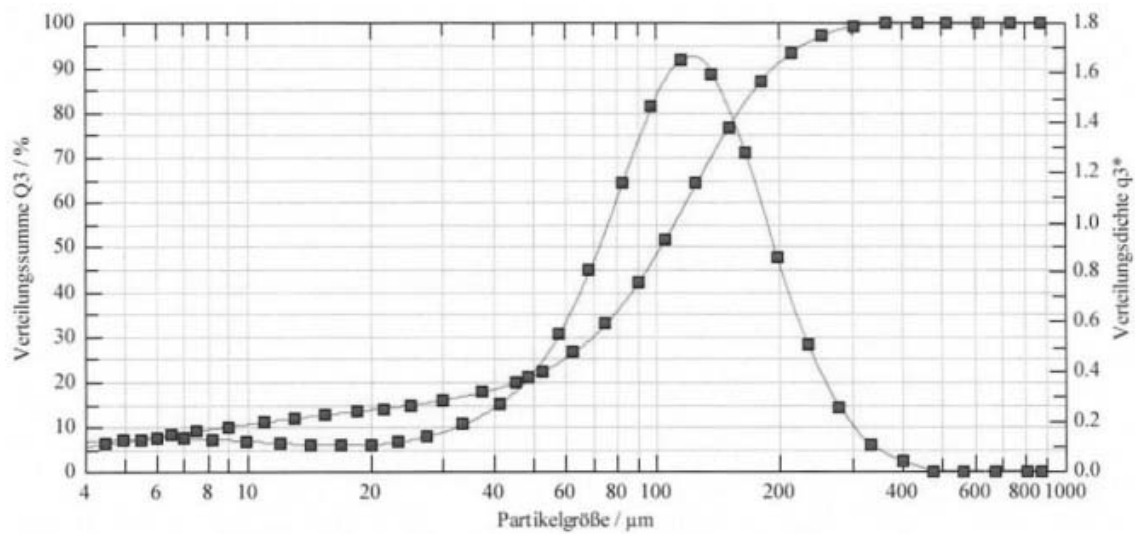
²⁰ Thermoplaste bestehen aus physikalisch untereinander gebundenen linearen oder verzweigten Makromolekülen, die bei Raumtemperatur in einem festen Zustand vorliegen und sich in einem bestimmten Temperaturbereich „thermo-plastisch“ reversibel verformen lassen [Ehr99].

²¹ Auch Laserbeugungsspektrometrie genannt [Bar84].

$\varnothing_{MHK} = 95 \mu\text{m}$ (2) (Herstellerangaben) dargestellt. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Mikrohohlkugel-Typen weisen eine angegebene mittlere Partikelgröße von $\varnothing_{MHK} = 30$ bis $95 \mu\text{m}$ auf.



(1)



(2)

Abb. 2.4: Exemplarische Darstellung der Partikel-größenverteilung von zwei Mikrohohlkugel-Typen mit einem mittleren Durchmesser von $\varnothing_{MHK} = 40 \mu\text{m}$ (1) bzw. $\varnothing_{MHK} = 95 \mu\text{m}$ (2) [Dua02]

Die Wandstärke der Kugelhülle variiert in Abhängigkeit des Kugeldurchmessers sowie ihrer Dichte und liegt im Bereich von $d_W = 0,06$ bis $1,3 \mu\text{m}$ [Exp01; Exp07]. Zur Verbesserung insbesondere des Gleit- und Agglomerationsverhaltens und damit der Verarbeitbarkeit der Mikrohohlkugeln sind diese, wie in *Abbildung 2.3* gut zu erkennen ist, mit einer Beschichtung versehen, die entweder aus Kalziumkarbonat (CaCO_3) oder aus Magnesiumhydroxid ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) besteht [Ber03; Bau04; Dua01;

Exp06]. Als Treibgase (Füllgase) werden Isobutan, Isopentan und Pentan eingesetzt, die zur Gruppe der Alkane gehören. Aufgrund ihrer elastischen Eigenschaften weisen derartige Mikrohohlkugeln eine hohe Scherfestigkeit auf und können daher mit Hilfe üblicher Mischverfahren²² sowie in Extrudern und im Spritzgussverfahren verarbeitet werden [Exp01; Exp07; Exp06; Dua02].

Die Herstellung polymerer Mikrohohlkugeln erfolgt im Allgemeinen mit Hilfe von Emulsionen, in denen wasserlösliche Vorkondensate bei erhöhter Temperatur säurekatalysiert auf dispergierten²³ organischen Flüssigkeiten abgeschieden werden (In-situ-Polykondensation). Als organische Flüssigkeiten werden in der Regel leicht flüchtige Alkane (hier: (Iso-)Pentan und Isobutan) eingesetzt, die in einem oder mehreren Monomeren gelöst und in wässriger Lösung eines Emulgators dispergiert werden. Dabei bildet sich durch Suspensionspolymerisation²⁴ an der Grenzfläche des Tropfens eine thermoplastische Polymerwand, die die flüchtige organische Verbindung umhüllt. [Ber03; Woo08; Don71].

Durch Erwärmen der so hergestellten, zunächst unexpandierten Kapsel mit einer mittleren Größe von $\varnothing_{unex} = 5$ bis $50 \mu\text{m}$, auf Prozesstemperaturen von $T_{Exp} = 80$ bis $220 \text{ }^\circ\text{C}$ erweicht die thermoplastische Kugelhülle und die leicht flüchtige Kernphase (das Treibgas) verdampft. Die Kapsel expandiert zur Mikrohohlkugel, wobei ihr Volumen in Abhängigkeit der gewählten Expansionstemperatur um das 5 bis 40-fache ansteigt. Begünstigt wird dieser Vorgang, wenn die Erweichungstemperatur des thermoplastischen Hüllenmaterials und die Verdampfungstemperatur des Treibgases ähnlich sind. Nach Abkühlung verfestigt sich die Kugelhülle wieder und die Mikrohohlkugel verbleibt in expandierter Form [Ber03; Woo08; Edg83; Exp07].

Mechanische Eigenschaften

Die für diese Arbeit und aus hochspannungstechnischer Sicht bedeutendste mechanische Eigenschaft elastischer Mikrohohlkugeln ist ihre gute Komprimierbarkeit, die eine vollständig reversible Verformung der Mikrohohlkugeln unter Druckeinwirkung zulässt [Exp01; Exp02; Dua01]. Aus diesem Grund soll eine Betrachtung dieser Eigenschaft an dieser Stelle genügen.

²² Beispielsweise Planeten-Mischer, Dissolver oder Schmetterlingsmischer [Exp02]

²³ Als Dispersion wird in der Chemie ein heterogenes Gemisch aus mindestens zwei Stoffen bezeichnet, die sich nicht oder kaum ineinander lösen oder chemisch miteinander verbinden. Dabei wird ein Stoff, die dispergierte, disperse oder innere Phase möglichst fein in einem anderen Stoff, dem Dispersionsmedium oder der kontinuierliche Phase verteilt. Die einzelnen Phasen können dabei deutlich voneinander abgegrenzt werden [Lag97].

²⁴ Bei der Suspensionspolymerisation polymerisieren die Monomeren in Wasser oder einer wässrigen Lösung, in der sie unlöslich sind, zu fein verteilten, perlförmigen Polymeren mit sehr geringen Durchmessern [Ehr99].

Die Komprimierbarkeit der Kugeln, die hier als Volumenabnahme pro Druckeinheit verstanden werden soll, weist nach [Exp01] eine deutliche Abhängigkeit von der Stärke der Kugelhülle sowie von der Partikeldichte der Mikrohohlkugel-Type auf. Eine sehr leichte Kugel-Type ist dabei, in Bezug auf ihr Kompressionsverhalten, mit einem reinen Gas vergleichbar. Mit zunehmender Dichte nimmt die Komprimierbarkeit dann deutlich ab.

Untersuchungsergebnisse in [Exp01] und [Exp03] zeigen weiterhin, dass eine zyklische Druckbeanspruchung, bei der die betrachtete Mikrohohlkugel-Type mit neun Zyklen pro Minute und einem Druck von $P_{Zykl} = 800 \text{ kPa}_{\text{rel}}$ belastet wurde, erst nach einer Zyklenanzahl größer als $n_{Zykl} = 3000$ eine geringfügige Erhöhung der Partikeldichte und damit eine beginnende irreversible Schädigung der Kugeln hervorruft. Erst nach etwa $n_{Zykl} = 10000$ ist der größte Teil der Kugeln soweit geschädigt, dass die Materialdichte stark erhöht und das Anfangsvolumen der Materialprobe fast vollständig verloren gegangen ist. In weiteren Versuchen wurde festgestellt, dass diese Beständigkeit gegenüber Druckzyklen eine Abhängigkeit von der Wandstärke sowie der Dichte der noch unbelasteten Kugel-Type aufweist. Je geringer die Wandstärke und die Kugeldichte sind, desto instabiler sind die Kugeln bei einer derartigen Druckbelastung. Darüber hinaus werden in [Exp01] und [Exp03] Ergebnisse von Tests präsentiert, in denen das Rückstellverhalten verschiedener Mikrohohlkugel-Typen nach einer zyklischen Druckbeanspruchung ($n_{Zykl} = 3000$, $P_{Zykl} = 800 \text{ kPa}_{\text{rel}}$) geprüft wurde. Dabei zeigte sich, dass das Volumen der jeweiligen Materialprobe nach Abschluss des Tests z.T. um bis zu 30 % gegenüber dem Ausgangsvolumen zurückgegangen ist.

Neben den dargestellten Untersuchungen zum Kompressionsverhalten der Mikrohohlkugeln wird in [Exp02] zudem auf ihre, insbesondere im Hinblick auf eine Verarbeitung gefüllter Materialien wichtige, Fähigkeit hingewiesen, auch einer Vakuumbehandlung standzuhalten. Die in diesem Zusammenhang angegebene Größenordnung des bei den Versuchen eingestellten Druckes liegt im Bereich von $P_{Vak} = 4 \text{ kPa}$ (abs.).

Thermische Eigenschaften

In der aktuellen Literatur sind vergleichsweise wenige Untersuchungen und Angaben über die thermischen Eigenschaften von elastischen Mikrohohlkugeln mit polymerer Hülle zu finden. Einzig die aus anwendungstechnischer Sicht bedeutende Temperaturstabilität, die durch das thermoplastische Material der Kugelhülle bestimmt wird und auch für einen Einsatz des Materials im Bereich der Isolierstofftechnik von großem Interesse ist, erfährt neben der Angabe der Hersteller, dass derartige Mikrohohlkugeln als Füllstoff zu einer Verbesserung des Compounds bezüg-

lich seiner wärmeisolierenden Eigenschaften sowie seiner Beständigkeit gegenüber Temperaturwechselbelastungen führt, eine besondere Beachtung.

Die Temperaturstabilität und damit die maximal zulässige Gebrauchstemperatur der verschiedenen Mikrohohlkugel-Typen liegt je nach Material der Kugelhülle in einem Temperaturbereich von $T_{zul} = 120\text{ °C}$ bis 200 °C , wobei die ACN-basierenden Hüllenmaterialien gegenüber den PVDC-basierenden z.T. deutlich höhere Werte aufweisen. Die maximal zulässige Temperatur entspricht dabei der Temperatur, bei der während der Expansion der jeweiligen Mikrohohlkugel-Type (bei ihrer Herstellung) das größtmögliche Volumen erreicht wird. Wird diese Temperatur überschritten, kommt es zu einem Kollabieren der Kugeln und damit, je nach Temperatur, zu einer mehr oder weniger schnellen Zerstörung der gesamten Materialprobe [Exp02; Dua02; Exp06; Exp07].

Die Wärmeleitfähigkeit polymerer Mikrohohlkugeln liegt im Bereich von $\lambda_{MHK} = 0,13\text{ W/m}\cdot\text{K}$ [Bau04].

Weitere chemisch-/physikalische Eigenschaften

Weitere wichtige Materialeigenschaften chemisch-/physikalischer Natur, die für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen von Bedeutung sind, sind zum einen die Fähigkeit und das Vermögen der Mikrohohlkugeln Feuchtigkeit aufzunehmen und zum anderen ihre Beständigkeit gegenüber Fremdstoffen und UV-Strahlung.

Ergebnisse einer in [Dua01] dargestellten Untersuchung, bei der verschiedene Materialproben einer Mikrohohlkugel-Type für einen Zeitraum von $t = 50\text{ d}$ unterschiedlichen Umgebungsfeuchten ausgesetzt wurden, zeigen, dass die betrachtete Type in Abhängigkeit der Zeit und der Umgebungsfeuchte dazu in der Lage ist bezogen auf ihre Masse bis zu 10 \%_m Feuchtigkeit aufzunehmen. Dabei steigt der Grad der Feuchtigkeitsaufnahme im Bereich sehr hoher Umgebungsfeuchte stark an.

Die chemische Beständigkeit polymerer Mikrohohlkugeln, insbesondere gegenüber organischen Lösungsmitteln wie Toluol, Butanon, Benzin oder verschiedenen Alkoholen wird im Allgemeinen als gut und nur in geringem Maße abhängig vom Material der Kugelhülle beschrieben. Aceton oder Dimethylformamid (DMF) weisen dagegen ein weitaus größeres Schädigungspotential auf, das sich in Form eines starken Volumenverlustes der Kugeln bemerkbar macht. Darüber hinaus ist die nach ASTM D1483 [AST83] bestimmte Absorptionsfähigkeit der Mikrohohlkugeln in Bezug auf Öle als sehr gering einzustufen. Auch die Beständigkeit gegenüber UV-Strahlung wird im Allgemeinen als gegeben eingestuft [Exp02; Exp03; Ehr07; Sch97].

Die im Rahmen dieser Arbeit für die Herstellung der gefüllten Silikongelege zur Verfügung stehenden Mikrohohlkugel-Typen werden unter den Handelsnamen Expancel DE und Dualite von den Herstellern Akzo Nobel bzw. Henkel (Vertrieb durch Lehmann und Voss) vertrieben. Ihre für die Untersuchungen relevanten Parameter sind in *Kapitel 3.6* dargestellt.

2.2.2 Eigenschaften mikrohohlkugelgefüllter Silikongelege

Über mikrohohlkugelgefüllte Silikongelege gibt es bisher nur vergleichsweise wenige Veröffentlichungen, die sich vor dem Hintergrund eines Einsatzes des Materials als Isolierstoff im Bereich der elektrischen Hoch- und Mittelspannungstechnik mit seinen elektrischen, mechanischen und thermischen Eigenschaften beschäftigen. Die in diesen präsentierten Untersuchungsergebnisse sollen im Folgenden, untergliedert in mechanische, thermische sowie elektrische Eigenschaften, kurz dargestellt werden.

Mechanische und thermische Eigenschaften

Der Einsatz von polymeren Mikrohohlkugeln als Füllstoff für Silikongelege führt neben der geforderten Kompressionsfähigkeit zu einer Abnahme der Adhäsionsfähigkeit sowie Elastizität des Materials gegenüber der des Matrixmaterials allein [Keß08; Keß09]. In [DeR00] werden in diesem Zusammenhang die Ergebnisse von orientierenden Messungen der Kompressionsfähigkeit sowie der Rückstellfähigkeit eines mikrohohlkugelgefüllten Silikongels mit einem Füllgrad von $K = 30,8\%$ beschrieben. Die durchgeführten Versuche erfolgten unter Verwendung von Mikrohohlkugeln mit einem mittleren Durchmesser von $\varnothing_{MHK} = 70\ \mu\text{m}$ an vergossenen zylinderförmigen Probekörpern bei Raumtemperatur. Dabei wurden sowohl der aufbrachte Druck und Kompressionsgrad²⁵ als auch die Kompressionsdauer variiert. Das Material zeigte neben einer Druckabhängigkeit des Kompressionsgrades bei allen Versuchen eine bezüglich seines Volumens nahezu vollständige Rückstellfähigkeit.

Der Volumenausdehnungskoeffizient des in [DeR00] untersuchten Materials beträgt etwa $\beta = 550\ \text{ppm/K}$, sein Gebrauchstemperaturbereich wird mit $T_u = -40\ \text{°C}$ bis $T_o = 70\ \text{°C}$ angegeben.

Elektrische Eigenschaften

Erste Untersuchungen zur elektrischen Durchschlagfestigkeit mikrohohlkugelgefüllter Silikongelege in Abhängigkeit verschiedener Mikrohohlkugelparameter werden in [Keß06], [Keß08] und [Keß09] vorgestellt. Dabei wurde die elektrische Durch-

²⁵ Der Kompressionsgrad [%] gibt das Verhältnis des Materialvolumens während der Kompression zum Materialvolumen vor der Kompression an.

schlagfeldstärke der betrachteten Materialien im quasihomogenen Feld (Kugel-Kugel-Elektrodenanordnung; Kugeldurchmesser $d_K = 12$ mm, Schlagweite $s = 3$ mm) unter Gleich- sowie Wechselspannungsbelastung bei einer stufenförmigen Steigerung der Belastungsspannung ($v_U = 5$ kV/2min) bestimmt. Anhand der durchgeführten Untersuchungen konnte zum einen festgestellt werden, dass die elektrische Festigkeit der Materialien, die mit CaCO_3 -beschichteten Kugeln gefüllt sind gegenüber den mit unbeschichteten Kugeln gefüllten unabhängig von der Art der Belastungsspannung einen deutlich höheren mittleren Wert aufweist. Die in diesem Zusammenhang ermittelten Mittelwerte der Durchschlagfeldstärke liegen bei etwa $\hat{E}_{DAC} = 40$ kV/mm bzw. $\hat{E}_{DDC} = 55$ kV/mm (für CaCO_3 -beschichtete Mikrohohlkugeln). Zum anderen zeigen die Untersuchungen, dass ebenfalls unabhängig von der Form der Belastungsspannung kein signifikanter Einfluss der mittleren Partikelgröße der verwendeten Mikrohohlkugel-Typen auf die elektrische Festigkeit des Materials (Füllgrad $K = 40$ %) besteht. Dieses Ergebnis deutet laut [Keß08] darauf hin, dass der Durchschlagmechanismus hauptsächlich durch die Grenzfläche zwischen Matrixmaterial und Mikrohohlkugel bestimmt wird. Eine Untersuchung zum Einfluss des Materialfüllgrades, die ebenfalls unter Verwendung der oben beschriebenen Elektrodenanordnung durchgeführt wurde, zeigt, dass die elektrische Festigkeit des Materials im Falle einer Wechselspannungsbelastung, bei abnehmender Streuung der Messwerte, tendenziell mit dem Materialfüllgrad ansteigt und deutlich über der des ungefüllten Matrixmaterials Silikongel liegt. Als Ursache für dieses Verhalten wird auf eine mögliche Barrierewirkung der Mikrohohlkugeln im Matrixmaterial hingewiesen [Keß09].

Darüber hinaus wurde anhand der in [Keß08] und [Keß09] dargestellten Versuche der Einfluss eines Über- bzw. Unterdruckes sowie der Materialtemperatur auf die elektrische Festigkeit des gefüllten Gels (Füllgrad $K = 40$ %) untersucht. Dabei zeigte das Material ein spannungsformabhängiges Verhalten. Während die elektrische Festigkeit bei einer Änderung des Druckes sowie der Temperatur im Falle einer Wechselspannungsbeanspruchung auf einem nahezu konstanten Wert verbleibt, steigt diese bei Gleichspannungsbeanspruchung mit dem Druck und der Temperatur an. Das beobachtete Verhalten wird auf einen möglicherweise unterschiedlichen Durchschlagmechanismus bei Gleich- und Wechselspannungsbeanspruchung zurückgeführt [Keß08].

Neben dem bisher Dargestellten werden in [DeR00] die Ergebnisse einer Untersuchung zum Einfluss der Elektrodenkonfiguration und damit in erster Linie des belasteten Isolierstoffvolumens und der relevanten Elektrodenoberfläche sowie der Belastungszeit auf die elektrische Festigkeit mikrohohlkugelgefüllten Silikongele bei Wechselspannungsbeanspruchung vorgestellt. Die dabei durchgeführten Versu-

che erfolgten zum einen im homogenen elektrischen Feld bei einem Elektrodenabstand von $s = 2,5$ und 5 mm und zum anderen mit Hilfe einer inhomogenen Elektrodenkonfiguration bei Elektrodenabständen von $s = 3$ und 5 mm. Dabei konnte beobachtet werden, dass die Durchschlagsspannung in beiden Fällen mit der Schlagweite der Anordnung zunimmt während sie mit steigender Inhomogenität der Anordnung sowie mit zunehmender Belastungsdauer abnimmt.

Die dielektrischen Eigenschaften mikrohohlkugelgefüllter Silikongele sind bisher nur wenig untersucht. So ist die rel. Permittivität mit $\epsilon_r = 2,3$ bisher allein für ein Material angegeben, das einen Füllgrad von $K = 40\%$ aufweist und mit einer Kalziumkarbonat(CaCO_3)-beschichteten Mikrohohlkugel-Type mit einem mittleren Durchmesser von $\varnothing_{MHK} = 90 \mu\text{m}$ gefüllt ist ($U_{Test} = 2 \text{ kV}$, 50 Hz , AC). Der spezifische Durchgangswiderstand dieses Materials ist zu $\rho = 0,6 \cdot 10^{18}$ bis $1,2 \cdot 10^{18} \Omega \cdot \text{m}$ ($U_{Test} = 500 \text{ V}$, DC), der Verlustfaktor zu $\tan \delta = 3 \cdot 10^{-3}$ bis $6 \cdot 10^{-3}$ angegeben ($U_{Test} = 2 \text{ kV}$, 50 Hz , AC) [Keß08; Keß09].

3 Methodik

In diesem Kapitel werden zunächst die Methoden zur Bestimmung der mechanischen Werkstoffeigenschaften wie Materialhärte, Adhäsionsfähigkeit sowie Komprimierbarkeit dargestellt. Anschließend werden die für die Untersuchungen der elektrischen Eigenschaften wie der elektrischen Festigkeit und der dielektrischen Materialeigenschaften sowie für die statistische Auswertung und Bewertung der erhaltenen Messergebnisse angewendeten Methoden beschrieben. Als Abschluss dieses Kapitels sollen die Auswahl der in die Untersuchungen einbezogenen Mikrohohlkugeln, die Herstellung und Verarbeitung des Materials sowie die Herstellung der Materialproben und Modellisolierungen dargestellt und erläutert werden.

3.1 Mechanische Werkstoffuntersuchungen

3.1.1 Materialhärte und Adhäsionsfähigkeit – Textur-Profil-Analyse

Die Bestimmung der Härte sowie der Adhäsionseigenschaften der in dieser Arbeit betrachteten Materialformulierungen erfolgt unter Verwendung der sogenannten Textur-Profil-Analyse (TPA) [Szc63; Bou78; Fin05-1; Fin08-2]. Mit Hilfe dieser empirischen Methode ist es möglich, unterschiedliche Formulierungen anhand ihrer Materialhärte sowie Adhäsionsfähigkeit zu charakterisieren und miteinander zu vergleichen. Die Auswahl der Parameter Materialhärte und Adhäsionsfähigkeit erscheint in diesem Zusammenhang sinnvoll, da die für isoliertechnische Anwendungen besonders vorteilhaften mechanischen Eigenschaften von mikrohohlkugelgefüllten Silikongelen im Wesentlichen durch diese beiden Parameter beschreibbar sind.

Die Methode der TPA beruht auf der Messung der Kraft, die während eines definierten Messzyklus auf einen Stempel wirkt, der mit definierter Geschwindigkeit v_P und Eindringtiefe s_P in eine Materialprobe (P) eintaucht und nach einer

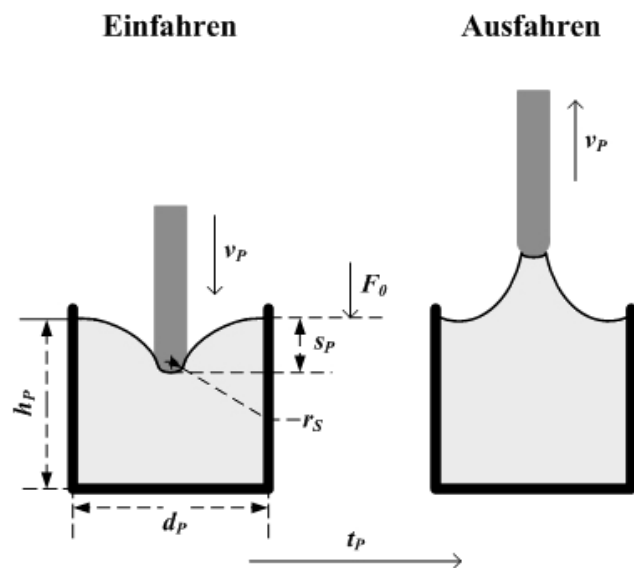


Abb. 3.1: Schematische Darstellung eines TPA-Messzyklus

festgelegten Haltedauer t_p bis zur vollständigen Ablösung des Materials aus der Probe herausgefahren wird. Das Verfahren ist schematisch in *Abbildung 3.1* dargestellt. Der Stempel (S) der Anordnung ist probeseitig mit einem definierten Radius r_S versehen und leitet die zu messende Kraft auf einen fest verbundenen Kraftsensor weiter. Die Erkennung der Materialprobe während eines Messzyklus erfolgt anhand eines Schwellwertes, der als Kraft F_0 vorgegeben wird. Als Materialprobe dient ein zylinderförmiges Gefäß, in das das zu charakterisierenden Material eingegossen ist (Probendurchmesser d_p ; Probenfüllhöhe h_p). Die für die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen festgelegten Mess- und Verfahrensparameter sind in *Tabelle 3.1* zusammengefasst aufgeführt.

v_p in mm/s	s_p in mm	t_p in s	F_0 in mN	r_S in mm	h_p in mm	d_p in mm
3,0	4,0	60,0	20,0	2,3	40,0	45,0

Tab. 3.1: Mess- und Verfahrensparameter

Als Ergebnis liefert die TPA eine für das zu untersuchende Material charakteristische Kraft-Zeit-Kennlinie, die in *Abbildung 3.2* exemplarisch dargestellt ist. Während der Stempel mit der konstanten Geschwindigkeit v_p in die Materialprobe gedrückt wird (1), steigt die gemessene Kraft zunächst bis zum Stillstand des Stempels stark an und erreicht in diesem Punkt ihr Maximum F_{Max} . In der nun folgenden Haltephase (2) entspannt sich das Material, die Kraft geht zurück und verbleibt bei der Relaxationskraft F_{Relax} , die nach $5/6$ der Haltedauer t_p gemessen wird. Beim Herausfahren des Stempels (Fahrgeschwindigkeit ebenfalls v_p) (3) bleibt das Material zunächst am Stempel kleben und verursacht so eine negative Kraft auf den Stempel. Das in dieser Phase gemessene negative Maximum der Kraft wird als Klebkraft F_{Kleb} und die Fläche unter der Kurve, bis zur vollständigen Ablösung des Materials vom Stempel als Klebfläche A_{Kleb} bezeichnet.

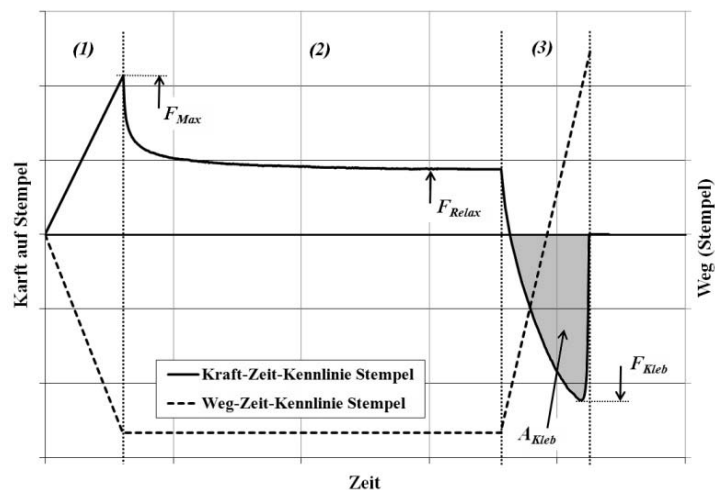


Abb. 3.2: Kraft-Zeit-/Weg-Zeit-Kennlinien eines TPA-Messzyklus

Die ermittelte Kraft-Zeit-Kennlinie erlaubt eine quantitative Charakterisierung der Härte sowie der Adhäsionseigenschaften des Materials. Als Materialkennwerte,

die in dieser Arbeit betrachtet werden sollen, dienen dabei zum einen die vom Material dauerhaft dem Stempel entgegengebrachte Relaxationskraft F_{Relax} , die ein Maß für die Materialhärte darstellt, und zum anderen die Klebfläche A_{Kleb} , die als Maß für die Adhäsionsfähigkeit²⁶ des Gels herangezogen werden kann. Die beim Einfahren des Stempels gemessene Maximalkraft F_{Max} kann als Maß für die „dynamische Materialhärte“, der Quotient F_{Max}/F_{Relax} als Maß für die Dämpfungseigenschaften aufgefasst werden. Beide Werte spielen bei den durchgeführten Untersuchungen jedoch keine Rolle und sollen daher hier nicht näher erläutert werden.

3.1.2 Kompressionsverhalten vernetzter Materialproben

Das Kompressionsverhalten der Materialien spielt im Hinblick auf ihren Einsatz als Isolierstoff im Bereich vollständig gekapselter elektrischer Isolierungen eine herausragende Rolle. Aus diesem Grund ist es auf eine geeignete Art und Weise reproduzierbar zu charakterisieren. Die Bestimmung des Kompressionsverhaltens vollständig vernetzter Materialproben erfolgt im Rahmen dieser Arbeit anhand von Kraft-Weg-Messungen, die mit Hilfe einer manuell zu bedienenden Hebelpresse (Abbildung 3.3) durchgeführt werden.

Die Messgrößen Kraft und Weg werden dabei über einen DMS-Kraftsensor zur Messung der in Wegrichtung aufgebrachten Druckkraft sowie einen Potentiometergeber als Wegsensor zur Erfassung des während eines Druckzyklus zurückgelegten Weges erfasst. Aufgrund der manuellen Bedienung erfolgt die Durchführung eines Messzyklus, der sich aus einer Kompressions- und einer Expansionsphase zusammensetzt (siehe Abbildung 3.4), nach genau definierten Bedingungen. Dabei ist die Bewegung während der Kompressions-

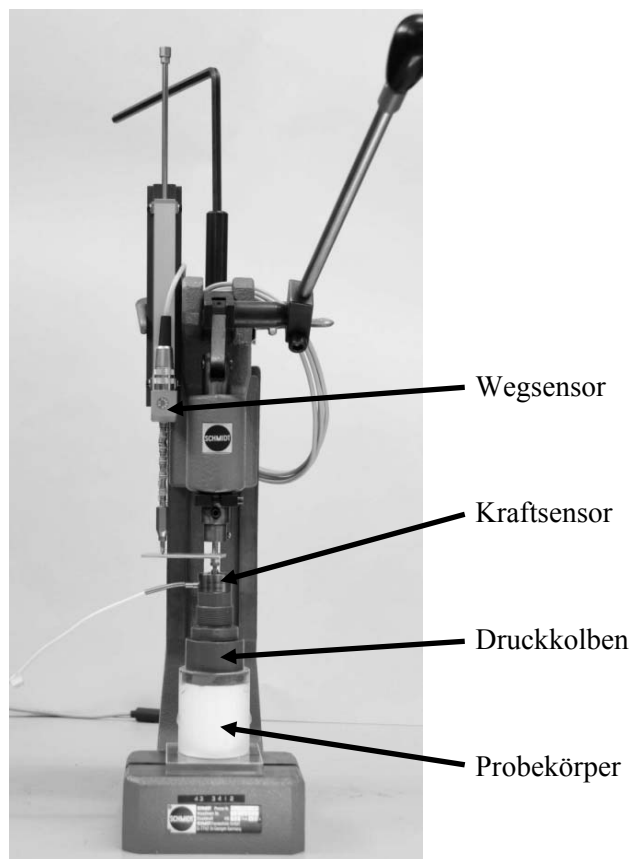


Abb. 3.3: Hebelpresse mit Probekörper zur Aufnahme von Kraft/Druck-Weg/Volumen-Kennlinien

²⁶ Die Adhäsion ist definiert als die Arbeit, die notwendig ist, um den Messstempel von der Oberfläche der Probe abzulösen [Bou78].

phase „flüssig“ innerhalb eines Zeitintervalls von 0 s bis 5 s bis zu einer definierten maximalen Druckkraft als Endwert durchzuführen. Für die Expansion des Materials ist der Hebel innerhalb des gleichen Zeitraumes in einer ebenfalls „flüssigen“ Bewegung zurückzuführen. Jedoch ist es bei diesem Verfahren nicht möglich, die Kolbengeschwindigkeit während der Expansionsphase in ausreichender Genauigkeit vorzugeben, so dass sichergestellt ist, dass die während dieser Phase gemessene Kraft auf den Kolben allein durch das „expandierende“ Material verursacht wird. Für die Beurteilung der Materialkomprimierbarkeit sowie ihren Vergleich wird daher ausschließlich die während der Kompressionsphase aufgezeichnete Kraft-Volumen-Kennlinie, deren Reproduzierbarkeit in zahlreichen Vorversuchen nachgewiesen

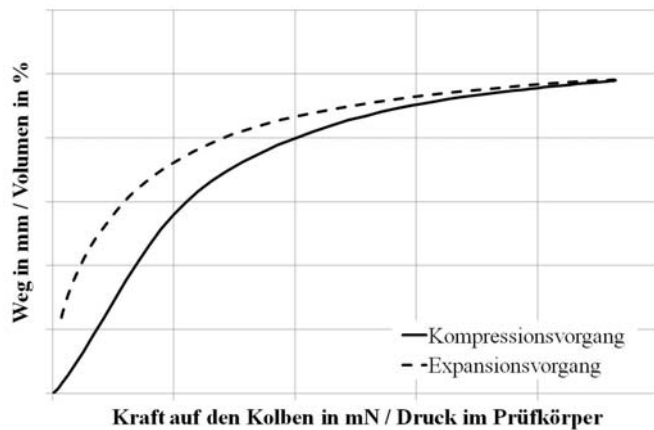


Abb. 3.4: Messzyklus Materialkomprimierbarkeit (Kraft/Druck-Weg/Volumen-Diagramm)

wurde, herangezogen. Die Kennlinie der Expansionsphase soll dennoch in einige Betrachtungen einbezogen werden, da anhand dieser durchaus Tendenzen im Materialverhalten feststellbar sind und ihr Endwert Auskunft über eine mögliche Schädigung des Materials bzw. eine möglicherweise vorhandene Irreversibilität im Kompressionsverhalten geben kann.

Als Probekörper für die Messung dient eine zylinderförmige Vergussform, in die das zu untersuchende Material eingegossen ist (Innendurchmesser: $d_i = 50\text{mm}$; Füllhöhe: $h_F = 55 \dots 65\text{ mm}$; Volumen der Materialprobe: $V_P = 107 \dots 127\text{ ml}$) (Abbildung 3.3). Zur Reduktion der Materialanhaftung wird die Wandung der Vergussform vor der Befüllung mit niedrigviskoser Silikonpaste eingerieben. Die Kompression erfolgt mit Hilfe eines Kolbens, der die Oberfläche der Materialprobe ($A_{Zyl} = 1,96 \cdot 10^3\text{ mm}^2$) vollständig bedeckt und somit für einen hermetischen Abschluss der Materialprobe sorgt (siehe Abbildung 3.3). Abbildung 3.4 zeigt exemplarisch ein als Ergebnis eines derartigen Messzyklus erhaltenes Kraft-Weg-Diagramm.

Durch zwei einfache Umformungen kann das Kraft-Weg-Diagramm in ein in einigen Fällen praxisnäheres Druck-Volumen-Diagramm umgeformt werden. Unter Einbezug der Fläche des Druckkolbens A_K sowie der Grundfläche der zylinderförmigen Vergussform $A_{Zyl} = A_K$ ergibt sich:

$$F_K = f(h_K) \quad \rightarrow \quad P_P = f(\Delta V_P) \quad (3.1)$$

$$\text{mit } P_P = \frac{F_K}{A_K} = k_K \cdot F_K \quad \text{und} \quad \Delta V_P = A_K \cdot h_K$$

Für die Umrechnung der Druckkraft F_K in den im Prüfgefäß bei ebendieser Druckkraft herrschenden Druck P_P ergibt sich mit den oben genannten Abmessungen der Faktor $k_K = 509,3 \text{ 1/m}^2$. Damit entspricht eine Erhöhung der Kraft von etwa $\Delta F_K = 200 \text{ N}$ einer Druckerhöhung im Prüfgefäß von etwa $\Delta P_P = 100 \text{ kPa}$. Das komprimierte Volumen ΔV_P lässt sich mit Hilfe von A_K und dem vom Druckkolben zurückgelegten Weg h_K berechnen.

3.1.3 Kompressionsverhalten vernetzender Materialproben

Mit Hilfe der in *Kapitel 3.1.2* dargestellten Methode ist es möglich die Materialien im vollständig vernetzten Zustand hinsichtlich ihrer Komprimierbarkeit zu charakterisieren. Darüber hinaus ist es zur Verbesserung des Materialverständnisses sowie für die Herstellung technischer Isoliersysteme sinnvoll und notwendig das Materialverhalten im Falle einer Kompression im noch unvernetzten Zustand, d.h. während der Vernetzungsphase zu kennen und beurteilen zu können.

Als Vergussform für die Durchführung entsprechender Versuche dient im Rahmen dieser Arbeit ein aus Polyoxymethylen (Kurzzeichen: POM) gefertigter zylinderförmiger und in *Abbildung 3.5* dargestellter Probekörper, dessen Volumen nach dem Vergießen mit Hilfe von zwei „einschraubbaren“ Deckeln mit Feingewinde (Gefäßboden und -deckel) in einem weiten Bereich variiert werden kann (Innendurchmesser: $d_i = 50 \text{ mm}$; Füllhöhe: $h_F = 40 \dots 50 \text{ mm}$; Volumen der Materialprobe: $V_P = 78 \dots 98 \text{ ml}$). Die Druckmessung während der Versuche erfolgt mit Hilfe eines Drucksensors, der in einen der beiden ebenfalls aus POM hergestellten Deckel eingeschraubt wird. Zur Messung der Materialtemperatur ist der Probekörper darüber hinaus mit einem in der Mitte des Volumens befindlichem Thermoelement ausgestattet. Die Aufzeichnung der Messwerte erfolgt zeitgleich unter Verwendung eines mehrkanaligen programmierbaren Datenloggers.

Mit Hilfe dieses Prüfkörpers ist es möglich, die Verläufe des Druckes sowie der Temperatur in seinem Inneren während und nach einer Reduzierung des Materialvolumens zu messen. Dabei kann das Volumen bis zu einem Grad²⁷ von $\Delta V_{rel} = 35\%$ reduziert und der Druckverlauf in einem Temperaturbereich von $T = -40\text{ °C}$ bis 90 °C gemessen werden. Der in diesem Zusammenhang zu beachtende Volumenausdehnungskoeffizient des Prüfkörpermaterials beträgt rund $\beta_{POM} = 1,1 \cdot 10^{-4}\text{ K}^{-1}$ und ist damit etwa um den Faktor Zehn kleiner als der des Matrixmaterials bzw. des gefüllten Gels (vgl. *Kapitel 2.1*). Er kann deshalb für eine in erster Linie qualitativ angelegte Betrachtung der Kompressionseigenschaften des Materials in Abhängigkeit der Temperatur vernachlässigt werden.

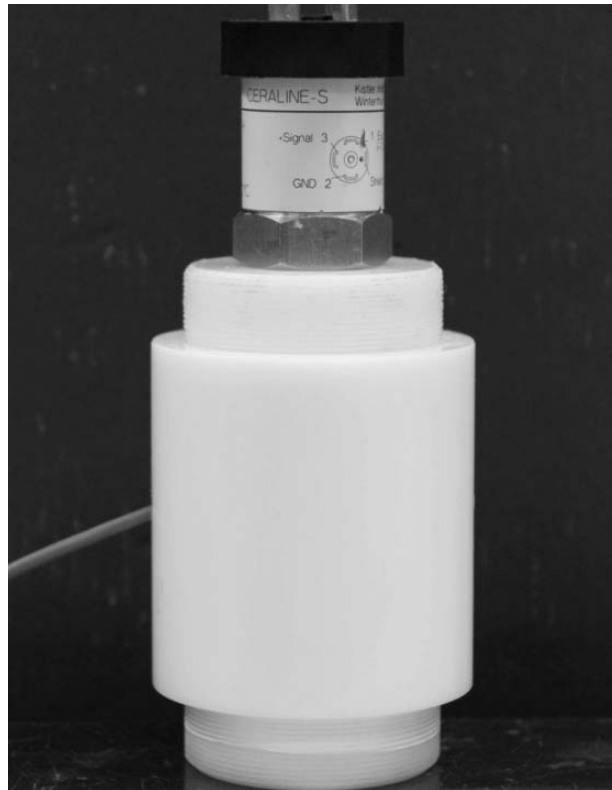


Abb. 3.5: Für die Untersuchungen eingesetzter Druckprüfkörper

Der beschriebene Prüfkörper wird im Rahmen dieser Arbeit neben den Untersuchungen zum Kompressionsverhalten des Materials im unvernetzten Zustand für elektrische Untersuchungen an komprimierten Materialproben eingesetzt. Dazu werden in diesen die für die jeweiligen Versuche notwendigen Elektrodenanordnungen, wie sie in *Kapitel 3.2.1* in ausführlicher Form dargestellt sind, eingebracht. Für derartige Untersuchungen ist jedoch aufgrund einer unzulässigen Beeinträchtigung der Messergebnisse sowie aus Sicherheitsgründen auf die beschriebene Druck- sowie Temperaturmesstechnik zu verzichten.

3.2 Elektrische Untersuchungen

Die Versuche zur Untersuchung der elektrischen Materialeigenschaften gliedern sich in Durchschlagversuche zur Ermittlung der elektrischen Festigkeit der Materialien, bei denen das Material auf geeignete Weise zwischen zwei Elektroden einzu-

²⁷ Der Grad der Volumenreduktion soll im Folgenden auch Kompressionsgrad genannt werden.

betten ist, die es erlauben, dieses definiert mit einem elektrischen Feld zu belasten sowie in Versuche, mit deren Hilfe unter Verwendung geeigneter Prüfkörper die dielektrischen Eigenschaften spezifischer Durchgangswiderstand, rel. Permittivität und Verlustfaktor sowie das Teilentladungsverhalten bestimmt werden soll. Im Folgenden werden deshalb die für die Untersuchungen eingesetzten Prüfkörper und Elektrodenanordnungen sowie die Prüfanlagen, Messtechnik und die bei den elektrischen Durchschlagversuchen angewendeten Prüfmethode dargestellt.

3.2.1 Prüfkörper und Elektrodenanordnungen zur Untersuchung der elektrischen Durchschlagfestigkeit

Da für gelartige Isoliermaterialien derzeit keine verbindliche Prüfvorschrift zur Bestimmung der elektrischen Festigkeit vorliegt und sich die Vorgehensweise in [Fin05-1] und [Rue02] als geeignet für die Prüfung derartiger Materialien erwiesen hat, erfolgen die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen in Anlehnung an diese Arbeiten mit umgossenen Elektroden. Hierbei wird die Elektrodenanordnung in einem geeigneten Gehäuse mit dem noch unvernetzten Material umgossen und nach Abschluss der Vernetzung und etwaigen versuchsspezifischen Weiterbehandlung die elektrische Prüfung durchgeführt.

Die Art und Ausprägung des elektrischen Belastungsfeldes kann mit Hilfe von verschiedenen feldprägenden Elektrodenanordnungen variiert und vorgegeben werden und lässt sich durch den sogenannten Ausnutzungsfaktor nach Schwaiger η , der auch als Homogenitätsgrad bezeichnet wird, auf exakte Weise beschreiben. Der Homogenitätsgrad stellt das Verhältnis der homogenen Feldstärke E_0 , die in einem Plattenkondensator bei gleichem Abstand der Elektroden herrschen würde, zur maximalen Feldstärke E_{max} der betreffenden Elektrodenanordnung dar [Pri69; Sch25].

$$\eta = \frac{E_0}{E_{max}} \quad (3.2)$$

Unter Einbezug des Schwaiger'schen Ausnutzungsfaktors kann nun aus der gemessenen Durchschlagspannung U_D die von der Elektrodengeometrie abhängige Durchschlagfeldstärke E_D berechnet werden [Küc05]:

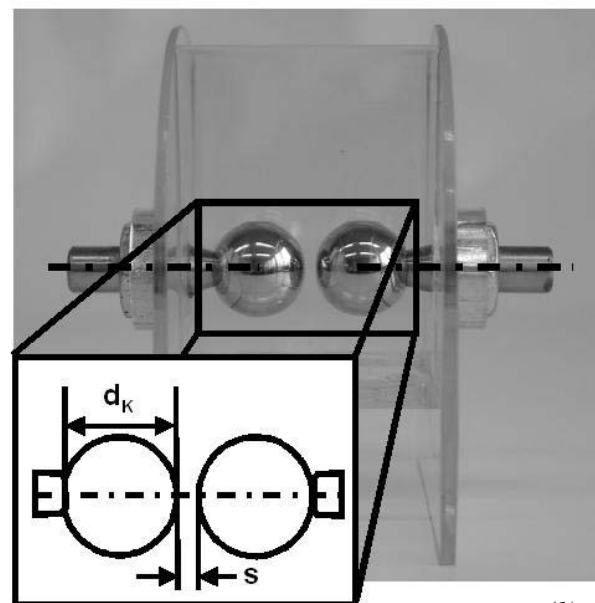
$$E_D = \frac{U_D}{s \cdot \eta} \quad (3.3)$$

Im Rahmen dieser Arbeit werden Untersuchungen mit quasihomogener (schwach inhomogener), sowie homogener Feldverteilung durchgeführt. Die dafür verwendeten Elektrodenanordnungen sollen im Folgenden näher betrachtet werden.

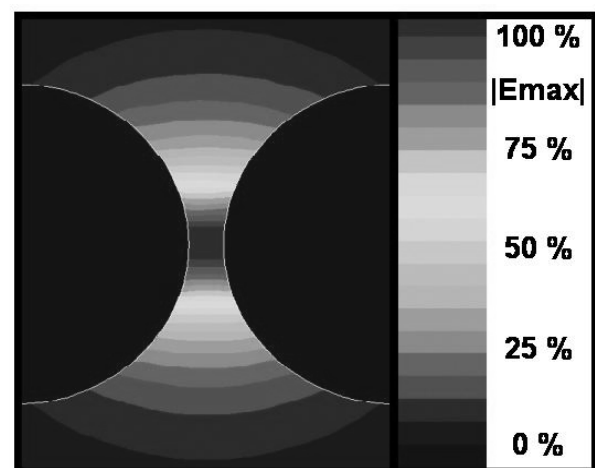
Elektrodenanordnungen zur Prägung quasihomogener Feldverteilungen

Zur Prägung quasihomogener Feldverteilungen wird ein Versuchsaufbau für Vergussmassen in Anlehnung an [Fin05-1] sowie [IEC43] verwendet. Dieser besteht aus zwei Kugelelektroden aus poliertem Stahl (V2A), die in definiertem Abstand waagrecht auf einer Achse zueinander angeordnet sind und einen Durchmesser von $d_k = 20$ mm aufweisen. Als Vergussform wird ein Polycarbonatgehäuse eingesetzt, das über eine gute thermische Formstabilität verfügt und aufgrund seiner Transparenz die Beobachtung von Entladungseffekten ermöglicht. *Abbildung 3.6* zeigt exemplarisch einen für die Untersuchungen verwendeten Prüfkörper (1) sowie die berechnete elektrische Feldverteilung im Prüfvolumen für einen Elektrodenabstand (Schlagweite) von $s = 2$ mm (2).

Die für die Untersuchungen eingestellten Schlagweiten werden zwischen 1 mm und 2 mm variiert. Dies ist notwendig, um die an den Prüfkörper bis zum Erreichen des Durchschlages tatsächlich angelegten Prüfspannungen möglichst gering zu halten und damit auf der einen Seite äußere Effekte, wie beispielsweise Spannungszusammenbrüche aufgrund von äußeren Entladungen und Überschlägen zu minimieren, die bereits vor dem eigentlichen Materialdurchschlag auftreten können und so möglicherweise das Versuchsergebnis beeinträchtigen würden sowie auf der anderen Seite die verwendeten Prüfaufbauten so einfach wie möglich gestalten zu können. Die Homogenitätsgrade der eingesetzten Elektrodenanordnung lassen sich nach [Sch25] in Abhängigkeit ihrer Schlagweite bestimmen und sind in *Tabelle 3.2* aufgeführt (vgl. [Fin05-1]).



(1)



(2)

Abb. 3.6: Für die Untersuchungen eingesetzte Kugel-Kugel Elektrodenanordnung (1) und Elektrische Feldverteilung $|E|$ im Prüfvolumen (2) [Fin05-1]

Schlagweite s	1 mm	2 mm
Homogenitätsgrad η	0,968	0,937

Tab. 3.2: *Ausnutzungsfaktoren nach Schwaiger für die verwendeten Kugel-Kugel Elektroden-*

Elektrodenanordnungen zur Prägung homogener Feldverteilungen

Mit Hilfe der beschriebenen Kugel-Kugel Elektrodenanordnungen lässt sich nur ein begrenztes Materialvolumen von maximal $V = 0,05 \text{ cm}^3$ (bei $s = 2 \text{ mm}$) elektrisch hoch belasten [Fin05-1]. Dies ist für eine vergleichende Bewertung unterschiedlicher Isoliermaterialien sowie für die Untersuchung ihres Durchschlagverhaltens in Abhängigkeit verschiedener Einflussfaktoren, insbesondere im Sinne einer ökonomischen Versuchsplanung, zulässig und hinreichend. Vor dem Hintergrund der „Wachstumsgesetze der Durchschlagwahrscheinlichkeit von Hochspannungsisolierungen“ [Dok67] ist es jedoch, für eine abschließende Bewertung ihres Isolationsvermögens im Hinblick auf etwaige technische Anwendungen, in denen in der Regel deutlich größere Isolierstoffbereiche belastet werden, nicht immer ausreichend. Für die Untersuchungen ausgedehnterer Isolierungen wird deshalb neben einer Kugel-Kugel-Elektrodenanordnung mit einer Schlagweite von $s = 4 \text{ mm}$ ($\eta = 0,88$) eine Platte-Platte-Elektrodenanordnung mit homogener Feldverteilung eingesetzt (Elektrodendurchmesser $d_E = 78 \text{ mm}$; Schlagweite $s = 2 \text{ mm}$ und 4 mm), deren Randbereiche nach der von Rogowski entwickelten Form (konforme Abbildung; Rogowski-Profil) [Hil97] gestaltet sind, wodurch Feldüberhöhungen in den Randbereichen der Elektroden vermieden werden. Der Homogenitätsgrad derartiger Elektrodenanordnungen beträgt im Idealfall daher Eins.

3.2.2 Prüfkörper und Elektrodenanordnungen zur Bestimmung der dielektrischen Eigenschaften

Neben der elektrischen Festigkeit sind der spezifische Durchgangswiderstand ρ , die Permittivität ϵ_r und der Verlustfaktor $\tan\delta$ sowie deren Abhängigkeiten von äußeren physikalischen Einflüssen, wie Temperatur oder elektrischer Feldstärke, von großer Bedeutung bei der Auslegung technischer Isoliersysteme.

Die Bestimmung dieser Größen erfolgt mit umgossenen Plattenelektroden in Anlehnung an DIN VDE 0303 Teil 4 [VDE03]. Dabei kommen zum einen die oben beschriebene Platte-Platte-Anordnung zur Prägung homogener elektrischer Feldverteilungen sowie zum anderen eine Plattenelektrodenanordnung mit Schutzring zum Einsatz, der den Einfluss des Randfeldes eliminiert. Diese sogenannte Schutzringanordnung ist aus zwei kreisförmigen Plattenelektroden aufgebaut, von denen eine,

die Messelektrode, von dem Schutzring umgeben ist (*Abbildung 3.7*). Das Feld zwischen den Elektroden kann deshalb als homogen angesehen werden. Der Durchmesser der Messelektrode beträgt $d_{SE} = 49,5 \text{ mm}$, die Breite des Schutzspaltes $a = 1 \text{ mm}$ und der Elektrodenabstand $s = 2 \text{ mm}$.

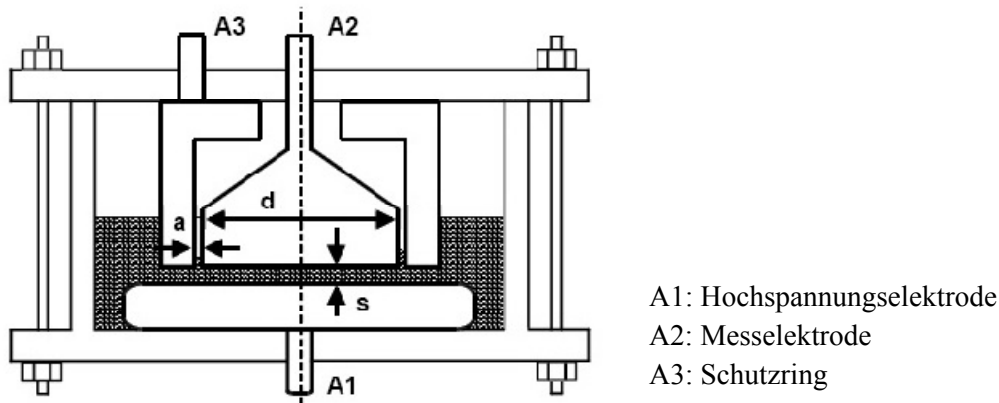


Abb. 3.7: Schutzringanordnung zur Bestimmung der dielektrischen Materialeigenschaften [Fin05-1]

3.2.3 Prüfmethodik, Prüf- und Messtechnik

Elektrische Durchschlagversuche

Die wichtigste Belastungsform für Isoliermaterialien, die in der elektrischen Energietechnik eingesetzt werden, stellt in der Regel eine netzfrequente 50 Hz-Wechselspannung dar. Für die Dimensionierung von Isolierungen ist es daher notwendig, ihr Verhalten bei einer Beanspruchung durch 50 Hz-Wechselfelder möglichst gut zu kennen. Aus diesem Grund werden die Untersuchungen in dieser Arbeit in erster Linie unter Einbezug dieser Belastungsform in Anlehnung an IEC 60243-1 durchgeführt [IEC43].

Da im zeitlichen Verlauf der Prüfspannung gewisse Abweichungen von der idealen Sinusform unvermeidlich sind und der Durchschlag einer Isolation zumeist vom maximal auftretenden Wert der Wechselspannung, also dem Scheitelwert bestimmt wird, erfolgt die Angabe der Durchschlagspannung bzw. -feldstärke, sofern nicht gesondert gekennzeichnet, stets in Form von Scheitelwerten.

Die Belastung der Prüflinge wird, mit Ausnahme der Untersuchungen zum elektrischen Alterungsverhalten sowie zum Teilentladungsverhalten der Materialien, einzeln im Kurzzeitversuch mit linearer Steigerung der Belastungsspannung vorgenommen. Die Spannungssteigerungsrate ist dabei abhängig von der erwarteten Durchschlagspannung zu wählen und wird bei der Darstellung der Untersuchungsergebnisse für die jeweils betrachtete Versuchsreihe angegeben. Bei den Untersu-

chungen zum elektrischen Alterungsverhalten sowie zum Teilentladungsverhalten der Materialien erfolgt eine stufenförmige Spannungssteigerung (Step-Test) mit unterschiedlichen Spannungssteigerungsstufen. Darüber hinaus wird bei längeren Belastungsdauern zur Ermittlung des elektrischen Alterungsverhaltens insbesondere aus zeitökonomischen Gründen auf Prüfstände zurückgegriffen, die die parallele Prüfung von bis zu 10 Prüflingen an einer Spannungsquelle zulassen. Die Beanspruchung der Prüflinge erfolgt hier ebenfalls im Step-Test bei stufenförmiger Steigerung der Belastungsspannung.

Neben der Dauerbeanspruchung mit 50 Hz-Wechselspannung werden die in der elektrischen Energietechnik eingesetzten Isoliermaterialien im Betrieb impulsförmigen Überspannungen (transiente Spannungsbeanspruchungen) ausgesetzt, was bei der Auslegung von technischen Isolierungen zu berücksichtigen ist. Auch die Belastung mit Gleichspannung stellt einen technisch relevanten Belastungsfall dar. Für eine Bewertung der Abhängigkeit der Durchschlagfestigkeit des Materials von der Spannungsform werden deshalb, neben den Versuchsreihen mit 50 Hz-Wechselspannung, Versuchsreihen mit Gleich- sowie Blitzstoßspannung durchgeführt.

Die Bestimmung der Durchschlagspannungen für die Beanspruchung mit Gleichspannung erfolgt in Anlehnung an IEC 60243-2 analog zu den Untersuchungen mit 50 Hz-Wechselspannung im Kurzzeitversuch mit linearer Spannungssteigerung [IEC32]. Die Bestimmung der Stoßspannungsfestigkeit erfolgt in Anlehnung an IEC 60243-3 unter Verwendung der in IEC EN 60060-1 genormten Spannungsform für Blitzstoßspannungen (Impuls 1,2/50 μ s) [IEC33; IEC01]. Dabei wird die Durchschlagspannung, ausgehend von einem mit Hilfe von Vorversuchen festgelegten Startwert, im Spannungssteigerungsversuch mit jeweils drei Impulsen je Spannungsstufe ermittelt.

Teilentladungsverhalten

Unter Teilentladungen werden in der Hochspannungstechnik alle Erscheinungsformen elektrischer Entladungen verstanden, bei denen die Isolierstrecke nur teilweise überbrückt wird. Sie führen daher nicht unmittelbar zum Durchschlag der gesamten Isolierung, stellen aber aufgrund ihres Schädigungspotentials ein wesentliches Kriterium für die Beurteilung der Isolationsqualität von Isoliermaterialien insbesondere im Hinblick auf ihre Lebensdauer dar. Teilentladungen können prinzipiell bei jeder Spannungsform und unabhängig von der Art des Isoliermediums auftreten. Als Ursachen für Teilentladungen gelten lokale Feldstärkeüberhöhungen sowie lokale Minderungen der elektrischen Festigkeit, die beispielsweise durch gasgefüllte Hohlräume in festen Dielektrika bedingt sein können.

Da bei festen Isolierstoffen der Ort der Entladungen im Allgemeinen in ihrem Inneren liegt und damit nicht zugänglich ist, sind sie nicht direkt messbar. Daher lässt sich ihr Auftreten allein an den äußeren Kontaktierungen des Prüflings in Form von kleinen Spannungseinbrüchen, die einen impulsförmigen Strom im Prüfkreis nach sich ziehen, messtechnisch erfassen. Für die Beschreibung und Bewertung ihrer degradierenden Wirkung auf den Isolierstoff hat sich die scheinbare Ladung als elektrische Kenngröße der Stromimpulse durchgesetzt. Diese ist nach IEC EN 60270 definiert als die an den Prüflingsklemmen kurzzeitig eingespeiste Ladung eines Kalibrierimpulses, die die Klemmenspannung vorübergehend um denselben Wert ändert wie die Teilentladung selbst [IEC70]. Praktisch bedeutet dies, dass die scheinbare Ladung einer Teilentladung derjenigen Kalibrierladung entspricht, die beim Teilentladungsmesssystem denselben Ausschlag verursacht [Sch93; Ebk03; Kön93; Fin05-1].

Im Rahmen dieser Arbeit erfolgt die Beschreibung und Bewertung von Teilentladungen nach IEC 60270 durch die scheinbare Ladung [IEC70]. Die Untersuchungen werden unter Verwendung der in *Kapitel 3.2.1* beschriebenen Elektrodenanordnungen bei 50 Hz-Wechselspannung durchgeführt.

Prüf- und Messtechnik

Gleich- und Wechselspannungsprüfung

Die für die Untersuchungen benötigten Prüfspannungen werden im Falle der Gleich- bzw. Wechselspannungsprüfungen nach IEC EN 60060-1 mit Hilfe üblicher Hochspannungsprüfquellen erzeugt und in Anlehnung an DIN EN 60060-2 messtechnisch erfasst [IEC01; IEC02]. Der Messkreis besteht danach aus einem Hochspannungstransformator, gegebenenfalls mit nachgeschalteter Einweggleichrichtung, einem zur Begrenzung des Durchschlagstromes vorgesehenen Vorwiderstand ($R_V = 10 \text{ M}\Omega$) sowie einem kapazitiven bzw. ohmschen Messteiler. Die Messung der Durchschlagspannungen erfolgt in allen Fällen direkt über dem Prüfling mit Hilfe von kalibrierten in der Hochspannungstechnik üblichen Scheitel- bzw. Gleichspannungsmessgeräten.

Teilentladungsmessung

Für die Untersuchungen zum Teilentladungsverhalten wird ein nach IEC 60270 aufgebauter Standardmesskreis verwendet, der analog zu dem für Wechselspannungsmessungen aufgebaut ist und durch einen Koppelkondensator sowie einen Ankopplungsvierpol zur Erfassung der durch die Teilentladungen verursachten Stromimpulse ergänzt wird [IEC70]. Die Messung der Teilentladungen erfolgt da-

bei breitbandig mit einem unter den vorliegenden Laborbedingungen einhaltbaren Grundstörpegel von $q_s < 2 \text{ pC}$.

Stoßspannungsprüfung

Zur Erzeugung der geforderten Blitzstoßspannungen dient ein mehrstufiger Stoßspannungsgenerator („Marx-Generator“) nach IEC EN 60060-1 und DIN EN 60060-2 [IEC01; IEC02]. Die messtechnische Erfassung der Spannungsverläufe und Durchschlagspannungen erfolgt dabei mit Hilfe eines üblichen Transientenrekorders über einen gedämpft-kapazitiven Messteiler.

Bestimmung der rel. Permittivität, des Verlustfaktors und des Durchgangswiderstandes

Die Bestimmung der Permittivität ϵ_r sowie des Verlustfaktors $\tan\delta$ erfolgt mit Hilfe einer Schering-Messbrücke mit oszillographischem Nullindikator bei $\hat{u} = 2,8 \text{ kV}$ bis 35 kV Wechselspannung, die des Durchgangswiderstandes mit einem analogen Teraohmmeter über eine Strom-Spannungsmessung bei $U_{\text{=}} = 500\text{V}$ Gleichspannung.

Zur Vermeidung von äußeren Entladungen und Überschlägen insbesondere bei Elektrodenanordnungen mit einer Schlagweite von $s = 2 \text{ mm}$ werden alle Durchschlag- sowie Teilentladungsprüfungen in einer SF_6 -Umgebung²⁸ durchgeführt.

3.3 Statistische Versuchsauswertung

Der elektrische Durchschlag einer Hochspannungsisolierung ist aufgrund der Vielzahl physikalischer Einflussgrößen als stochastischer Prozess aufzufassen und daher unter Zuhilfenahme statistischer Methoden zu beschreiben. Für die Auswertung von Festigkeitsuntersuchungen insbesondere an festen Dielektrika hat sich die sogenannte Weibull-Verteilung bewährt. Bei der Weibull-Verteilung handelt es sich um eine theoretische Verteilungsfunktion, die zur Gruppe der Extremwertverteilungen gehört. Extremwertverteilungen gehen von einem gemeinsamen Modell aus, in dem jede eingetretene Realisierung einen Extremwert aller möglichen Realisierungen darstellt. Bezogen auf das vorliegende Phänomen des elektrischen Durchschlags einer Isolierung im homogenen Feld bedeutet dies, dass der Durchschlag stets im zufällig dielektrisch schwächsten Volumenelement der Isolierung initiiert wird. Diese Theorie des schwachstellenbestimmten Durchschlages wird heute allgemein

²⁸ SF_6 : Schwefelhexafluorid

als geeignet zur Beschreibung des Durchschlagverhaltens insbesondere fester Isolierstoffe anerkannt. Daher sind Extremwertverteilungen und damit die Weibull-Verteilung zur statistischen Auswertung von Ergebnissen aus Durchschlagprüfungen an festen Dielektrika prädestiniert [Fin05-1; Oes96; Hau84; Kah98].

Die Ableitung von Extremwertfunktionen erfolgt aus dem Multiplikationssatz der Statistik für unabhängige Wahrscheinlichkeiten [Sac04]. Durch die Wahl unterschiedlicher Anfangsverteilungen entstehen dabei unterschiedliche Extremwertverteilungen. Eine davon ist die Weibull-Verteilung, deren Verteilungsfunktion $F(x)$ in ihrer allgemeinen, dreiparametrischen Form wie folgt definiert ist [Fin05-1; Oes96; Hau84]:

$$F(x) = \begin{cases} 1 - e^{-\left(\frac{x-x_0}{x_{63}-x_0}\right)^\delta} & \text{für } x > x_0 \\ 0 & \text{für } x < x_0 \end{cases} \quad (3.4)$$

Ihre charakteristischen Parameter sind der Anfangswert x_0 (auch als Schwellwert bezeichnet), das 63 %-Quantil x_{63} (auch als Lageparameter bzw. charakteristische Feldstärke bezeichnet) sowie der Weibull-Exponent δ (auch als Streumaß bezeichnet). Da die Parameterabschätzung bei der dreiparametrischen Weibull-Verteilung sehr problematisch ist, wird in der Hochspannungstechnik zumeist die zweiparametrische Verteilung angewendet. Diese geht, durch die Vorgabe eines Anfangswertes x_0 aus der dreiparametrischen Verteilung hervor. Insbesondere die Schwierigkeiten bei der Schätzung des Anfangswertes x_0 , der in diesem Zusammenhang die sichere Stehspannung der untersuchten Isolierung darstellen würde, rechtfertigen diese Vorgehensweise [Hau84; Fin05-1; Oes96]. Aus diesem Grund soll im Rahmen dieser Arbeit die zweiparametrische Form der Weibull-Verteilung mit dem Anfangswert $x_0 = 0$ als einheitliche Verteilung verwendet werden:

$$F(x) = 1 - e^{-\left(\frac{x}{x_{63}}\right)^\delta} \quad (3.5)$$

Für die Bewertung und den Vergleich der Versuchsreihen genügt es die charakteristischen Parameter 63 %-Quantil x_{63} , als Maß für die Durchschlagfeldstärke (E_{D63}) bzw. -spannung (U_{D63}) sowie den Formparameter δ zu betrachten, der ein Maß für die Streuung der Messwerte darstellt. Darüber hinaus sollen die 95 %-Konfidenzbereiche der 63 %-Quantile in die Betrachtungen einbezogen werden. Zeigen diese eine deutliche Überlappung, so kann auf keinen Merkmalsunterschied zwischen den Verteilungsfunktionen geschlossen werden. Sie sind daher statistisch nicht voneinander unterscheidbar.

Die Schätzung der Parameter x_{63} und δ der theoretischen Verteilungsfunktion aus der empirisch ermittelten erfolgt nach der Maximum-Likelihood-Methode²⁹. Bei dieser Methode wird die Schätzung der Parameter mit Hilfe geeigneter numerischer Verfahren dahingehend vorgenommen, dass die ermittelte Verteilung mit hoher Wahrscheinlichkeit der Verteilung der einzelnen Realisierungen nahe kommt. Die Maximum-Likelihood-Methode wird aufgrund ihrer Vorteile gegenüber anderen Schätzverfahren als das wichtigste Prinzip zur Gewinnung von Schätzfunktionen für die Parameter einer Verteilung angesehen [Sac04; Sch97; Hau84].

Die Berechnung der für die Darstellung und Auswertung der Versuchsreihen benötigten Parameter erfolgt im Rahmen dieser Arbeit mit Hilfe des Programmsystems Visual-XSel[®] der Firma CRGraph.

3.4 Herstellung der Materialproben und Modellisolierungen

Dem Herstellungsprozess der Materialproben und Modellisolierungen kommt in Bezug auf die Vergleichbarkeit der erhaltenen Versuchsergebnisse untereinander sowie insbesondere ihre Reproduzierbarkeit eine besondere Bedeutung zu. Aus diesem Grund sind die Verarbeitung des Materials bis zur Fertigstellung des jeweiligen Prüflings und die dabei einzuhaltenden Grenzen der Prozessparameter genau festzulegen. Ihre Festlegung erfolgt zum einen in Anlehnung an die Arbeit von *Finis* [Fin05-1], in der die Verarbeitung von Silikongel mit dem Ziel der maximal erreichbaren elektrischen Festigkeit beschrieben wird, sowie mit Hilfe von Versuchsreihen. Als Kriterium wird dabei auch für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen die maximal erreichbare elektrische Festigkeit des Materials im Kurzzeitversuch angesetzt.

In den folgenden Ausführungen soll zunächst der Herstellungsprozess der ungefüllten, mikrohohlkugelfreien Silikongelproben dargestellt werden. Daran anschließend wird die Herstellung der Probekörper für die Untersuchungen des mikrohohlkugelfüllten Materials beschrieben und erläutert.

Materialproben und Modellisolierungen aus ungefülltem Silikongel

Die Herstellung der Materialproben und Modellisolierungen aus ungefüllten Silikongels erfolgt in mehreren Prozessschritten. Nach dem Mischen der beiden Komponenten, das mit Hilfe eines statischen Mischrohres über eine Zweikomponenten-Misch- und Dosieranlage erfolgt, wird der Kautschuk zur Entfernung der durch den Mischvorgang in das Gemisch eingebrachten Luft zunächst bei vermindertem

²⁹ engl.: maximale Wahrscheinlichkeit

Druck einer Entgasung unterzogen (Entgasungsdruck P_E ; Entgasungszeit t_E). Diese Vakuumbehandlung findet, sofern nicht anders dargestellt, stets in der für die jeweiligen Versuche vorgesehenen Vergussform (Probekörper, Modellisolierung) statt. Nach einer anschließenden, zum Zwecke einer beschleunigten Vernetzung des Vulkanisates durchgeführten thermischen Behandlung (Vernetzungstemperatur T_V ; Vernetzungszeit t_V), werden die Materialproben unter spezifizierten Umgebungsbedingungen für eine festgelegte Zeit konditioniert (Konditionierungsbedingungen: rel. Umgebungfeuchte f_K ; Umgebungstemperatur T_K ; Konditionierungsdauer t_K), um so insbesondere der hohen Sensibilität der elektrischen Festigkeit des Materials gegenüber Schwankungen der Materialfeuchte gerecht zu werden [Fin05-1; Fin07-2] und bei allen Versuchsreihen die Vergleichbarkeit der erzielten Resultate zu gewährleisten (vgl. Kapitel 5.2.6). In Tabelle 3.3 sind die festgelegten Prozessparameter zusammengefasst dargestellt.

Entgasungszeit t_E in min	Entgasungsdruck P_E in kPa	Vernetzungszeit t_V in min	Vernetzungstemperatur T_V in °C	Konditionierungszeit t_K in h	Konditionierungsfeuchte f_K in %	Konditionierungstemperatur T_K in °C
15	0,1	90	90	1000	< 10	Raumtemperatur

Tab. 3.3: Prozessparameter zur Herstellung der Materialproben und Modellisolierungen (ungefülltes Silikongel)

Materialproben und Modellisolierungen aus mikrohohlkugelgefüllten Silikongelen

Die Herstellung und Verarbeitung der mikrohohlkugelgefüllten Silikongele erfolgt in weiten Teilen analog zu der des ungefüllten Gels. Nach dem Mischen der Gelkomponenten werden die Mikrohohlkugeln in der festgelegten volumenbezogenen Menge mit Hilfe eines elektrischen Rührwerkes in den Silikonkautschuk eingemischt. Die Bestimmung des Füllgrades K erfolgt dabei zunächst volumetrisch. Daran anschließend erfolgt eine Vorentgasung des Materials (Entgasungsdruck Vorentgasung P_{VE} ; Entgasungszeit Vorentgasung t_{VE}) zur Entfernung der beim Einmischen der Mikrohohlkugeln eingebrachten Luft. Nach der Vorentgasung wird das Material in die jeweiligen Vergussformen eingefüllt und in diesen einer erneuten Entgasung unterzogen (Entgasungsdruck P_E ; Entgasungszeit t_E). Dies ist notwendig, um etwaige beim Vergießen der Probekörper eingebrachte Lufteinschlüsse zu entfernen. Zur Beschleunigung der Vernetzung werden die Materialproben anschlie-

ßend bei leicht erhöhter Temperatur vernetzt, um so einem „Aufschwemmen“ der gasgefüllten Mikrohohlkugeln entgegenzuwirken (Vernetzungstemperatur T_V ; Vernetzungszeit t_V). Vor der jeweiligen Prüfung werden die Materialproben dann, analog zur Verfahrensweise beim ungefüllten Silikongel, einer unter spezifizierten Umgebungsbedingungen für eine festgelegte Zeit stattfindenden Konditionierung unterzogen (Konditionierungsbedingungen: rel. Umgebungsfeuchte f_K ; Umgebungstemperatur T_K ; Konditionierungsdauer t_K).

Zur Gewährleistung einer homogenen Verteilung der Mikrohohlkugeln im Matrixmaterial wird der Zeitraum zwischen dem Einmischen der Mikrohohlkugeln und dem Temperieren des Materials mit Hilfe von Vorversuchen auf maximal 40 min festgelegt. Die bei der Materialherstellung und -verarbeitung angewandten Prozessparameter sind in *Tabelle 3.4* zusammengefasst dargestellt.

Vorentgasungszeit t_{VE} in min	Vorentgasungsdruck P_{VE} in kPa	Entgasungszeit t_E in min	Entgasungsdruck P_E in kPa	Vernetzungszeit t_V in min	Vernetzungstemperatur T_V in °C	Konditionierungszeit t_K in h	Konditionierungsfeuchte f_K in %	Konditionierungstemp. T_K in °C
10	0,1	15	0,1	90	45	1000	< 10	Raumtemperatur

Tab. 3.4: Prozessparameter zur Herstellung der Materialproben und Modellisolierungen (mikrohohlkugelgefüllte Silikongele)

Bestimmung des Füllgrades

Die während des Einmischvorgangs begleitend vorzunehmende Bestimmung des Materialfüllgrades erfolgt aufgrund der sehr geringen Dichte der Mikrohohlkugeln sowie verarbeitungsrelevanter Rahmenbedingungen, die eine gravimetrische Bestimmung ausschließen, volumetrisch über eine Messung des Füllstandes im Mischbehälter. Dieses Verfahren ist, aufgrund verschiedener potentieller Fehlerquellen, z.T. stark toleranzbehaftet. So können beispielsweise während des Mischens auftretende Schwierigkeiten bei der Bestimmung des Behälterfüllstandes oder ins Material eingebrachte Luft eine Verfälschung des Messergebnisses bedingen. Zur Gewährleistung der Vergleich- und Reproduzierbarkeit der erhaltenen Versuchsergebnisse ist es daher zwingend erforderlich, den Füllgrad des Materials nach dem Mischvorgang auf geeignete Weise zu überprüfen. Dies erfolgt rechnerisch unter Einbezug der tatsächlich gemessenen Dichte des Gemisches nach der zweiten Entgasung. Das vermessene Material entspricht daher dem der hergestellten Materialproben. Die Dichtemessung erfolgt anhand einer genauen Volumen- sowie

Massebestimmung und wird als Mittelwert anhand von mindestens drei Probevolumina berechnet.

Mit Hilfe der so ermittelten Dichtewerte sowie den bekannten Dichten der Mikrohohlkugeln und des Silikongels allein kann der volumenbezogene Füllgrad K des mikrohohlkugelgefüllten Gels, ausgehend vom Gesamtvolumen V_{Gem} des Gemisches, das sich aus den Teilvolumina des Silikongels V_{SG} und der Mikrohohlkugeln V_{MHK} additiv zusammensetzt sowie der allgemeingültigen Definition der Dichte ρ , wie folgt berechnet werden:

$$K = \frac{V_{MHK}}{V_{Gem}} = \frac{\rho_{SG} - \rho_{Gem}}{\rho_{SG} - \rho_{MHK}} \quad (3.6)$$

mit ρ_{SG} = Dichte des Silikongels (Matrixmaterials), ρ_{Gem} = Dichte des Gemisches und ρ_{MHK} = Dichte der Mikrohohlkugeln.

Die maximal zulässige Toleranz des Materialfüllgrades bei der Herstellung der Materialproben ist auf $\Delta K = \pm 3 \text{ \%}_{\text{vol}}$ festgelegt.

Referenzreihen zur Bewertung der Versuchsergebnisse

In früheren Untersuchungen wurde eine geringe Abhängigkeit insbesondere der mechanischen Eigenschaften sowie der elektrischen Festigkeit von Silikongel von der jeweiligen Materialcharge nachgewiesen [Fin05-1]. Hinzu kommt, dass das Material im Bereich des Nennmischungsverhältnisses (A : B – 1 : 1) bezüglich dieser beiden Eigenschaften sehr sensibel auf eine Verschiebung des Mischungsverhältnisses hin zu einer der beiden Komponenten reagiert [Bel09-1; Bel09-2] (vgl. auch *Kapitel 2.1.2*). Aufgrund von bei der Fertigung der Materialproben und Modellisolierungen nie ganz ausschließbaren Toleranzen im Mischprozess sowie aufgrund eines möglichen Chargeneinflusses auf die Ergebnisse erfolgt bei allen Untersuchungen, deren Ergebnisse direkt miteinander verglichen werden, die Fertigung der Proben stets aus Komponenten der gleichen Charge. Ferner wird für jede Versuchsreihe eine eigene Referenzreihe aus demselben Material hergestellt und in die Betrachtung einbezogen.

3.5 Auswahl der für die Untersuchungen eingesetzten Mikrohohlkugeln

Für die Herstellung der mikrohohlkugelgefüllten Silikongele steht prinzipiell eine Fülle unterschiedlicher Mikrohohlkugel-Typen verschiedener Hersteller zur Verfügung. Diese unterscheiden sich in der Regel in mehr als einem ihrer Parameter voneinander, so dass es in vielen Fällen nicht möglich ist, die Eigenschaften des gefüllten Gels in Abhängigkeit nur eines ihrer Parameter darzustellen. Während der Füllgrad der Materialien bei ihrer Herstellung direkt einstellbar ist, kann auf die Partikelgrößenverteilung, die Dichte, die Beschichtung und das Material der Hülle sowie das Füllgas der zur Verfügung stehenden Mikrohohlkugeln kein Einfluss genommen werden. Es ist daher notwendig, die in die Untersuchungen einbezogenen Mikrohohlkugel-Typen so auszuwählen, dass zumindest Rückschlüsse hinsichtlich des Einflusses ihrer Parameter auf die Eigenschaften des gefüllten Gels möglich sind.

Bei der Auswahl der Mikrohohlkugel-Typen ist prinzipiell zwischen Untersuchungen zum Einfluss der oben genannten Mikrohohlkugelparameter und Untersuchungen zur Wirkung äußerer Einflüsse, wie beispielsweise der Materialtemperatur, des Druckes, der Materialfeuchte oder der Form der Belastungsspannung, auf das Verhalten des jeweils betrachteten Gels zu unterscheiden. Im ersten Fall werden bis zu sieben unterschiedliche Mikrohohlkugel-Typen in die Betrachtungen einbezogen, deren Gegenüberstellung möglichst präzise Aussagen über den Einfluss ihrer Parameter auf das Verhalten der gefüllten Gele erlaubt. Die für diese Untersuchungen durchgeführten Versuchsreihen weisen, zur Gewährleistung ihrer Vergleichbarkeit, stets dieselben Versuchsbedingungen auf und finden, sofern nicht ausdrücklich auf eine Änderung der Bedingungen hingewiesen ist, unter Normalbedingungen statt. Die Untersuchungen zur Wirkung äußerer Einflüsse auf das Materialverhalten erfolgen aus versuchsökonomischen Gründen z.T. anhand von nur einer Mikrohohlkugel-Type und zur Gewährleistung der Vergleichbarkeit der Ergebnisse bei einem gleichbleibenden Füllgrad.

Kodierung der Mikrohohlkugeln

Zur Wahrung der Übersichtlichkeit bei den in den nachfolgenden Kapiteln dargestellten Diagrammen und Tabellen werden die für die Untersuchungen verwendeten Mikrohohlkugel-Typen mit einem eindeutigen „Kode“ versehen, der es ermöglicht, ihre wichtigsten Parameter „auf einen Blick“ zu erfassen. Dadurch soll ein Vergleich verschiedener Kugel-Typen bzw. das Erkennen des Einflusses unterschiedlicher Kugel-Parameter auf das Materialverhalten erleichtert werden. *Abbildung 3.8*

zeigt dazu beispielhaft den „Kode“ einer Mikrohohlkugel-Type zusammen mit den Bedeutungen der für die jeweiligen Kugel-Parameter verwendeten Kürzel. Diese sind in *Tabelle 3.5* zusammengefasst dargestellt. *Tabelle 3.6* gibt darüber hinaus nochmals einen Überblick über die verwendeten „kodierten“ Mikrohohlkugel-Typen sowie ihre relevanten Parameter.

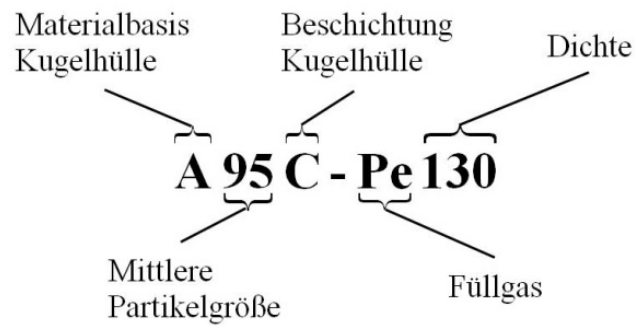


Abb. 3.8: Kodierung der Mikrohohlkugel-Typen (Beispiel)

Mikrohohlkugelparameter		Kürzel	Mikrohohlkugelparameter		Kürzel
Füllgas	Pentan	Pe	Beschichtung Kugelhülle	CaCO ₃	C
	Isopentan	Ip		Mg(OH) ₂	M
	Isobutan	Ib		Mg(OH) ₂ + Silicia	MS
Materialbasis Kugelhülle	ACN	A	Dichte	(Datenblatt) in [g/ml]	z.B. 030
	PVDC	P	Mittlere Partikelgröße	(Datenblatt) Ø in [µm]	z.B. 40

Tab. 3.5: Übersicht der Kodierungskürzel

Mikrohohlkugel-Type	Materialbasis der Kugelhülle	Mittlere Partikelgröße in μm	Beschichtung der Kugelhülle	Füllgas	Dichte in g/l
A30C-Ip130	ACN	30	CaCO_3	Isopentan	130
A40C-Ib130	ACN	40	CaCO_3	Isobutan	130
A95C-Pe130	ACN	95	CaCO_3	Pentan	130
A40M-Ib060	ACN	40	Mg(OH)_2	Isobutan	60
A40M-Ip030	ACN	40	Mg(OH)_2	Isopentan	30
A80M-Ip030	ACN	80	Mg(OH)_2	Isopentan	30
P20MS-Ib040	PVDC	20	$\text{Mg(OH)}_2 + \text{Silicia}$	Isobutan	40
P40MS-Ib025	PVDC	40	$\text{Mg(OH)}_2 + \text{Silicia}$	Isobutan	25
P80MS-Ib025	PVDC	80	$\text{Mg(OH)}_2 + \text{Silicia}$	Isobutan	25

Tab. 3.6: Verwendete Mikrohohlkugel-Typen sowie ihre relevanten Parameter

4 Untersuchung der mechanischen Materialeigenschaften

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zu den mechanischen Eigenschaften mikrohohlkugelgefüllter Silikongelege sowie der Wirkung verschiedener Einflussfaktoren auf diese dargestellt und diskutiert. Die Diskussion und Bewertung der Ergebnisse erfolgt unter Einbezug von Untersuchungen, die zu Vergleichszwecken an dem als Matrixmaterial eingesetzten ungefüllten Silikongel durchgeführt werden.

4.1 Materialhärte und Adhäsionseigenschaften

Im Bereich der Hochspannungsisolieretechnik spielen neben der Fähigkeit der Isoliermaterialien, hohe elektrische Potentiale zu trennen, oftmals ihre mechanischen Eigenschaften eine herausragende Rolle für ihren Einsatz. So wird bei vielen Isolationsanordnungen eine hohe mechanische Stabilität des Isolierstoffs gefordert, insbesondere dann, wenn der Isolierstoff konstruktionsbedingt zur mechanischen Stabilität der gesamten Anordnung beiträgt bzw. diese gewährleistet. Dem gegenüber gibt es Einsatzgebiete, in denen eine gute Anpassungsfähigkeit der Materialien an strukturelle Unebenheiten von Festkörperoberflächen, ein gutes Haftvermögen oder die Fähigkeit zur Kompensation betriebsbedingt auftretender mechanischer Spannungen notwendig ist. In diesem Fall stellen eine geringe Härte sowie eine ausgeprägte Eigenklebrigkeit der Materialien wichtige Kriterien bei der Auswahl der eingesetzten Isolierstoffe dar. Darüber hinaus lassen die Kenntnis der Materialhärte und der Adhäsionsfähigkeit Aussagen über die Vernetzungsdichte von „weichen“ Silikonelastomeren zu [Fin08-2; Bel09-1]. Dies kann im Versuchsbetrieb zur Gewährleistung der Vergleichbarkeit verschiedener Materialchargen beitragen und somit bei der Auswertung der Versuchsergebnisse bei Bedarf als Bewertungskriterium einbezogen werden.

Vor diesem Hintergrund werden im Folgenden die mechanischen Parameter Härte und Adhäsionsfähigkeit mikrohohlkugelgefüllter Silikongelege denen des ungefüllten Gels gegenübergestellt. Dabei werden zum einen der Füllgrad der Materialien und zum anderen der mittlere Durchmesser der eingemischten Mikrohohlkugeln variiert. Die Untersuchung erfolgt unter Verwendung der Mikrohohlkugel-Typen *A30C-Ip130* und *A95C-Pe130*, die sich in erster Linie durch ihre Partikelgrößenverteilung unterscheiden (vgl. *Kapitel 3.5*). Diesen Mikrohohlkugel-Typen soll eine weitere Type (*A40M-Ip030*) gegenübergestellt werden, anhand der

einige der im *Kapitel 5* dargestellten elektrischen Untersuchungen ausschließlich durchgeführt werden.

Die Bestimmung der Härte sowie des Adhäsionsvermögen erfolgt mit Hilfe der in *Kapitel 3.1.1* dargestellten Methode der Textur-Profil-Analyse (TPA). Alle für die Messungen verwendeten Materialproben sind nach *Kapitel 3.5* hergestellt und behandelt und weisen eine staubfreie Materialoberfläche auf. Die im Folgenden aufgeführten und als Materialkennwerte dienenden Werte der Relaxationskraft F_{Relax} als Maß für die Materialhärte sowie der Klebfläche A_{Kleb} als Maß für die Adhäsionsfähigkeit des Materials stellen Mittelwerte aus mindestens sechs Einzelmessungen an zwei Materialproben dar. *Abbildung 4.1* zeigt die Relaxationskraft F_{Relax} , *Abbildung 4.2* die Klebfläche A_{Kleb} der Materialien über ihrem Füllgrad. Zum Vergleich sind in den Abbildungen neben den Werten der gefüllten Gele die unter identischen Bedingungen ermittelten Kennwerte des ungefüllten Silikongels dargestellt (ungef. Gel; Füllgrad $K = 0\%$).

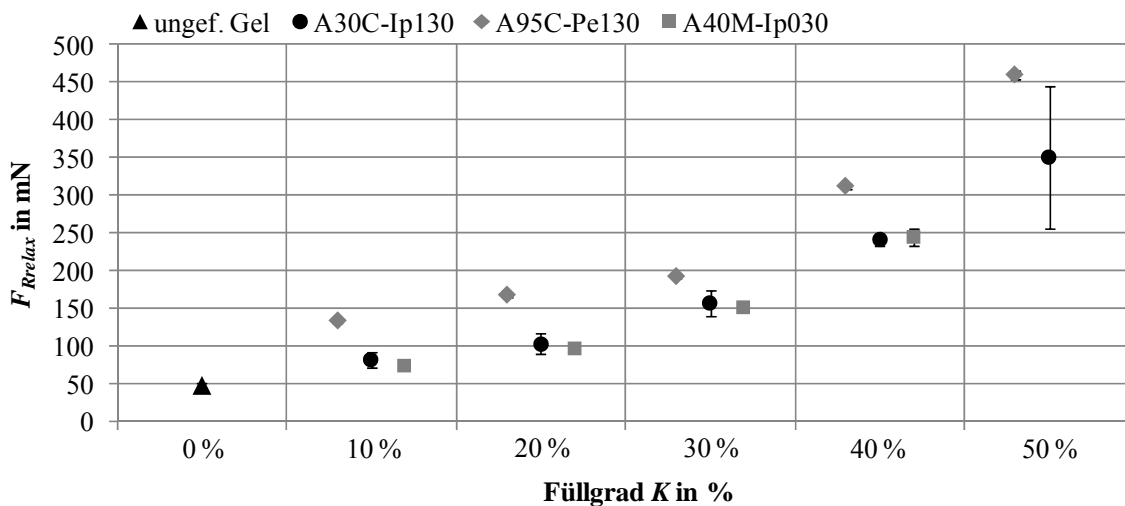


Abb. 4.1: Relaxationskraft F_{Relax} über dem Füllgrad mikrohohlkugelgefüllter Silikongele (Mittelwerte und Standardabweichung)

Ausgehend von ungefülltem Silikongel, das sich durch eine sehr geringe Materialhärte auszeichnet, steigt diese mit dem Füllgrad der Materialien überproportional an. Darüber hinaus wird deutlich, dass die Materialhärte mit steigendem mittlerem Durchmesser der eingesetzten Mikrohohlkugeln zunimmt. Die Ursache für dieses Verhalten ist zum einen in der Mikrohohlkugel selber zu sehen, deren Hülle aufgrund ihrer thermoplastischen Eigenschaften bei Raumtemperatur in diesem Zusammenhang als starr und damit deutlich weniger elastisch als das umgebende Gel anzusehen ist und zum anderen in der Haftung der Gelmatrix an der Oberfläche dieser „starreren“ Mikrohohlkugeln. Das gemischte Material besteht daher aus vergleichsweise unelastischen Kugeln, die durch einen sehr weichen und elastischen

„Kleber“, das Matrixmaterial, „zusammengeklebt“ sind, wobei die kleineren Kugeln gegenüber den größeren eine höhere „Beweglichkeit“ aufweisen und damit eine bessere Anpassungsfähigkeit des gemischten Materials ermöglichen. Je größer der Abstand der Kugeln in der Matrix ist, desto weicher und elastischer bleibt das Gemisch. Bei sinkendem Abstand, der mit einem Anstieg des Füllgrades einhergeht, nimmt die Materialhärte daher deutlich gegenüber der des Matrixmaterials zu.

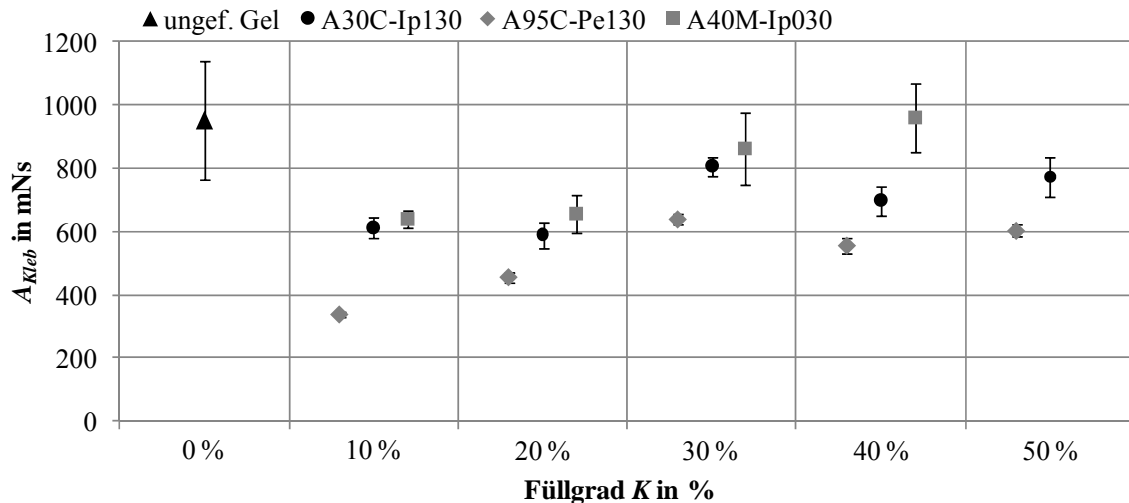


Abb. 4.2: Klebfläche A_{Kleb} über dem Füllgrad mikrohohlkugelgefüllter Silikonge (Mittelwerte und Standardabweichung)

Die Klebfläche A_{Kleb} und damit die Adhäsionsfähigkeit des gefüllten Materials weist gegenüber der von ungefülltem Silikongel insgesamt einen tendenziellen, wenn auch z.T. geringen Rückgang auf (Abbildung 4.2). Dabei zeigt sie offensichtlich eine Abhängigkeit von der mittleren Partikelgröße der verwendeten Mikrohohlkugel-Type. Je größer der mittlere Durchmesser der Kugel-Type ist, desto geringer ist der gemessene Wert der Klebfläche A_{Kleb} , wie ein Vergleich der Materialien mit den in ihren übrigen Parametern übereinstimmenden Kugel-Typen *A30C-Ip130* und *A95C-Pe130* zeigt.

Darüber hinaus fällt auf, dass bei geringen Füllgraden der Wert der Klebfläche A_{Kleb} zunächst vergleichsweise stark abfällt, mit steigendem Füllgrad jedoch wieder ansteigt und im Fall des Materials mit der Mikrohohlkugel-Type *A40M-Ip030* sogar den Wert des ungefüllten Gels erreicht. Anhand von *Abbildung 4.3*, in der die typischen Kraft-Zeit-Kennlinien eines der untersuchten Materialien für die Füllgrade $K = 10\%$, 30% und 50% exemplarisch der von ungefülltem Silikongel gegenübergestellt sind, soll dieses eher unerwartete Verhalten näher betrachtet werden.

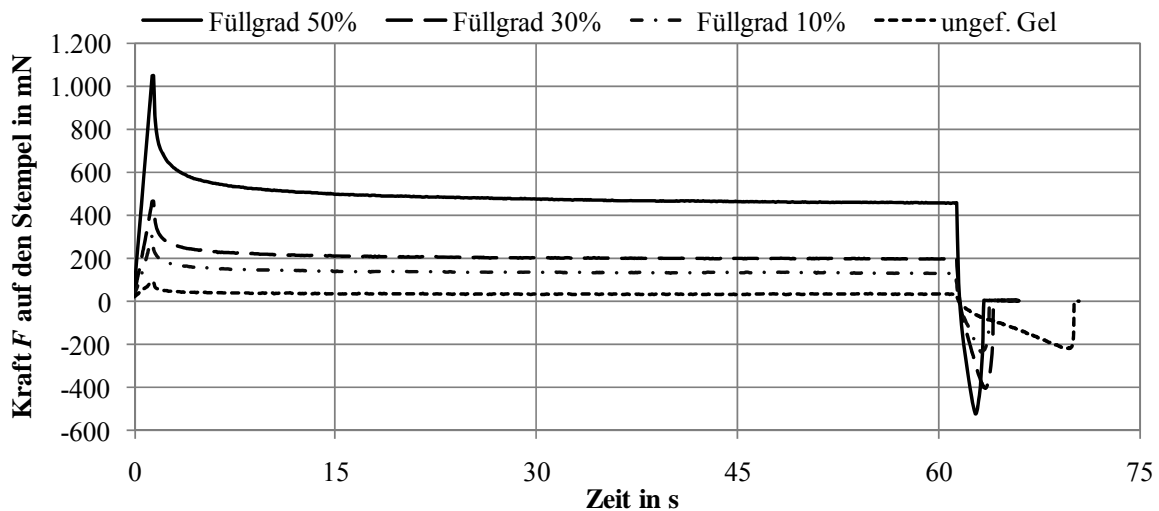


Abb. 4.3: Typische Kraft-Zeit-Kennlinien der TPA eines untersuchten Materials in Abhängigkeit des Materialfüllgrades

Es wird deutlich, dass die Klebfläche A_{Kleb} (vgl. *Abbildung 3.2*) bei den gefüllten Materialien ein signifikant anderes Aussehen aufweist, als bei ungefülltem Gel. Während das ungefüllte Gel deutlich länger am Messstempel anhaftet als die gefüllten Materialien, zeigen diese eine weitaus größere maximale Klebkraft F_{Kleb} (vgl. *Abbildung 3.2*). Die Klebfläche A_{Kleb} erreicht daher, wie man in *Abbildung 4.3* gut erkennen kann, im Falle des mit einem Füllgrad von $K = 50\%$ gefüllten Materials ebenfalls einen Wert, der im Bereich des Wertes von ungefülltem Material liegt. Aufgrund der hohen Elastizität bzw. Dehnbarkeit des ungefüllten Gels (vgl. *Kapitel 2.1.2*) wirkt beim Herausfahren des Messstempels eine vergleichsweise geringe Kraft auf diesen. Das Material lässt sich leicht „in die Länge ziehen“. Die gefüllten Gele weisen demgegenüber eine deutlich geringere und mit dem Füllgrad abnehmende Elastizität auf, was sich durch einen steilen Anstieg der Kraft und das vergleichsweise frühe Abreißen beim Herausfahren des Stempels bemerkbar macht. Das Material stellt seiner Verformung einen mit dem Füllgrad wachsenden Widerstand entgegen.

Die in beiden Abbildungen auftretenden großen Messwertstreuungen einzelner Messpunkte sind auf Toleranzen des Füllgrades bzw. des Mischungsverhältnisses (Matrixmaterial) bei der Herstellung der Materialproben zurückzuführen.

Zum Vergleich wurde im Rahmen dieser Arbeit eine TPA für ein vergleichsweise hartes Silikonelastomer (Silikongummi) durchgeführt. Der dabei ermittelte Kennwert für die Materialhärte beträgt etwa $F_{Relax} = 4000$ mN und liegt damit deutlich über dem des mit $50\%_{vol}$ mikrohohlkugelfüllten Gels. Die Klebrigkeit des Silikongummis war mit der hier angewandten Methode erwartungsgemäß nicht

messbar, da sie zu geringe Werte aufweist. Darüber hinaus wurde in vergleichbaren Untersuchungen [Fin08-2; Bel09-1] die Maximalkraft F_{max} für ein Silikongel ($F_{max} = 100$ mN) und ein Silikongummi ($F_{max} = 5000$ mN) bestimmt. Diese liegt für das mit 50%_{vol} mikroholkugelgefüllte Gel (*A95C-Pe130*) im Bereich von etwa $F_{max} = 1000$ mN und damit ebenfalls deutlich unter der eines Silikongummis.

Abschließend kann daher festgestellt werden, dass auch wenn die Materialhärte bei hohen Füllgraden deutlich über der von ungefülltem Silikongel liegt, immer noch ein vergleichsweise weiches und klebriges Material vorliegt, das im vernetzten Zustand einen, gegenüber ungefülltem Silikongel, nur leichten aber tendenziell vorhandenen Rückgang seiner Anpassungsfähigkeit an aufgebrauchte Festkörperoberflächen sowie seiner Adhäsionsfähigkeit aufweist.

4.2 Kompressionsverhalten

Die Komprimierbarkeit mikroholkugelgefüllter Silikongele spielt insbesondere im Hinblick auf ihren Einsatz als Vergussmasse in vollständig gekapselten Isoliersystemen eine bedeutende Rolle. Ein Einsatz dieses Materials im Bereich der Hoch- und Mittelspannungsisolationstechnik setzt allerdings die Kenntnis seines Kompressionsverhaltens in Abhängigkeit relevanter Einflussfaktoren sowie insbesondere bei zeitlich ausgedehnten Beanspruchungen voraus. Daher sollen im Folgenden verschiedene Untersuchungen zu seinem Kompressionsverhalten dargestellt und diskutiert werden. Dabei werden zum einen der anhand von Kurzzeitversuchen untersuchte Einfluss verschiedener Kugelparameter, wie mittlere Partikelgröße, Dichte und Hüllenmaterial sowie der Einfluss des Füllgrades und der Materialtemperatur auf die Komprimierbarkeit erörtert und zum anderen das Materialverhalten bei länger andauernder Kompression sowie die Folgen einer Kompression während der Vernetzung des Matrixmaterials dargestellt. Abschließend soll das Verhalten eines vorkomprimierten Materials im Falle einer thermisch-zyklischen Belastung betrachtet werden, um so Hinweise auf etwaige im Betrieb zu erwartende Materialschädigungen und damit hinsichtlich seiner Zuverlässigkeit bei einer Anwendung als Isoliermaterial zu erhalten.

Die dazu durchgeführten Versuche erfolgen an vollständig vernetzten Materialproben mit Hilfe der in *Kapitel 3.1.2* dargestellten Hebelpresse sowie am noch unvernetzten Material während des Vernetzungsprozesses. In diesem Fall werden die hermetisch abgeschlossenen Druckprüfkörper nach *Kapitel 3.1.3* eingesetzt. Alle Versuche erfolgen, sofern nicht ausdrücklich darauf hingewiesen ist, bei Raumtemperatur.

4.2.1 Kurzzeitversuche zur Untersuchung der Materialkomprimierbarkeit

Vorbetrachtung

Zunächst soll anhand der in *Abbildung 4.4* exemplarisch dargestellten Kraft-Volumen-Kennlinie³⁰ eines Materials, die bei Raumtemperatur für alle untersuchten Materialien unabhängig von der eingemischten Mikrohohlkugel-Type typischerweise den gleichen qualitativen Verlauf aufweist, stellvertretend das Ergebnis eines Messzyklus ausgewertet und diskutiert werden. Zur Veranschaulichung der Zusammenhänge ist darüber hinaus in *Abbildung 4.5* die Versuchsanordnung modellhaft abgebildet, in der das Material für ein besseres Verständnis in „entmischter“ Form dargestellt ist.

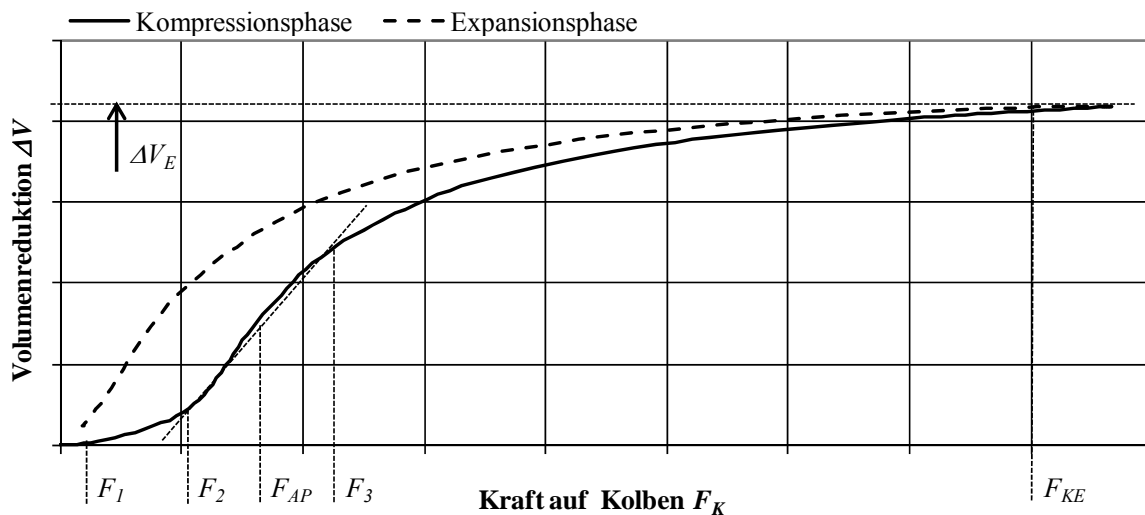


Abb. 4.4: Exemplarische Darstellung der Kraft-Volumen-Kennlinie eines Messzyklus bei $T = 23 \text{ °C}$

Zu Beginn der Kompressionsphase bis zur Kraft F_2 (*Abbildung 4.4*) erfährt das Material trotz stark ansteigender Kraft eine nur sehr geringe Reduktion seines Volumens. Der in diesem Bereich gemessene Kraftanstieg ist bis zur Kraft F_1 zum einen auf die Reibung des Kolbens an der Gefäßwandung und zum anderen auf die in diesem Bereich als stabil anzusehende Mikrohohlkugelhülle zurückzuführen. Ab dieser von der Wandstärke der Kugelhülle sowie von der Dichte der Mikrohohlkugeln abhängigen Kraft ist die Belastung der Hülle dann so groß, dass eine Verformung der Mikrohohlkugeln einsetzt. Immer mehr Kugeln verlieren ihre zu Beginn ideale und damit verhältnismäßig stabile Kugelform und werden deformiert.

³⁰ Die dargestellte Kraft-Volumen-Kennlinie kann nach *Kapitel 3.1.2* durch eine einfache Umformung in eine Druck-Volumen-Kennlinie umgewandelt werden.

Das Material zeigt dadurch eine immer deutlicher werdende Volumenänderung über der Kraft. Diese Vermutung wird durch Untersuchungen gestützt, die seitens eines Mikrohohlkugel-Herstellers an verschiedenen in ein flüssiges Medium eingemischten Mikrohohlkugel-Typen durchgeführt wurden [Exp01; Exp07]. *Abbildung 4.6* zeigt dazu, neben einer schematischen Darstellung (4), die in diesem Zusammenhang aufgenommenen mikroskopischen Aufnahmen einer Materialprobe vor (1), während (2) und nach einer Druckbeaufschlagung (3). Es wird deutlich, dass die Kugeln unter hohem Druck ihre ideale Form verlieren und „zusammengedrückt“ werden. Ihre Verformung ist dabei als vollständig reversibel anzusehen, da sie nach der Belastung ihre ursprüngliche Form wiedererlangen. In *Abbildung 4.7* ist darüber hinaus die Volumenabnahme (V/V_{start}) von Materialproben in Abhängigkeit des Belastungsdruckes sowie der Dichte der Mikrohohlkugeln dargestellt, wobei hier keine Angaben über die mittlere Partikelgröße der untersuchten Mikrohohlkugeln gemacht werden. Dennoch lässt sich, neben der Bestätigung des in *Abbildung 4.4* dargestellten Kennlinienverlaufs, anhand dieser *Abbildung* der Einfluss der Mikrohohlkugeldichte auf die Lage der Kräfte F_1 und F_2 qualitativ gut nachvollziehen.

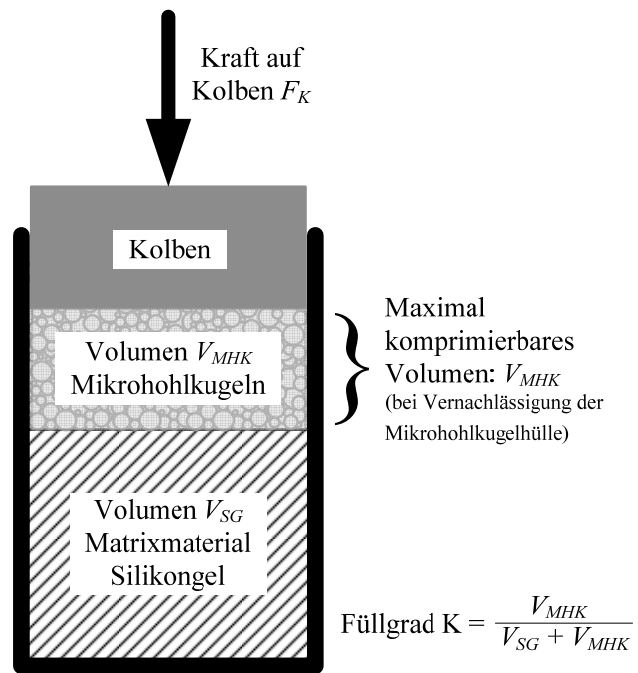
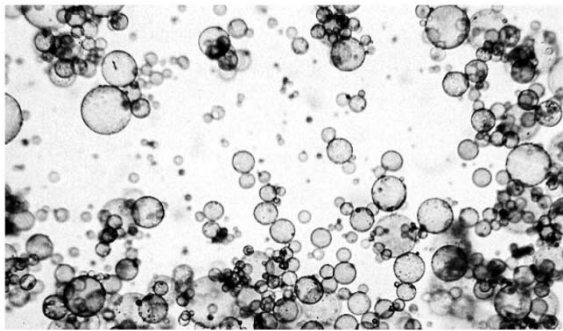
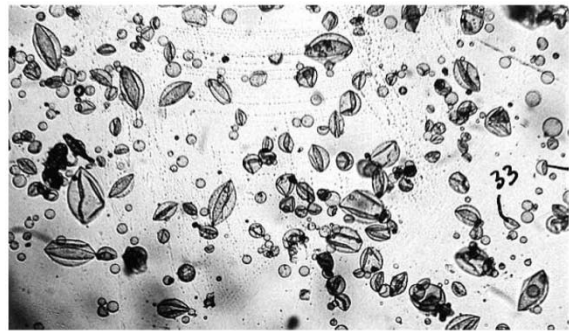


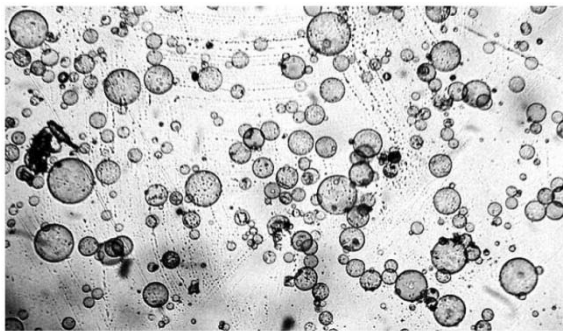
Abb. 4.5: Modellvorstellung einer Materialprobe für Kompressionsversuche



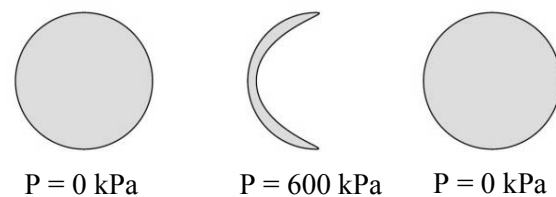
(1) vor der Komprimierung, $P = 0 \text{ kPa}$



(2) während der Komprimierung, $P = 600 \text{ kPa}$



(3) nach der Komprimierung, $P = 0 \text{ kPa}$



(4) schematische Darstellung

Abb. 4.6: Schematische Darstellung (4) bzw. lichtmikroskopische Aufnahmen von Mikrohohlkugeln vor (1), während (2) und nach (3) einer Druckbelastung mit $P = 600 \text{ kPa}$ [Exp07]

Im weiteren Verlauf der in *Abbildung 4.4* dargestellten Kennlinie steigt die Volumenreduktion bis zur Kraft F_3 zunächst nahezu linear mit der Kraft an und strebt dann, im Bereich sehr hoher Kräfte, einem Endwert ΔV_E entgegen. Der Verlauf der Kennlinie erinnert in diesem Bereich (ab F_2) an einen Kennlinienverlauf, den ein ideales Gas bei Kompression aufweisen würde³¹ (vgl. *Abbildung 4.7*) [Tip09]. Es liegt daher nahe davon auszugehen, dass ab der Kraft F_2 nahezu alle Mikrohohlkugeln ihre ideale Form aufgegeben haben und die Kennlinie in großem Maße durch das in den Mikrohohlkugeln enthaltene Füllgas bestimmt wird. Der Endwert ΔV_E bzw. die maximal möglich Volumenreduktion wird dabei durch den Füllgrad des Materials begrenzt (vgl. *Abbildung 4.5*).

³¹ Unter der Annahme einer konstanten Temperatur gilt für ein ideales Gas der aus der allgemeinen Gasgleichung gewonnene Ausdruck: $P \cdot V = \text{konst.}$ (Boyle-Mariottesches Gesetz) [Tip09].

Da über den in den Mikrohohlkugeln herrschenden Druck keine Aussage getroffen werden kann und auch in der Literatur keine Angaben verfügbar sind, sollen in diesem Zusammenhang die in *Abbildung 4.8* dargestellten Dampfdruckkurven³² der Füllgase der im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Mikrohohlkugeln betrachtet werden. Dabei ist festzustellen, dass die Füllgase Pentan (Pe) und Isopentan (Ip)

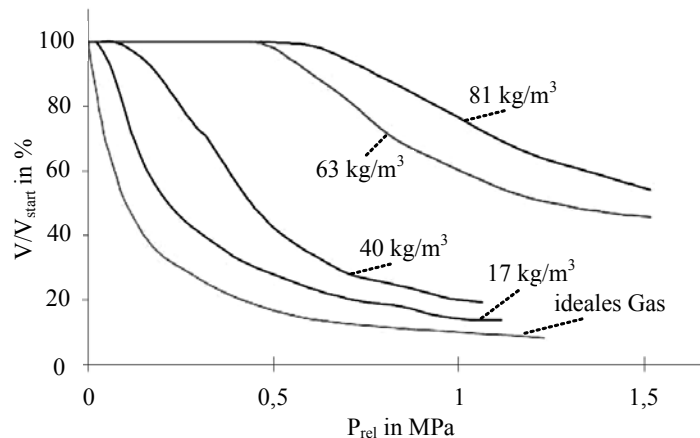


Abb. 4.7: Volumenabnahme des Materials über dem Belastungsdruck (barg: Relativdruck) in Abhängigkeit der Mikrohohlkugeldichte [Exp01]

bei Raumtemperatur ($T = 23 \text{ °C}$) einen Dampfdruck P_D von etwa $P_{DPe23} = 63 \text{ kPa}$ bzw. $P_{DIP23} = 86 \text{ kPa}$ bei Siedepunkten von $T_{SPe} = 36 \text{ °C}$ und $T_{SIP} = 28 \text{ °C}$ aufweisen [Bra03; Ges01]. Dies kann bedeuten, dass sie bei Raumtemperatur in zwei Aggregatzuständen, in flüssiger und in gasförmiger Phase, in den Kugeln vorliegen und der Druck, sofern die Kugeln diese Füllgase in „reiner Form“ enthalten³³, im Ruhezustand und bei Raumtemperatur unabhängig vom Volumen der jeweiligen Kugel unterhalb des Atmosphärendruckes³⁴ auf dem Niveau ihrer Dampfdrücke liegt [Atk01; Pfe04].³⁵ Wahrscheinlicher ist jedoch, dass der Druck in den Mikrohohlkugeln bei Raumtemperatur herstellungsbedingt (vgl. *Kapitel 2.2.1*) unterhalb dieser Dampfdrücke liegt und sich das Gas damit vollständig im gasförmigen Zustand befindet.

³² Dampfdrücke werden im Allgemeinen sowie im Rahmen dieser Arbeit stets als Absolutdrücke angegeben.

³³ Der Hersteller gibt in diesem Zusammenhang an, dass die Füllgase in reiner Form in den Mikrohohlkugeln vorliegen.

³⁴ Normaldruck $P_N = 100 \text{ kPa}$

³⁵ Die in diesem Zusammenhang bedeutenden kritischen Temperaturen T_{krit} der Füllgase, oberhalb derer keine flüssige Gasphase auftritt, liegen deutlich oberhalb der im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Temperaturen ($T_{\text{kritPe}} = 196 \text{ °C}$; $T_{\text{kritIp}} = 188 \text{ °C}$; $T_{\text{kritlb}} = 135 \text{ °C}$) [Dan97; Ges01; Atk01] und bedürfen deshalb keiner Beachtung.

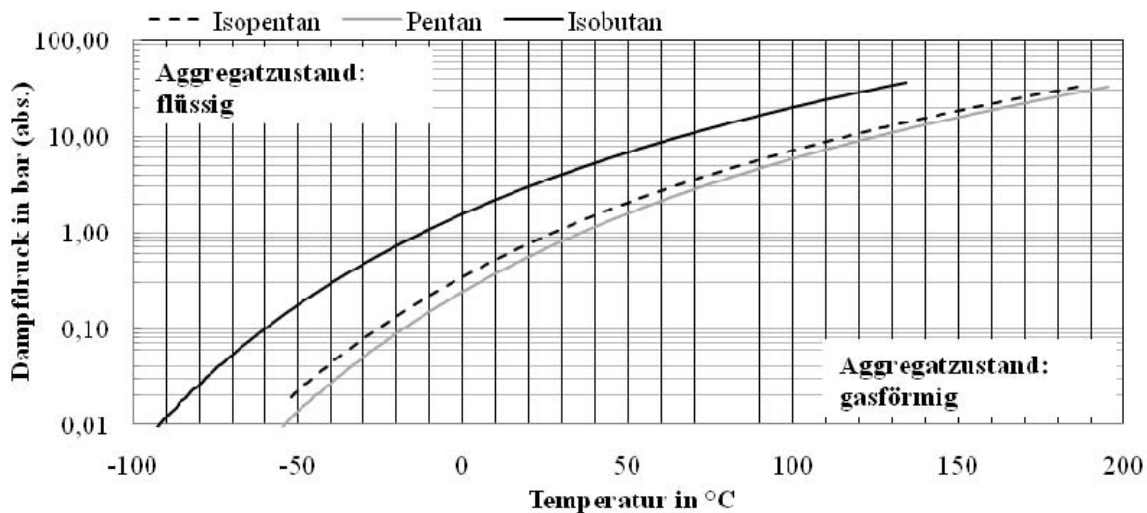


Abb. 4.8: Dampfdruckkurven der Füllgase der im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Mikrohohlkugeln

Der Umgebungsdruck sowie der zu Beginn der Kompressionsphase aufgebraachte Druck müssten daher in beiden Fällen zunächst allein durch die Kugelhülle aufgebracht werden. Unter der Annahme einer adiabaten Zustandsänderung³⁶ des Füllgases, die aufgrund der für thermodynamische Ausgleichsvorgänge „schnellen“ Volumenänderung während eines Messzyklus unterstellt werden kann [Hah04], ist davon auszugehen, dass ab einem gewissen Reduktionsgrad des Volumens der Druck in den Kugeln soweit angestiegen ist, dass der Verlauf der Kennlinien dann, wie bereits angedeutet, maßgeblich durch das vorhandene Gas bestimmt wird.

Für Isobutan als Füllgas, dessen Dampfdruck bei Raumtemperatur bei etwa $P_{Dib23} = 320 \text{ kPa}$ und dessen Siedepunkt bei $T_{Sib} = -11,7 \text{ °C}$ liegt [Ges01], ist hingegen zu erwarten, dass das Gas in den Mikrohohlkugeln bei Raumtemperatur in jedem Fall vollständig gasförmig vorliegt. Andernfalls wäre mit einer deutlichen Verschiebung der Kraft-Volumen-Kennlinie (*Abbildung 4.4*) in Richtung höherer Kräfte zu rechnen, was allerdings bei den durchgeführten Versuchen nicht beobachtet werden konnte. Vielmehr ist auch hier als sehr wahrscheinlich anzunehmen, dass herstellungsbedingt ein unterhalb des Atmosphärendrucks liegender Druck in den Kugeln herrscht und der oben diskutierte Sachverhalt auch hier zutrifft.

Läge hingegen entgegen den Herstellerangaben ein Stoffgemisch vor, bei dem neben dem angegebenen Füllgas ein weiter Stoff oder ein Stoffgemisch (beispielsweise Wasser oder Luft) in den Mikrohohlkugeln enthalten wäre, so wäre bei Raumtemperatur im stationären Zustand tendenziell mit einem höheren Innendruck

³⁶ Bei einer adiabatischen Zustandsänderung handelt es sich um einen thermodynamischen Vorgang, bei dem ein System von einem Zustand in einen anderen überführt wird, ohne thermische Energie mit seiner Umgebung auszutauschen. Temperatur und Druck stellen sich daher „frei“ ein [Doe94].

zu rechnen, da sich die Dampfdrücke der enthaltenen Gase addieren [Pfe04; Doe94]. Der qualitative Verlauf der Kennlinie würde dadurch allerdings nicht beeinträchtigt, so dass die oben gemachten Aussagen Gültigkeit behalten.

Über das Verhalten des Materials während der Expansionsphase kann aufgrund der angewendeten Versuchsmethode keine eindeutige Aussage getroffen werden (vgl. *Kapitel 3.1.2*). Jedoch sind Tendenzen im Verlauf der Volumenreduktion über der Kraft auf den Kolben und damit im Materialverhalten erkennbar und sollen deshalb in die Diskussion einbezogen werden.

Der Kennlinienverlauf während dieser Phase scheint ebenfalls den Verlauf der Kennlinie eines idealen Gases nachzuzeichnen. Dies stützt die oben angestellte Vermutung, dass das Materialverhalten im Bereich für $F_K > F_2$ in erster Linie durch das Füllgas bestimmt ist. Darüber hinaus ist zu erkennen, dass die Zunahme des Volumens (Abnahme der Volumenreduktion ΔV) verzögert gegenüber der bei der Kompression erzwungenen Abnahme erfolgt. Dies ist zu einem gewissen Teil sicherlich auf die eben beschriebene Versuchsdurchführung zurückzuführen. Es deutet sich allerdings ebenso an, dass die Mikrohohlkugeln entweder erst bei deutlich geringeren Kräften dazu in der Lage sind ihr Volumen wieder zu vergrößern oder eine gewisse Trägheit bei ihrer Expansion gegenüber ihrer erzwungenen Kompression aufweisen. In orientierenden Versuchen, die jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter erörtert werden sollen, konnte in diesem Zusammenhang eine Abhängigkeit der auftretenden „Hysterese“ von der mittleren Partikelgröße, der Mikrohohlkugeldichte sowie der maximal im Versuch aufgebrachten Kraft und damit von der maximal auftretenden Volumenreduktion festgestellt werden. Zudem entfällt während der Expansionsphase die bei der Kompression der Mikrohohlkugeln für ihre Verformung notwendige Kraft, was sicherlich ebenfalls zur Ausbildung der beobachteten „Hysterese“ beiträgt.

Als besonders wichtige Erkenntnis, die für einen Einsatz des Materials im Bereich der Hoch- und Mittelspannungsisoliertechnik unabdingbar ist, ist in diesem Zusammenhang festzustellen, dass das Material nach der Komprimierung stets auf sein Ausgangsvolumen zurückgeht. Die bei der Komprimierung erzwungene Verformung der Mikrohohlkugeln erscheint daher als vollständig reversibel. Dieses Verhalten konnte ebenfalls bei der oben angeführten herstellerseitig durchgeführten Untersuchung sowie bei in [DeR00] dargestellten orientierenden Versuchen nachgewiesen werden (vgl. *Kapitel 2.2.2* und *Abbildung 4.6*). Ein nach der Expansion des Materials sowohl bei der Kraft als auch der Volumenreduktion in der Regel verbleibender geringfügiger „Offset“ ist dabei in allen Fällen auf die Reibung des Kolbens an der Wandung des Versuchsgefäßes zurückzuführen.

Darüber hinaus kann festgestellt werden, dass offenbar für jedes Material ein „idealer“ Arbeitsbereich existiert, der im nahezu linearen Bereich der Kompressions-Kennlinie zwischen den Kräften F_2 und F_3 , bzw. deren Druckäquivalenten (vgl. *Kapitel 3.1.2*), um den „Arbeitspunkt“ bei F_{AP} liegt (*Abbildung 4.4*). In diesem Bereich weist die Kraft-Volumen-Kennlinie eine große Steigung auf und eine vergleichsweise kleine Kraftänderung zieht eine relativ große Änderung des Volumens nach sich. Im Umkehrschluss bedeutet dies für eine technische Anwendung des Materials in einem abgeschlossenen Isoliersystem, dass eine aufgrund des thermischen Ausdehnungskoeffizienten stattfindende temperaturbedingte Ausdehnung des Materials in diesem Bereich die geringste Änderung des Systeminnendruckes hervorruft.

Der Arbeitspunkt F_{AP} befindet sich bei Raumtemperatur nahezu unabhängig von der gewählten Materialformulierung stets bei einem Volumenreduktionsgrad von etwa $\Delta V = 0,3 \cdot \Delta V_E$, wobei die Breite des Arbeitsbereiches in Abhängigkeit der maximalen Komprimierbarkeit ΔV_E des Materials maximal $\Delta F = F_3 - F_2 = 600 \text{ N}$ (das entspricht einem Druckäquivalent von $\Delta P = 300 \text{ kPa}$) beträgt. Die Bewertung der Materialien kann deshalb anhand ihrer maximalen Komprimierbarkeit ΔV_E erfolgen. Bei den nachfolgend beschriebenen Untersuchungen soll daher aus Gründen der Übersichtlichkeit auf eine vollständige Darstellung der Kraft-Volumen-Kennlinien der einzelnen Materialien verzichtet werden. Als maximale Komprimierbarkeit wird in diesem Kontext der Grad der Volumenreduktion definiert, der während der Kompressionsphase bei einer Kraft auf den Kolben von $F_{KE} = 1600 \text{ N}$ erreicht wird (vgl. *Abbildung 4.4*). Die Wahl dieses Wertes, der nicht der „wirklichen“ maximalen Komprimierbarkeit, die erst für $F_K \rightarrow \infty$ erreicht wird, entspricht, erfolgt aus messpraktischen Gründen. Aufgrund des in diesem Bereich bereits sehr flachen Verlaufs der Kennlinie kann dieser jedoch als Kennwert angesehen werden, der die Komprimierbarkeit der Materialien auf ausreichende Weise beschreibt und damit ihren Vergleich untereinander erlaubt.

Einfluss des Materialfüllgrades

Die Untersuchung der Materialkomprimierbarkeit in Abhängigkeit des Füllgrades erfolgt unter Verwendung der bereits in *Kapitel 4.1* eingesetzten Mikrohohlkugel-Typen (*A30C-Ip130* und *A95C-Pe130*), die sich in erster Linie durch ihre Partikelgrößenverteilung unterscheiden. Als Füllgrade sollen dazu $K = 10\%_{\text{vol}}$, $30\%_{\text{vol}}$, $40\%_{\text{vol}}$ und $50\%_{\text{vol}}$ betrachtet werden.

Abbildung 4.9 zeigt die maximale Komprimierbarkeit ΔV_E der Materialien bezogen auf das Gesamtvolumen der jeweiligen Materialprobe (ΔV_{Erel}) über ihrem Füllgrad K , wobei die eingezeichneten Werte Mittelwerte aus jeweils drei Einzelmessungen an einer Materialprobe darstellen. Es ist ersichtlich, dass diese linear mit

dem Füllgrad zunimmt. Anhand von *Abbildung 4.5* kann dieser Zusammenhang nochmals verdeutlicht werden. Je höher der Füllgrad des Materials gewählt wird, desto größer ist das durch die gasgefüllten Mikrohohlkugeln ins Material eingebrachte komprimierbare „Gasvolumen“ V_{MHK} über der als vollständig inkompressibel anzusehenden Gelmatrix (V_{SG}) (vgl. *Kapitel 2.1.2*). Bei Vernachlässigung des von den Mikrohohlkugelhüllen eingenommenen Volumens, d.h. bei Annahme eines reinen Gases über dem Matrixmaterial, würde sich die maximale Komprimierbarkeit ΔV_E für immer größer werdende Kräfte auf den Kolben ($F_K \rightarrow \infty$) asymptotisch dem Volumen (V_{MHK}) und damit dem Füllgrad K des Materials nähern. Dies ist im „realen“ Material aufgrund des Vorhandenseins der Mikrohohlkugelhüllen, die ebenfalls ein Teil des Volumen V_{MHK} „einnehmen“ natürlich nicht möglich. Die maximale Komprimierbarkeit verbleibt deshalb stets unter dem Wert des Füllgrades (vgl. auch *Abbildung 4.5*).

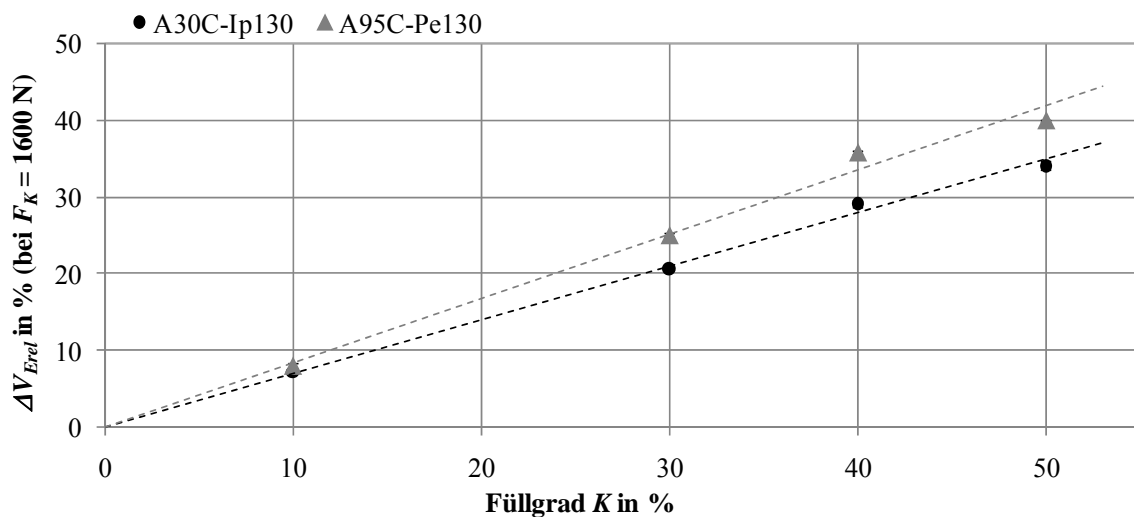


Abb. 4.9: Maximale Materialkomprimierbarkeit (bezogen auf das Gesamtvolumen der Materialprobe) über dem Füllgrad des Materials (Mittelwerte)

Auch die lineare Abhängigkeit der Komprimierbarkeit vom Füllgrad der Materialien kann mit Hilfe der Annahme eines reinen Gases über der Gelmatrix veranschaulicht werden. Nach dem Gesetz von Boyle-Mariott ($P_1 \cdot V_1 = P_2 \cdot V_2$; $T = konst.$ [Tip09]) ergibt sich für konstante Drücke und damit bei gleicher Fläche des Druckkolbens ebenfalls konstante Kräfte ein linearer Zusammenhang zwischen dem Gasvolumen vor der Kompression, was in diesem Fall dem Füllgrad des Materials entspricht und dem Volumen bzw. der Volumendifferenz nach der Kompression, die der maximalen Volumenreduktion ΔV_E entspricht. Die Steigungen m der in *Abbildung 4.9* eingezeichneten Regressionsgraden sind mit Hilfe der „Methode der

der kleinsten Quadrate“ bestimmt und ergeben sich zu $m_{A95} = 0,84 \text{ \%}_V/\text{\%}_K$ (A95C-Pe130) bzw. $m_{A30} = 0,7 \text{ \%}_V/\text{\%}_K$ (A30C-Ip130). Eine Differenz des Füllgrades der Materialproben von $\Delta K = \pm 3 \text{ \%}_{\text{vol}}$ ³⁷ hätte damit einen Fehler der maximalen Komprimierbarkeit ΔV_E von etwa $\pm 2,5 \text{ \%}$ (A95C-Pe130) bzw. $\pm 2,1 \text{ \%}$ (A30C-Ip130) zur Folge. Die in *Abbildung 4.9* erkennbaren Abweichungen der dargestellten Werte von der Regressionsgeraden können daher vollständig auf Toleranzen des Materialfüllgrades zurückgeführt werden.

Als weitere wichtige Erkenntnis, die sich bei einer Betrachtung von *Abbildung 4.9* andeutet, ist die offensichtliche Abhängigkeit der maximalen Komprimierbarkeit der Materialien von der mittleren Partikelgröße der eingemischten Mikrohohlkugeln anzusehen. Je größer der mittlere Kugeldurchmesser ist, desto größer ist offenbar die Komprimierbarkeit des jeweiligen Materials. Die Differenz zwischen den Volumina V_{MHK} und ΔV_E nimmt mit größer werdenden Kugeldurchmessern ab.

Aus mechanischer Sicht sollte der Füllgrad der Materialien aufgrund der mit diesem steigenden Komprimierbarkeit möglichst hoch gewählt werden. Dadurch würde im Falle einer temperaturbedingten Materialausdehnung die mechanische Belastung der Mikrohohlkugeln so gering wie möglich gehalten. Aus verarbeitungstechnischer Sicht sind der Höhe des Füllgrades jedoch Grenzen gesetzt. Mit steigendem Füllgrad nimmt die dynamische Viskosität des noch unvernetzten Kautschuks stark zu, und die Verarbeitung der Masse, insbesondere im Hinblick auf ein „blasenfreies“ Vergießen der Probekörper sowie die zwingend notwendige Entgasung des Materials, wird zunehmend schwieriger. Es ist daher bezüglich des Füllgrades ein Kompromiss zwischen der Verarbeitbarkeit der Materialien und ihren Kompressionseigenschaften zu finden. In diesem Zusammenhang hat sich ein Füllgrad von $K = 40 \text{ \%}_{\text{vol}}$ als geeignet erwiesen. Bei diesem ist sowohl eine gute Materialkomprimierbarkeit als auch eine entsprechend den Anforderungen ausreichende Verarbeitbarkeit des Kautschuks gegeben. Er soll daher bei den nachfolgend dargestellten mechanischen Untersuchungen als einheitlicher Füllgrad festgelegt werden.

³⁷ Die angegebene Differenz entspricht der in *Kapitel 3.4* festgelegten, maximal zulässigen Toleranz des Füllgrades bei der Herstellung der Materialproben.

Exkurs: Bestimmung der Materialviskosität in Abhängigkeit des Materialfüllgrades³⁸

In diesem Zusammenhang soll für ein besseres Verständnis der getroffenen Aussage unter Verwendung der Mikrohohlkugel-Type A40M-Ip030 die dynamische Viskosität eines unvernetzten und nicht vernetzungsfähigen mikrohohlkugelgefüllten Kautschuks³⁹ in Abhängigkeit seines Füllgrades ermittelt werden. Das Ergebnis ist in *Abbildung 4.10* dargestellt. Die Messung erfolgt mit Hilfe eines Rotationsviskosimeters⁴⁰ nach DIN EN ISO 3219 [DIN19] durch Aufnahme einer Fließkurve bei 25°C. Die Viskositätswerte sind für ein Schergefälle von 50 s^{-1} angegeben und werden unter Verwendung eines Platte-Kegel-Systems (CP 50-2) bestimmt [Wed04].

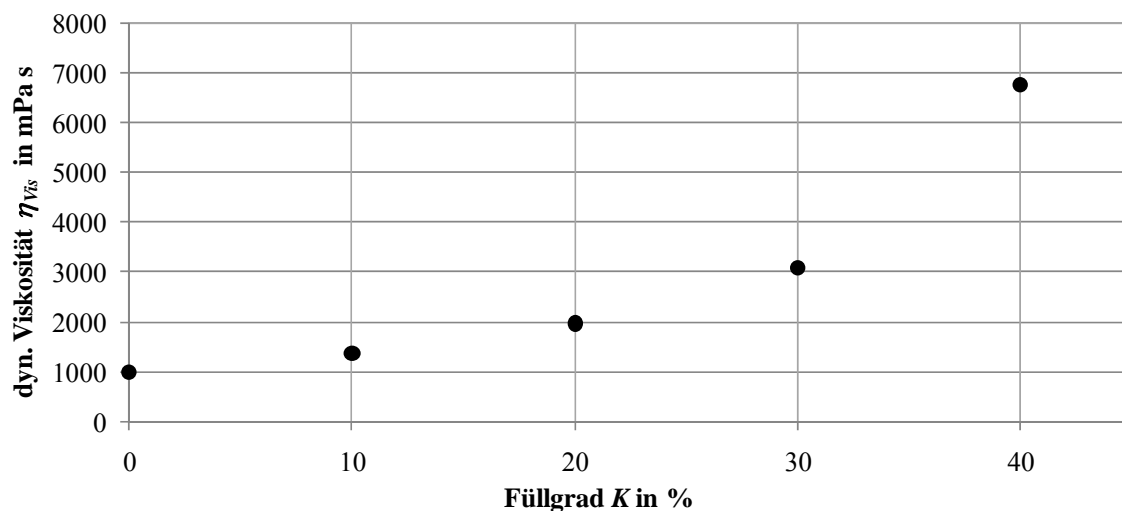


Abb. 4.10: Dynamische Viskosität eines unvernetzten Kautschuks über seinem Füllgrad (Angegeben: Viskositäten bei einem Schergefälle von 50 s^{-1})

Es wird deutlich, dass die dynamische Viskosität des Materials mit seinem Füllgrad überproportional ansteigt. Der Wert des ungefüllten Kautschuk ($K = 0 \%$) liegt bei $\eta_{vis} = 1000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ und entspricht damit dem Wert aus dem Datenblatt (vgl. *Tabelle 2.1*). Für ein Material mit einem Füllgrad von $K = 40 \%$ liegt die dynamische Vis-

³⁸ Die dargestellte Viskositätsmessung erfolgte mit freundlicher Unterstützung der Wacker Chemie AG.

³⁹ Als Material, in das die Mikrohohlkugeln für die durchgeführten Versuche eingemischt werden, wird die Komponente B des im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Silikongels eingesetzt. Diese Komponente allein ist nicht vernetzungsfähig.

⁴⁰ Rotationsviskosimeter sind Prüfgeräte zur Messung der dynamischen Viskosität von flüssigen Substanzen. Dabei wird das Drehmoment auf einen geometrisch genau festgelegten Körper gemessen, der in der Substanz rotiert. Die Bestimmung der Viskosität erfolgt aus der exakten Geometrie des verwendeten Drehkörpers, der Drehgeschwindigkeit sowie des gemessenen Drehmoments [Mic06; Wed04].

kosität bei etwa $\eta_{vis} = 7000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ und entspricht damit in etwa der Viskosität von „zähflüssigem“ Honig. Unter Annahme eines exponentiellen Verlaufs wird bei einer „gedanklichen“ Extrapolation der Messwerte hin zu höheren Füllgraden klar, dass der beispielsweise bei einem Füllgrad von $K = 50 \%$ zu erwartenden Viskositätswert bereits deutlich über dem in *Abbildung 2.3* zu Grunde gelegten und zur Definition eines vernetzten Materials herangezogenen Wertes von $\eta_{vis} = 10000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ liegt. Die Verarbeitung des Materials gestaltet sich daher mit steigendem Füllgrad als deutlich erschwert.

Einfluss verschiedener Mikrohohlkugelparameter

Die Untersuchungen zum Einfluss der mittlere Partikelgröße, der Dichte, des Hüllenmaterials sowie des Füllgases der Mikrohohlkugeln auf die Komprimierbarkeit der mikrohohlkugelgefüllten Gele erfolgen bei einem einheitlichen Materialfüllgrad von $K = 40 \%$ anhand von drei aus-

gewählten Mikrohohlkugel-Typen-Paaren, bei denen sich die als Paar zusammengefassten Mikrohohlkugel-Typen allein in ihrem mittleren Durchmesser unterscheiden. Die

MHK-Paar I	MHK-Paar II	MHK-Paar III
A30C-Ip130	A40M-Ip030	P40MS-Ib025
A95C-Pe130	A80M-Ip030	P80MS-Ib025

Tab. 4.1: Zuordnung Mikrohohlkugel-Typen-Paare

Typen-Paare untereinander unterscheiden sich in ihrer Dichte, ihrem Hüllenmaterial sowie ihrem Füllgas. In *Tabelle 4.1* sind die für die Versuche verwendeten Mikrohohlkugel-Typen aufgeführt.

Abbildung 4.11 zeigt die maximale Komprimierbarkeit der Materialien über dem mittleren Durchmesser der eingemischten Mikrohohlkugeln. Die eingezeichneten Werte stellen auch hier Mittelwerte aus jeweils drei Einzelmessungen an einer Materialprobe dar.

Wie bereits bei der oben dargestellten Untersuchung zur Abhängigkeit der Komprimierbarkeit vom Materialfüllgrad angedeutet, zeigt sich auch bei diesen Versuchen, dass die maximale Komprimierbarkeit der Materialien, unabhängig vom betrachteten Mikrohohlkugel-Typen-Paar, mit dem mittleren Durchmesser der Mikrohohlkugeln tendenziell zunimmt. Der Grund für diese Zunahme lässt sich mit Hilfe der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche jedoch nicht zweifelsfrei feststellen.

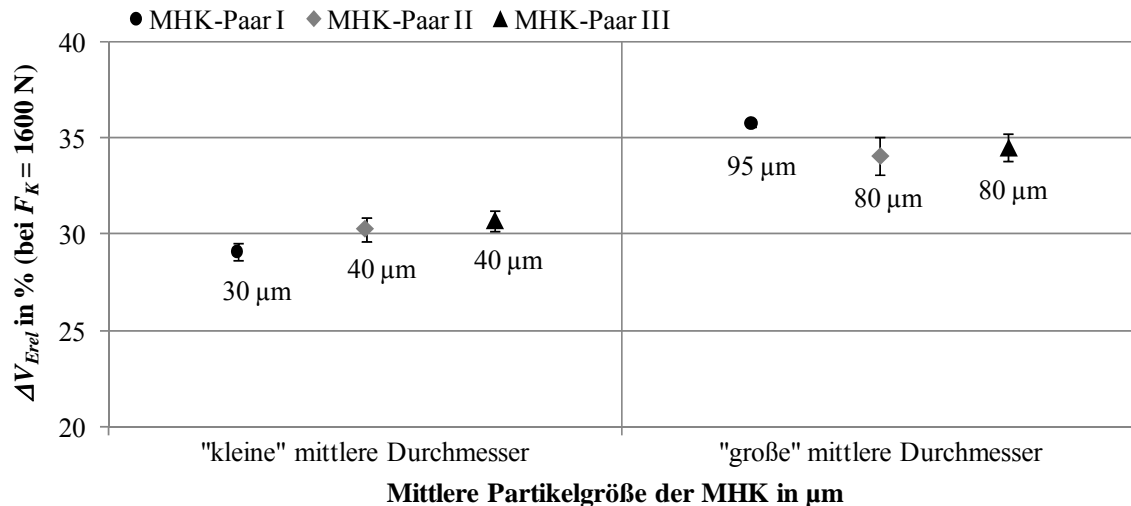


Abb. 4.11: Maximale Materialkomprimierbarkeit über der mittleren Partikelgröße der eingemischten Mikrohohlkugeln (Mittelwerte und Standardabweichung)

Vor dem Hintergrund, dass die als Paare zusammengefassten Mikrohohlkugel-Typen bei gleichem Hüllenmaterial und gleichem Füllgas eine identische Materialdichte aufweisen, ist zu erwarten, dass das Verhältnis von Gasvolumen zu dem vom Hüllenmaterial eingenommenen Volumen, unabhängig vom mittleren Durchmesser der Kugeln, ebenfalls identisch ist. Bei einheitlichem Füllgrad des Materials würde dies bedeuten, dass auch die maximale Komprimierbarkeit den gleichen Wert aufweisen müsste. Als Ursache für die beobachtete Zunahme käme demnach zunächst allein eine Abweichung der Füllgrade der Materialien untereinander in Frage, dem jedoch die auftretende Systematik der Ergebnisse widerspricht (vgl. hierzu auch *Abbildung 4.9*). Der Grund für dieses Verhalten muss deshalb woanders liegen. Dabei ist es denkbar, dass die bessere Komprimierbarkeit der Materialien mit den größeren mittleren Kugeldurchmessern auf einen gegenüber kleineren Durchmessern geringeren aufgetragenen Widerstand bei der Komprimierung zurückzuführen ist. Dies könnte neben der im gleichen Volumen deutlich größeren Anzahl an kleineren Kugeln, die der Volumenverringern eine insgesamt größere Kraft entgegensetzen, darauf zurückzuführen sein, dass bei kleineren Kugeln während der Kompression bereits bei geringeren Volumenreduktionen ein Punkt erreicht wird, ab dem gegenüber einer nahezu „reinen“ Gaskompression andere Einflüsse in den Vordergrund treten und für das Gesamtverhalten verantwortlich sind. Das würde jedoch bedeuten, dass sich die komprimierten Volumina bei größeren Kräften, die deutlich über den bei diesen Versuchen aufgetragenen liegen, angleichen müssten.

In *Abbildung 4.11* ist bei einem Vergleich der Mikrohohlkugeln einheitlicher Größe darüber hinaus zu erkennen, dass ein Einfluss der Mikrohohlkugeldichte auf

die Materialkomprimierbarkeit aufgrund möglicher geringer Toleranzen beim Füllgrad nicht zweifelsfrei nachweisbar ist. Insbesondere bei den Mikrohohlkugeln mit „kleineren“ mittleren Durchmessern ist dennoch tendenziell eine geringe Erhöhung der maximalen Komprimierbarkeit mit Abnahme der Kugeldichte festzustellen. Ein solches Materialverhalten wäre nachvollziehbar, da eine geringere Dichte der Mikrohohlkugeln bei etwa gleichen mittleren Durchmessern eine geringere Wandstärke der Kugelhülle und damit sicherlich sowohl geringere Kräfte für die Komprimierung als auch eine Verringerung des nicht komprimierbaren Volumens (Volumen des Hüllenmaterials) bedeuten würde. Die in den obigen Ausführungen bereits angeführte Untersuchung eines Mikrohohlkugel-Herstellers bestätigt diesen Trend (vgl. *Abbildung 4.7*) [Exp01]. Da bei dieser Untersuchung jedoch keine Angaben über die mittleren Kugeldurchmesser der betrachteten Mikrohohlkugeln sowie über das verwendete Matrixmaterial gemacht werden, sind keine weiteren Zusammenhänge ableitbar.

Neben den Ausführungen zum Einfluss der mittleren Partikelgröße sowie der Mikrohohlkugeldichte auf die Materialkomprimierbarkeit können anhand der durchgeführten Versuche prinzipiell ebenfalls Aussagen über den Einfluss des Hüllenmaterials und des Füllgases der Mikrohohlkugeln getroffen werden. Unter der Annahme, dass die tendenziellen Unterschiede der in *Abbildung 4.11* dargestellten Materialkomprimierbarkeit nicht durch eine Abweichung des Materialfüllgrades zustande kommt, ist es prinzipiell möglich, dass diese durch das Hüllenmaterial oder das Füllgas der Mikrohohlkugel-Typen verursacht werden. Jedoch ist ein etwaiger Einfluss dieser Mikrohohlkugelparameter aufgrund der nicht vorhandenen Möglichkeit, diese Parameter isoliert zu betrachten, anhand der hier durchgeführten Versuche nicht nachweisbar. Darüber hinaus spricht die vom Hersteller festgestellte Dichteabhängigkeit der Mikrohohlkugelkomprimierbarkeit für eine Dominanz dieses Parameters gegenüber den anderen.

Zur vollständigen Klärung dieser Sachverhalte sind weitere Versuche notwendig, bei denen beispielsweise neben exakt definierten und spezifizierten Mikrohohlkugel-Typen andere Füllgrade und Matrixmaterialien in die Betrachtung mit einbezogen werden sowie Möglichkeiten die Versuche mit größeren Kompressionskräften durchzuführen gegeben sein sollten.

Einfluss der Materialtemperatur

Die Untersuchung zum Einfluss der Materialtemperatur auf die Komprimierbarkeit der Materialien erfolgt aufgrund des hohen versuchstechnischen Aufwandes unter Verwendung nur einer in das Matrixmaterial eingemischten Mikrohohlkugel-Type. Es handelt sich dabei um die Type A40M-Ip030 mit einer mittleren Partikelgröße

von $\varnothing_m = 40\mu\text{m}$ einer Materialdichte von $\rho = 30 \text{ kg/m}^3$ und Isopentan als Füllgas. Der Füllgrad des Materials beträgt $K = 40\%_{\text{vol}}$. Vor den Versuchen werden die Materialproben für mindestens 24 h in einem Klimaschrank bei der jeweils für den Versuch festgelegten Temperatur gelagert. Auf diese Weise kann sichergestellt werden, dass das gesamte Material die gewünschte Temperatur angenommen hat.

In *Abbildung 4.12* ist die maximale Komprimierbarkeit ΔV_{Erel} des Materials über der Materialtemperatur dargestellt. Die Messungen der einzelnen Temperaturstufen erfolgen dabei stets an drei Materialproben im Neuzustand, wobei die eingezeichneten Werte Mittelwerte aus den jeweils ersten an den einzelnen Materialproben durchgeführten Messzyklen darstellen.

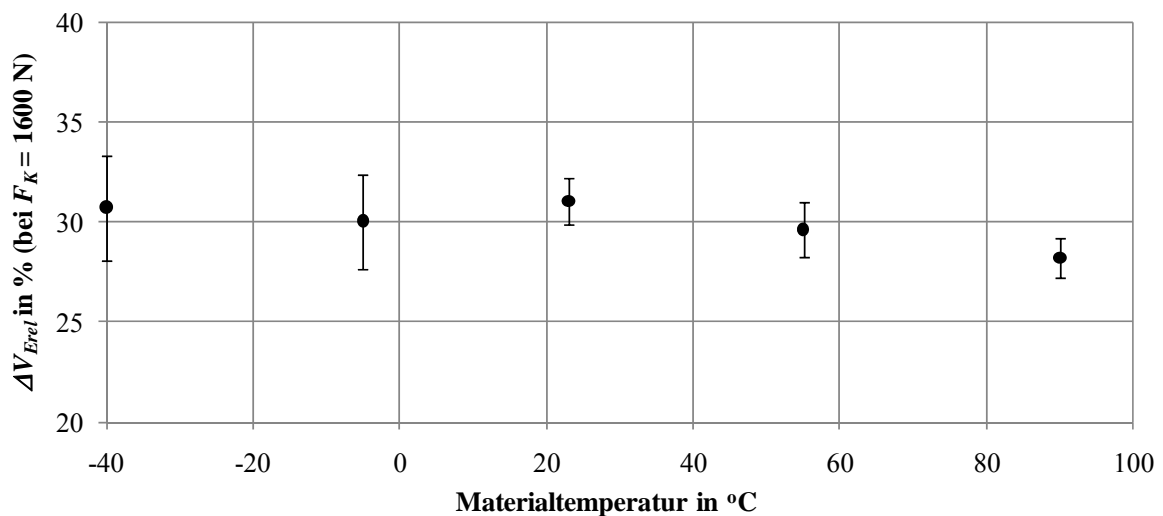


Abb. 4.12: Maximale Materialkomprimierbarkeit über der Materialtemperatur

Es wird deutlich, dass die Materialkomprimierbarkeit bei tiefen Temperaturen ($T = -40^\circ\text{C}$ und $T = -5^\circ\text{C}$) im Bereich der bei Raumtemperatur gemessenen liegt. Dies gilt jedoch nur für den jeweils ersten an einer Materialprobe vorgenommenen Messzyklus. Anhand von *Abbildung 4.13*, in der für eine Materialtemperatur von $T = -40^\circ\text{C}$ ein „1. Messzyklus“ einer Materialprobe einem „nachfolgenden Messzyklus“, der an der gleichen Materialprobe unmittelbar danach vorgenommen wurde, exemplarisch gegenübergestellt ist, soll deshalb das bei tiefen Temperaturen beobachtete Materialverhalten näher betrachtet werden. Während der Kompressionsphase des „1. Messzyklus“ zeigt die Kraft-Volumen-Kennlinie den erwarteten und von den Versuchen bei Raumtemperatur her bekannten Verlauf (vgl. *Abbildung 4.4*). Nach der darauffolgenden Expansionsphase erreicht das Materialvolumen jedoch nicht mehr das Ausgangsvolumen sondern weist einen „Offset“ ΔV_O auf. Das Material weist daher in diesem Fall nicht mehr das bei Raumtemperatur gezeigte vollständig reversible Verhalten auf.

Es liegt nun die Vermutung nahe, dass die eingemischten Mikrohohlkugeln während der ersten Kompressionsphase irreversible Schädigungen davontragen. Messzyklen, die unmittelbar nach diesem „1. Messzyklus“ unter Verwendung der selben Materialprobe aufgenommen werden und in *Abbildung 4.13* exemplarisch anhand eines Zyklus sowie um diesen Offset bereinigt dargestellt sind („Nachfolgende Messzyklen“) zeigen dagegen eine zwar deutlich geringere maximale Komprimierbarkeit, weisen aber untereinander keine signifikanten Abweichungen ihrer Kurvenverläufe sowie ein erneut vollständig reversibles Verhalten auf. Die Komprimierbarkeit des Materials stabilisiert sich bei etwa $2/3$ des im „ersten Versuch“ erreichten Wertes der maximalen Volumenreduktion. Im Falle einer Materialtemperatur von $T = -5\text{ °C}$ ist qualitativ ein gleiches Materialverhalten zu beobachten, das lediglich einen geringeren Offset nach der Expansionsphase des ersten Messzyklus aufweist. In begleitenden Versuchen, auf deren Darstellung an dieser Stelle aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet werden soll, konnte darüber hinaus festgestellt werden, dass das Material nach dem Versuch (bei Raumtemperatur) sowohl sein Ausgangsvolumen als auch sein aus den vorherigen Versuchen her bekanntes Kompressionsverhalten vollständig wiedererlangt. Während der Kompression des Materials bei tiefen Temperaturen ist daher nicht von einer irreversiblen Schädigung der im Material befindlichen Mikrohohlkugeln auszugehen.

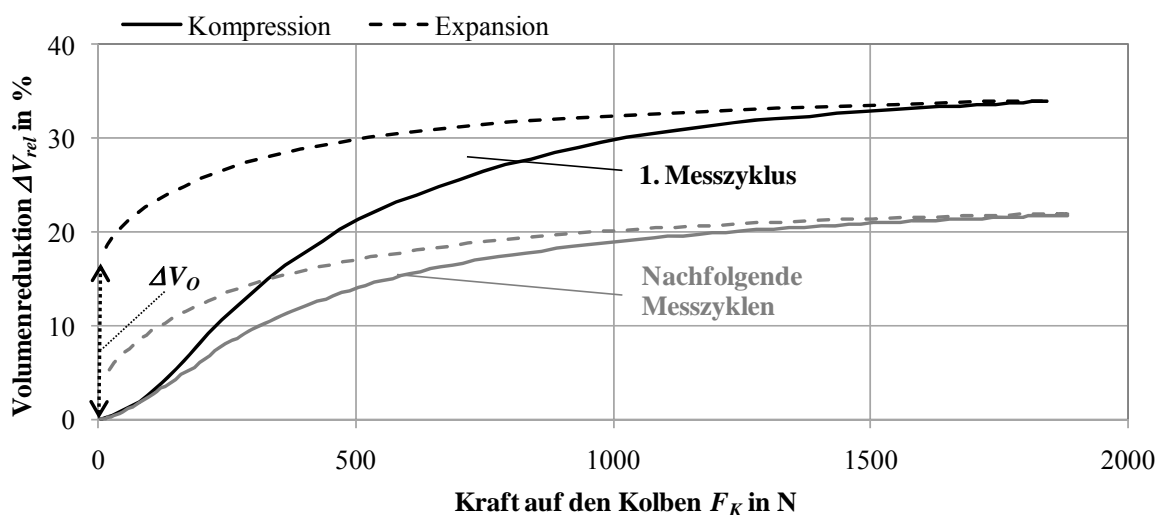


Abb. 4.13: Gegenüberstellung eines „1. Messzyklus“ sowie eines „nachfolgenden Messzyklus“ einer Materialprobe bei $T = -40\text{ °C}$

Das beobachtete Materialverhalten könnte zum einen auf einen temperaturbedingten Rückgang der „Rückstellkräfte“ des Hüllenmaterials zurückzuführen sein, für dessen mechanische Eigenschaften, wie Torsionsmodul und Dämpfung, die als Maß für die Elastizität des Materials angesehen werden können, derart tiefe Temperaturen

($T = -40\text{ °C}$) ein Grenzbereich hin zu einem „eingefrorenen“ Zustand⁴¹ darstellen und damit zum Verlust der elastischen Eigenschaften des Materials führen können [Sch53; Mon03]. Die „Rückstellkräfte“ erscheinen dabei für eine vollständige Expansion der Kugeln als nicht mehr ausreichend. Bei der Kompression findet jedoch offensichtlich keine irreversible Schädigung des Hüllenmaterials statt. Zum anderen weist das Füllgas Isopentan in diesem Temperaturbereich einen sehr geringen Dampfdruck auf (vgl. *Abbildung 4.8*), wodurch in den Kugeln, wenn überhaupt, erst bei vergleichsweise großen Volumenreduktionen ein Gegendruck durch das Gas aufgebaut werden kann.

Im Bereich erhöhter Temperaturen ($T = 55\text{ °C}$ und $T = 90\text{ °C}$) nimmt die maximale Komprimierbarkeit des Materials scheinbar ab (vgl. *Abbildung 4.12*). Bezieht man jedoch die in *Abbildung 4.14* dargestellten Kompressionskurven in die Betrachtung mit ein, so zeigt sich, dass diese, insbesondere im Falle einer Materialtemperatur von $T = 90\text{ °C}$, einen gegenüber dem bei Raumtemperatur gezeigten Verlauf zunächst deutlich flacheren Verlauf und im Bereich des als maximale Volumenreduktion definierten Wertes eine immer noch vorhandene vergleichsweise starke Steigung aufweisen. Das bedeutet, dass die tatsächlich mögliche maximale Kompression bei erhöhter Materialtemperatur erst bei z.T. deutlich höheren Kräften erreicht wird. Dieses Verhalten ist auf einen mit der Materialtemperatur ansteigenden Dampfdruck des in den Mikrohohlkugeln befindlichen Isopentans zurückzuführen (vgl. *Abbildung 4.8*). Die Mikrohohlkugeln weisen daher bereits im Ruhezustand (noch unkomprimiert) einen erhöhten Innendruck auf, der den erhöhten Kraftaufwand für ihre Komprimierung und damit den flacheren Verlauf der Kennlinien bedingt. Darüber hinaus kann festgestellt werden, dass sich die Komprimierbarkeit des Materials auch bei erhöhten Temperaturen als vollständig reversibel erweist. Es ist daher auch hier davon auszugehen, dass die Hülle der Mikrohohlkugeln durch die aufgebrachte mechanische Belastung, obwohl bei $T = 90\text{ °C}$ der Grenzbereich ihrer thermischen Belastbarkeit beginnt [Dom08; Exp01], keine dauerhafte Schädigung davonträgt und ihre Undurchlässigkeit gegenüber dem Füllgas aufrechterhalten bleibt.

⁴¹ Ein derartiger Materialzustand bei tiefen Temperaturen wird in der Literatur auch als Glaszustand oder energieelastischer Zustand bezeichnet.

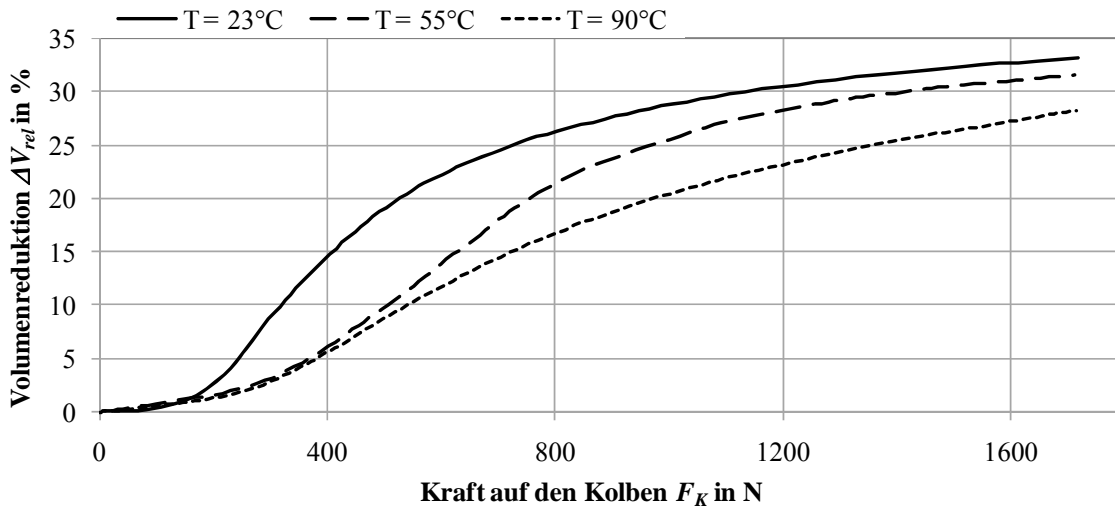


Abb. 4.14: Kompressionskurven des betrachteten Materials bei erhöhter Materialtemperatur

Für die anderen im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Mikrohohlkugel-Typen ist ein ähnliches Kompressionsverhalten in Abhängigkeit der Materialtemperatur zu erwarten. Dabei würde das Füllgas Isobutan, aufgrund seines höheren Dampfdruckes sowie seiner niedrigeren Siedetemperatur sicherlich tendenziell positive Auswirkungen auf das Verhalten gerade bei tiefen Temperaturen aufweisen. Auch für ein PVDC-basierendes Hüllenmaterial sind, aufgrund der im betrachteten Temperaturbereich ähnlichen thermisch/mechanischen Eigenschaften, sicherlich ebenfalls keine negativen Auswirkungen auf das Verhalten des gefüllten Gels zu erwarten [Sch53; Ges01].

4.2.2 Versuche zur Untersuchung des Materialverhaltens bei länger andauernder Kompression

Im Folgenden werden die Ergebnisse von Versuchen dargestellt und diskutiert, bei denen die untersuchten Materialien über einen längeren Zeitraum hinweg einer Kompression unterzogen werden. Dabei wird, bei konstant gehaltenem Volumen, der zeitliche Verlauf des Druckes im Prüfkörper aufgezeichnet und ausgewertet. Das Ziel dieser Untersuchung ist es, Erkenntnisse über das Materialverhalten in einem praxisnahen Kontext zu erhalten und, basierend auf diesen, Anhaltspunkte für die Herstellung technischer Isolierungen abzuleiten. Die Versuche erfolgen sowohl an vernetzten Materialproben als auch an zunächst unvernetztem Material, welches während der Vernetzung mit einem Druck beaufschlagt wird. Der letztere Fall ist bei einem Einsatz des Materials als Vergussmasse von großer praktischer Bedeutung und soll daher in diesem Zusammenhang Berücksichtigung finden.

Eine derartige Vorkompression des Materials, bei der dieses in Analogie zu einer Feder sozusagen „vorgespannt“ wird, ist deshalb von großem praktischen Interesse, da zu erwarten ist, dass es in einem „vorgespannten“ Zustand dazu in der Lage ist, eigene temperaturbedingte Volumenschwankungen auszugleichen. Durch die Vorkompression kann dabei sowohl eine bei erhöhter Temperatur stattfindende Volumenvergrößerung als auch ein bei niedrigen Temperaturen auftretender Volumenschrumpfung kompensiert werden. Der Grad der Vorkompression ist dabei in erster Linie in Abhängigkeit des zu erwartenden Temperaturminimums so zu wählen, dass es beispielsweise im Falle einer technischen Isolierung aufgrund des Volumenschrumpfes zu keiner Zeit zu Hohlräumen im Material oder Ablösungen des Materials von Elektroden oder Gehäusewandungen kommen kann, durch die die Isolationsfähigkeit des gesamten Bauteils gefährdet wäre. Beispielsweise müsste ein Material mit einem unter Normalbedingungen eingestellten Füllgrad von $K = 40\%$ bei einer Vorkompression von $\Delta V_{VK} = 10\%$ und einer Volumenausdehnung von $\Delta V = 1\%$ pro $10\text{ }^\circ\text{C}$ in einem konstanten Volumen eines einschließenden Gehäuses „theoretisch“ dazu in der Lage sein, einen Temperaturabfall von $\Delta T = 160\text{ }^\circ\text{C}$ durch das Rückstellvermögen der Mikrohohlkugeln auszugleichen.⁴²

Die Materialproben für diese Untersuchungen sind, wie in *Kapitel 3.4* dargestellt, hergestellt und, im Fall der bereits vernetzten Proben, weiterbehandelt. Die Versuche erfolgen mit Hilfe der in *Kapitel 3.1.2* dargestellten Hebelpresse bei Raumtemperatur. Das noch unvernetzte Material wird nach der Vakuumbehandlung direkt in die in *Kapitel 3.1.3* gezeigten Druckprüfkörper gefüllt und mit dem festgelegten Druck bzw. Grad der Vorkompression beaufschlagt.

Für die Untersuchungen an vernetzten Materialproben kommen die Mikrohohlkugel-Typen *A40M-Ip030*, *A80M-Ip030*, *P40MS-Ib025* sowie *P40C-Ib130* zum Einsatz, anhand derer der Einfluss verschiedener Mikrohohlkugelparameter auf das Verhalten des Materials unter längerer Druckbelastung beobachtet und diskutiert werden soll. Die Versuche an vernetztem Material erfolgen unter Verwendung der Mikrohohlkugel-Typen *A40M-Ip030* und *P40C-Ib130*. Dabei soll unter anderem der Einfluss der Temperatur auf das Verhalten vorkomprimierter Gele dargestellt und erörtert werden. Der Füllgrad der Materialien beträgt bei allen Untersuchungen einheitlich $K = 40\%$. Aus versuchsökonomischen Gründen ist die Anzahl der Proben je Material auf Eins beschränkt.

⁴² Der angegebene Wert der Temperaturdifferenz gilt allein für den idealen Fall, bei dem z.B. ein mögliches temperaturabhängiges (Kompressions-)Verhalten der Mikrohohlkugeln vollständig vernachlässigt wird. Er ist daher in dieser Form nicht in die Praxis übertragbar.

Versuche an vollständig vernetzten Materialproben

Vorbetrachtung

Zunächst soll analog zu *Kapitel 4.2.1* anhand der in *Abbildung 4.15* exemplarisch dargestellten Kraft/Druck-Zeit-Kennlinie eines Materials, die bei Raumtemperatur für alle untersuchten Materialien unabhängig von der eingemischten Mikrohohlkugel-Type typischerweise den gleichen qualitativen Verlauf aufweist, stellvertretend das Ergebnis eines Versuchs dargestellt und erörtert werden.

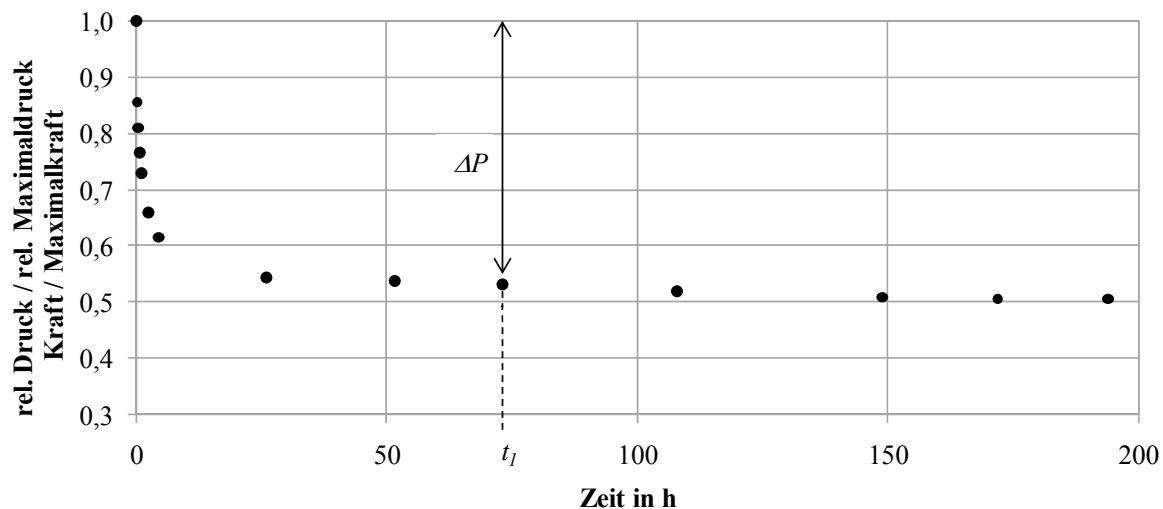


Abb. 4.15: Exemplarische Darstellung der Kraft/Druck-Zeit-Kennlinie eines vollständig vernetzten mikrohohlkugelgefüllten Silikongels bei $T = 23^{\circ}\text{C}$

Unmittelbar nachdem der Kompressionsvorgang abgeschlossen ist ($t = 0$), beginnt die Kraft auf den Kompressionskolben und mit dieser der Druck im Probekörper in nahezu exponentieller Form abzufallen und strebt für lange Kompressionsdauern einem Endwert entgegen. Es findet während dieser Zeit offenbar ein Ausgleichvorgang im Material statt, der nach etwa 150 h als abgeschlossen betrachtet werden kann. Eine mögliche Zerstörung eines Teils der im Material befindlichen Mikrohohlkugeln und ein damit verbundener Austritt des Gases aus den Kugeln kann aufgrund der später in diesem Kapitel dargestellten nahezu vollständigen Rückstellfähigkeit des Materials als Ursache für dieses Verhalten ausgeschlossen werden. Darüber hinaus wurden zum Ausschluss etwaiger durch die Versuchsmethode verursachter Fehler verschiedene Versuche unter Verwendung unterschiedlicher Prüfgefäße und Messmethoden durchgeführt. Auch dabei konnte keine Abweichung im Verhalten der Materialien festgestellt werden.

Als Grund für den zu verzeichnenden Druckabfall sind zwei weitere Effekte denkbar. Zum einen sind im Material auftretende Formierungsprozesse der Mikro-

hohlkugeln möglich, bei denen zunächst die mechanisch schwächsten Kugeln ihr Volumen reduzieren und erst nach einer gewissen Belastungsdauer auch mechanisch stabilere Kugeln ihre ideale Form verlieren. Dies würde bedeuten, dass insbesondere die Mikrohohlkugelhüllen für das druckelastische Verhalten des Materials verantwortlich sind. Zum anderen könnten thermodynamische Ausgleichvorgänge in den Kugeln, bei denen sich nach der zu Beginn stattfindenden adiabaten Kompression erst langsam ein „stabiler“ Zustand zwischen einer sich möglicherweise erst bildenden oder bereits vorhandenen flüssigen und der gasförmigen Phase des Füllgases einstellt, den beobachteten Verlauf des Druckes verursachen. Eine reine Gaskompression würde in diesem Fall auch nach einer adiabaten Kompression keinen derartigen Druckabfall nach sich ziehen (vgl. hierzu auch *Kapitel 4.2.1*).

Aufgrund der bei den hier betrachteten Kugel-Typen verwendeten Treibgase wäre dieser Effekt jedoch nicht als alleinige Ursache für das beobachtete Verhalten denkbar. Da die Dampfdrücke der Füllgase bei Raumtemperatur im Falle von Isopentan sowie Pentan unterhalb des Atmosphärendruckes ($P_{DPe23} = 63$ kPa bzw. $P_{Dlp23} = 86$ kPa) und im Falle von Isobutan nur geringfügig oberhalb dieses Druckes ($P_{Dib23} = 320$ kPa) liegen und diese allein von der Temperatur des Gases und nicht vom Volumen über der flüssigen Gasphase abhängen, ist es nicht möglich, dass das Gas bei Drücken im Probekörper, die oberhalb der Dampfdrücke liegen, diese aufnimmt. Unter der Annahme, dass in den Kugeln kein Gasgemisch vorliegt, das zu einer Erhöhung des in den Kugeln vorherrschenden Druckes führen würde, bedeutet dies, dass zumindest nach Erreichen des stationären Endwertes der Druck im Prüfvolumen in erster Linie durch die Hülle der Mikrohohlkugeln aufgenommen werden müsste. Die dabei auftretende Deformation der Kugeln erfolgt in diesem Fall sicherlich, wie oben angedeutet, zunächst bei den mechanisch „schwächsten“ Kugeln, während die „stabileren“ ihre ideale Form beibehalten.

Versuche, die in diesem Zusammenhang an Materialien mit Isobutan gefüllten Mikrohohlkugeln durchgeführt wurden, zeigen, dass auch bei Maximaldrücken im Prüfkörper, die unterhalb des Dampfdruckes von Isobutan liegen, ein Druckabfall in diesem auftritt. Der dabei gemessene Verlauf des Druckes über der Zeit entspricht qualitativ dem in *Abbildung 4.15* dargestellten. Die Versuche untermauern daher die Vermutung, dass in den Mikrohohlkugeln im unkomprimierten Zustand bei Raumtemperatur auch bei Verwendung von Isobutan als Füllgas ein auf den Herstellungsprozesses zurückzuführender Unterdruck (gegenüber Atmosphärendruck) herrscht (vgl. *Kapitel 4.2.1*). In diesem Fall würde der Druckverlauf zunächst so lange durch die oben beschriebenen Effekte bestimmt, bis der von außen auf den Kugeln lastende Druck den Druck des Füllgases erreicht hat.

Eine abschließende Klärung des diskutierten Sachverhaltes bedarf aufgrund der komplexen Zusammenhänge weiterer Untersuchungen sowie theoretischer Überlegungen, auf die im Rahmen dieser Arbeit jedoch verzichtet werden soll. Stattdessen soll an dieser Stelle eine phänomenologische Betrachtung als ausreichend für eine Beurteilung des Materials im Hinblick auf seinen Einsatz als Isolierstoff im Bereich der Hoch- und Mittelspannungstechnik angesehen werden.

Eine in diesem Zusammenhang besonders wichtige Erkenntnis ist, dass das Material nach seiner Kompression über einen längeren Zeitraum auf sein Ausgangsvolumen zurückgeht. In *Abbildung 4.16* ist dazu beispielhaft das Rückstellverhalten eines Materials nach Freigabe des Druckkolbens in Form des Verlaufs der Volumendifferenz zum Ausgangsvolumen vor der Kompression über der Zeit dargestellt. Nach kurzer Zeit (etwa 10 min) erreicht das Material nahezu das Volumen, das es vor der Kompression eingenommen hatte. Die Volumenreduktion und damit die bei der Komprimierung erzwungene Verformung der Mikrohohlkugeln ist daher auch nach einer längeren Belastungsdauer (in diesem Fall > 150 h) als vollständig reversibel zu betrachten. Sie zieht keine irreversible Schädigung der Mikrohohlkugeln nach sich. Dieses Ergebnis wird ebenfalls durch eine seitens eines Mikrohohlkugelerstellers vorgenommene Untersuchung untermauert, bei der das Rückstellverhalten nach einer zyklischen Druckbelastung (3000 Zyklen bei einem Belastungsdruck von 800 kPa) bei Raumtemperatur experimentell ermittelt wurde. Nach Abschluss der Versuche wiesen die dort untersuchten Mikrohohlkugel-Typen ein verbleibendes Volumen von 70...95 % bezogen auf ihr Ausgangsvolumen auf [Exp01].

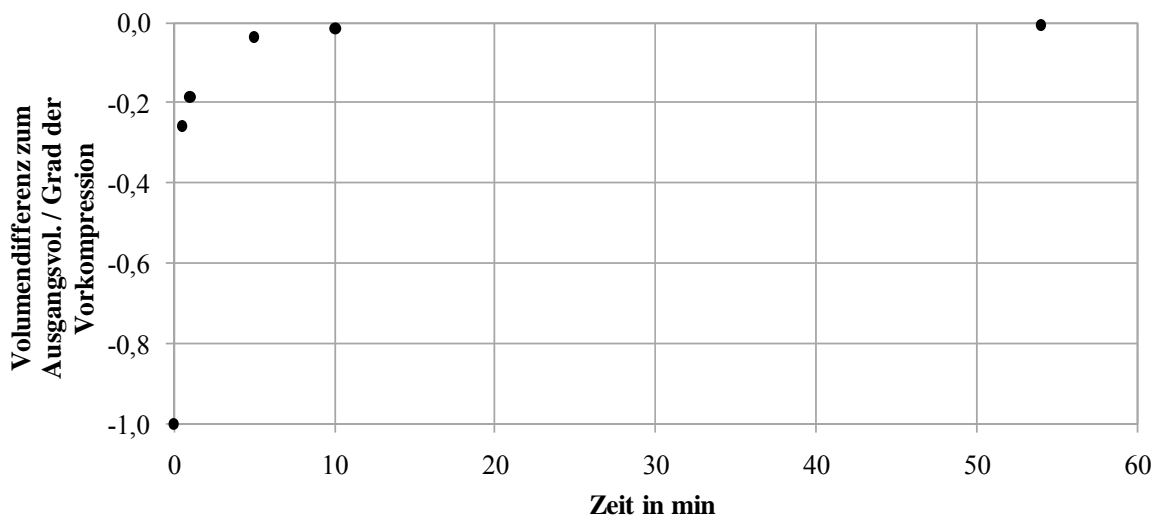


Abb. 4.16: Exemplarische Darstellung des Rückstellverhaltens eines vollständig vernetzten mikrohohlkugelgefüllten Silikongels nach Kompression über etwa 200 h bei $T = 23^{\circ}\text{C}$

Nachfolgend soll, aus Gründen der Übersichtlichkeit, auf eine Darstellung der Kraft/Druck-Zeit-Kennlinie der einzelnen Materialien verzichtet und stattdessen der während der Kompressionsphase gemessene Maximaldruck sowie die in *Abbildung 4.15* eingezeichnete relative Druckänderung ΔP , die nach $t_1 \approx 72$ h erreicht ist, für den Vergleich und die Bewertung der Versuchsergebnisse herangezogen werden.⁴³ Die Festlegung dieses Vergleichswertes, der die maximale Druckänderung nach längeren Kompressionsdauern nur näherungsweise angibt, erfolgt aus versuchsökonomischen Gründen. Aufgrund des in diesem Bereich bereits sehr flachen Verlaufs der Kennlinie stellt er aber einen Kennwert dar, der den Druckabfall der Materialien auf hinreichende Weise beschreibt und damit ihren Vergleich untereinander erlaubt.

Mit Ausnahme der weiterhin als Absolutdrücke angegebenen Dampfdrücke werden im Folgenden alle aufgeführten (gemessenen) Drücke in Form des relativen Druckes (Druck über Atmosphärendruck) angegeben. Auch die zur Auswertung verwendete Größe „relative Druckänderung“ bezieht sich auf diese.

⁴³ Die Betrachtungen erfolgen anhand des Druckes, da auf diese Weise eine bessere Vergleichbarkeit der Ergebnisse mit den in den nachfolgenden Teilkapiteln dargestellten Untersuchungen gegeben ist. Der Druck ist im Falle der Versuche unter Verwendung der Hebelpresse direkt über die stets konstante Fläche des Kolbens mit der gemessenen Kraft auf diesen verknüpft.

Materialverhalten in Abhängigkeit des Kompressionsgrades

Die Versuche zur Untersuchung des Materialverhaltens in Abhängigkeit des Kompressionsgrades erfolgen anhand der Mikrohohlkugel-Type *A40M-Ip030*. Das Ergebnis ist in *Abbildung 4.17* in Form des zu Beginn der Versuche gemessenen Maximaldruckes (1) sowie der relativen Druckänderung ΔP (2) über dem Kompressionsgrad dargestellt.

Der Maximaldruck steigt erwartungsgemäß linear mit dem Grad der Materialkompression an. Dies ist auf das bei schnellen Volumenänderungen gasdominierte Kompressionsverhalten des Materials und damit den bei konstanter Temperatur linearen Zusammenhang von Druck und Volumen (Boyle-Mariottesches Gesetz [Tip09]; vgl. *Kapitel 4.2.1*) zurückzuführen. Der nach $t_l = 72$ h zu verzeichnende Druckabfall beträgt unabhängig vom Kompressionsgrad etwa $\Delta P = 50\%$. Damit weisen die zu diesem Zeitpunkt in den Probekörpern vorherrschenden Drücke ebenfalls nahezu lineares Verhalten bezüglich des Kompressionsgrades auf und liegen daher bei allen Versuchen deutlich oberhalb des bei Raumtemperatur zu verzeichnenden

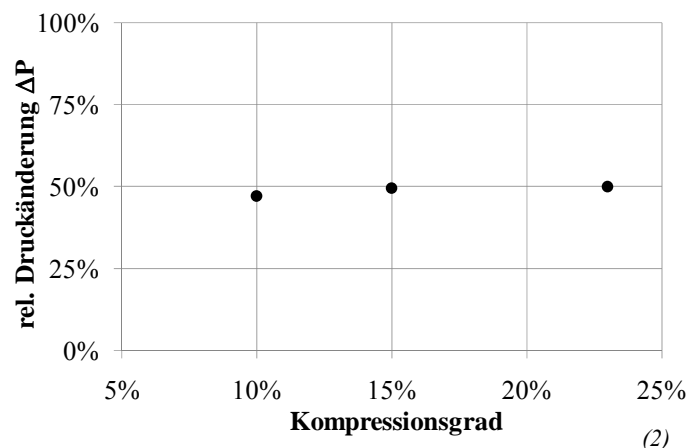
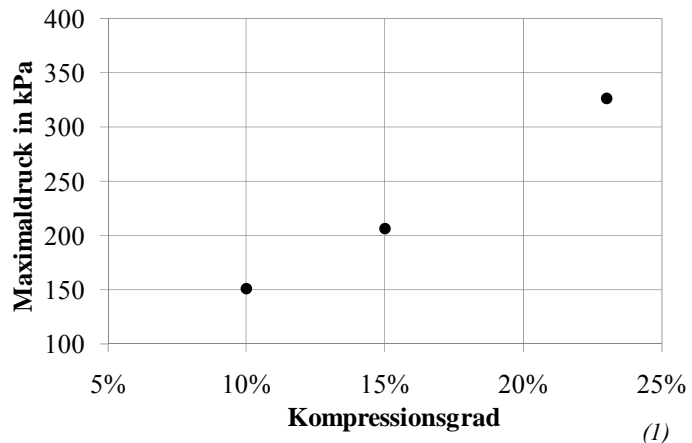


Abb. 4.17: Maximaldruck (1) sowie rel. Druckänderung (2) bei Dauerbelastung in Abhängigkeit des Kompressionsgrades bei $T = 23^\circ\text{C}$

Dampfdruckes von Isopentan (Füllgas der betreffenden Kugel-Type). Da der Druck in den Kugeln diesen im thermisch ausgeglichenen Zustand nicht überschreiten kann, wird klar, dass in diesen Fällen der äußere Druck nicht durch das Gas aufgenommen werden kann, sondern allein durch die Kugelhülle gehalten werden muss.

Einfluss der Mikrohohlkugel-Type

Anhand eines Vergleichs von Materialien, die unter Verwendung der Mikrohohlkugel-Typen *A40M-Ip030*, *A80M-Ip030*, *P40MS-Ib025* sowie *P40C-Ib130* hergestellt sind, soll nun der in diesem Zusammenhang als interessant erscheinende Einfluss

der mittleren Partikelgröße, des Füllgases, des Hüllmaterials sowie der Dichte der Mikrohohlkugeln auf das Verhalten des Materials bei länger andauernder Druckbelastung bzw. auf die Höhe des dabei zu beobachtenden Druckabfalls untersucht werden. Als Kriterium für die Bewertung und den Vergleich der erhaltenen Versuchsergebnisse wird dabei aufgrund von möglichen Toleranzen im Materialfüllgrad zunächst allein die relative Druckänderung ΔP herangezogen und auf eine Darstellung des Maximaldruckes verzichtet. Orientierende Vorversuche haben gezeigt, dass eine bereits im Rahmen der maximal zulässigen Toleranz befindliche Abweichung des Materialfüllgrades vom „Nennfüllgrad“ ($K = 40\%$) zu Abweichungen der während des Kompressionsvorgangs gemessenen Maximalkraft führen (vgl. auch *Kapitel 4.2.1*). Eine Interpretation der Ergebnisse anhand der Maximalkraft könnte daher falsche Schlussfolgerungen nach sich ziehen und erscheint deshalb an dieser Stelle als nicht sinnvoll.

In *Tabelle 4.2* sind die Werte der relativen Änderungen des im Probekörper bei einem Kompressionsgrad von $\Delta V = 15\%$ herrschenden Druckes (Zeitpunkt t_1) den zur Herstellung des jeweiligen Gels verwendeten Mikrohohlkugel-Typen zugeordnet. Eine Gegenüberstellung der Materialien mit den Mikrohohlkugel-Typen *A40M-Ip030* und *A80M-Ip030*, die einen Vergleich des Einflusses der mittleren Partikelgröße auf das Materialverhalten erlaubt, lässt eine tendenzielle Verringerung des Druckabfalls mit zunehmendem mittleren Durchmesser der Kugeln erkennen. Dies ist nach den obigen Überlegungen sicherlich auf die im Mittel dickere Wandstärke und damit tendenziell höhere Stabilität der Kugelhüllen der „größeren“ Kugeln zurückzuführen.⁴⁴

Verwendete MHK-Type	rel. Druckänderung
A40M-Ip030	50%
A80M-Ip030	43%
P40MS-Ib025	38%
P40C-Ib130	28%

Tab. 4.2: Relative Druckänderung vernetzter Materialproben

⁴⁴ Besteht der Unterschied zweier Mikrohohlkugel-Typen allein in ihrer mittleren Partikelgröße und sind alle weiteren Parameter, insbesondere die Materialdichte gleich, so ergibt sich aus der Überlegung, dass im Falle einer geringeren mittleren Partikelgröße mehr Kugeln pro Volumenanteil enthalten sein müssen, die damit ebenfalls eine größere Gesamtoberfläche aufweisen, die Schlussfolgerung, dass die mittlere Wandstärke der „größeren“ Kugeln einen höheren Wert als die der „kleineren“ Kugeln aufweisen muss. Dies konnte anhand einer vereinfachten Voruntersuchung für das Mikrohohlkugel-Paar I (*Tabelle 4.1*) rechnerisch bestätigt werden. Darüber hinaus bedingt eine größere Gesamtoberfläche möglicherweise einen höheren Gewichtsanteil des Beschichtungsmaterials, was in diesem Fall eine Vergrößerung der Differenz der Wandstärken bedingen würde.

Ein Vergleich der Gele mit den Mikrohohlkugel-Typen *A40M-Ip030* und *P40MS-Ib025*, die sich in der Parametern Füllgas und Material der Kugelhülle unterscheiden, zeigt einen deutlichen Unterschied in der Höhe des zu verzeichnenden Druckabfalls. Eine differenzierte Untersuchung der Materialien im Hinblick auf diese beiden Parameter ist jedoch aufgrund der nicht vorhandenen Möglichkeit diese isoliert zu betrachten im Rahmen dieser Versuche nicht möglich. Ihr etwaiger Einfluss kann daher nicht zweifelsfrei nachgewiesen werden. Dennoch soll im Folgenden ihre potentielle Wirkung auf das Materialverhalten diskutiert werden. Dabei sind zwei Effekte, die sowohl einzeln als auch überlagert auftreten könnten, für den beobachteten Unterschied des Druckabfalls denkbar.

Zum einen ist es möglich, dass das Füllgas Isobutan (*P40MS-Ib025*) positive Auswirkungen, in Form einer geringeren relativen Druckänderung, auf das Materialverhalten hat. In diesem Fall wäre anzunehmen, dass Mikrohohlkugeln mit Isobutan als Füllgas einen höheren Innendruck aufweisen als mit Isopentan gefüllte Kugeln. Bezieht man in diesem Zusammenhang den während des Versuchs an dem Material mit den Mikrohohlkugeln *P40MS-Ib025* gemessenen Maximaldruck ($P_{max} = 167 \text{ kPa}$) sowie den Druck zum Zeitpunkt t_I ($P_{tI} = 103 \text{ kPa}$) in die Betrachtung mit ein, so ist festzustellen, dass beide Drücke dennoch deutlich unterhalb des Dampfdruckes von Isobutan liegen. Dies untermauert die oben angestellte Vermutung, dass der Druck in den Mikrohohlkugeln bei Raumtemperatur im unkomprimierten Zustand geringer ist als der Atmosphärendruck, und der umgebende Druck in erster Linie durch die Kugelhülle aufgenommen wird.

Zum anderen ist denkbar, dass ein PVDC-basierendes Material gegenüber einem ACN-basierenden Material der Kugelhülle tendenziell eine höhere Stabilität verleiht und damit einen geringeren Druckabfall bei dauerhafter Druckbelastung verursacht. Da jedoch keine eindeutigen Angaben über die Materialien der Kugelhüllen verfügbar sind, ist es nicht möglich diese Vermutung anhand von Daten über ihre mechanischen Eigenschaften zu belegen und damit eine gesicherte Aussage bezüglich des Einflusses dieses Parameters zu treffen.

Bei den bisher in diesem Zusammenhang betrachteten Gelen weist der Mikrohohlkugelparameter „Dichte“ einen nahezu gleichen Wert auf und kann deshalb als konstant angesehen werden. Bezieht man diesen Parameter anhand eines Vergleichs der Materialien mit den Mikrohohlkugel-Typen *P40MS-Ib025* und *P40C-Ib130*, die sich in erster Linie durch ebendiesen unterscheiden, in die Untersuchung mit ein, so ist festzustellen, dass eine höhere Dichte der Kugeln offenbar eine deutliche Verringerung des Druckabfalls bedingt. Dies ist auf eine bei gleichem mittleren Kugeldurchmesser höhere mittlere Wandstärke der Kugelhüllen zurückzuführen. Die Dichte stellt damit sowohl beim Kurzzeitkompressionsverhalten als auch beim Ver-

halten des Materials bei längeren Kompressionsdauern einen dominanten Parameter dar (vgl. *Kapitel 4.2.1*). Das Ergebnis zeigt weiterhin, dass die Hülle der Mikrohohlkugeln bezüglich des Kompressionsverhaltens der Gele eine „tragende“ Rolle spielt.

Im Hinblick auf einen technischen Einsatz der Materialien ist nach den in der Einführung dieses Unterkapitels beschriebenen Anforderungen ihre Eigenschaft, auch nach einer Vorkompression noch eine gewisse Kompressibilität aufzuweisen, als außerordentlich wichtig anzusehen. Das bedeutet, dass sie nach einer „Vorspannung“ weiterhin dazu in der Lage sein müssen, ihr Volumen reversibel zu reduzieren. Vor diesem Hintergrund werden im Folgenden die Ergebnisse von Versuchen dargestellt, bei denen anhand des Materials mit der Kugel-Type *A40M-1p030* Kurzzeitversuche an zwei mit den Kompressionsgraden von $\Delta V = 15\%$ und $\Delta V = 23\%$ vorkomprimierten Materialproben durchgeführt werden.

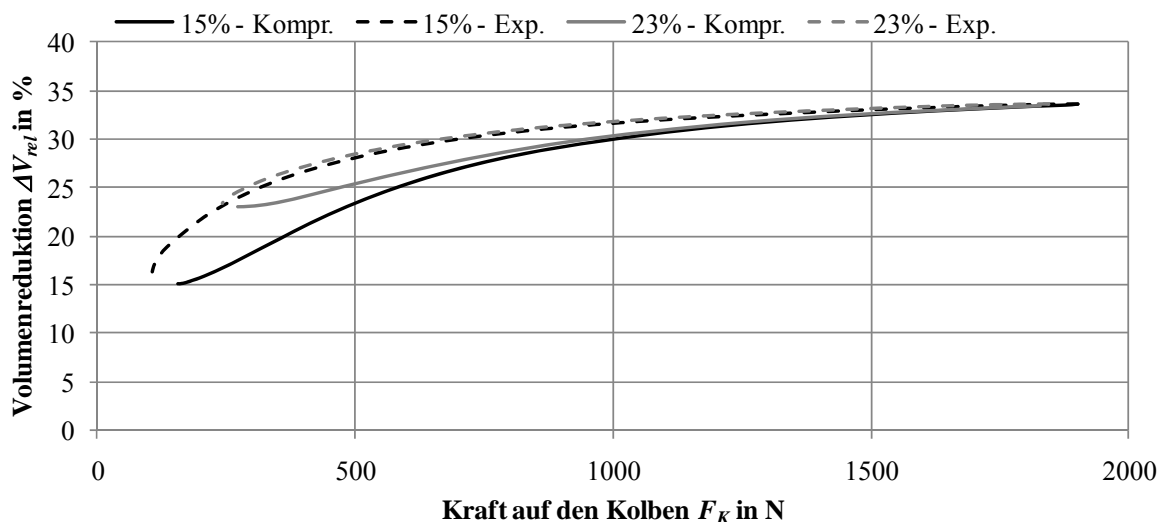


Abb. 4.18: Kompressions- und Expansionskurven des Kurzzeitversuchs für vorkomprimierte Materialien bei Raumtemperatur

Wie in *Abbildung 4.18* zu erkennen ist, zeigt das Material auch nach einer Vorkompression, unabhängig vom Grad dieser, das bereits in *Kapitel 4.2.1* beschriebene Kompressionsverhalten. Nach der Komprimierung geht das Volumen des Gels auf sein Ausgangsvolumen bzw. das Volumen der Vorkompression zurück und weist damit auch in diesem Fall ein vollständig reversibles Verhalten auf. Die maximale Volumenreduktion ΔV_E entspricht dabei etwa der bei den Versuchen in *Kapitel 4.2.1* für dieses Material ermittelten. Die bei einem direkten Vergleich der Werte feststellbare geringfügige Abweichung ist auf eine Toleranz im Füllgrad zurückzuführen.

Das erhaltene Ergebnis konnte ebenfalls bei einem Gel mit der Mikrohohlkugel-Type *P40C-Ib130* nachgewiesen werden.

Versuche an Materialproben während der Vernetzung

Vorbetrachtung

In *Abbildung 4.19* ist das Verhalten eines Materials, das vor Abschluss seiner Vernetzungsreaktion einer Kompression unterzogen wurde, exemplarisch abgebildet. Die dargestellte Druck-Zeit-Kennlinie beschreibt auch hier einen qualitativen Verlauf, der unabhängig von der verwendeten Mikrohohlkugel-Type gemessen werden kann. Es wird deutlich, dass dieser in seiner Form mit dem in *Abbildung 4.15* dargestellten übereinstimmt. Das Verhalten des gefüllten Gels ist daher als unabhängig vom Zustand des Matrixmaterials zu betrachten und die oben getroffenen Aussagen bezüglich des im Material stattfindenden Ausgleichsvorgangs behalten auch hier Gültigkeit.

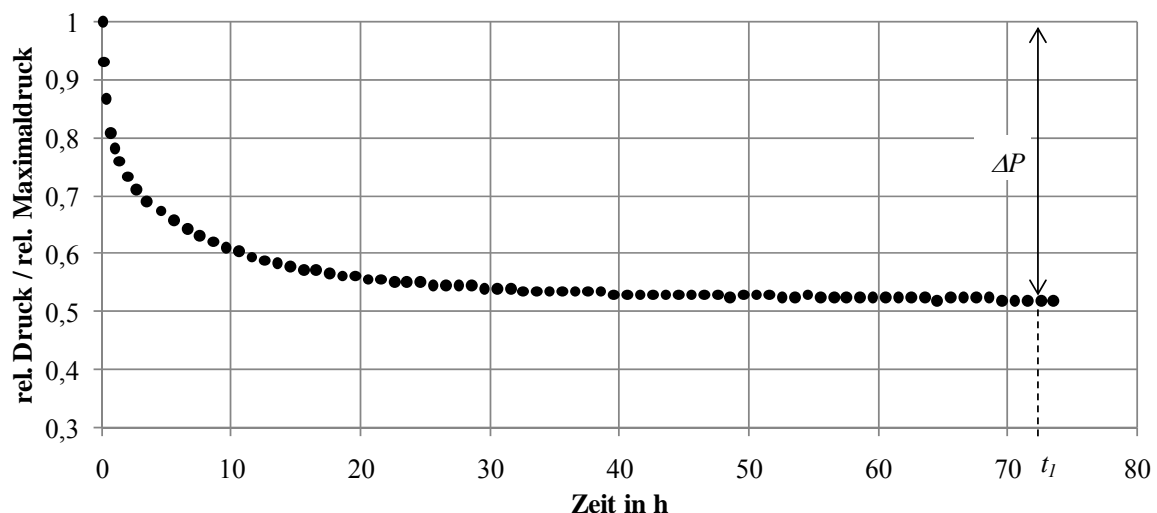


Abb. 4.19: Exemplarische Darstellung der Druck-Zeit-Kennlinie eines während der Vernetzung mit Druck beaufschlagten mikrohohlkugelgefüllten Silikongels bei $T = 23^{\circ}\text{C}$

Für eine nähere Analyse eines möglichen Einflusses des Matrixmaterials sowie des Vernetzungsprozesses auf das Verhalten des Gels wurden in diesem Zusammenhang orientierende Versuche an einem Compound aus Mikrohohlkugeln und einem nicht vernetzungsfähigen Silikonöl durchgeführt. Zur Wahrung der Vergleichbarkeit der Ergebnisse erfolgten die Verarbeitung des Materials sowie die Durchführung der Versuche unter identischen Bedingungen bei gleichem Materialfüllgrad. Die Ergebnisse, auf deren Darstellung hier aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet werden soll, zeigen, dass auch in diesem Fall kein nennenswerter Unter-

schied im Materialverhalten beobachtbar ist und der qualitative Verlauf der Kennlinie mit dem in *Abbildung 4.15 und 4.19* übereinstimmt. Anhand dieses Ergebnisses kann darüber hinaus ein potentieller Einfluss der verwendeten Messtechnik sowie einer inhomogenen Druckverteilung im Probekörper ausgeschlossen werden.

Neben einem Einfluss des Vernetzungsprozesses auf das Materialverhalten während der Kompression sind ebenfalls Auswirkungen auf das Rückstellverhalten des Gels nach einer Verminderung des von außen aufgeprägten Druckes als möglich anzusehen. Dabei ist es denkbar, dass das Matrixmaterial aufgrund seiner erst nach Deformierung der Mikrohohlkugeln stattfindenden Vernetzung diese „enger“ umschließt und so ihre Volumenzunahme bei Druckminderung bzw. -losigkeit beeinträchtigt. Aufgrund des für die durchgeführten Versuche verwendeten Probekörpers ist es im Rahmen dieser Untersuchung allerdings nicht möglich, dieses Rückstellvermögen messtechnisch einwandfrei und damit quantitativ zu erfassen. Visuelle Beobachtungen der Volumenzunahme der Materialien nach den Versuchen, beim Öffnen der Probekörper, lassen jedoch deutlich erkennen, dass auch nach einer Vernetzung im komprimierten Zustand eine gute Rückstellfähigkeit der Gele gegeben ist.

Die Darstellung der nachfolgenden Untersuchungsergebnisse erfolgt analog zu den obigen Ausführungen in erster Linie anhand der gemessenen Maximaldrücke sowie der zum Zeitpunkt $t_1 \approx 72$ h erreichten Druckänderung ΔP . Allein für die Diskussion zum Temperaturverhalten vorkomprimierter Materialproben soll auf die vollständigen Druck-Zeit-Kennlinien zurückgegriffen werden.

Materialverhalten in Abhängigkeit des Kompressionsgrades

Die Untersuchung zum Materialverhalten in Abhängigkeit des Kompressionsgrades erfolgt wieder unter Verwendung eines Gels mit der Mikrohohlkugel-Type *A40M-Ip030*. In *Abbildung 4.20* ist dazu der zu Beginn der Versuche gemessene Maximaldruck im Prüfkörper (1) sowie die relative Druckänderung nach $t_1 \approx 72$ h (2) dargestellt. Das Verhalten des Gels zeigt sowohl beim Verlauf der Maximaldrücke über dem Grad der Kompression als auch bei den Werten des relativen Druckabfalls analoges Verhalten zu dem des vor Versuchsbeginn vernetzten Gels. Die Maximaldrücke weisen das bereits dort beobachtete und in etwa lineare Verhalten über dem Grad der Kompression auf, während die relative Verminderung des Druckes nahe-

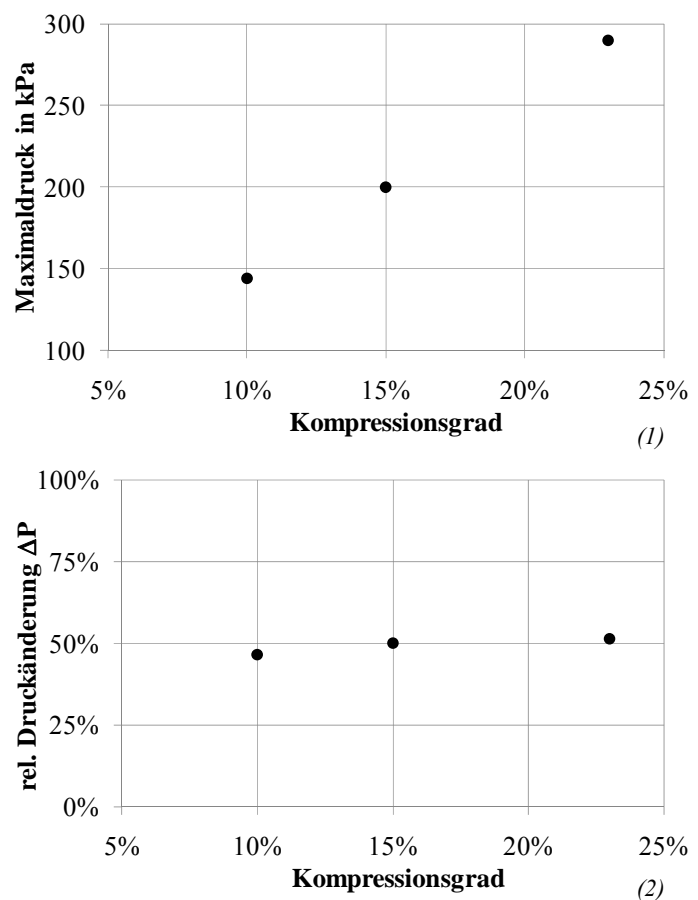


Abb. 4.20: Maximaldruck (1) sowie rel. Druckänderung (2) bei Dauerbelastung vernetzender Materialproben in Abhängigkeit des Kompressionsgrades bei $T = 23^\circ\text{C}$

zu unabhängig von diesem bei etwa $\Delta P = 50\%$ liegt. Die oben ausgeführten Erläuterungen gelten daher hier entsprechend. Einzig die gemessenen Maximaldrücke liegen tendenziell leicht unterhalb denen der obigen Versuche, was auf eine geringe Differenz der Materialfüllgrade der hergestellten Materialproben zurückgeführt werden kann.

Einfluss der Mikrohohlkugel-Type

Aufgrund der beobachteten Parallelen zwischen dem Materialverhalten der vernetzten und dem der vernetzenden Proben soll im Folgenden eine Gegenüberstellung der Gele mit den Mikrohohlkugel-Typen *A40M-Ip030* und *P40C-Ib130* in Form eines Vergleich der „Extreme“ genügen, um den Einfluss der Mikrohohlkugelparameter zu verdeutlichen. In *Tabelle 4.3* sind dazu, analog zu den obigen Ausführungen, die Werte der relativen Druckänderungen bei einem Kompressionsgrad von

$\Delta V = 15\%$ den zur Herstellung des jeweiligen Gels verwendeten Mikrohohlkugel-
Typen zugeordnet.

Verwendete MHK- Type	rel. Druckänderung
A40M-Ip030	50%
P40C-Ib130	25%

Tab. 4.3: Relative Druckänderung vernetzender Materialproben

Die relative Änderung des Druckes zum Zeitpunkt $t_l = 72$ h entspricht auch hier in etwa der bei den Versuchen an vernetzten Materialproben gemessenen. Der positive Einfluss einer Mikrohohlkugel-Type, die eine hohe Dichte sowie als Füllgas Isobutan aufweist, auf den zu verzeichnenden Druckabfall im Probekörper wird auch anhand dieses Versuchs bestätigt. Alle oben getroffenen Aussagen behalten deshalb auch hier ihre Gültigkeit.

Einfluss der Temperatur auf den Druckverlauf im Probekörper

Im Falle technischer Isolierungen, in denen das gefüllte Gel unter „Vorspannung“ in ein geschlossenes Gehäuse vergossen wird, ist das Verhalten des Materials und damit der Druckverlauf im Gehäuse bei sich ändernden Temperaturen von großem praktischen Interesse. Dabei spielt die bereits oben angedeutete Forderung an den Füllstoff Mikrohohlkugeln, sich nach einer Vorkompression des Materials reversibel einer temperaturbedingten Volumenveränderung des inkompressiblen Matrixmaterials anzupassen, eine herausragende Rolle.

Zur Untersuchung dieser Fragestellung wird anhand eines Gels mit der Mikrohohlkugel-Type *P40C-Ib130* ein Versuch durchgeführt, bei dem der Verlauf des Druckes im Probekörper über der Zeit mit der Temperatur als Parameter aufgezeichnet wird. Der Grad der Vorkompression beträgt dabei etwa $\Delta V = 15\%$. Das Ergebnis dieses Versuchs ist in *Abbildung 4.21* in Form der Druck-Zeit-Kennlinie des Materials mit zugehörigem Verlauf der Temperatur im Probevolumen dargestellt.

Zu Beginn weist die Kennlinie den bereits bekannten Verlauf auf (Raumtemperatur, $T = 23\text{ °C}$). Die relative Abnahme des Druckes beträgt bis zu dem Zeitpunkt, an dem das Material mit Hilfe eines Klimaschranks auf etwa $T = -20\text{ °C}$ abgekühlt wird, bezogen auf den während der Vorkompression gemessenen Maximaldruck ca. $\Delta P = 25\%$ und entspricht damit dem oben angegebenen Wert. Der Druck im Probekörper beträgt zu diesem Zeitpunkt etwa $P_{PK23} = 150\text{ kPa}$. Nach Abkühlung des

Materials auf $T = -20\text{ °C}$ fällt dieser auf einen mittleren Wert von $P_{PK-20} = 50\text{ kPa}$. Die Mikrohohlkugeln gleichen in diesem Zustand den temperaturbedingten Volumenschrumpf des Matrixmaterials vollständig aus. Darüber hinaus zeigt der Verlauf der Kennlinie im Bereich der tiefen Temperatur einen schwach ausgeprägten Ausgleichvorgang. Es scheint, dass die Mikrohohlkugeln und damit das gesamte Material nach einem starken Temperaturabfall, der mit einem hohen Druckgradienten einhergeht, eine gewisse Zeit benötigen, um einen stabilen Zustand zu erreichen. Ein Ausgleichvorgang dieser Art deutet sich in mehr oder weniger ausgeprägter Form nach jedem der durchgeführten Temperaturwechsel an und ist sicherlich analog zu den obigen Ausführungen zum einen auf einen thermodynamischen Vorgang und zum anderen auf einen Formierungsprozess der Mikrohohlkugeln zurückzuführen.

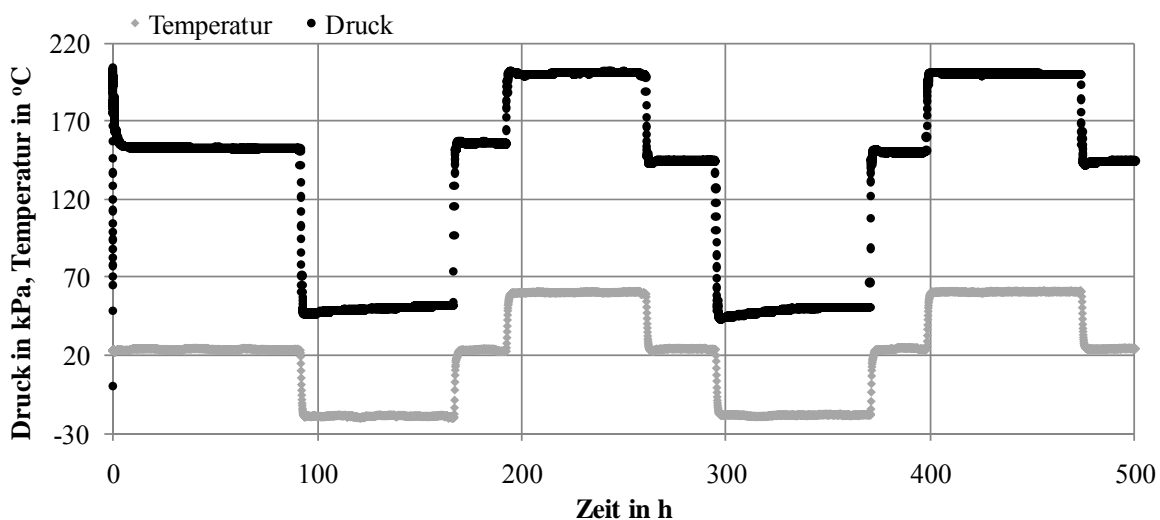


Abb. 4.21: Druck-Zeit-Kennlinie eines vorkomprimierten gefüllten Gels bei Variation der Temperaturen sowie zugehöriger Verlauf der Temperatur im Probekörper

Bei einer Materialtemperatur von $T = 60\text{ °C}$ erreicht der Druck im Probekörper einen mittleren Wert von etwa $P_{PK60} = 200\text{ kPa}$. In diesem Zustand werden die Mikrohohlkugeln aufgrund der Temperaturexpansion des Silikongels weiter komprimiert und gleichen diese aus. Als Ursache für den dabei vergleichsweise „schwach“ ausgeprägten Ausgleichvorgang ist sicherlich ein bei erhöhter Temperatur ebenfalls erhöhter Innendruck der Kugeln anzusehen. Das bedeutet, dass die Kennlinie in diesem Fall hauptsächlich durch das Füllgas bestimmt zu sein scheint.

Weiterhin fällt auf, dass der Druck im Prüfkörper bei Raumtemperatur nach Belastung des Materials mit einer Temperatur von $T = 60\text{ °C}$ (nach $t \approx 270\text{ h}$) leicht unterhalb des Wertes liegt, der zu Beginn der Temperaturerhöhung (nach $t \approx 190\text{ h}$) gemessen wurde. Nach der folgenden Abkühlung ($T = -20\text{ °C}$; nach $t \approx 380\text{ h}$) steigt

dieser jedoch erneut nahezu auf den zuvor gemessenen Wert an. Die Mikrohohlkugeln sind daher nach einer länger andauernden Druck- und Temperaturbelastung offenbar erst durch eine Druckminderung im Probenvolumen dazu in der Lage ihr Ausgangsvolumen wieder einzunehmen.

Das Ergebnis dieses Versuchs zeigt zum einen, dass das vorkomprimierte Material auch bei einer derartigen Temperaturbelastung in dem hier betrachteten Zeitraum ein nahezu vollständig reversibles Verhalten aufweist. Zum anderen wird deutlich, dass auch im Falle einer Materialtemperatur von $T = -20\text{ °C}$ ein noch immer deutlicher Überdruck im Prüfkörper herrscht. Es ist daher auch bei dieser Temperatur davon auszugehen, dass das Material das zur Verfügung stehenden Volumen vollständig ausfüllt und keine Ablösungen von der Gehäusewand sowie im Falle technischer Isolierungen von spannungsführenden Teilen zu erwarten sind, die zu einer Verminderung der elektrischen Festigkeit bzw. zur Zerstörung der Isolierung führen können.

Es ist jedoch zwingend erforderlich, den nach einer Vorkompression des Materials auftretenden Druckabfall bei der Herstellung von technischen Isolierungen zu berücksichtigen und je nach angestrebtem Temperatureinsatzbereich des Bauteils den Druck in diesem so einzustellen, dass die „Vorspannung“ des Materials zur Gewährleistung der Funktionsfähigkeit der Isolierung ausreicht.

4.2.3 Versuche zur Untersuchung des Materialverhaltens bei thermisch-zyklischer Belastung

Im Laufe ihrer Lebensdauer sind bei Isoliersystemen der Hoch- und Mittelspannungstechnik eine Vielzahl mehr oder weniger starker thermischer Belastungszyklen zu erwarten, die neben der dauerhaft zu beherrschenden elektrischen Beanspruchung in der Regel eine bisweilen ebenso kritische Belastungsform darstellen. Die dabei auftretenden irreversiblen und belastungsabhängigen Eigenschaftsänderungen der eingesetzten Isolierstoffe werden als Alterung⁴⁵ bezeichnet. Ziel der in diesem Kapitel beschriebenen Untersuchung ist es deshalb, über die im vorherigen Kapitel dargestellten Versuche hinaus erste praxisnahe Erkenntnisse über die Auswirkungen einer thermisch-zyklischen Alterung auf das Verhalten eines vorkomprimierten mikrohohlkugelgefüllten Silikongels zu gewinnen.

Der in diesem Zusammenhang durchgeführte Versuch erfolgt aus versuchsökonomischen Gründen an nur einer Materialprobe mit Hilfe des für die Untersuchungen in *Kapitel 4.2.2* eingesetzten und in *Kapitel 3.1.3* beschriebenen Druckprüfkörpers. Die Materialprobe wird dazu, analog zu den obigen Ausführungen, zu Beginn

⁴⁵ vgl. *Kapitel 5.3*

der Vernetzungsphase mit einem Kompressionsgrad von $\Delta V = 15\%$ vorkomprimiert und weist nach einer Ausgleichszeit von $t_l = 70$ h bei Raumtemperatur einen Druck im Prüfkörper von $P_l = 100$ kPa auf (vgl. *Kapitel 4.2.2*). Als Mikrohohlkugel-Type wird, bei einem Materialfüllgrad von $K = 40\%$, die Type *A40M-Ip030* verwendet.

Der während des Versuchs mit Hilfe eines Klimaschranks den Materialproben aufgeprägte Temperaturzyklus ist in *Abbildung 4.22* dargestellt. Seine Dauer beträgt $t_{\text{Zykl}} = 24$ h, die Anzahl der aufgeprägten Zyklen $n_{\text{Zykl}} = 100$. Die Grenztemperaturen sind zu $T_u = -40$ °C und $T_o = 90$ °C festgelegt und stellen aus praktischer Sicht extreme Belastungen für das zu untersuchende Material dar.

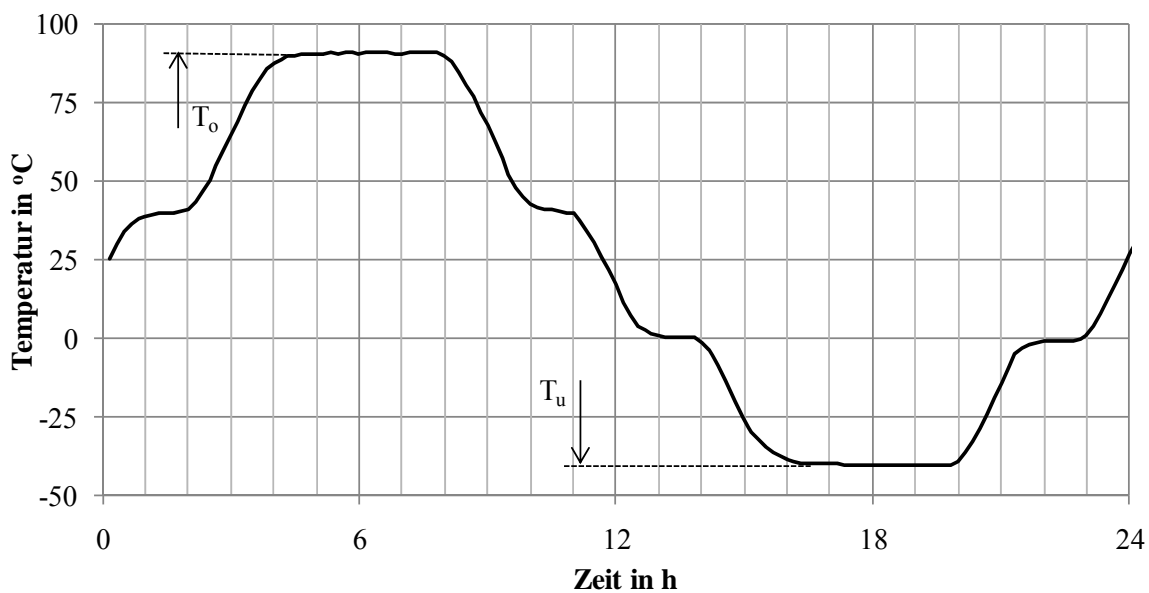


Abb. 4.22: Temperaturzyklus der thermisch-zyklischen Belastung

Der Verlauf des Druckes im Prüfkörper folgt während eines Zyklus aufgrund des geringen Volumens der Materialprobe ohne nennenswerte Verzögerung dem Verlauf der von außen aufgeprägten Temperatur, wie er in *Abbildung 4.22* dargestellt ist (vgl. auch *Abbildung 4.21*). Er weist daher erwartungsgemäß bei der oberen Grenztemperatur von $T_o = 90$ °C einen zyklisch auftretenden Maximalwert auf, anhand dessen die Darstellung und Beurteilung des Materialverhaltens erfolgen kann. *Abbildung 4.23* zeigt dazu den bei $T_o = 90$ °C maximal im Prüfkörper auftretenden Druck über der Anzahl der aufgeprägten Belastungszyklen.

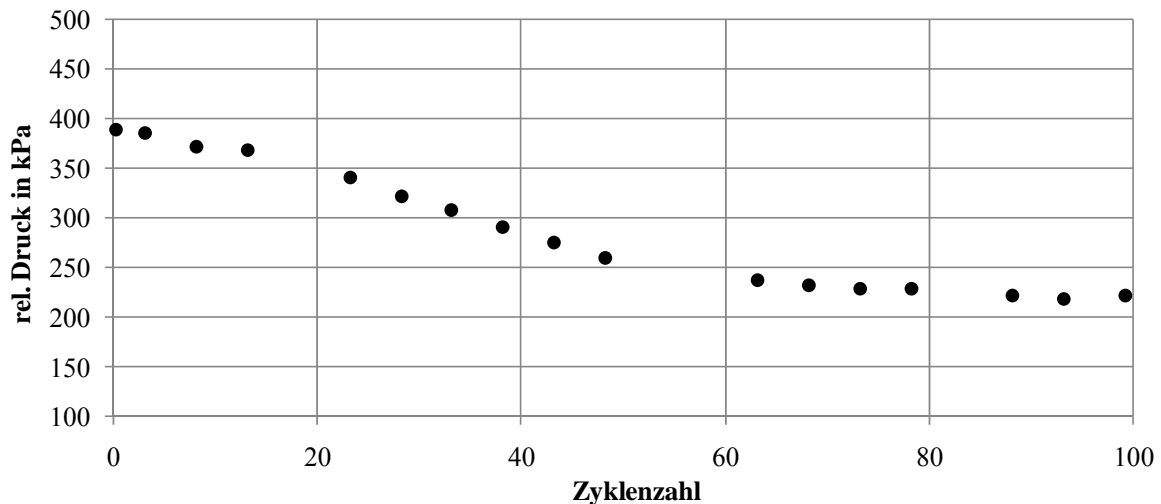


Abb. 4.23: Verlauf des bei $T_o = 90\text{ °C}$ im Prüfkörper auftretenden Maximaldruckes über der Anzahl der durchgeführten Belastungszyklen

Während des ersten Zyklus beträgt der Maximaldruck $P_{1max} = 390\text{ MPa}$ (1. Zyklus; $T_o = 90\text{ °C}$). Mit zunehmender Anzahl der Belastungszyklen nimmt dieser deutlich ab und stabilisiert sich auf einem Wert, der etwa 43 % unter dem des ersten Zyklus liegt ($P_{100max} = 220\text{ kPa}$; 100. Zyklus; $T_o = 90\text{ °C}$). Nach dem Versuch, d.h. nach Ablauf der 100 Zyklen, beträgt der Druck im Prüfkörper bei Raumtemperatur „nur noch“ $P_E = 35\text{ kPa}$ und ist damit im Vergleich zu dem, der vor Versuchsbeginn gemessen wurde ($P_I = 100\text{ kPa}$), um etwa 65 % abgefallen.

Die Ursache für diesen Rückgang liegt offensichtlich in einer irreversiblen Schädigung eines Teils der Mikrohohlkugeln, die zunächst mit der Anzahl der Belastungszyklen zunimmt. Das Material zeigt daher in dieser Phase deutliche Anzeichen einer (thermo-)mechanischen Alterung. Untersuchungen, die seitens eines Mikrohohlkugelherstellers an einer vergleichbaren Mikrohohlkugel-Type⁴⁶ vorgenommen wurden, zeigen, dass eine bei Raumtemperatur durchgeführte zyklische Druckbeanspruchung mit einem Maximaldruck von $P_{max} = 800\text{ kPa}$ erst nach einer deutlich größeren Anzahl von Belastungszyklen ($n_{Zykl} \geq 3000$ Zyklen) zu einer signifikanten und irreversiblen Schädigung der Kugeln führt (vgl. Kapitel 2.2.1) [Exp01]. Bezieht man dieses Ergebnis in die Betrachtung mit ein, so kann gefolgert werden, dass die bei dem hier durchgeführten Versuch beobachtete vergleichsweise „frühe“ Schädigung der Mikrohohlkugeln offenbar auf das Zusammenwirken von mechanischer und thermischer Belastung zurückzuführen ist. So können hohe mechanische Belas-

⁴⁶ Die für die herstellereitig durchgeführte Untersuchung verwendete Mikrohohlkugel-Type weist gegenüber der im Rahmen dieser Untersuchung eingesetzten Kugel-Type die gleiche mittlere Partikelgröße und Dichte sowie gleiches Hüllmaterial auf. Die verwendeten Kugeln stimmen damit in den für diesen Versuch wichtigen Kugelparametern überein.

tungen beispielsweise dazu führen, dass der thermisch-oxidative Abbau von Kunststoffen beschleunigt wird oder Abbauerscheinungen infolge von mikromechanischen Prozessen und Mechanismen im Material auftreten [Ehr07]. In dem hier vorliegenden Fall scheint die Hülle der Mikrohohlkugeln nur bis zu einem gewissen Grad thermo-mechanisch belastbar zu sein. Ihre Zerstörung führt dann zu einem Verlust des Füllgases, das sich aufgrund des sehr guten Gaslösungsvermögens des Silikongels (vgl. *Kapitel 2.1.2*) vollständig in diesem löst und damit nicht mehr als kompressibles Volumen im Material zur Verfügung steht.

Nach etwa 70 Zyklen verbleibt der Druck auf einem stabilen Wert und die Anzahl der geschädigten Kugeln scheint nicht weiter anzusteigen. Ab diesem Punkt ist, aufgrund der geschädigten Mikrohohlkugeln, der effektive Füllgrad und damit das „Volumen“ des Materials⁴⁷ vermutlich so weit zurückgegangen, dass der nun auftretende verminderte Druck keine weiteren Schädigungen mehr nach sich zieht und das Material einen stabilen Zustand erreicht. In diesem Zustand liegt der Wert des Druckes bei Raumtemperatur immer noch deutlich über Atmosphärendruck und das Material ist weiterhin reversibel kompressionsfähig. Auch die Isolationsfähigkeit des Materials bleibt vollständig erhalten, wie bei Raumtemperatur durchgeführte elektrische Versuche an identisch gealterten Materialproben zeigen (vgl. *Kapitel 5.3.2*). Jedoch sinkt mit dem effektiven Füllgrad ebenfalls die „Vorspannung“ des Materials, was bei sehr tiefen Temperaturen aufgrund der Material schrumpfung zu Rissbildungen im Material sowie zu Ablösungserscheinungen an Grenzflächen und damit zum Versagen einer technischen Isolierung führen kann.

Der durchgeführte Versuch stellt aufgrund der großen Temperaturdifferenz sowie der „schnellen“ Temperaturwechsel und des damit einhergehenden großen Druckgradienten im Prüfkörper eine extreme Belastung für das Material dar. In technischen Isolierungen ist hingegen aufgrund der in der Regel z.T. wesentlich größeren Materialvolumina mit deutlich geringeren Druckgradienten im Isoliermaterialtragenden-Bauteil zu rechnen. Darüber hinaus sind, wie die bisher dargestellten Ergebnisse sowie eine Untersuchung eines Mikrohohlkugelherstellers andeuten, bei Verwendung einer Mikrohohlkugel-Type mit größerer Dichte und damit „dickerer“ Kugelhülle positive Auswirkungen auf die Stabilität des Materials bei zyklischer Belastung zu erwarten. Im Rahmen der herstellerseitig durchgeführten Untersuchung wurde die Rückstellfähigkeit einer Mikrohohlkugel-Type nach zyklischer Belastung bei Raumtemperatur in Abhängigkeit ihrer Dichte ermittelt (9500 Zyklen bei einem Belastungsdruck von $P = 800$ kPa). Es zeigte sich, dass die Kugeln mit

⁴⁷ Aufgrund der geschädigten Mikrohohlkugeln nimmt der („effektive“) Füllgrad des Materials ab und das Volumen, das das Material bei Raumtemperatur im unkomprimierten Zustand einnehmen würde, sinkt.

der höchsten Dichte und damit der größter Wandstärke der Beanspruchung am besten standhielten. Ihr Rückstellvolumen betrug nach dem Versuch rund 80 % [Exp01]. Auch die Verwendung einer Mikrohohlkugel-Type mit möglichst hoher Temperaturstabilität der Kugelhülle wirkt sich sicherlich positiv auf das Verhalten des Materials bei gleichzeitig stattfindender thermischer und mechanischer Beanspruchung aus.

5 Untersuchung der elektrischen Materialeigenschaften

Im ersten Teil dieses Kapitels werden die dielektrischen Eigenschaften mikrohohlkugelgefüllter Silikon-gele sowie die Wirkung unterschiedlicher Einflussfaktoren auf diese dargestellt und diskutiert.

Der zweite Teil beschäftigt sich mit der elektrischen Kurzzeitfestigkeit der Materialien im homogenen und quasihomogenen elektrischen Feld in Abhängigkeit verschiedener Mikrohohlkugelparameter sowie relevanter äußerer Einflüsse. Darüber hinaus erfolgt die Darstellung und Diskussion von Untersuchungen zur elektrischen Festigkeit des Materials in Abhängigkeit des beanspruchten Materialvolumens sowie zu seinem Teilentladungsverhalten. Anhand der bei diesen Untersuchungen gefundenen Erkenntnisse soll eine erste Bewertung des Isolierstoffes in Bezug auf seine isoliertechnischen Eigenschaften sowie deren Beeinflussung durch äußere Faktoren, wie sie unter praxisrelevanten Bedingungen auftreten, erfolgen und versucht werden, ein Beitrag zur Klärung des elektrischen Durchschlagmechanismus in mikrohohlkugelgefüllten Silikon-gele zu liefern.

Neben dem Verhalten des Materials bei elektrischer Kurzzeitbelastung ist sein Langzeit- bzw. Alterungsverhalten für einen Einsatz als Isolierstoff von herausragender Bedeutung. Der dritte Teil dieses Kapitels beschäftigt sich deshalb mit dem elektrischen und thermischen Alterungsverhalten mikrohohlkugelgefüllter Silikon-gele bei Belastung im quasihomogenen Feld. Dabei erfolgt neben der Darstellung von Ergebnissen elektrischer Versuche an thermisch vorgealterten Modellisolierungen die Konstruktion und Interpretation der anhand von Spannungssteigerungsversuchen ermittelten Lebensdauerkenlinie eines Materials.

5.1 Bestimmung der dielektrischen Eigenschaften

Eine beanspruchungsgerechte Dimensionierung von Isolierungen setzt neben einer Berücksichtigung der elektrischen Festigkeit des Isoliermaterials die Kenntnis seiner dielektrischen Eigenschaften sowie deren Abhängigkeit von äußeren Einflüssen, wie der Temperatur oder der Belastungsfeldstärke, voraus. So kann eine Veränderung der rel. Permittivität eines Isolierstoffes im Falle eines Mischdielektrikums beispielsweise zu unerwünschten Änderungen der elektrischen Feldverteilung führen, oder ein hoher Verlustfaktor eine kritischen Erwärmung und damit eine thermische Zerstörung der Isolierung zur Folge haben [Kah98; Küc05; Bey92].

Vor diesem Hintergrund sowie der Tatsache, dass in der Literatur bisher nur wenige Angaben über die dielektrischen Eigenschaften mikrohohlkugelgefüllter Silikongele zu finden sind (vgl. *Kapitel 2.2.2*), sollen im Folgenden die Ergebnisse von Versuchen zur Bestimmung der rel. Permittivität ϵ_r , des Verlustfaktors $\tan\delta$ sowie des spezifischen Durchgangswiderstandes ρ dieser Materialien in Abhängigkeit des Materialfüllgrades, der Materialtemperatur sowie der elektrischen Feldstärke dargestellt werden.

Die Versuche erfolgen, sofern nicht ausdrücklich auf etwas anderes hingewiesen wird, unter Verwendung der in *Kapitel 3.2.2* dargestellten Schutzringanordnung an Materialien, die mit der Mikrohohlkugel-Type *A40M-IP030* gefüllt sind. Aus versuchsökonomischen Gründen kann in den meisten Fällen für die Bestimmung der Einzelwerte nur ein Prüfling herangezogen werden.

Zur Gewährleistung eines blasenfreien Vergusses erfolgt das Einbringen des Materials in die Probekörper (Schutzringanordnung) in Anlehnung an [Fin05-1] in zwei Schritten. Im ersten Schritt wird die Hochspannungselektrode (vgl. *Kapitel 3.2.2*) ca. 3 mm hoch mit dem noch unvernetzten Gel übergossen und eine Entgasung durchgeführt. Anschließend werden die Messelektrode sowie der Schutzring aufgesetzt und eine erneute Entgasung durchgeführt. Nach der Vernetzung werden nochmals einige Millimeter Material aufgebracht. Die Anordnung ist derart ausgelegt, dass eine thermisch bedingte Ausdehnung des Gels keine nachweisbare Änderung des Elektrodenabstandes nach sich zieht. Das sich aufgrund thermischer Einwirkung ausdehnende Silikongel kann aufgrund seiner mechanischen Eigenschaften seitlich aus der Plattenanordnung entweichen, so dass nur geringe mechanische Spannungen zwischen den Plattenelektroden zu erwarten sind [Fin05-1].

5.1.1 Einfluss des Materialfüllgrades

Die nachfolgend dargestellten Ergebnisse basieren ausnahmslos auf Versuchen, die bei Raumtemperatur an trockenen Materialproben durchgeführt werden.

Relative Permittivität

Dem Einmischen von Mikrohohlkugeln in Silikongel ist das Einbringen von gasgefüllten Hohlräumen in ein homogenes im Idealfall blasenfreies Dielektrikum gleichzusetzen. Es entsteht ein neues „Gesamtdielektrikum“, das sich aus zwei Materialien mit unterschiedlichen rel. Permittivitäten zusammensetzt, als ein Stoff betrachtet aber nur eine rel. Permittivität aufweist, deren Wert zwischen denen der Einzelkomponenten ($\epsilon_{r_{MHK}} = 1$ und $\epsilon_{r_{SG}} = 2,7$) liegt. Demnach ist eine Abnahme der rel. Permittivität mit steigendem Materialfüllgrad zu erwarten, was auch durch das in *Abbildung 5.1* dargestellte Ergebnis bestätigt wird. Es ist zu erkennen, dass die

rel. Permittivität eine lineare Abhängigkeit vom Füllgrad aufweist. Dies ist durch den ebenfalls linear mit diesem verknüpften Gasanteil im Dielektrikum zu erklären und kann bei Vernachlässigung der Kugelhüllen sowie unter der Annahme, dass sich das neue „Gesamtdielektrikum“ analog zu einer Parallelschaltung aus Kapazitäten verhält, ebenfalls auf mathematischem Wege bestätigt werden:⁴⁸

Aus

$$C_{ges} = C_{MHK} + C_{SG}$$

ergibt sich mit $C = \epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot A / d$ sowie unter Einführung der Faktoren a und b , durch die die Materialanteile und damit die jeweiligen Anteile des Füllgases bzw. des Silikongels an der Gesamtfläche der Kapazität C_{ges} beschrieben werden ($a+b = 1$),

$$\epsilon_{r_{ges}} \cdot \epsilon_0 \cdot (a+b) \cdot A / d = \epsilon_{r_{MHK}} \cdot \epsilon_0 \cdot a \cdot A / d + \epsilon_{r_{SG}} \cdot \epsilon_0 \cdot b \cdot A / d.$$

Die rel. Permittivität des Gesamtdielektrikums kann dann nach

$$\epsilon_{r_{ges}} = a \cdot \epsilon_{r_{MHK}} + b \cdot \epsilon_{r_{SG}} \quad (5.1)$$

berechnet werden. Zum Vergleich ist in *Abbildung 5.1* das Ergebnis dieser Berechnung (für $\epsilon_{r_{MHK}} = 1$ und $\epsilon_{r_{SG}} = 2,7$) den gemessenen Werten gegenübergestellt. Die feststellbaren Abweichungen sind auf Toleranzen im Materialfüllgrad, die eine sensible Reaktion der rel. Permittivität nach sich ziehen, zurückzuführen.

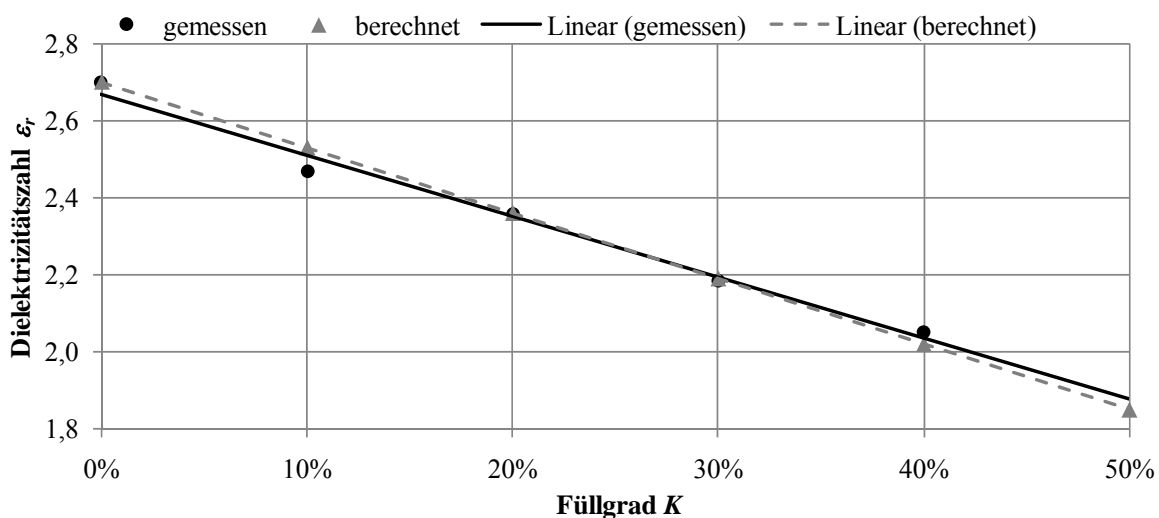


Abb. 5.1: Relative Permittivität ϵ_r der Materialien in Abhängigkeit des Materialfüllgrades (bei $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$ und $\hat{u} = 2,8 \text{ kV}$ gemessene sowie nach (5.1) berechnete Werte)

⁴⁸ Bei der Berechnung wird weiterhin vereinfachend angenommen, dass das Material, analog zu *Abbildung 4.5*, in entmischter Form vorliegt.

Neben den oben dargestellten Versuchen zur Bestimmung der rel. Permittivität in Abhängigkeit des Materialfüllgrades werden orientierende Versuche unter Verwendung einer Platte-Platte-Elektrodengeometrie (Rogowski-Profil), wie sie insbesondere bei der Untersuchung in *Kapitel 5.2.8* verwendet wird, an Materialien mit den Mikrohohlkugel-Typen *A30C-Ip130* und *A95C-Pe130* bei einem Füllgrad von $K = 40\%$ durchgeführt. Ziel dieser Versuche ist es, einen möglichen Einfluss der mittleren Partikelgröße der Kugeln auf die rel. Permittivität zu ermitteln. Zur Sicherstellung, dass die anhand der hier verwendeten Elektrodenanordnung erhaltenen Ergebnisse aussagekräftig sind, werden parallel zu den Versuchen Messungen unter Verwendung der Mikrohohlkugel-Type *A40M-Ip030* durchgeführt, um diese den oben erhaltenen Ergebnissen (Schutzringanordnung) gegenüberzustellen. Die Ergebnisse sind in *Tabelle 5.1* in Form der aus jeweils fünf Realisierungen gewonnenen Mittelwerte (MW) sowie deren Standardabweichungen (StdAw) aufgeführt.

	A40M-Ip030	A30C-Ip130	A95C-Pe130
MW	2,0	2,0	2,0
StdAw	0,05	0,06	0,03

Tab. 5.1: Rel. Permittivitäten von Materialien mit verschiedenen Mikrohohlkugel-Typen ($K = 40\%$; bei $T = 23\text{ °C}$ und $\hat{u} = 2,8\text{ kV}$)

Das Resultat zeigt zum einen, dass die rel. Permittivität des Materials mit der Mikrohohlkugel-Type *A40M-Ip030*, unabhängig von der für die Messung gewählten Elektrodenanordnung einen nahezu gleichen Wert aufweist. Damit ist die Anwendbarkeit der Platte-Platte-Elektrodenanordnung, die im Vergleich zu der oben verwendeten Schutzringanordnung einen deutlich geringeren Herstellungsaufwand erfordert, für orientierende Versuche an den hier untersuchten Materialien belegt. Zum anderen ist bei einem Vergleich der Gele mit den Kugel-Typen *A30C-Ip130* und *A95C-Pe130* festzustellen, dass die rel. Permittivität in dem hier betrachteten Fall keine Abhängigkeit vom mittleren Durchmesser der Mikrohohlkugeln zeigt. Dies ist auf das bei gleichem Füllgrad nahezu gleiche Gasvolumen im Material zurückzuführen. Auch die Dichte der Kugel-Type hat offenbar keinen Einfluss, wie eine Gegenüberstellung der in *Tabelle 5.1* aufgeführten Gele andeutet. Im Falle einer Materialkomprimierung, die mit einer Verminderung des Füllgrades gleichzusetzen ist, ist jedoch eine von dieser abhängige Erhöhung der rel. Permittivität zu erwarten.

Verlustfaktor und spezifischer Durchgangswiderstand

Anhand der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche kann weder für den Verlustfaktor $\tan\delta$ noch für den spezifischen Durchgangswiderstand ρ eine Abhängigkeit vom Füllgrad des betrachteten Materials dokumentiert werden. Die gemessenen Werte sind als Mittelwerte aus allen Versuchsreihen mit zugehöriger Standardabweichung in *Tabelle 5.2* zusammengefasst dargestellt.⁴⁹ Darüber hinaus lässt ein Vergleich der ermittelten Werte mit den in der Literatur für ungefüllte Silikon-gele angegebenen Werten ($\tan\delta = 1 \cdot 10^{-3}$ bis $6 \cdot 10^{-3}$ bzw. $\rho = 10^{16} \Omega \cdot \text{mm}$ bis $10^{17} \Omega \cdot \text{mm}$; vgl. *Kapitel 2.1.2*) in diesem Zusammenhang keine nachweisbaren Unterschiede der Materialien erkennen.

	$\tan\delta$	ρ in $\Omega \cdot \text{mm}$
MW	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{16}$
StdAw	$6,3 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{16}$

Tab. 5.2: Verlustfaktor und spezifischer Durchgangswiderstand der betrachteten Materialien (A40M-Ip030; bei $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$ und $\hat{u} = 2,8 \text{ kV}$)

5.1.2 Einfluss einer erhöhten Materialtemperatur sowie der elektrischen Feldstärke

Bei Raumtemperatur betragen die für das betrachtete Material (A40M-Ip030; $K = 40 \%$) ermittelte rel. Permittivität $\varepsilon_{r|23^\circ\text{C}} = 2,1$ (vgl. *Abbildung 5.1*), der Verlustfaktor $\tan\delta_{23^\circ\text{C}} = 2 \cdot 10^{-3}$ sowie der spezifische Durchgangswiderstand $\rho_{23^\circ\text{C}} = 3,7 \cdot 10^{16}$ (vgl. *Tabelle 5.2*). Mit steigender Temperatur sind eine geringfügige Abnahme der rel. Permittivität sowie ein tendenzieller Anstieg des Verlustfaktors festzustellen. Während die rel. Permittivität bei einer Temperatur von $T = 90 \text{ }^\circ\text{C}$ einen Wert von $\varepsilon_{r|90^\circ\text{C}} = 1,9$ aufweist, steigt der Verlustfaktor auf einen Wert von $\tan\delta_{90^\circ\text{C}} = 4 \cdot 10^{-3}$. Der spezifische Durchgangswiderstand nimmt dagegen bei dieser Temperatur um etwa eine Größenordnung auf einen Wert von $\rho_{90^\circ\text{C}} = 1,4 \cdot 10^{15}$ ab. Eine Abhängigkeit der rel. Permittivität sowie des Verlustfaktors von der Belastungsfeldstärke kann anhand der durchgeführten Versuche in dem betrachteten Spannungsbereich von $\hat{u} = 2,8 \dots 35 \text{ kV}$ nicht nachgewiesen werden.

⁴⁹ Die Messung des Verlustfaktors erfolgt, analog zu den obigen Ausführungen, bei einer Spannung von $\hat{u} = 2,8 \text{ kV}$, die des spezifischen Widerstandes bei einer Gleichspannung in Höhe von $U = 500 \text{ V}$ (vgl. *Kapitel 3.2.3*).

Der beobachtete tendenzielle Anstieg des Verlustfaktors mit der Temperatur ist sicherlich auf die im Dielektrikum entstehenden Polarisations- und Stromwärmeverluste zurückzuführen. Dabei ist davon auszugehen, dass bei erhöhter Temperatur, aufgrund der ebenfalls beobachteten deutlichen Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit (Verringerung des spezifischen Durchgangswiderstandes), die Stromwärmeverluste gegenüber den Polarisationsverlusten überwiegen [Küc05].

Eine mit steigender Temperatur verbundene Abnahme der rel. Permittivität ist typisch für einen sich vermindernenden Beitrag der Orientierungspolarisation zur Gesamtpolarisation eines Isolierstoffs und auf eine mit der Temperatur ansteigende Wärmebewegung der Moleküle zurückzuführen, die eine vollständige Ausrichtung der Dipole im elektrischen Feld behindert [Bey92; Küc05].

5.2 Untersuchungen zur elektrischen Kurzzeitfestigkeit im homogenen und quasihomogenen elektrischen Feld

Die Untersuchungen zur elektrischen Kurzzeitfestigkeit der Materialien im homogenen und quasihomogenen elektrischen Feld erfolgen, sofern nicht ausdrücklich auf etwas anderes hingewiesen wird, stets nach der in den *Kapiteln 3.2.1 und 3.2.3* dargestellten Methodik, an Materialproben, die nach *Kapitel 3.4* hergestellt und behandelt sind. Zur Auswertung bzw. zum Vergleich der Versuchsergebnisse wird nach *Kapitel 3.3* das 63 %-Quantil des Spitzenwertes der elektrischen Durchschlagfeldstärke \hat{E}_{D63} herangezogen sowie, bei Bedarf, der Formparameter δ der zugehörigen Verteilungsfunktion, für deren Bestimmung mindestens fünf Einzelrealisierungen je Versuchsreihe zugrunde liegen. Die Diskussion und Bewertung der Ergebnisse erfolgt unter Einbezug von Versuchen, die zu Vergleichszwecken an dem als Matrixmaterial eingesetzten ungefüllten Silikongel durchgeführt werden.

5.2.1 Einfluss des Füllgrades

Für die Untersuchung der elektrischen Kurzzeitfestigkeit in Abhängigkeit des Materialfüllgrades werden analog zu *Kapitel 4.1 und 4.2.1* zunächst Materialien mit den Mikrohohlkugel-Typen *A30C-Ip130* und *A95C-Pe130* betrachtet, deren bedeutender Unterschied in ihrem mittleren Durchmesser liegt. Diesen soll neben dem ungefüllten Silikongel ein Material mit der Type *A40M-Ip030* gegenübergestellt werden, anhand dessen, aus versuchsökonomischen Gründen, einige der nachfolgend dargestellten Untersuchungen ausschließlich durchgeführt werden. Die Versuche erfolgen in einem ersten Schritt bei netzfrequenter Wechselspannung. Anhand der Mikrohohlkugel-Type *A40M-Ip030* soll darüber hinaus die Kurzzeitfestigkeit

bei Gleichspannung in Abhängigkeit des Füllgrades betrachtet werden. Die Steigerung der Belastungsspannung erfolgt in allen Fällen mit einer einheitlichen Steigerungsrate von $v_U = 2 \text{ kV/s}$.

Der maximale bei diesen Untersuchungen betrachtete Materialfüllgrad wird aus herstellungstechnischen Gründen auf $K = 40 \%$ festgelegt. Bei höheren Füllgraden kann aufgrund der deutlichen Zunahme der Viskosität des Materials nicht sichergestellt werden, dass dieses vor der Vernetzung ausreichend entgast ist bzw. keine Lufteinschlüsse aufweist, die die elektrische Festigkeit der Modellisolierungen auf undefinierte Weise beeinflussen könnten (vgl. *Kapitel 4.2.1*).

Die *Abbildungen 5.2 und 5.3* zeigen die 63 %-Quantile der Durchschlagfeldstärken für Wechsel- bzw. Gleichspannungsbelastung über dem Füllgrad der Materialien. Bei ihrer Betrachtung ist zu beachten, dass die Schlagweite der verwendeten Kugel-Kugel-Elektrodenanordnung im Falle der Wechselspannungsbeanspruchung (*Abbildung 5.2*) $s = 2 \text{ mm}$ und im Falle der Gleichspannungsbelastung (*Abbildung 5.3*) $s = 1 \text{ mm}$ beträgt.⁵⁰

Unabhängig von der Schlagweite ist jedoch offensichtlich, dass der Wert der elektrischen Festigkeit der gefüllten Materialien bei Gleich- sowie Wechselspannungsbeanspruchung gegenüber dem des ungefüllten Gels einen sehr starken Rückgang aufweist. Dieser beträgt in beiden Fällen bis zu 50 %. Ein Einfluss des Materialfüllgrades ist dabei unabhängig von der verwendeten Mikrohohlkugel-Type statistisch nicht nachweisbar, da die 95 %-Konfidenzintervalle der Werte eine z.T. deutliche Überlappung zeigen.

Die Abnahme der elektrischen Festigkeit der gefüllten Materialien gegenüber der des ungefüllten Gels ist zweifelsohne auf das Vorhandensein der Mikrohohlkugeln in der Gelmatrix zurückzuführen. Es scheint, dass mit den Mikrohohlkugeln festigkeitsmindernde Fehlstellen in das Silikongel eingebracht werden, die diesen deutlichen Rückgang der elektrischen Festigkeit nach sich ziehen. Dabei spielt es im Hinblick auf die Lage der 63 %-Quantile der Durchschlagfeldstärken offenbar eine untergeordnete Rolle, wie hoch der Materialfüllgrad und damit die Anzahl der „eingemischten Fehlstellen“ ist. Einzig ausschlaggebend scheint daher zu sein, dass Mikrohohlkugeln in der Gelmatrix vorhanden sind.

⁵⁰ Die dargestellten Versuchsreihen wurden zu verschiedenen Zeitpunkten sowie unter verschiedenen Rahmenbedingungen mit unterschiedlichen Intentionen durchgeführt und werden allein aus Gründen der Übersichtlichkeit an dieser Stelle zusammen dargestellt. Die Schlagweitenunterschiede der Elektrodenanordnungen sind auf diesen Umstand zurückzuführen.

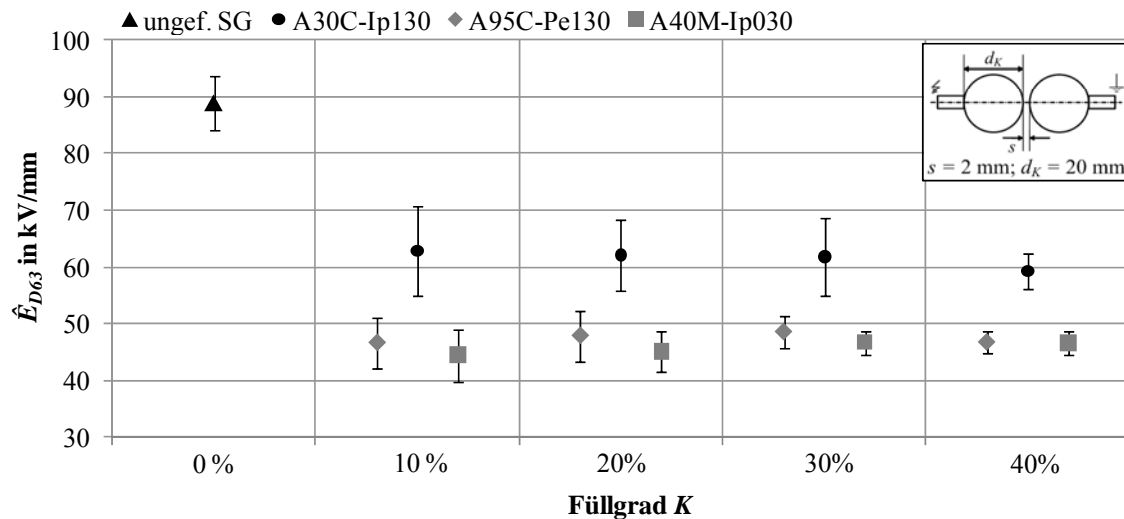


Abb. 5.2: 63 %-Quantile (mit 95 %-Konfidenzintervallen) der maximalen elektrischen Durchschlagfeldstärke \hat{E}_{D63} über dem Füllgrad des Materials bei 50 Hz-Wechselspannung

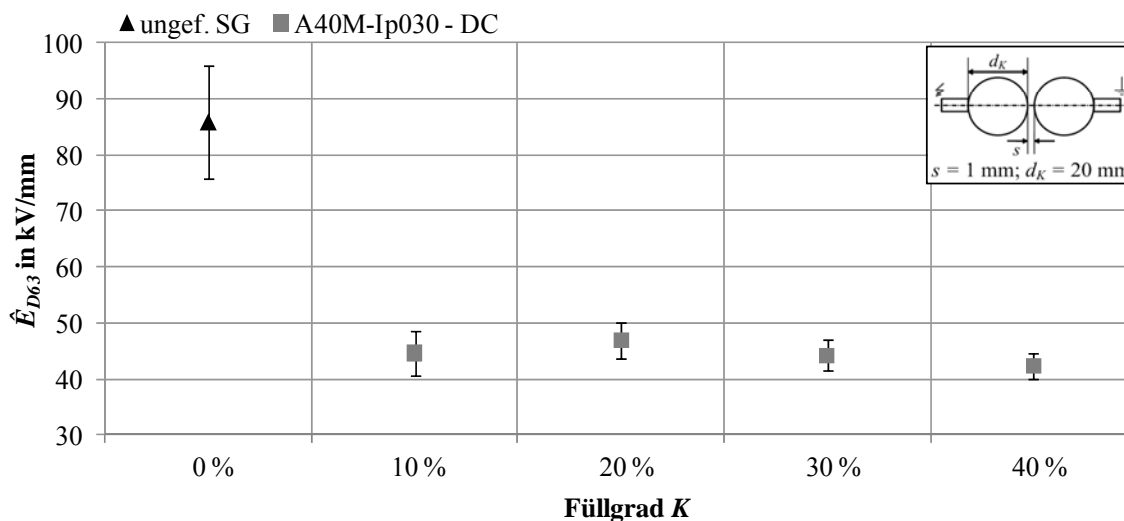


Abb. 5.3: 63 %-Quantile (mit 95 %-Konfidenzintervallen) der maximalen elektrischen Durchschlagfeldstärke \hat{E}_{D63} über dem Füllgrad des Materials bei Gleichspannung

Betrachtet man in diesem Zusammenhang die in *Abbildung 5.4* dargestellten Formfaktoren der zu den Versuchen mit Wechselspannungsbeanspruchung gehörigen Verteilungsfunktionen, die als Maß für die Streuung der Einzelrealisierungen aufzufassen sind, so ist ein tendenzieller, wenn auch stark unsicherheitsbehafteter Anstieg ihrer Werte mit steigendem Materialfüllgrad festzustellen.⁵¹ Die damit einhergehen-

⁵¹ Ein qualitativ gleiches Verhalten zeigt sich bei einer Betrachtung der Formfaktoren der bei Gleichspannungsbeanspruchung ermittelten Verteilungsfunktionen. Da sich die nachfolgenden Ausführungen allein auf das qualitative Verhalten beziehen, kann aus Gründen der Übersichtlichkeit an dieser Stelle auf eine Darstellung dieser verzichtet werden.

de tendenzielle Abnahme der Messwertstreuung kann auf zweierlei Weise gedeutet werden. Auf der einen Seite ist es denkbar, dass mit steigendem Füllgrad der Prozess des Durchschlags immer weniger durch das zwischen den Mikrohohlkugeln befindliche Matrixmaterial beeinflusst wird. Je geringer der Füllgrad des Materials ist, desto größer sind die Abstände der einzelnen Mikrohohlkugeln in der Matrix und desto wahrscheinlicher ist ein Einfluss des für seine vergleichsweise große Messwertstreuung bekannten Matrixmaterials Silikongel auf das Durchschlagverhalten des Compounds [Fin05; Rue02]. Mit steigendem Füllgrad nimmt der Anteil der Hohlräume und damit der Anteil des im Material befindlichen Gases zu. Damit müsste, aufgrund der unterschiedlichen rel. Permittivitäten des Gases ($\epsilon_r \approx 1$) und des Silikongels ($\epsilon_r \approx 2,7$), ebenfalls eine Verringerung der elektrischen Feldstärke im Silikongel einhergehen. Unter der Annahme, dass die ins Matrixmaterial eingebrachten Hohlräume ursächlich für die Initiierung des Durchschlages sind und vor dem Hintergrund, dass Gase generell eine geringe Streuung in ihren Durchschlagwerten aufweisen [Kär82], kann gefolgert werden, dass ihr Einfluss auf das Materialverhalten mit dem Füllgrad zunimmt. Auf der anderen Seite ist ein Einfluss von im Material befindlichen Strukturinhomogenitäten, die durch ein mögliches Agglomerieren der Mikrohohlkugeln insbesondere bei niedrigen Füllgraden auftreten und deren Einfluss mit steigendem Füllgrad abnimmt, als Ursache für die erhöhte Messwertstreuung bei geringen Füllgraden denkbar.

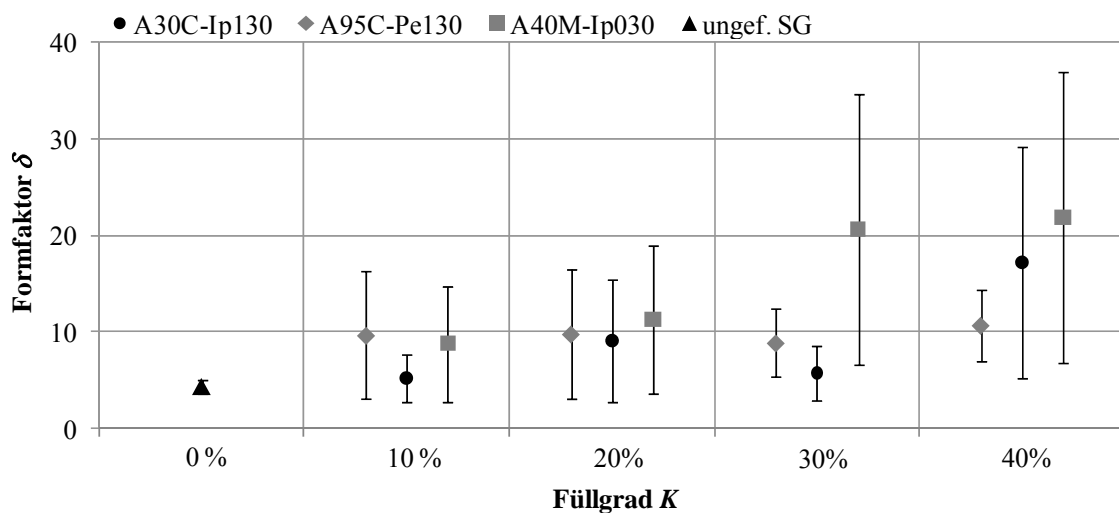


Abb. 5.4: Formfaktoren der zu den Versuchen mit Wechselspannungsbeanspruchung gehörigen Verteilungsfunktionen (mit 95 %-Konfidenzintervallen)

Als eine wichtige Erkenntnis, die aus den Ergebnissen der dargestellten Untersuchung abgeleitet werden kann, ist die Möglichkeit anzusehen, den Füllgrad der Materialien aufgrund der Unabhängigkeit ihrer elektrischen Festigkeit von diesem, anhand anderer Kriterien festlegen zu können. So ist es beispielsweise möglich, den Füllgrad aus mechanischer Sicht zu optimieren und an die jeweilige Anwendung anzupassen, ohne eine Verschlechterung des elektrischen Isolationsvermögens zu riskieren. Darüber hinaus kann vor diesem Hintergrund eine Untersuchung des Materials hinsichtlich der interessierenden Einflussfaktoren anhand nur eines Materialfüllgrades als zulässig angesehen werden. Die nachfolgend dargestellten Untersuchungen erfolgen daher ausschließlich an Materialien mit einem Füllgrad von $K = 40\%$. Dieser stellt aus Sicht der Materialkomprimierbarkeit im Rahmen der in dieser Arbeit bestehenden Möglichkeiten der Materialverarbeitung den optimalen Füllgrad dar (vgl. *Kapitel 4.2.1*).

5.2.2 Einfluss der mittleren Partikelgröße

Bei einer Betrachtung der in *Abbildung 5.2* dargestellten Durchschlagfestigkeiten der Materialien mit den Mikrohohlkugel-Typen *A30C-Ip130* und *A95C-Pe130* deutet sich bereits eine Abhängigkeit dieser von der mittleren Partikelgröße der eingemischten Mikrohohlkugel-Type an. Diese soll im Folgenden anhand von drei unterschiedlichen Mikrohohlkugel-Typen-Paaren bei einem einheitlichen Materialfüllgrad von $K = 40\%$ näher untersucht werden. Die Kugel-Typen der einzelnen Paare unterscheiden sich lediglich in ihrem mittleren Durchmesser und weisen darüber hinaus identische Parameter auf. Die Paare, die sich untereinander in ihrer Dichte, ihrem

Hüllenmaterial, ihrer Beschichtung sowie ihrem Füllgas unterscheiden,

MHK-Paar I	MHK-Paar II	MHK-Paar III
A30C-Ip130	A40M-Ip030	P20MS-Ib040
A95C-Pe130	A80M-Ip030	P40MS-Ib025
		P80MS-Ib025

Tab. 5.3: Zuordnung Mikrohohlkugelpaare

sind in *Tabelle 5.3* zusammengefasst aufgeführt. Dem Mikrohohlkugel-Typen-Paar III wird eine weitere Type gegenübergestellt, die neben einer kleineren mittleren Partikelgröße eine gegenüber den anderen beiden Kugel-Typen leicht erhöhte Dichte aufweist. Sie soll dennoch in die Betrachtung einbezogen werden, da ein möglicher Einfluss dieser leicht erhöhten Dichte als gering gegenüber dem möglichen Einfluss ihrer mittleren Partikelgröße einzuschätzen ist. Die Versuche erfolgen bei netzfrequenter Wechselspannung mit einer einheitlichen Steigerungsrate der Belastungsspannung von $v_U = 2\text{ kV/s}$ und einer Schlagweite von $s = 2\text{ mm}$ (Kugel-Kugel-Elektrodenanordnung).

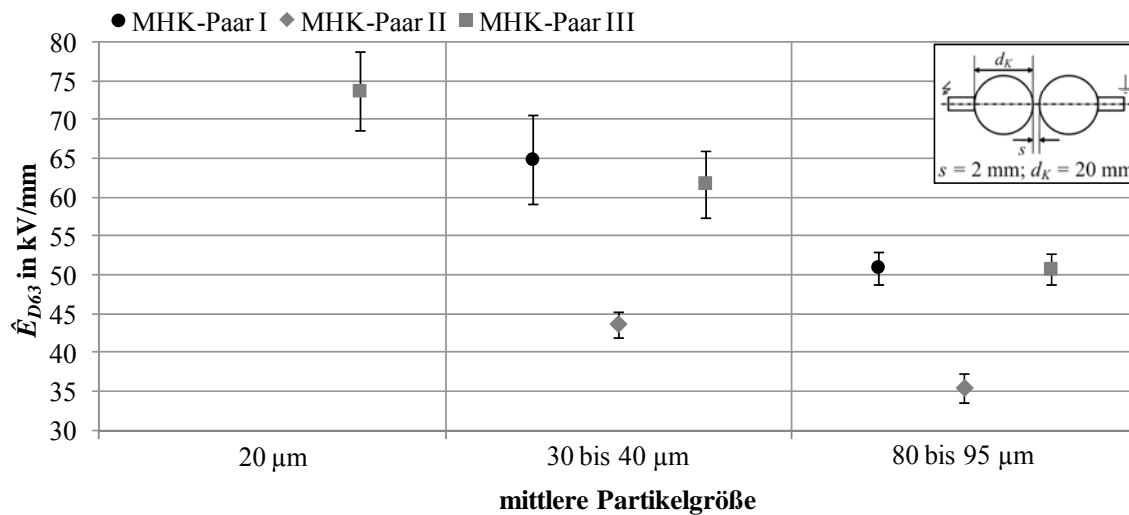


Abb. 5.5: 63 %-Quantile (mit 95 %-Konfidenzintervallen) der maximalen elektrischen Durchschlagfeldstärke \hat{E}_{D63} über der mittleren Partikelgröße der verwendeten Mikrohohlkugel-Typen

Abbildung 5.5 zeigt die 63 %-Quantile der Durchschlagfeldstärken des gefüllten Materials über dem mittleren Durchmesser der Mikrohohlkugel-Typen und bestätigt das bereits angedeutete Material-verhalten. Die elektrische Durchschlagfestigkeit des Materials steigt unabhängig von der betrachteten Mikrohohlkugel-Type mit abnehmendem mittleren Durchmesser der Mikrohohlkugel-Type in deutlichem Maße an. Darüber hinaus fällt auf, dass der 95 %-Konfidenzbereich der eingezeichneten Werte tendenziell mit zunehmendem mittleren Durchmesser der Kugel-Typen abnimmt.

Betrachtet man in diesem Zusammenhang die in *Abbildung 5.6* dargestellten Werte der Formfaktoren der zugehörigen Verteilungsfunktionen, so weisen diese trotz einer großen Unsicherheit darauf hin, dass mit kleiner werdendem mittleren Durchmesser tendenziell eine höhere Streuung der Messwerte verbunden ist. Dies deutet auf einen mit sinkendem mittleren Durchmesser wachsenden Einfluss der Partikelgrößenverteilung der Mikrohohlkugel-Typen hin. Offenbar bestimmen auch bei den Mikrohohlkugel-Typen mit kleineren mittleren Durchmessern die aufgrund ihrer Partikelgrößenverteilung vorhandenen vergleichsweise großen Mikrohohlkugeln die Festigkeit des Materials. Aufgrund der im Vergleich zu den Mikrohohlkugel-Typen mit großem mittleren Durchmesser jedoch geringeren Wahrscheinlichkeit ihres Auftretens steigt die Streuung der Messwerte. Je größer der mittlere Durchmesser der Kugel-Type und damit der Durchmesser der größten vorhandenen Mikrohohlkugeln ist, desto weniger sensibel scheint das Material auf eine „breite“ Verteilungsdichte der Partikel zu reagieren. Das gegenüber den anderen Mikrohohl-

kugel-Typen-Paaren abweichende Verhalten des Paares II ist durch eine vergleichsweise „enge“ Partikelgrößenverteilung der beiden Kugel-Typen zu erklären.

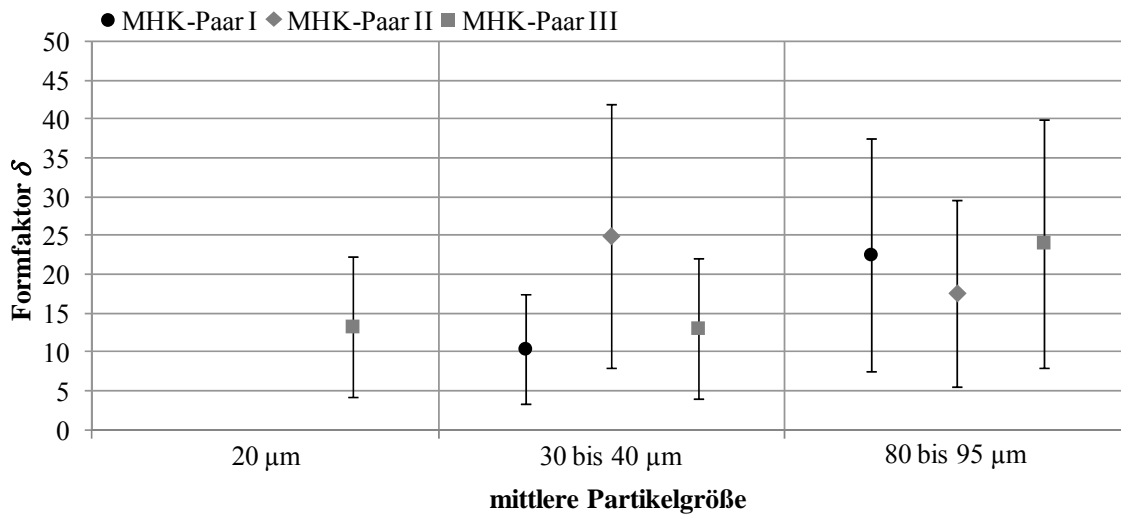


Abb. 5.6: Formfaktoren der Verteilungsfunktionen (mit 95 %-Konfidenzintervallen)

Das bei dieser Untersuchung erhaltene Ergebnis lässt darauf schließen, dass der gasgefüllte Hohlraum der Mikrohohlkugeln vermutlich eine wichtige Rolle bei dem im Material stattfindenden Durchschlagprozess spielt. Eine tiefergehende Auseinandersetzung damit sowie mit den möglichen Ursachen des bei diesen Versuchen beobachteten Materialverhaltens erfolgt aufgrund der komplexen Zusammenhänge sowie der hohen Relevanz dieser Ergebnisse für dieses Thema in zusammenhängender Form in den *Kapiteln 5.2.9* und *5.2.10*.

5.2.3 Einfluss der Dichte, des Füllgases sowie der Beschichtung der Kugelhülle

Die bisher dargestellten Untersuchungsergebnisse weisen neben einer Abhängigkeit der elektrischen Kurzzeitfestigkeit mikrohohlkugelgefüllter Gele von der mittleren Partikelgröße der verwendeten Mikrohohlkugel-Typen auf einen z.T. deutlichen Einfluss ihrer Parameter Dichte, Füllgas sowie Material und Beschichtung der Kugelhülle hin. Da sich die im Rahmen dieser Arbeit verfügbaren Kugel-Typen jedoch in der Regel in mehr als einem dieser Parameter unterscheiden, ist es zumeist nicht möglich das elektrische Kurzzeitdurchschlagverhalten der Materialien in Abhängigkeit nur eines Parameters darzustellen. Ein Vergleich der Materialien anhand der zur Verfügung stehenden Mikrohohlkugel-Typen erlaubt deshalb in den meisten Fällen allein Rückschlüsse auf den tendenziellen Einfluss eines Parameters. Die Auswahl der für die folgenden Untersuchungen in die Betrachtung einbezogenen

Mikrohohlkugel-Typen erfolgt daher vor dem Hintergrund, möglichst präzise Aussagen über den Einfluss einzelner Kugelparameter treffen zu können.

Für die Versuche werden die Mikrohohlkugel-Typen *A40M-Ip030*, *A80M-Ip030*, *A95C-Pe130*, *A40M-Ib060*, *P40MS-Ib025* und *P80MS-Ib025* eingesetzt, deren Parameter in *Tabelle 3.6* zusammengefasst aufgeführt sind. Die untersuchten Materialien weisen einen einheitlichen Füllgrad von $K = 40\%$ auf. Ihre elektrische Prüfung erfolgt unter Verwendung einer Kugel-Kugel-Elektroden-anordnung mit einer Schlagweite von $s = 2\text{ mm}$ bei netzfrequenter Wechselspannung und einer linearen Steigerung der Belastungsspannung ($v_U = 2\text{ kV/s}$).

In *Abbildung 5.7* sind die 63 %-Quantile der Durchschlagfeldstärken verschiedener Materialien nach dem in den verwendeten Mikrohohlkugeln enthaltenen Füllgas geordnet dargestellt. Eine erste Betrachtung legt nahe, dass die Materialien mit den Mikrohohlkugel-Typen, die Isobutan als Füllgas enthalten, prinzipiell eine höhere elektrische Festigkeit aufweisen als die Materialien mit Isopentan gefüllten Kugeln. Dies kann allerdings nicht zweifelsfrei festgestellt werden, da die Mikrohohlkugel-Typen der elektrisch festeren Gele neben einem anderen Füllgas entweder ein anderes Hüllenmaterial sowie eine andere Beschichtung ihrer Hülle oder eine höhere Dichte aufweisen. Letztere hat sicherlich, wie die folgenden Ausführungen nahe legen, einen positiven Einfluss auf die elektrische Festigkeit. Sie ist aber aufgrund des in dem hier betrachteten Fall noch moderaten Unterschiedes, mit großer Wahrscheinlichkeit nicht allein für die Zunahme der Durchschlagfeldstärke verantwortlich. Dies deutet ein Vergleich der Gele mit den Kugel-Typen *A40M-Ip030* und *A40M-Ib060* an, die sich neben dem Füllgas allein in ihrer Dichte unterscheiden. Die Annahme, dass der gasgefüllte Hohlraum der Mikrohohlkugeln eine bedeutende Rolle beim Durchschlagprozess des Materials spielt sowie die Tatsache, dass Isobutan einen deutlich höheren Dampfdruck als Isopentan aufweist und damit einen möglicherweise höheren Druck in den Kugeln hervorruft, untermauern darüber hinaus diese These (vgl. *Kapitel 4.2*).

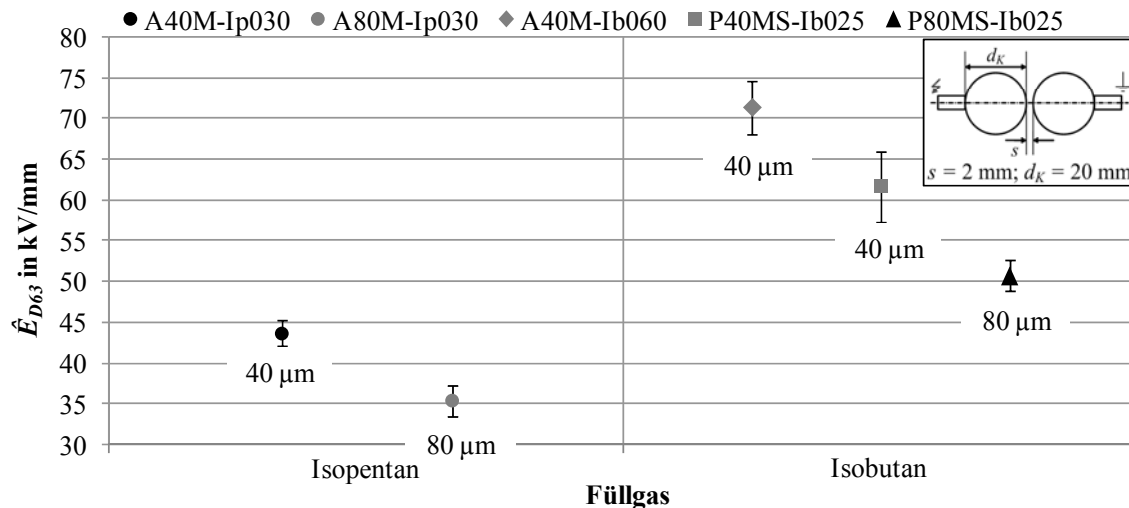


Abb. 5.7: 63 %-Quantile (mit 95 %-Konfidenzintervallen) der maximalen elektrischen Durchschlagfeldstärke \hat{E}_{D63} verschiedener Materialien geordnet nach dem Füllgas der verwendeten Mikrohohlkugel-Typen (Parameter: mittlere Partikelgröße)

Der tendenzielle Einfluss der Dichte der Mikrohohlkugel-Typen wird ebenfalls bei einer Gegenüberstellung der Materialien mit den Kugel-Typen *A80M-Ip030* und *A95C-Pe130* deutlich. Diese unterscheiden sich neben ihrer Dichte zwar ebenfalls in ihren Parametern mittlere Partikelgröße und Füllgas sowie in der sicherlich vernachlässigbaren Beschichtung ihrer Kugelhülle (s.u.), lassen aber insbesondere aufgrund der ähnlichen Struktur ihrer Füllgase (gleiche Molare Masse) sowie ihres vergleichsweise geringen Unterschiedes im mittleren Durchmesser eine Bewertung der elektrischen Festigkeit in Abhängigkeit der Dichte zu. *Abbildung 5.8* zeigt in diesem Zusammenhang die 63 %-Quantile der Durchschlagfeldstärken beider Materialien über der Dichte der verwendeten Mikrohohlkugel-Type.

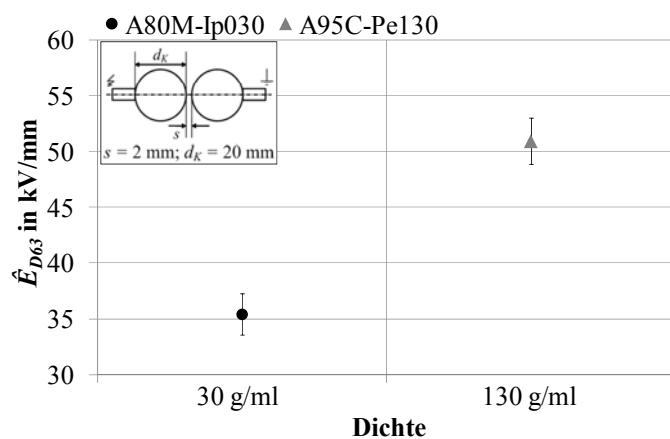


Abb. 5.8: 63 %-Quantile (mit 95 %-Konfidenzintervallen) der maximalen elektrischen Durchschlagfeldstärke \hat{E}_{D63} verschiedener Materialien über der Dichte der verwendeten Mikrohohlkugel-Typen

Der Vergleich legt die Vermutung nahe, dass die elektrische Kurzzeitfestigkeit der Materialien mit zunehmender Dichte der Kugel-Typen ansteigt. Eine andere Ursache für das beobachtete Verhalten, wie bei-

spielsweise ein Druckunterschied in den Kugeln, kann jedoch ebenfalls nicht gänzlich ausgeschlossen werden.

Während anhand der durchgeführten Versuche ein Einfluss des Füllgases sowie der Dichte der verwendeten Mikrohohlkugel-Typen auf die elektrische Festigkeit der Gele zumindest als sehr wahrscheinlich einzustufen ist, kann auf ihrer Basis kein Hinweis auf eine Abhängigkeit dieser vom Material der Kugelhüllen gefunden werden.

Auch ein etwaiger bzw. tendenzieller Einfluss der Kugelbeschichtung ist nicht nachweisbar. Allerdings deutet ein Vergleich der Gele mit den Mikrohohlkugel-Typen *A40M-Ip030* und *A40M-Ib060* an, dass der Durchschlag des Materials in den Mikrohohlkugeln initiiert wird und nicht in der Grenzfläche zwischen Mikrohohlkugel und Matrixmaterial (vgl. *Kapitel 5.2.9 und 5.2.10*). Dies spricht gegen einen nennenswerten Einfluss der Kugelbeschichtung auf die elektrische Festigkeit der Gele. Andernfalls wären die Durchschlagfestigkeiten beider Materialien auf einem ähnlichen Niveau zu erwarten, da beide Kugel-Typen sowohl in ihrem Hüllmaterial als auch in ihrer Beschichtung übereinstimmen.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass neben der mittleren Partikelgröße der Mikrohohlkugeln sowohl ihr Füllgas als auch ihre Dichte offenbar einen bedeutenden Einfluss auf die elektrische Kurzzeitfestigkeit der gefüllten Gele ausüben. Dabei scheinen sich zum einen das Füllgas Isobutan und zum anderen eine möglichst hohe Dichte und damit große Wandstärke der Kugeln positiv auf diese auszuwirken. Ein Einfluss der Mikrohohlkugelparameter Hüllen- sowie Beschichtungsmaterial ist hingegen nicht nachweisbar.

5.2.4 Einfluss der Temperatur

Technische Isoliersysteme sind unter praktischen Bedingungen in der Regel thermischen Belastungen ausgesetzt. Da die elektrische Festigkeit insbesondere bei organischen Polymeren in vielen Fällen eine temperaturabhängige Größe darstellt, eine zuverlässige Isolationsfähigkeit des Materials bei einem Einsatz in der Hoch- und Mittelspannungsisolationstechnik über einen spezifizierten Temperaturbereich jedoch gegeben sein muss, sind Untersuchungen zum Einfluss der Temperatur auf die elektrische Festigkeit mikrohohlkugelgefüllter Silikongele notwendig und von großem praktischen Interesse. Aus diesem Grund werden im Folgenden die Ergebnisse von Versuchen dargestellt, die eine Bewertung der elektrischen Festigkeit verschiedener gefüllter Gele in Abhängigkeit der Temperatur erlauben. Dabei soll anhand von Materialien mit den Mikrohohlkugeltypen *A40M-Ip030*, *A80M-Ip030*, *A95C-Pe130* sowie *P40MS-Ib025* der Einfluss verschiedener Mikrohohlkugelparameter auf das Temperaturverhalten des Materials untersucht werden.

Die Bestimmung der Durchschlagfeldstärke erfolgt aus versuchsökonomischen Gründen neben der Referenztemperatur von $T = 23\text{ °C}$ allein für die Temperaturen $T = -40\text{ °C}$ und $T = 90\text{ °C}$, die jedoch aus isoliertechnischer Sicht Extremwerte darstellen. Vor ihrer elektrischen Prüfung (50 Hz-Wechselspannung; $v_U = 2\text{ kV/s}$) werden die Modellisolierungen für $t = 24\text{ h}$ spannungslos bei der jeweiligen Temperatur gelagert. Damit ist sichergestellt, dass sie sich bei der unmittelbar nach ihrer Entnahme aus dem Klimaschrank stattfindenden Prüfung thermisch in einem stationären Zustand befinden (vgl. *Kapitel 4.2.2* und *4.2.3*).

In *Abbildung 5.9* sind die 63 %-Quantile der Durchschlagfeldstärken der betrachteten Materialien denen des ungefüllten Gels gegenübergestellt. Zunächst wird deutlich, dass die elektrische Festigkeit des ungefüllten Gels nahezu unabhängig von der Temperatur ist. Die zwar statistisch aufgrund der großen Überlappung der 95 %-Konfidenzbereiche nicht zweifelsfrei nachweisbare, jedoch tendenziell erkennbare geringfügig verringerte Festigkeit bei $T = -40\text{ °C}$ ist sicherlich auf eine im Material befindliche Restfeuchte zurückzuführen. Diese kann, wie in [Fin05-1] gezeigt, bei Temperaturen kleiner als 0 °C eine Bildung von freiem emulgiertem Wasser im Material verursachen und so eine Verringerung der Festigkeit nach sich ziehen. Die gleichbleibende Festigkeit bei hohen Temperaturen ist auf die im Allgemeinen sehr gute Temperaturbeständigkeit von Silikonen zurückzuführen, die aus der hohen Bindungsenergie der Si-O-Kette resultiert (vgl. *Kapitel 2.1.2*).

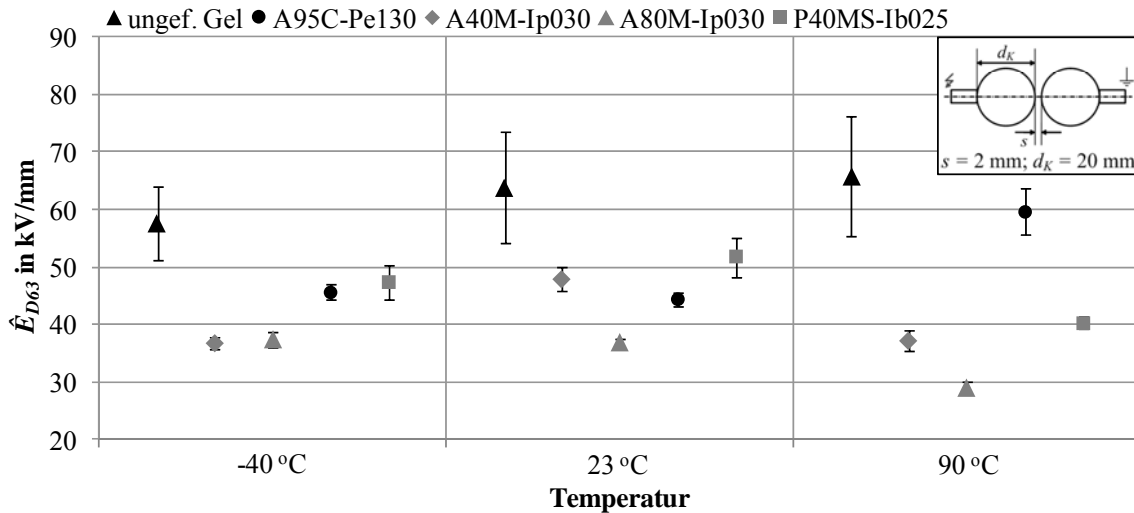


Abb. 5.9: 63 %-Quantile (mit 95 %-Konfidenzintervallen) der maximalen elektrischen Durchschlagfeldstärke \hat{E}_{D63} verschiedener Materialien über der Materialtemperatur

Gegenüber dem ungefüllten Gel zeigen die mikrohohlkugelgefüllten Materialien ein z.T. deutlich anderes sowie parameterabhängiges Verhalten. Während die elektrische Festigkeit der Materialien mit den Kugel-Typen, die eine „kleine“ mittlere Partikelgröße (*A40M-Ip030* und *P40MS-Ib025*) aufweisen, bei $T = -40\text{ °C}$ einen mehr oder weniger ausgeprägten Rückgang gegenüber der Festigkeit bei Raumtemperatur zeigt, verbleibt die der Gele mit „größeren“ Kugeln (*A80M-Ip030* und *A95C-Pe130*) in diesem Temperaturbereich auf einem nahezu konstanten Wert. Dies wird bei einem Vergleich der Materialien mit den Kugel-Typen *A40M-Ip030* und *A80M-Ip030*, die sich allein in diesem Parameter unterscheiden, besonders deutlich. Gleichzeitig deutet ein Vergleich der Ergebnisse der Gele mit den Mikrohohlkugel-Typen *P40MS-Ib025* und *A40M-Ip030* an, dass die übrigen Parameter (insbesondere Füllgas, Hüllenmaterial und Kugelbeschichtung) hier eine eher untergeordnete Rolle spielen (beide Gele zeigen eine Abnahme ihrer Festigkeit).

Das beobachtete Verhalten ist mit großer Wahrscheinlichkeit in erster Linie auf die mit dem mittleren Durchmesser der Kugeln zunehmende Wandstärke der Kugelhüllen zurückzuführen (vgl. Kapitel 4.2.2). Während bei Raumtemperatur eine geringere Kugelgröße sowie ein Füllgas mit vergleichsweise hohem Dampfdruck positive Auswirkungen auf die elektrische Festigkeit zeigen (vgl. Kapitel 5.2.2 und 5.2.3), überwiegt bei $T = -40\text{ °C}$, das heißt bei einer Temperatur die sowohl bezüglich der mechanischen Eigenschaften des Hüllenmaterials einen Grenzbereich darstellt als auch vergleichsweise geringe Gasdrücke bzw. eine flüssige Gasphase innerhalb der Kugeln bedingt (vgl. Kapitel 4.2.1), offenbar die stabilisierende Eigenschaft einer „dickeren“ Kugelwandung. Sie ist in diesem Fall dazu in der Lage, den

im Inneren der Kugeln stattfindenden Entladungen sowie möglichen Kräften, die durch den temperaturbedingten Schrumpfung des Matrixmaterials verursacht werden, länger standzuhalten.

Allerdings können in diesem Zusammenhang eine temperaturbedingte Minderung der elektrischen Festigkeit der Grenzflächen zwischen Matrixmaterial und Mikrohohlkugeln, die aufgrund der größeren „Gesamtgrenzfläche“ bei den Materialien mit den „kleineren“ Mikrohohlkugeln bei diesen stärker ins Gewicht fallen könnte sowie ein möglicher Einfluss von im Material befindlicher Restfeuchte ebenfalls nicht gänzlich ausgeschlossen werden. Jedoch lassen sowohl die Tatsache, dass die in ihren grenzflächenbestimmenden Eigenschaften Hüllenmaterial sowie -beschichtung übereinstimmenden Kugel-Typen *A40M-Ip030* und *A80M-Ip030* einen deutlichen Unterschied in ihrem Verhalten aufweisen, als auch die identisch durchgeführte Konditionierung der Materialien, dies als Ursachen als eher unwahrscheinlich erscheinen.

Betrachtet man das Verhalten der gefüllten Gele bei einer Temperatur von $T = 90\text{ °C}$, so ist festzustellen, dass ihre elektrische Festigkeit, mit Ausnahme der des Materials mit der Kugel-Type *A95C-Pe130*, gegenüber der bei Raumtemperatur gemessenen in etwa gleichem Maße (um jeweils ca. 25 %) zurückgeht. Als Ursachen für den in diesen Fällen beobachteten Rückgang sind zwei Effekte vorstellbar. Zum einen könnte eine durch die hohe Materialtemperatur hervorgerufene Stabilitätsminderung der Kugelhüllen sowohl zu einer druckbedingten Volumenvergrößerung der Kugeln als auch zu einer verminderten Festigkeit der Kugelwand gegenüber Entladungen führen. Zum anderen ist eine aufgrund der temperaturbedingten Ausdehnung des Silikongels stattfindende Deformation der Mikrohohlkugeln denkbar, die zu lokalen Feldstärkeüberhöhungen und damit bereits bei geringerer Belastungsspannung zum Durchschlag der Modellisolierungen führt.

Gegenüber der bei $T = 90\text{ °C}$ zu verzeichnenden Festigkeitsminderung der oben beschriebenen Materialien zeigt das Gel mit der Mikrohohlkugel-Type *A95C-Pe130* ein gänzlich anderes Verhalten. Die bei dieser Temperatur bestimmte Durchschlagfeldstärke dieses Materials liegt deutlich über der bei Raumtemperatur gemessenen. Als Ursache für den beobachteten Unterschied ist die deutlich höhere Dichte dieser Kugel-Type anzunehmen. Die damit einhergehende verhältnismäßig große Wandstärke bedingt eine sehr stabile Kugelhülle, die im Gegensatz zu den vergleichsweise dünnen Kugelwänden der anderen Kugel-Typen sowohl einer durch das Matrixmaterial aufgetragenen mechanischen Belastung als auch einem höheren Kugelnenddruck standhält, der dann zu einer druckbedingten Festigkeitserhöhung des Füllgases und damit zu dem beobachteten Anstieg der Durchschlagfestigkeit des Materials führt.

Auch wenn anhand der durchgeführten Versuche eine vollständige Klärung der Ursachen des beobachteten Materialverhaltens nicht möglich ist, können dennoch wichtige Erkenntnisse aus diesen für einen praktischen Einsatz des Materials im Bereich der Isoliertechnik abgeleitet werden. Zum einen kann festgestellt werden, dass im Falle tiefer Einsatztemperaturen bei der Wahl des zu verwendenden Materials tendenziell eine Mikrohohlkugel-Type mit großer mittlerer Partikelgröße zu bevorzugen ist. Zum anderen scheint eine hohe Dichte der Kugel-Type stets einen positiven Einfluss auf die Temperaturabhängigkeit des Materialverhaltens auszuüben. In beiden Fällen spielt daher die mechanische Stabilität der Mikrohohlkugeln eine offenbar entscheidende Rolle.

5.2.5 Einfluss einer Materialkompression

Im Folgenden werden die Ergebnisse von Versuchen dargestellt und diskutiert, bei denen die untersuchten Materialien vor ihrer Durchschlagprüfung im noch unvernetzten Zustand, analog zu den in *Kapitel 4.2.2* durchgeführten mechanischen Untersuchungen, einer Kompression unterzogen werden. Ziel dieser Untersuchung ist es, erste Erkenntnisse über die Auswirkungen einer „Vorspannung“ auf die elektrische Festigkeit eines in einem geschlossenen Gehäuse vergossenen Materials zu erhalten.

Als Modellisolierungen werden die in *Kapitel 3.1.3* beschriebenen Druckprüfkörper eingesetzt, die zur Ermittlung der elektrischen Festigkeit des Materials mit der in *Kapitel 3.2.1* dargestellten Kugel-Kugel-Elektrodenanordnung (Schlagweite $s = 1 \text{ mm}$) versehen sind. Die Verarbeitung des Gels erfolgt nach dem in *Kapitel 3.4* dargestellten Verfahren, jedoch aufgrund des nach dem Befüllen stattfindenden Verschlusses der Prüfkörper ohne eine sich anschließende Konditionierung. Da die Herstellung der Modellisolierungen zeitgleich und unter identischen Bedingungen durchgeführt wurde, sind die erhaltenen Ergebnisse dennoch untereinander uneingeschränkt vergleichbar. Die elektrische Prüfung (50 Hz-Wechselspannung, $v_U = 2 \text{ kV/s}$) erfolgt bei Raumtemperatur nach einer Standzeit der Modellisolierungen von ca. $t = 70 \text{ h}$. Somit ist sichergestellt, dass der Druck in den Prüfkörpern seinen stationären Endwert erreicht hat (vgl. *Kapitel 4.2.2*). Die Versuche erfolgen unter Verwendung der Mikrohohlkugel-Typen *A95C-Pe130* und *A40M-Ip030* bzw. *A40M-Ip030*.

In den *Abbildungen 5.10* und *5.11* sind die 63 %-Quantile der maximalen Durchschlagfeldstärken der untersuchten Materialien über dem Grad ihrer Kompression bzw. exemplarisch anhand eines Materials über dem Druck im Probekörper dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die elektrische Festigkeit beider Materialien zunächst mit zunehmendem Kompressionsgrad und damit erhöhtem Druck im Prüfvolumen

um bis zu 18 % gegenüber der des unkomprimierten Gels abnimmt. Bei starker Kompression steigt sie hingegen auf einen Wert der etwa 10 % über dem des unkomprimierten Materials liegt an ($\Delta V = 30\%$ bzw. $P = 418\text{ kPa}$).

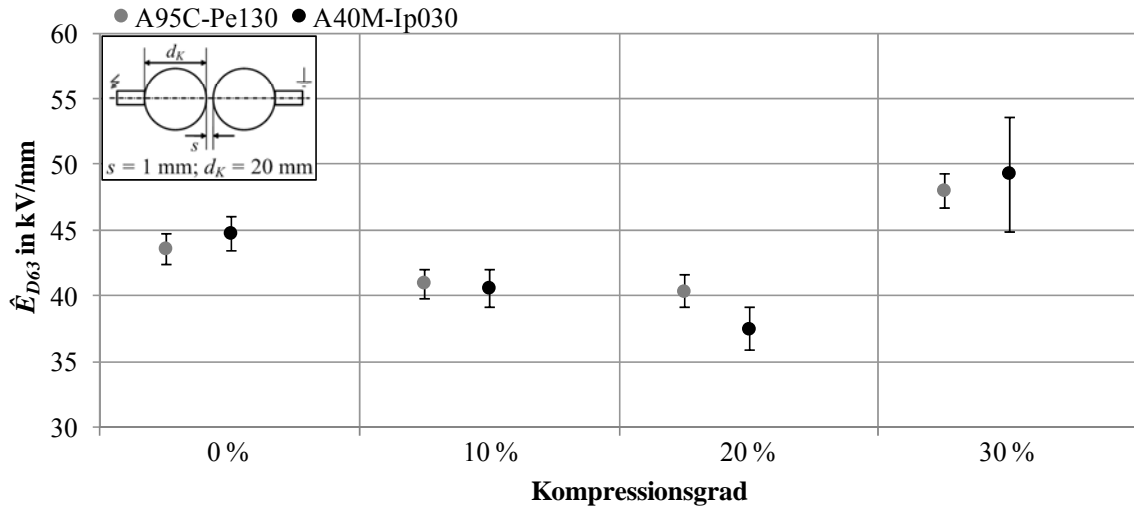


Abb. 5.10: 63 %-Quantile (mit 95 %-Konfidenzintervallen) der maximalen elektrischen Durchschlagfeldstärke \hat{E}_{D63} komprimierter Materialproben über ihrem Kompressionsgrad ($T = 23\text{ °C}$)

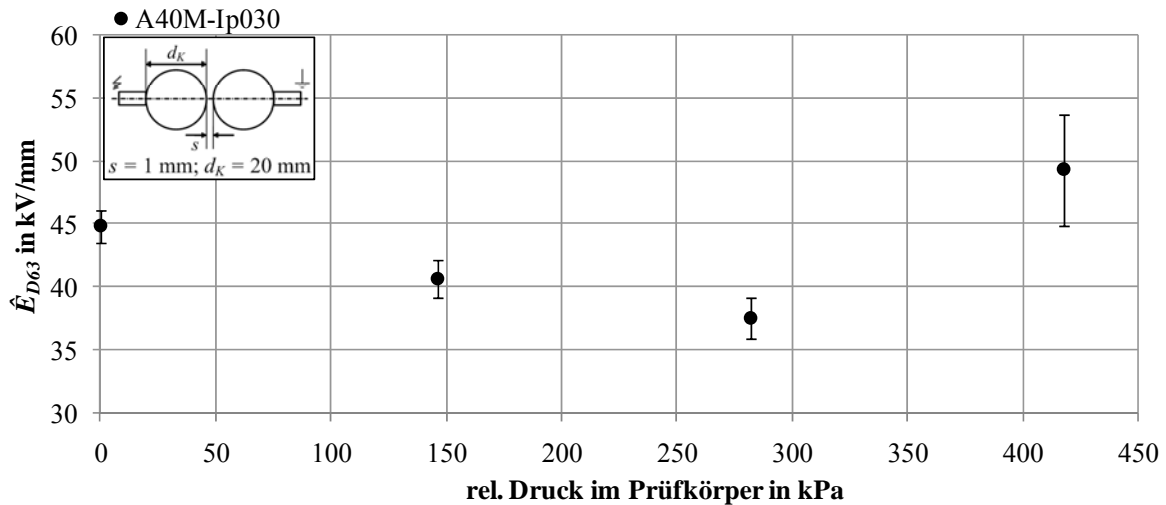


Abb. 5.11: 63 %-Quantile (mit 95 %-Konfidenzintervallen) der maximalen elektrischen Durchschlagfeldstärke \hat{E}_{D63} komprimierter Materialproben über dem Druck im Prüfvolumen

Als Ursache für den zunächst zu beobachtenden Festigkeitsverlust sind Überhöhungen der elektrischen Feldstärke denkbar, die aufgrund der Deformation der Mikro-hohlkugeln (vgl. *Abbildung 4.6*) sowie einer sich möglicherweise bildenden flüssigen Phase des Füllgases im Material auftreten (vgl. *Kapitel 4.2.1*) und als Entstehungsort für frühzeitig stattfindende elektrische Entladungen angesehen werden

können. Im Falle der stark komprimierten Materialproben, deren Komprimierung ihrer maximalen Kompressionsfähigkeit nahe kommt, ist hingegen anzunehmen, dass die Mikrohohlkugeln aufgrund ihres nun fast vollständig zusammengedrückten Zustandes ein nur noch sehr kleines Gasvolumen sowie sicherlich einen erhöhten Innendruck aufweisen. Unter der Voraussetzung eines in den gasgefüllten Hohlräume initiierten Durchschlages, ist es nun denkbar, dass die in den Kugeln in diesem Zustand zur Verfügung stehenden Entladungsstrecken eines höheren elektrischen Feldes bedürfen, um eine Entladungslawine und damit möglicherweise den Durchschlag der gesamten Isolierstrecke auszulösen [Küc05; Kah98].

Einfluss der Materialtemperatur auf die elektrische Kurzzeitfestigkeit komprimierter Materialien

Neben der bei Raumtemperatur bestehenden Abhängigkeit der elektrischen Festigkeit vom Kompressionsgrad ist es für einen technischen Einsatz der gefüllten Gele wichtig, den Einfluss der Materialtemperatur auf das Durchschlagverhalten des komprimierten Materials zu kennen und beurteilen zu können. In diesem Zusammenhang sind im Folgenden die Ergebnisse von Versuchen an einem Material mit der Mikrohohlkugel-Type *A40M-Ip030* dargestellt, bei denen sowohl der Kompressionsgrad des Materials als auch die Materialtemperatur variiert werden. Alle übrigen Rahmenbedingungen entsprechen den oben beschriebenen. Die Wahl der Temperaturstufen erfolgt aus vergleichszwecken analog zu denen in *Kapitel 5.2.4*.

Wie in *Abbildung 5.12* zu erkennen ist, nimmt die elektrische Festigkeit der Modellisolierungen bei einer Materialtemperatur von $T = -40\text{ °C}$ nahezu unabhängig vom Grad der Kompression gegenüber der bei Raumtemperatur ermittelten um bis zu 20 % ab. Das Material zeigt damit auch im komprimierten Zustand ein zu den in *Kapitel 5.2.4* dargestellten Ergebnissen analoges Verhalten. Der Druck in den Probevolumina sinkt aufgrund des temperaturbedingten Materialschrumpfes in allen drei Fällen auf Werte nahe dem Atmosphärendruck.⁵² Damit ist zu erwarten, dass das Volumen der Mikrohohlkugeln ebenfalls nahe ihrem bei Atmosphärendruck eingenommenen Volumen liegt. Dennoch ist eine durch ein zu rasches Abkühlen des Materials verhinderte vollständige Rückstellung der bei tiefen Temperaturen weniger elastischen Mikrohohlkugeln (vgl. *Kapitel 4.2.1*) und eine damit verbundene punktuelle Feldstärkeüberhöhung im Material als mögliche Ursache für den hier zu verzeichnenden Festigkeitsverlust nicht auszuschließen.

⁵² Da eine Temperatur von $T = -40\text{ °C}$ für die verwendete Druckmesstechnik, die bei den Versuchen versuchsbegleitend eingesetzt wurde, einen Grenzbereich darstellt, kann der Druck im Probevolumen bei dieser Temperatur nur abgeschätzt werden. Auf eine ausführliche Darstellung soll deshalb an dieser Stelle verzichtet werden.

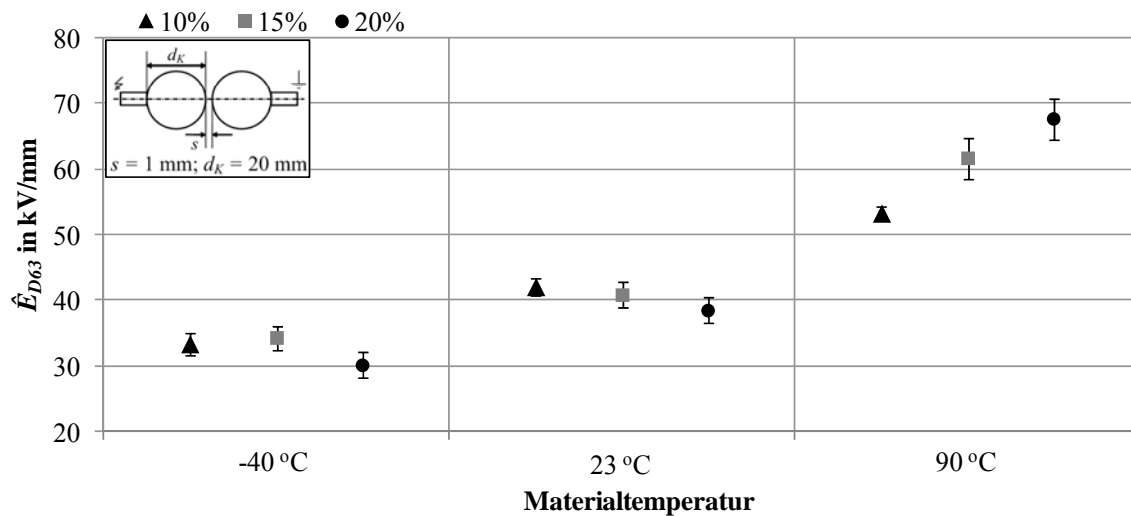


Abb. 5.12: 63 %-Quantile (mit 95 %-Konfidenzintervallen) der maximalen elektrischen Durchschlagfeldstärke \hat{E}_{D63} verschieden komprimierter Materialproben in Abhängigkeit der Materialtemperatur

Darüber hinaus ist es denkbar, dass eine unvollständige Rückstellung der Kugeln in Verbindung mit einer möglicherweise verringerten Klebrigkeit des Matrixmaterials anders als bei unkomprimierten (offenen) Modellisolierungen in diesem Fall zu Ablösungen in der Grenzfläche zwischen Mikrohohlkugeln und Silikongel und damit zu einem Absinken der elektrischen Festigkeit dieser führt. Zudem könnte eine druck- sowie temperaturbedingte Bildung einer flüssigen Gasphase ebenfalls zu den bereits angesprochenen Feldstärkeüberhöhungen im Material führen, in denen der elektrische Durchschlag bei geringeren äußeren Feldstärken eingeleitet wird.

Weiterhin ist vorstellbar, dass aufgrund der nicht vorhandenen Möglichkeit, die Modellisolierungen vor den elektrischen Versuchen einer Trocknung zu unterziehen, im Material vorhandene Feuchtigkeit zu der beobachteten Verminderung der Festigkeit führt (vgl. Kapitel 5.2.4).

Bei einer Materialtemperatur von $T = 90^\circ\text{C}$ nimmt die elektrische Festigkeit des komprimierten Gels im Vergleich zu der bei Raumtemperatur ermittelten hingegen stark zu. Dabei zeigt sie eine deutliche Abhängigkeit vom Grad der Vorkompression des Materials. Je höher dieser ist, desto höher ist die ermittelte elektrische Festigkeit des Gels. Dies ist analog zu den obigen Ausführungen sicherlich auf die bei dieser Temperatur in den Prüfkörpern herrschenden Drücke, die im Falle einer Vorkompression von $\Delta V = 20\%$ bei etwa $P_{20\%90^\circ\text{C}} = 500\text{ kPa}$ liegen, sowie die damit verbundenen nur noch sehr kleinen Gasvolumina, in denen aufgrund der erhöhten Temperatur ein ebenfalls erhöhter Gasdruck herrscht, zurückzuführen.

5.2.6 Einfluss von Feuchtigkeit

Isolierstoffe sind unter praktischen Betriebsbedingungen häufig Feuchtigkeit ausgesetzt. Ihre Anwesenheit führt dabei bei allen organischen Isolierstoffen zu einer Verschlechterung ihrer Isoliereigenschaften. So kann sie beispielsweise Feldverzerrungen, Hydrolyse sowie einen Anstieg des Verlustfaktors bedingen und damit zu einer Verminderung der elektrischen Festigkeit des betreffenden Materials führen [Kär82; Kah98].

Während die Festigkeit von Luftisolierungen von der absoluten Luftfeuchtigkeit abhängt, ist bei festen und flüssigen Isolierstoffen die relative Luftfeuchtigkeit von Bedeutung. Im Falle flüssiger Isolierstoffe lösen sich dabei aufgrund von Wechselwirkungen die im Gas befindlichen Wassermoleküle auf molekularer Ebene. Im Festkörper hingegen überwiegt im Allgemeinen die Kondensation der Wassermoleküle in Kapillaren, was eine mehr oder weniger ausgeprägte und von der Struktur des Festkörpers abhängige Quellung nach sich zieht. In Polymeren wird darüber hinaus die Diffusion, die gemeinhin einen durch Konzentrationsunterschiede hervorgerufenen Stofftransport im molekularen Bereich beschreibt, als wichtigster Transportmechanismus für Feuchtigkeit angesehen. Dabei findet der Wassertransport aufgrund der Brown'schen Molekularbewegung⁵³ durch statistische Platzwechselfvorgänge von Wasser- und Polymermolekülen statt, bei denen die Wassermoleküle in die freien Volumina⁵⁴ zwischen den Polymermolekülen diffundieren können. Die Diffusion wird deshalb von der inneren Struktur der Polymere (Kettenlänge, Verzweigungsfaktor) stark beeinflusst. Das Eindringen der Wassermoleküle erfolgt in allen Fällen angetrieben durch ein Wasserdampfpartialdruckgefälle zwischen dem Feststoff und der Umgebung so lange, bis sich ein Gleichgewichtszustand einstellt [Kah98; Klo74; Weh02].

Ungefüllte Silikongele zeigen bereits bei einem sehr geringen Feuchtigkeitsanteil eine signifikante Änderung ihrer elektrischen Eigenschaften und insbesondere eine drastische Verminderung ihrer elektrischen Festigkeit (vgl. *Kapitel 2.1.2*) [Fin05-1; Fin05-2;]. Aus diesem Grund ist auch bei den hier betrachteten mikrohohlkugelfüllten Silikongelen eine Beeinflussung der elektrischen Festigkeit durch Kontakt zu einer Umgebung mit erhöhtem Feuchtigkeitsgehalt zu erwarten. Dabei ist die

⁵³ Die Brown'sche Molekularbewegung beschreibt die thermisch getriebene Eigenbewegung von Teilchen bei Temperaturen über $T = 0 \text{ °K}$ [Tip09].

⁵⁴ Als Grundlage für das Verständnis der Diffusion gilt die Theorie des freien Volumens in Polymeren. Danach setzt sich das Gesamtvolumen in einem Polymer aus dem van-der-Waals-Volumen der Polymerketten und den Leerstellen (dem „freien Volumen“) in dem Polymernetzwerk zusammen. Das freie Volumen ist dabei in zwei unterschiedliche Volumenanteile aufzuteilen: Das interstitielle freie Volumen, das von den Polymerketten für ihre anharmonischen Schwingungen benötigt wird sowie das freie Hohlraumvolumen, welches allein für Diffusionsvorgänge zur Verfügung steht [Weh02].

Höhe einer etwaigen Festigkeitsminderung von entscheidender Bedeutung für die Auslegung von Isolierungen bzw. ausschlaggebend bei der Beurteilung der prinzipiellen Eignung des Materials als Isolierstoff für bestimmte Applikationen, bei denen ein Feuchtigkeitskontakt nicht auszuschließen oder zu vermeiden ist. Darüber hinaus ist es für die Bewertung und den Vergleich von Versuchsergebnissen von großer Wichtigkeit, das Verhalten des Materials in Abhängigkeit verschiedener Umgebungsfeuchten sowie insbesondere im Hinblick auf die Dauer einer Feuchteexposition bzw. Exsikkation zu kennen und beurteilen zu können.

Die im Folgenden dargestellten Untersuchungen beschäftigen sich deshalb mit der Abhängigkeit der elektrischen Festigkeit des Materials von der Dauer einer Feuchteexposition bzw. Exsikkation sowie von der Höhe der die Materialproben umgebenden relativen Luftfeuchte. Als Materialproben kommen dabei vergossene Standardprüfkörper mit einer Kugel-Kugel-Elektrodenanordnung nach *Kapitel 3.2.1* zum Einsatz, die dazu vor ihrer elektrischen Prüfung im spannungslosen Zustand über verschieden lange Zeiträume einer definierten konstanten Umgebungsfeuchte bzw. über einen konstanten Zeitraum unterschiedlich hohen Umgebungsfeuchten ausgesetzt werden. Die Konditionierung der Proben erfolgt in allen Fällen bei Raumtemperatur mit Hilfe eines Klimaschranks sowie in Exsikkatoren, in denen die gewünschte Umgebungsfeuchte mittels verschiedener gesättigter Salzlösungen⁵⁵ einstellbar ist [Wer03]. Vor Beginn der jeweiligen Versuchsreihe werden die Materialproben über einen durch Vorversuche ermittelten genügend großen Zeitraum in einen definierten „feuchten“ bzw. „trockenen“ Ausgangszustand gebracht. Mit Hilfe dieser Versuche kann ebenfalls sichergestellt werden, dass die Konditionierung der Materialien in den verwendeten Probekörpern im Hinblick auf die Zielstellung dieser Untersuchungen möglich und hinreichend ist. Die elektrische Prüfung erfolgt nach der jeweils festgelegten Konditionierungsdauer unmittelbar nach der Entnahme der einzelnen Materialprobe aus dem Konditionierungsgefäß.

Zum Nachweis, dass sowohl mikrohohlkugelgefülltes als auch ungefülltes Silikon gel nach einer Feuchteexposition Wasser absorbiert sowie zu einer ersten Abschätzung des Aufnahme- und Abgabevermögens in Abhängigkeit der Expositions- bzw. Exsikkationsdauer und Höhe der Umgebungsfeuchte werden neben den elektrischen Prüfungen gravimetrische Messungen an Materialproben durchgeführt. Dabei werden die in Petrischalen vergossenen Proben auf die gleiche Weise behandelt und konditioniert, wie die Materialproben für die elektrischen Versuche. Die Auflö-

⁵⁵ Gesättigte Salzlösungen erlauben die Einstellung definierter Umgebungsfeuchten in geschlossenen Behältern mit einem absoluten Fehler von 2 % [Wer03]. Zur Sicherstellung der gewünschten Konditionierungsbedingungen erfolgte während der Versuche eine stetige Überprüfung der Feuchtwerte.

sung der dazu verwendeten Messapparatur liegt im Bereich von 10 ppm bezogen auf die Probenmasse. Analog zu den elektrischen Versuchsreihen erfolgen auch hier die Messungen ausschließlich isotherm bei Raumtemperatur.

Neben dem unter Verwendung der Kugel-Type *A40C-Ip030* (Füllgrad von $K = 40\%$) hergestellten Material erfolgen alle Untersuchungen zu Vergleichszwecken ebenfalls an ungefülltem Silikongel. Die elektrischen Versuche werden in allen Fällen bei netzfrequenter Wechselspannung mit einer Spannungssteigerungsrate von $v_U = 2\text{ kV/s}$ durchgeführt.

Einfluss der Konditionierungsdauer

Die elektrische Prüfung der für diese Untersuchung verwendeten Materialproben erfolgt nach ihrer Lagerung über verschieden lange Zeiträume bei einer konstanten relativen Feuchte der umgebenden Luft im Falle der Feuchteexposition von 98 % und im Falle der Exsikkation von 6 %. Vor ihrer jeweiligen Konditionierung werden die Proben über einen Zeitraum von $t_{tr} = 500\text{ h}$ bei einer relativen Umgebungsfeuchte von 6 % getrocknet bzw. für $t_{fe} = 1000\text{ h}$ bei einer relativen Umgebungsfeuchte von 98 % in ihren „feuchten“ Sättigungszustand gebracht.

Abbildung 5.13 zeigt die 63 %-Quantile der Durchschlagfeldstärken des gefüllten sowie des ungefüllten Gels über der Dauer ihrer Feuchteexposition. Es wird deutlich, dass die elektrische Festigkeit beider Materialien zunächst mit fortschreitender Konditionierungszeit abnimmt und für lang andauernde Feuchtelagerungen einem stabilen Endwert entgegen strebt. Dieser wird im Falle des gefüllten Gels nach einer Konditionierungsdauer von etwa $t_{kon} = 700\text{ h}$ erreicht und liegt circa 40 % unter dem Wert des trockenen Materials. Die Festigkeit des ungefüllten Gels geht demgegenüber um mehr als 50 % zurück und erreicht bereits nach etwa $t_{kon} = 300\text{ h}$ ihren Endwert. Dabei ist davon auszugehen, dass sich die Materialien, zumindest im elektrisch hoch belasteten Bereich zwischen den Elektroden, nach diesen Konditionierungszeiten in einem gesättigten Zustand befinden. Darüber hinaus lassen sie im Bereich vergleichsweise kurzer Expositionsdauern bis etwa $t_{kon} = 100\dots 200\text{ h}$ ein signifikant unterschiedliches Verhalten erkennen. Während die Festigkeit des ungefüllten Gels unmittelbar nach Beginn der Konditionierung ihren größten negativen Gradienten aufweist, verbleibt die des gefüllten Materials zunächst auf einem konstanten Wert und zeigt erst im Bereich ab etwa $t_{kon} = 200\text{ h}$ einen zunehmenden Rückgang. Der Verlauf der Materialfestigkeit über der Konditionierungsdauer ist dabei, insbesondere im Falle des ungefüllten Gels, durch das mit der Konditionie-

rungsdauer abnehmende Partialdruckgefälle im Material, durch das der Wassertransport zunehmend verlangsamt wird, zu erklären.⁵⁶

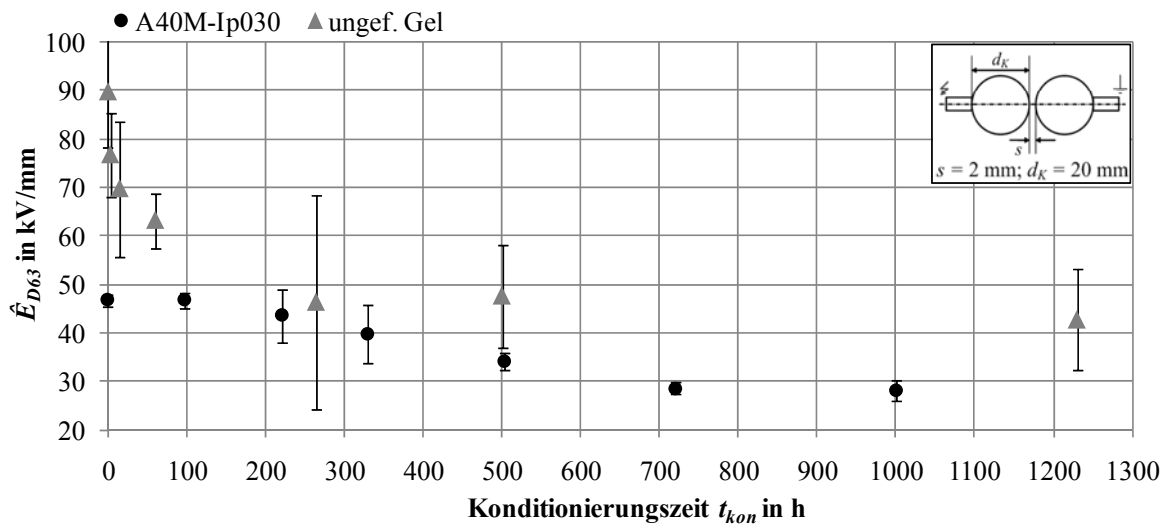


Abb. 5.13: 63 %-Quantile (mit 95 %-Konfidenzintervallen) der maximalen elektrischen Durchschlagfeldstärke \hat{E}_{D63} getrockneter Materialproben über der Konditionierungsdauer bei einer rel. Umgebungsfeuchte von 98 %

Die Abmessungen der verwendeten Probekörper und Elektrodenanordnungen sowie die in diese eingebrachten Materialvolumina sind für beide Materialien gleich und können daher als mögliche Ursache für den beobachteten Unterschied im Verhalten ausgeschlossen werden. Es ist vielmehr anzunehmen, dass mikrohohlkugelgefülltes Silikongel ein gegenüber ungefülltem Gel verändertes Feuchtaufnahme- bzw. Permeationsverhalten aufweist. Die Feuchtigkeit scheint im Falle des gefüllten Gels den elektrisch hoch belasteten Bereich zwischen den Elektroden mit deutlicher Verzögerung gegenüber dem ungefüllten Gel zu erreichen.

Betrachtet man in diesem Zusammenhang das auf gleiche Weise in *Abbildung 5.14* dargestellte Verhalten der Materialien während ihrer Exsikkation, so ist auch hier festzustellen, dass das ungefüllte gegenüber dem gefüllten Gel rascher auf eine Veränderung der Umgebungsfeuchte reagiert. Dabei zeigen beide Materialien einen zu den in *Abbildung 5.13* gezeigten Ergebnissen analoges Verhalten. Während beim ungefüllten Gel die elektrische Festigkeit unmittelbar nach Beginn der Trocknungsphase ansteigt, verbleibt sie beim gefüllten Material zunächst auf einem konstanten Wert und steigt erst nach einer Konditionierungsdauer zwischen $t_{kon} = 100 \dots 200$ h an. Die Festigkeit beider Materialien strebt für längere Konditionierungszeiten ei-

⁵⁶ Nach dem Ersten Fick'schen Gesetz ist die Teilchenstromdichte proportional zum Konzentrationsgradienten entgegen der Diffusionsrichtung [Weh02].

nem Grenzwert entgegen, der bezogen auf den Wert des getrockneten Materials für das gefüllte Gel etwa 30 % über dem des „Feuchten“ liegt und für das ungefüllte Gel um circa 50 % ansteigt. Aufgrund der wenigen Versuchsreihen im Bereich $t_{kon} = 100 \dots 250$ h ist es allerdings bei keinem der beiden Materialien möglich den Zeitpunkt/-raum einzugrenzen, ab dem der Endwert der elektrischen Festigkeit erreicht wird. Auffällig ist jedoch, dass das gefüllte Material Feuchtigkeit scheinbar wesentlich langsamer aufzunehmen vermag, als abzugeben. Der „Endwert“ der elektrischen Festigkeit wird im Falle der Feuchteexposition ($t_{kon} = 700$ h) deutlich später erreicht als bei der Exsikkation ($t_{kon} = 250$ h).

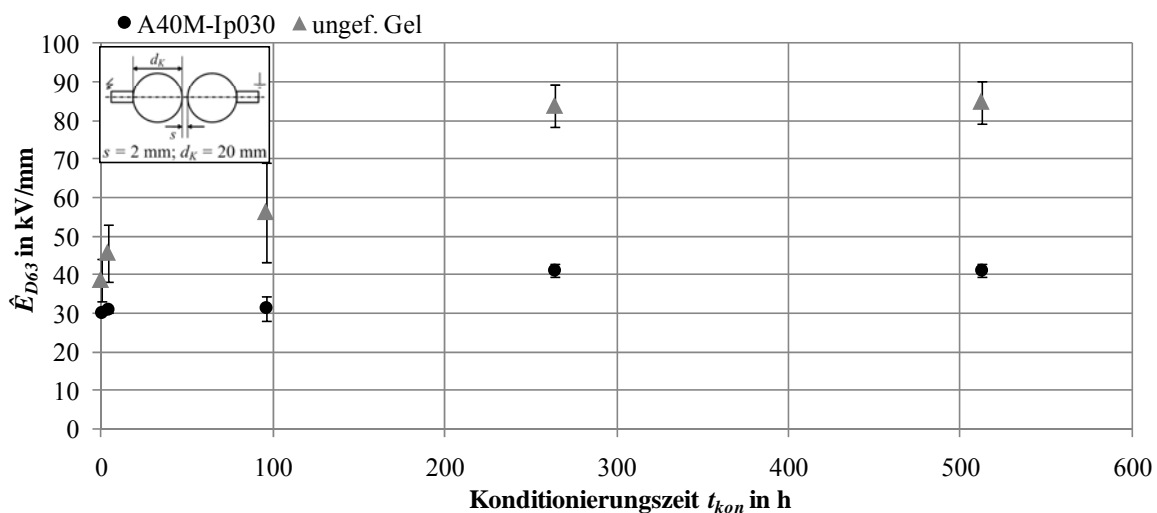


Abb. 5.14: 63 %-Quantile (mit 95 %-Konfidenzintervallen) der maximalen elektrischen Durchschlagfeldstärke \hat{E}_{D63} feuchter Materialproben über der Konditionierungsdauer bei einer rel. Umgebungsfeuchte von 6 %

Die vergleichsweise „schnelle“ Reaktion des ungefüllten Gels auf eine Veränderung der Umgebungsfeuchte ist auf die gegenüber anderen Elastomeren extrem hohe Gas bzw. Wasserdampfdurchlässigkeit von Silikonelastomeren zurückzuführen (vgl. Kapitel 2.1.2) [Pac05; Yaw96]. Diese wird durch die eingebrachten Mikrohohlkugeln offenbar stark beeinflusst. Das ins Material eindringende Wasser benötigt eine deutlich längere Zeit, um das im elektrisch hoch belasteten Bereich zwischen den Elektroden befindliche Material zu sättigen und damit die elektrische Festigkeit der Modellisolierungen auf die beobachtete Weise zu reduzieren. Als Ursache für dieses Verhalten ist zum einen eine „Barrierewirkung“ der Mikrohohlkugeln denkbar, durch die die freie Diffusion des Wassers durch das Material gehemmt wird. Zum anderen könnte ein erhöhtes Absorptionsvermögen des mikrohohlkugelgefüllten Gels die Diffusion des Wassers in tiefer gelegene Materialbereiche verlangsamen und so eine Verlängerung des Konditionierungszeitraumes bis zur Herabsetzung der

elektrischen Festigkeit bedingen. Beide Erklärungsansätze sind ebenfalls für den Fall der Materialtrocknung und damit den Vorgang des Ausdiffundierens der Feuchtigkeit aus dem Material als geeignet anzusehen, um das unterschiedliche Verhalten der Materialien zu beschreiben.

Die gegenüber den übrigen 95 %-Konfidenzbereichen verhältnismäßig großen 95 %-Konfidenzbereiche der 63 %-Quantile bei $t_{kon} = 200 \dots 350$ h (*Abbildung 5.13*) und $t_{kon} = 100$ h (*Abbildung 5.14*) deuten auf eine vergleichsweise große Streuung der Messwerte der jeweiligen Versuchsreihe hin. Die Werte der zugehörigen Formfaktoren liegen für die Versuchsreihen des ungefüllten Gels bei $\delta = 22$ bzw. 13 sowie für das gefüllte Material im Bereich von $\delta = 5,5$ bzw. 3,5 und damit deutlich über den Formfaktoren der übrigen Versuchsreihen (maximale Werte der übrigen Versuchsreihen: ungefülltes Gel $\delta = 10$ bzw. 7; gefülltes Gel $\delta = 2,1$ bzw. 1,7). Der Grund für diese erhöhte Messwertstreuung liegt sicherlich zum einen in einer inhomogen verteilten Materialfeuchte im elektrisch hoch belasteten Bereich zwischen den Elektroden sowie zum anderen in einer möglichen leichten Variation der Prüfkörperfüllhöhe und einer damit verbundenen Differenz in den zum Zeitpunkt der elektrischen Prüfung erreichten Eindringtiefen der Feuchtigkeit.

Das bei den elektrischen Versuchen beobachtete Verhalten kann ebenfalls anhand von gravimetrischen Messungen an Proben beider Materialien nachgewiesen werden. In *Abbildung 5.15* sind dazu die Ergebnisse dieser Messungen eingeteilt in die Bereiche „Vortrocknung“, „Feuchteexposition“ und „Exsikkation“ in Form der relativen Massezunahme der Materialproben über der Konditionierungszeit dargestellt. Die Konditionierung der Materialproben erfolgt auch hier bei einer relativen Umgebungsfeuchte von 98 % (Feuchteexposition) bzw. 6 % (Exsikkation) aus einem definierten „trockenen“ bzw. „feuchten“ Ausgangszustand heraus.

Einerseits wird deutlich, dass die anhand dieser Messungen bis zur Sättigung der Materialproben ermittelten Zeiten in ihrer Größenordnung mit denen bei den elektrischen Versuchen beobachteten übereinstimmen. Die vornehmlich im Falle des ungefüllten Gels auftretende geringe Abweichung ist dabei zum einen auf das unterschiedliche Oberflächen-Volumen-Verhältnis (A/V -Verhältnis) der elektrischen Materialproben ($A/V \approx 0,3$) und der für die gravimetrischen Messungen eingesetzten Proben ($A/V \approx 0,6$) zurückzuführen. Zum anderen sind Oberflächeneffekte [Klo74] bei der Feuchteanlagerung denkbar, die darüber hinaus für den insbesondere in zu Beginn der Feuchteexposition bzw. Exsikkation auftretenden großen Gradienten der relativen Gewichtsänderung verantwortlich sein könnten.

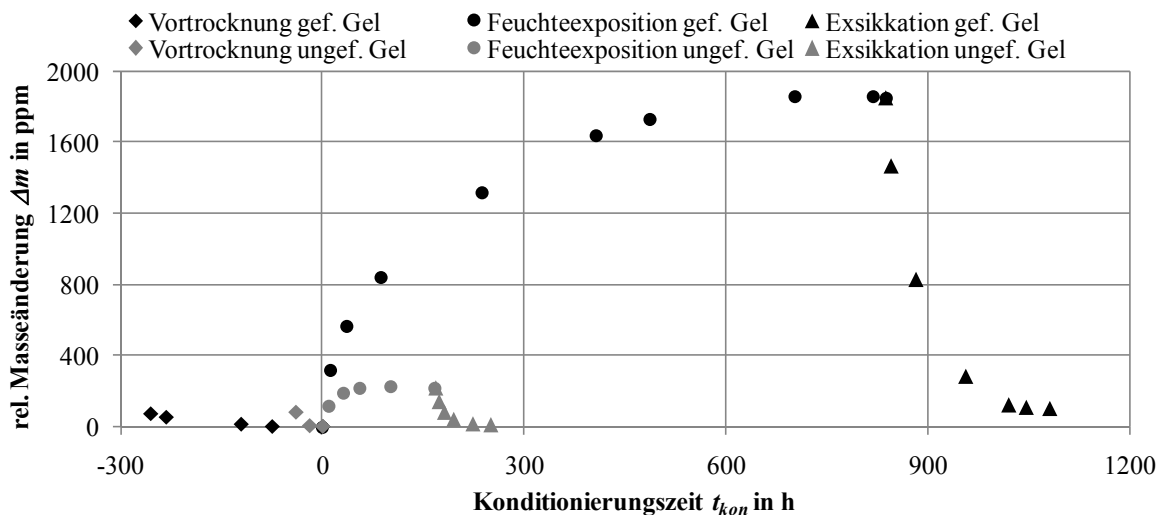


Abb. 5.15: Relative Masseänderung des gefüllten sowie des ungefüllten Silikon-
gels über der Konditionierungsdauer

Andererseits ist ein beträchtlicher Unterscheid im Feuchteaufnahmevermögen der beiden Materialien festzustellen. Während mikrohohlkugelgefülltes Silikongel bei Raumtemperatur und einer relativen Umgebungsfeuchte von 98 % im Sättigungszustand etwa $\Delta m = 1900$ ppm (bezogen auf das Gewicht der „trockenen“ Materialprobe) an Wasser aufzunehmen vermag, liegt der Wert für ungefülltes Gel bei nur etwa $\Delta m = 220$ ppm. Dieser Wert konnte anhand einer weiteren Untersuchung, bei der mit Hilfe eines Sorptionsprüfsystems⁵⁷ das Feuchteaufnahmevermögen verschiedener ungefüllter Silikongele an Materialproben mit einem vergleichsweise hohen A/V -Verhältnis von $A/V \approx 2,2$ bestimmt wurde, in seiner Größenordnung bestätigt werden. Bei dieser Untersuchung wurde das bei einer relativen Umgebungsfeuchte von 10 % vorkonditionierte Material mit einem Sprung der relativen Umgebungsfeuchte auf 90 % beaufschlagt. Die dabei nach Erreichen des Sättigungszustandes (nach etwa $t_{kon} = 50$ h) gemessene Wasseraufnahme betrug etwa $\Delta m = 190$ ppm (bezogen auf das Gewicht der „trockenen“ Materialprobe).

Das signifikant höhere Aufnahmevermögen des gefüllten Silikon-
gels ist zweifellos auf das Vorhandensein der Mikrohohlkugeln im Material zurückzuführen. So konnte bei einer Untersuchung in [Dua01] bereits festgestellt werden, dass Mikrohohlkugeln bei einer hohen relativen Umgebungsfeuchte dazu in der Lage sind, bis zu 10 %_m Wasser aufzunehmen. Während bei ungefülltem Gel die Absorption von

⁵⁷ Für die durchgeführte Untersuchung wurde ein Sorptionsprüfsystem der SPS-Reihe (Fa. Projekt Messtechnik) verwendet. Es handelt sich dabei um ein integriertes System zur automatischen gravimetrischen Bestimmung der Wasserdampfsorption und -desorption von mehreren Proben in einer Prüfumgebung mit kontrollierter Lufttemperatur und Feuchte. Bei der Messung wird die relative Massenänderung in Abhängigkeit von Temperatur und Luftfeuchtigkeit erfasst. Die Auflösung beträgt $\Delta m = 10 \mu\text{g}$ bei einer Probenmasse von maximal $m = 81$ g.

Wasser vermutlich als Freies- oder Sorptionswasser [Weh02] allein durch die Anlagerung der Wassermoleküle an Molekülketten sowie in Zwischenräumen und damit durch Einbindung der Wassermoleküle in die innere Struktur des Silikongels erfolgt, sind im Falle des mikrohohlkugelgefüllten Gels weitere Effekte, die den beschriebenen überlagern und für die deutlich größere Absorptionsfähigkeit verantwortlich sind, zu erwarten. Zum einen ist es möglich, dass sich neben dem Sorptionswasser durch Diffusion ins Material eingedrungene Feuchtigkeit in feinen Kapillaren und Mikroporen, die entlang der Grenzflächen zwischen Matrixmaterial und Mikrohohlkugeln bzw. deren Beschichtung entstehen können, entsprechend ihren hygroskopischen Eigenschaften anlagert [Klo74; Weh02]. Diese so eingetragenen „Fehlstellen“ könnten als Orte der Entstehung von Entladungen ursächlich für den beobachteten Rückgang der elektrischen Festigkeit des Materials nach einer Feuchteexposition sein. Zum anderen ist eine chemische Anlagerung bzw. Bindung von Wasser an oder in der kristallinen Struktur der Substanz denkbar [Klo74], die zur Beschichtung der Mikrohohlkugeln eingesetzt wird. Ein Eindringen von Wassermolekülen in die Mikrohohlkugeln ist hingegen aufgrund der hohen Gasdichte des Hüllenmaterials (in diesem Fall ACN-Copolymer⁵⁸) [Dom08] sowie der Tatsache, dass die elektrische Festigkeit nach einer Trocknung des Materials wiedererlangt wird, als unwahrscheinlich einzuschätzen.

Einfluss der Höhe der relativen Umgebungsfeuchte

Die elektrische Prüfung der zur Untersuchung der elektrischen Festigkeit in Abhängigkeit der Höhe der relativen Umgebungsfeuchte verwendeten Materialproben erfolgt nach einer mindestens 1200-stündigen Lagerung der Proben unter der jeweils definierten Umgebungsfeuchte bei Raumtemperatur. Nach den obigen Ausführungen kann daher im Falle beider Materialien davon ausgegangen werden, dass sich das in den Modellisolierungen befindliche Gel insbesondere im isoliertechnisch interessanten Bereich zwischen den Elektroden in einem Sättigungszustand befindet.

In *Abbildung 5.16* sind als Ergebnis der durchgeführten Untersuchung die 63 %-Quantile der Durchschlagfeldstärken des gefüllten sowie des ungefüllten Gels über der relativen Konditionierungsfeuchte dargestellt. Es wird deutlich, dass die elektrische Festigkeit beider Materialien mit zunehmender relativer Umgebungsfeuchte und damit ebenfalls zunehmender Materialfeuchte gegenüber der des getrockneten Materials abnimmt. Im Falle einer hohen relativen Umgebungsfeuchte zeigen beide Materialien die bereits bei den Versuchen zur Materialfestigkeit in Abhängigkeit der Konditionierungsdauer beobachtete deutliche Abnahme ihrer elektrischen Fes-

⁵⁸ Diese Aussage gilt ebenfalls für ein PVDC-basierendes Hüllenmaterial der Mikrohohlkugeln (vgl. auch [Dom08]).

tigkeit. Darüber hinaus fällt auf, dass das gefüllte Gel im Vergleich zum ungefüllten erst ab einer relativen Feuchte von größer als 33 % eine signifikante Verminderung seiner elektrischen Festigkeit zeigt.

Für eine nähere Untersuchung dieses Sachverhaltes soll im Folgenden die Menge des bei den jeweiligen Umgebungsfeuchten von den Materialien absorbierten Wassers abgeschätzt und in die Betrachtung mit einbezogen werden. Dazu erfolgt mit Hilfe gravimetrischer Messungen eine näherungsweise Konstruktion ihrer Sorptionsisotherme.

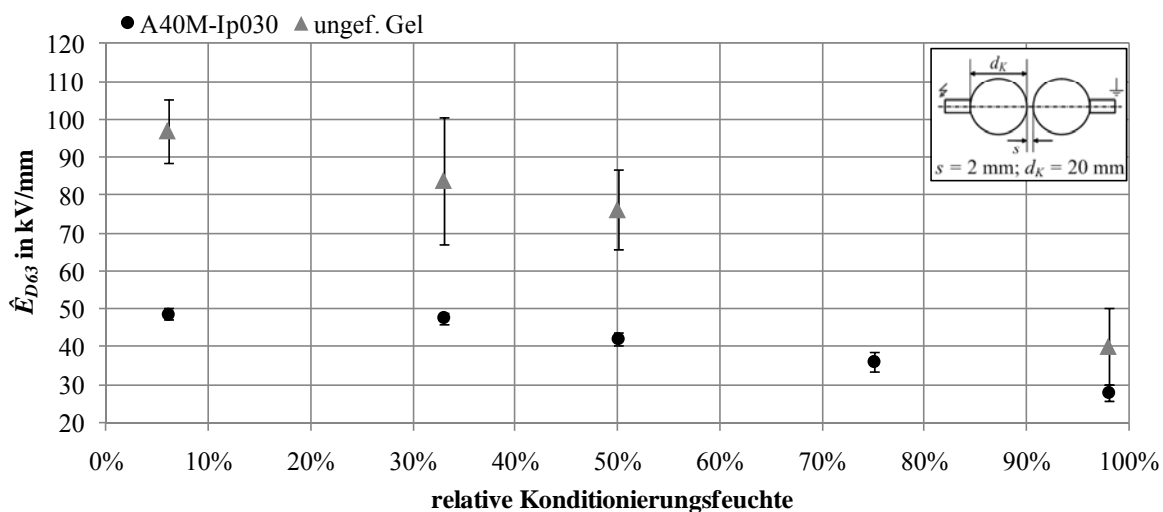


Abb. 5.16: 63 %-Quantile (mit 95 %-Konfidenzintervallen) der maximalen elektrischen Durchschlagfeldstärke \hat{E}_{D63} des gefüllten sowie des ungefüllten Gels über der relativen Konditionierungsfeuchte.

Sorptionsisotherme, die im Allgemeinen nur experimentell bestimmbar sind, geben den Wassergehalt von Stoffen als Funktion der relativen Luftfeuchte bzw. des Wasserdampfdruckes bei konstant gehaltener Temperatur an und stellen damit eine aussagekräftige Methode zur thermodynamischen Beschreibung der Wechselwirkung von Stoffen mit Wasser dar. Ihre Form ist charakteristisch für einen bestimmten Stoff und lässt Rückschlüsse auf dessen innere Struktur bzw. sein Verhalten gegenüber Wasser zu. In der Regel weisen Sorptionsisotherme eine mehr oder weniger ausgeprägte Hysterese zwischen Absorptions- und Desorptionskennlinie auf, die auf unterschiedliche Energieniveaus bei der Wasseraufnahme und -abgabe zurückzuführen ist. Das bedeutet, dass eine vollständige Trocknung des Materials während der Desorption nur durch Zuführen von Energie, beispielsweise durch eine Wärmelagerung der Materialprobe, erreichbar ist [Klo74; Wer03].

Der qualitative Verlauf der Sorptionsisotherme des gefüllten Materials⁵⁹, die in *Abbildung 5.17 (1)* dargestellt ist, beschreibt in etwa den Verlauf, der typischerweise bei hydrophoben Kunststoffen auf Basis organischer Polymere auftritt. Bei diesen besteht bei niedrigen relativen Umgebungsfeuchten eine nur geringe Wechselwirkung zwischen Polymer und Wasser [Bru40; Klo74]. Die dadurch verursachte und auch hier beobachtbare zunächst verhältnismäßig geringe Wasseraufnahme des Materials im Bereich geringer relativer Luftfeuchten ist vermutlich für den ebenfalls in diesem Bereich nur moderat stattfindenden Rückgang der elektrischen Festigkeit verantwortlich. Mit zunehmender relativer Feuchte erfolgt hingegen eine Mehrfachbelegung innerer Oberflächen bzw. reaktiver Gruppen [Klo74], die zu einer auch hier beobachteten überproportionalen Erhöhung der Wasseraufnahme und damit zu dem vergleichsweise deutlichen Rückgang der elektrischen Festigkeit des Materials in diesem Bereich führt.

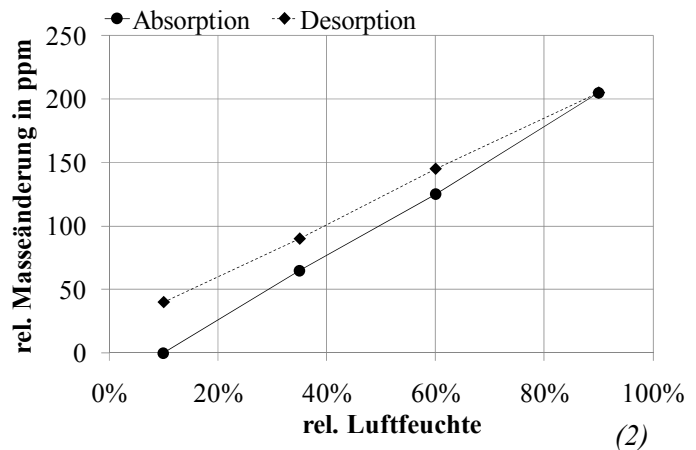
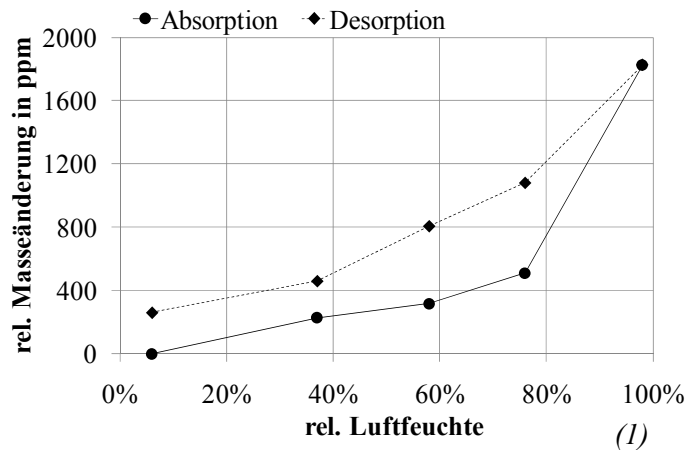


Abb. 5.17: Sorptionsisotherme von mikrohohlkugelfüllem (1) und ungefülltem (2) Silikongel

Darüber hinaus ist ein mit steigender Materialfeuchte einhergehender Wechsel des für den Durchschlag verantwortlichen Mechanismus denkbar. Unter der An-

⁵⁹ Definitionsgemäß nehmen sowohl Absorptions- als auch Desorptionskennlinie bei 0 % relativer Feuchte den Wert Null an und weisen daher eine „geschlossene Hysteresekurve“ auf. Da derzeit jedoch keine erprobte Methode zur Bestimmung des absoluten Wassergehaltes derartiger Materialien zur Verfügung steht, erweist sich dieser Punkt auch bei den hier durchgeführten Messungen als nicht eindeutig bestimmbar. Der "wirkliche" Wassergehalt bei den eingezeichneten Feuchtwerten ist folglich nicht bekannt. Bei den dargestellten messtechnisch ermittelten Werten handelt es sich daher lediglich um relative Änderungen der Materialprobenmasse. Als Bezugsmasse dient dabei stets die Masse der als „trocken“ definierten und bei einer relativen Luftfeuchte von 6 % konditionierten Materialproben.

Für die Darstellung der Sorptionsisothermen beider Materialien sind, zur Vereinfachung ihrer Lesbarkeit, die aufgenommenen Kennlinien jeweils soweit in Ordinateenrichtung verschoben, dass ihre Adsorptionskennlinien bei 6 % relativer Luftfeuchte auf der Nulllinie beginnen. Ihr qualitativer Verlauf wird dadurch nicht beeinträchtigt.

nahme, dass der Durchschlag des „trockenen“ Materials in erster Linie durch den in der Matrix befindlichen „gasgefüllten Hohlraum“ der Mikrohohlkugeln bestimmt wird, wäre es möglich, dass mit zunehmender Feuchte die zwischen Matrix und Mikrohohlkugeln befindlichen Grenzflächen immer mehr an Einfluss gewinnen. Diese „neu“ im Material entstandenen „Schwachstellen“ könnten, wie bereits oben angeführt, als Ursache für die festgestellte Verringerung der elektrischen Festigkeit bei einer Feuchteexposition angesehen werden.

Im Falle des ungefüllten Gels, dessen Sorptionsisotherme in *Abbildung 5.17 (2)* dargestellt ist, weisen die relative Masseänderung der Probe und die relative Luftfeuchte ein nahezu proportionales Verhalten auf. Eine solche lineare Abhängigkeit von Wasseraufnahme und relativer Luftfeuchte ist typisch für eine Sorption von Gasen (Wasserdampf) in Flüssigkeiten („Henry-Gesetz“⁶⁰) und wurde beispielsweise in [Koc08] für die Aufnahme von Wasser in mineralischen sowie pflanzlichen Ölen nachgewiesen. Ungefülltes Silikongel verhält sich daher bezüglich seines Verhaltens gegenüber Wasserdampf offenbar wie eine Flüssigkeit. Dabei spielen sicherlich die aufgrund der hohen Flexibilität der Si-O-Si-Kette und des damit verbundenen großen freien Volumens in der Polymerstruktur gegebene hohe Gasdurchlässigkeit von Silikonelastomeren im Allgemeinen sowie die geringe Vernetzungsdichte von Silikongelen im Speziellen, die sich darüber hinaus gewiss positiv auf die hohe Kettenflexibilität und damit auf die Diffusion von Wasserdampf ins Material auswirkt, eine entscheidende Rolle.

Betrachtet man in diesem Zusammenhang nochmals das Ergebnis der elektrischen Untersuchung (*Abbildung 5.16*), so ist festzustellen, dass auch die elektrische Festigkeit des Materials nahezu linear mit der Umgebungsfeuchte zurückgeht. Dieses Ergebnis untermauert die bereits in [Fin05-1] getroffene Aussage, dass das elektrische (Durchschlag-)Verhalten von reinem Silikongel bei Feuchteexposition deutliche Parallelen zu dem Verhalten von flüssigen Isoliermedien, insbesondere zu dem von Silikonölen, aufweist.

Die bei den Sorptionsisothermen beider Materialien nach der Trocknungsphase (bei einer relativen Luftfeuchte von 6 %) zu erkennende Restfeuchte ist tendenziell auch bei den Untersuchungen zur Abhängigkeit der elektrischen Festigkeit von der Konditionierungsdauer festzustellen. Sowohl ein Vergleich der Festigkeitswerte der „trocknen“ Materialien (zu Beginn der Feuchteexposition; *Abbildung 5.13*) mit denen der „getrockneten“ Materialien (Exsikkation; *Abbildung 5.14*) als auch die in diesem Zusammenhang durchgeführten gravimetrischen Messungen (*Abbildung*

⁶⁰ Das sogenannte „Henry-Gesetz“ beschreibt die Löslichkeit eines reinen einfachen Gases in einer Flüssigkeit bei gleichbleibender Temperatur. Es sagt aus, dass diese proportional zum Partialdruck des entsprechenden Gases über der Flüssigkeit ist [Bah00].

5.15) weisen auf eine im Material verbliebene Restfeuchte hin. Diese ist auf unterschiedliche Energieniveaus, bei denen die Absorptions- bzw. Desorptionsvorgänge stattfinden, zurückzuführen. Wie bereits oben angedeutet bedarf eine vollständige Trocknung der Materialien der Zuführung von (thermischer) Energie, die jedoch aufgrund der bei den hier durchgeführten Versuchen stets konstant gehaltenen Temperatur während der Trocknungsphase nicht zur Verfügung stand.

Neben dem Einfluss der Feuchtigkeit auf den Isolierstoff selbst ist eine durch diese hervorgerufene Beeinträchtigung der Qualität der Grenzfläche zwischen dem Material und der Elektrodenoberfläche nicht auszuschließen. Dabei könnten zum einen Korrosionserscheinungen auf den Elektrodenoberflächen sowie zum anderen eine verminderte Anhaftung der Materialien an der Elektrode mögliche festigkeitsmindernde Schwachstellen in der Isolierung darstellen. In diesem Zusammenhang in [Fin05-1] durchgeführte Trennversuche und optische Analysen zeigen, dass sich die Anhaftung des dort untersuchten ungefüllten Silikongels auf der Elektrodenoberfläche nach einer Wasserlagerung nur sehr geringfügig von der Anhaftung unter trockenen Bedingungen unterscheidet. Zudem wurden bei einer optischen Bewertung der Elektrodenoberflächen keine sichtbaren Korrosionserscheinungen festgestellt. Da sich das im Rahmen dieser Untersuchung verwendete mikrohohlkugelgefüllte Silikongel in seinen adhäsiven Eigenschaften kaum von denen eines ungefüllten Silikongels unterscheidet (vgl. *Kapitel 4.1*) ist auch hier davon auszugehen, dass keine Beeinträchtigung der Grenzfläche zwischen Material und Elektrode auftritt und diese somit nicht als die das Durchschlagverhalten der Isolierung bestimmende Fehlstelle anzusehen ist.

Bewertung des Feuchteinflusses auf das Materialverhalten

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die 63 %-Quantile der elektrischen Kurzzeitdurchschlagfeldstärke von Modellisolierungen aus ungefülltem sowie mikrohohlkugelgefülltem Silikongel, die spannungslos in Kontakt zu einer hohen relativen Luftfeuchtigkeit standen, um etwa 50 % (ungefüllt) bzw. 40 % (gefüllt) gegenüber den unter trockenen Bedingungen konditionierten Isolierungen vermindert sind. Dabei zeigt das ungefüllte Gel ein im Vergleich zum gefüllten Material deutlich geringeres Wasseraufnahmevermögen sowie eine wesentlich „schnellere“ Reaktion auf eine Veränderung der Umgebungsbedingungen.

Mit zunehmender relativer Umgebungsfeuchte nimmt die elektrische Festigkeit beider Materialien gegenüber der der getrockneten Materialien ab. Dabei ist in beiden Fällen eine Analogie zwischen Wasseraufnahmeverhalten (Sorptionsisotherme) und dem Verlauf der elektrischen Festigkeit über der relativen Umgebungsfeuchte festzustellen. Während die Sorptionsisotherme des gefüllten Gels qualitativ einen

Verlauf beschreibt, der typischerweise bei hydrophoben Kunststoffen auf Basis organischer Polymere auftritt, zeigt das ungefüllte Material eine für die Sorption von Gasen in Flüssigkeiten typische lineare Abhängigkeit seiner Wasseraufnahme von der relativen Luftfeuchte und weist daher in seinem Verhalten Parallelen zu dem Verhalten von flüssigen Isolierstoffen auf.

Aus praktischer Sicht für den Umgang mit den Materialien bei der Herstellung und den Betrieb von technischen Isolierungen lassen die durchgeführten Untersuchungen klar erkennen, dass eine direkte Einwirkung von Feuchtigkeit auf die Materialien vermieden werden sollte. Andernfalls ist eine deutliche Herabsetzung der gewählten Betriebsfeldstärke notwendig. Die Ergebnisse zeigen weiterhin, dass insbesondere im Versuchsbetrieb die Konditionierungsdauer von Proben materialabhängig zu wählen und auf die verwendeten Prüfgefäße abzustimmen ist.

5.2.7 Einfluss der Form der Belastungsspannung

Neben der Dauerbeanspruchung mit 50 Hz-Wechselspannung können die Isoliermaterialien in technischen Isolierungen verschiedenen Spannungsformen ausgesetzt sein. In diesem Zusammenhang sind in erster Linie, beispielsweise durch Blitzeinschlag bedingte, impulsförmige Überspannungen (transiente Spannungsbeanspruchungen) zu erwarten, was bei ihrer Auslegung zu berücksichtigen ist. Auch die Beanspruchung mit Gleichspannung stellt einen technisch relevanten Belastungsfall für Isolierstoffe dar, die beispielsweise in Betriebsmitteln von Hochspannungsgleichstromübertragungen (HGÜ) eingesetzt werden.

Für eine Bewertung der Abhängigkeit der Durchschlagfestigkeit des gefüllten Silikongels von der Form der Belastungsspannung werden im Folgenden die Ergebnisse von Versuchsreihen, die bei Gleich- und Blitzstoßspannungsbeanspruchung durchgeführt werden, denen bei 50 Hz-Wechselspannung erhaltenen gegenübergestellt. Die Versuche erfolgen anhand von zwei mit den Mikrohohlkugel-Typen *A95C-Pe130* und *A40M-Ip030* gefüllten Materialien (Füllgrad von $K = 40\%$) sowie an ungefülltem Silikongel unter Verwendung der in *Kapitel 3.2.1* beschriebenen Standardprüfkörper mit einer Kugel-Kugel-Elektrodenanordnung und einer Schlagweite von $s = 1\text{ mm}$.

Die Bestimmung der Stoßspannungsfestigkeit erfolgt nach der in *Kapitel 3.2.3* dargestellten Methode. Dabei wird ausgehend von einem mit Hilfe von Vorversuchen ermittelten Startwert u_0 , der etwa 70 % der zu erwartenden Durchschlagspannung betragen sollte und bei den durchgeführten Versuchen einheitlich zu $u_0 = 70\text{ kV}$ festgelegt wurde, im Spannungssteigerungsversuch mit je drei Impulsen pro Spannungsstufe die Durchschlagspannung ermittelt. Die Scheitelspannung der Prüfpulse jeder Serie wird gegenüber der der vorhergehenden prüftechnisch be-

dingt um $\Delta u = 3 \text{ kV}$ bzw. 5 kV (ungefülltes Gel) erhöht, wobei die minimale Pausenzeit zwischen zwei Stößen $t_p = 20 \text{ s}$ beträgt. Die Stoßspannungsfestigkeit ist dabei definiert als die höchste Scheitelspannung einer Serie von drei Stößen, die keinen Durchschlag zur Folge hat [Küc05].

Die Bestimmung der elektrischen Festigkeit des Materials bei Gleich- bzw. Wechsellspannungsbelastung erfolgt ebenfalls nach *Kapitel 3.2.3* im Spannungssteigerungsversuch mit einer linearen Spannungssteigerungsrate von einheitlich $v_U = 2 \text{ kV/s}$.

Abbildung 5.18 zeigt die 63 %-Quantile der Verteilungsfunktionen der Durchschlagfeldstärken (Scheitelwerte) über der Form der Belastungsspannung. Im Falle einer Beanspruchung mit Blitzstoßspannung (Lightning Impulse Voltage (LI)) weisen alle drei Materialien die höchste Durchschlagfestigkeit auf. Der Durchschlag erfolgt dabei bei allen Proben im Rücken des Blitzstoßspannungsverlaufes nach unterschiedlichen sowie unabhängig vom Material variierenden Entladeverzugszeiten und zeigt damit ein für flüssige und feste Dielektrika typisches Verhalten, das beispielsweise auch von Polyethylen her bekannt ist [Küc05].

Als Ursache für die bei Blitzstoßbeanspruchung gegenüber den anderen Belastungsformen hohe Festigkeit der Materialien ist die vergleichsweise kurze Belastungszeit der Isolierstrecke anzusehen. So können aufgrund der sehr kurzen Zeit der Stoßspannungsbeanspruchung bei den meisten Isolierstoffen thermische Effekte, wie beispielsweise eine dielektrische Erwärmung, sowie ein Einfluss injizierter Raumladungen verringert sein. Darüber hinaus sind bei den kurzen und im Verhältnis zur Wechsellspannungsbeanspruchung pro Zeiteinheit seltenen Beanspruchungen des Isolierstoffvolumens die Bedingungen für das Auftreten eines zum Aufbau einer Entladungslawine notwendigen und damit den Durchschlagprozess einleitenden Startelektrons sehr viel schlechter. Der Durchschlag kann daher trotz Überschreiten der statischen Ansprechspannung erst dann eintreten, wenn ein Startelektron nach einer statistischen Streuzeit zur Verfügung steht (Zündverzug) und sich innerhalb einer gewissen zur Verfügung stehenden Aufbauzeit ein leitfähiger Kanal im Material gebildet hat (Entladeverzug) [Küc05]. Dadurch ergeben sich bei Stoßspannungsbelastung in der Regel deutlich höhere Festigkeitswerte als bei Wechsellspannungsbelastung.

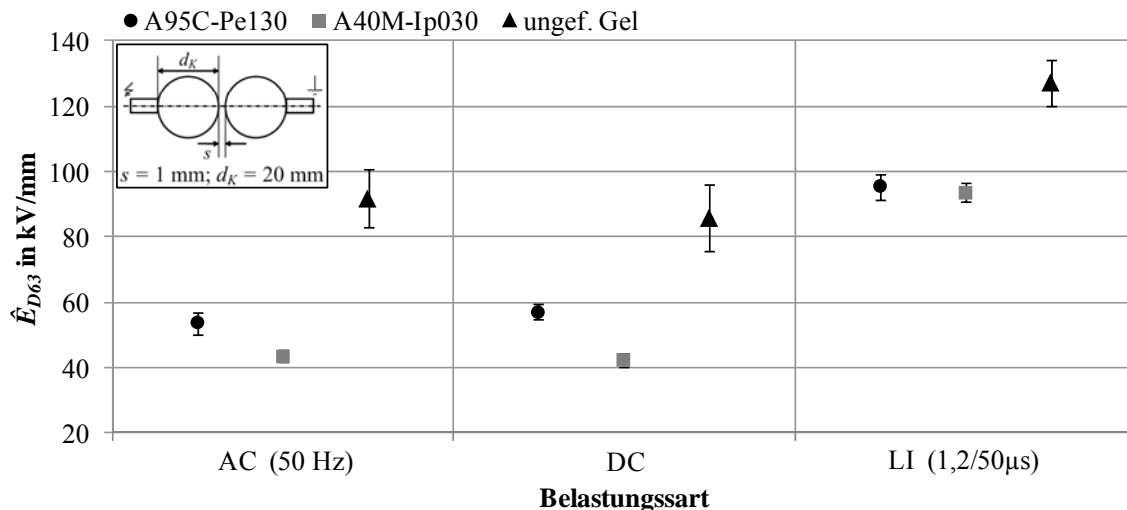


Abb. 5.18: 63 %-Quantile (mit 95 %-Konfidenzintervallen) der maximalen elektrischen Durchschlagfeldstärke \hat{E}_{D63} des gefüllten sowie des ungefüllten Gels bei Belastung mit unterschiedlichen Spannungsformen

Die Durchschlagfestigkeiten der einzelnen Materialien bei Gleich- und Wechselspannungsbeanspruchung sind hingegen aufgrund der überlappenden Konfidenzbereiche statistisch nicht voneinander zu unterscheiden. Dieses zunächst für ungefüllte Silikonelastomere typische Verhalten konnte bereits bei vergleichbaren Untersuchungen an Silikongelen [Rue02] und Silikongummi [Oes96] nachgewiesen werden und unterscheidet sich damit von dem Verhalten, das die meisten anderen Isolierstoffe zeigen, bei denen der Wert der Gleichspannungsfestigkeit zumeist deutlich höher liegt als der Scheitelwert der Wechselspannungsfestigkeit [Küc05; Hil97; IEC32]. Bei vernetztem Polyethylen, das ebenfalls ein derartiges Verhalten zeigt, wird in [Sch96] davon ausgegangen, dass sich im Falle eines Gleich- bzw. Strömungsfeldes im Nahbereich der Leitschichten Ladungsträger ansammeln, die chemische Verbindungen mit den Kohlenstoffatomen des Isolierstoffes eingehen und damit zu leitfähigen Kanälen im Material führen. Inwieweit diese chemischen Vorgänge auch in dem hier betrachteten gefüllten und ungefüllten Silikongel ablaufen, bedarf weiterer Untersuchungen, die jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter verfolgt werden sollen.

Weiterhin ist zu erkennen, dass im Falle der Blitzstoßspannungsbelastung die Festigkeiten der beiden gefüllten Gele entgegen den Belastungen bei Gleich- und Wechselspannung einen nahezu gleichen Wert aufweisen. Dieses Ergebnis kann auf der einen Seite dahingehend gedeutet werden, dass die einzelnen Kugelparameter bei derart kurzen Beanspruchungsdauern an Einfluss verlieren. Auf der anderen Seite ist aber auch eine Kompensation der sich bei Wechselspannungsbelastung offenbar positiv auf die elektrische Festigkeit auswirkenden hohen Dichte der Kugeln

durch eine bei kurzen Belastungsdauern an Einfluss gewinnende geringere mittlere Partikelgröße denkbar. Ein geringerer Durchmesser der Mikrohohlkugeln erfordert dabei zum einen höhere Feldstärken für das Entstehen einer Entladung. Zum anderen könnte die Wahrscheinlichkeit des Auftretens eines Startelektrons im Kugelvolumen bzw. die Wahrscheinlichkeit zum Aufbau einer Entladungslawine bei geringeren Kugelvolumina weiter verringert sein.

Für die Beantwortung der aus praktischer Sicht bei der Dimensionierung von technischen Isolierungen relevanten Frage, welche Prüfspannungsform im Hinblick auf diese Materialien als die kritischste anzusehen ist, ist die für die jeweilige Applikation maßgebliche Prüfvorschrift heranzuziehen. Beispielsweise ist es in der Kabeltechnik üblich, Prüfungen bei Wechsel- und Blitzstoßspannung durchzuführen, wobei das zu verwendende Verhältnis der Prüfpegel $\hat{u}_{LI}/\hat{u}_{AC} = 2,5$ bis 3 beträgt [VDE63]. Obwohl alle untersuchten Gele im Vergleich zur Wechselspannungsfestigkeit eine deutlich höhere Blitzstoßspannungsfestigkeit aufweisen, wird deutlich, dass ein mit gefülltem sowie ungefülltem Silikongel isoliertes Bauteil im Rahmen einer Blitzstoßspannungsprüfung einer wesentlich härteren Beanspruchung standhalten muss und daher für Blitzstoßbeanspruchung auszulegen ist [Fin05].

5.2.8 Einfluss einer geometrischen Ausdehnung der Isolierung

Mit Hilfe von Modellprüfkörpern unter Laborbedingungen ermittelte Durchschlagfestigkeiten von Isoliermaterialien liegen in der Regel deutlich über denen, die bei Prüfungen an technischen Isolationen bestimmt werden. Jedoch ist es bei grundlegenden Materialcharakterisierungen sowie in der Entwicklungsphase von neuen hochspannungstechnischen Isolierungen und Bauteilen üblich und insbesondere aus ökonomischen Gesichtspunkten z.T. erforderlich, Materialuntersuchungen zur elektrischen Festigkeit an Modellprüfkörpern mit vergleichsweise kleinen Abmessungen vorzunehmen. Es besteht nun die Notwendigkeit, auf Basis der dabei erhaltenen Ergebnisse Aussagen bezüglich der Dimensionierung eines in der Praxis einzusetzenden Isoliersystems zu treffen. Unter bestimmten Voraussetzungen ist es, durch Anwendung des sogenannten statistischen Vergrößerungsgesetzes (auch Wachstums-, Volumen- oder Flächengesetz genannt) möglich, Aussagen diesbezüglich abzuleiten.

Der elektrische Durchschlag einer Isolierung ist aufgrund der Vielzahl physikalischer Einflussgrößen als stochastischer Prozess aufzufassen. Wird in diesem Zusammenhang zunächst eine diskrete Entladungsstelle betrachtet, an der das Isoliervermögen der Isolierung unter der auftretenden Beanspruchung liegt, so wächst die Entladung statistischen Gesetzen folgend in Richtung des elektrischen Feldes und leitet beim Erreichen der Gegenelektrode den Durchschlag ein. Dieser Zufallspro-

zess ist in der Statistik durch die Verteilungsfunktion einer geeigneten Zufallsgröße, wie der Durchschlagspannung oder -feldstärke mathematisch beschreibbar [Han84; Oes96; Fin05-1].

In Feststoffisolierungen sind im Allgemeinen eine Vielzahl an Fehlstellen vorhanden, die beispielsweise bedingt durch Strukturinhomogenitäten, Gaseinschlüsse, Verunreinigungen oder Inhomogenitäten auf den Elektrodenoberflächen auftreten und als mögliche Entladungsstellen zu betrachten sind. Welche dieser Fehlstellen eine zum Durchschlag führende Entladung initiiert, ist dabei zufällig. Betrachtet man nun das Durchschlagverhalten von Isolierungen des gleichen Isolierstoffs, so ist in der Regel eine Verringerung der Durchschlagfestigkeit mit vergrößertem Prüfvolumen (Volumeneffekt), zunehmender Elektrodenoberfläche (Flächeneffekt), zunehmender Anzahl gleicher Objekte (Effekt der großen Zahlen) und größer werdender Beanspruchungszeit (Lebensdauergesetz) feststellbar [Fin05-1; Oes96].⁶¹

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zum elektrischen Durchschlagverhalten mikrohohlkugelgefüllter Silikongele erfolgen bisher ausschließlich unter Verwendung der in *Kapitel 3.2.1* dargestellten Standardprüfkörper zur Prägung quasihomogener Feldverteilungen. Dabei wird, aufgrund der geringen geometrischen Abmessungen der verwendeten Elektrodenanordnung, nur ein vergleichsweise kleiner Bereich des Isolierstoffes elektrisch hoch beansprucht. Vor dem Hintergrund der obigen Ausführungen stellt sich nun die Frage, welche Auswirkungen eine Ausdehnung des belasteten Isolierstoffbereiches auf die elektrische Festigkeit der Materialien hat.

Die in diesem Zusammenhang im Rahmen des Folgenden behandelte Vergrößerungsproblematik bezieht sich allein auf eine Variation der geometrischen Ausdehnung von Elektrodenanordnungen mit homogenen und quasihomogenen Feldverteilungen. Die dabei potentiell auftretenden Vergrößerungseffekte können prinzipiell auf drei Ursachen, den statistischen, den technologischen oder den physikalischen Vergrößerungseffekt zurückgeführt werden [Fin05-1; Oes96].

Beim statistischen Vergrößerungseffekt geht mit einer Vergrößerung des hoch belasteten Isolierstoffbereichs eine dem Vergrößerungsfaktor entsprechend größere Anzahl an Fehlstellen in diesem einher, mit der die Wahrscheinlichkeit, dass eine Fehlstelle bei gegebener Belastung zum Durchschlag führt steigt. Die Fehlstellen können dabei sowohl im Isolierstoffvolumen (Volumeneffekt), als auch in einer dünnen Schicht auftreten, die direkt an die Elektroden grenzt (Flächeneffekt) [Hau84; Oes96; Fin05-1].

⁶¹ An dieser Stelle soll auf weitere Ausführungen zu den theoretischen Grundlagen der Vergrößerungsgesetze verzichtet und stattdessen auf die ausführlichen Darstellungen in der Literatur, stellvertretend [Oes96; Hau84; Küc05; Dok67], verwiesen werden.

Der technologische Vergrößerungseffekt beschreibt eine weitere Herabsetzung der Durchschlagfestigkeit von Isolierungen bzw. eine steigende Wahrscheinlichkeit für ein elektrisches Versagen aufgrund von technologischen Gegebenheiten, die zusätzlich zur Vergrößerung des Volumens auftreten können. Technologische Einflüsse können die Art, Größe oder Dichte von Fehlstellen, beispielsweise durch Rissbildung aufgrund von inneren Spannungen oder durch größere ins Material eingetragene Lufteinschlüsse verändern und damit zu höheren lokalen Belastungen in der Isolierung bzw. zu einer Verminderung des Isoliervermögens führen [Oes96]. Da die Herstellung aller im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Modellisolierungen auf gleiche Weise sowie unter identischen Bedingungen erfolgt und die mechanischen Eigenschaften des Material das Entstehen von Rissen im Volumen als sehr unwahrscheinlich erscheinen lassen, sind derartige Effekte bei den hier durchgeführten Untersuchungen nicht zu erwarten.

Beim physikalischen Vergrößerungseffekt kann es bei Wechselspannung zur Ausbildung ortsfester negativer Raumladungen in tiefen Haftstellen vor den Elektroden kommen. Das Vorhandensein dieser Raumladungen bewirkt dann, vor der jeweils positiven Elektrode Feldüberhöhungen, die zu einer Überlastung des Grenzschichtbereichs führen können, wodurch der Durchschlag eingeleitet werden kann. Bei sehr dünnen Isolierungen überdeckt dieses Raumladungsgebiet das gesamte Volumen und wächst zunächst proportional mit der Dicke der Isolierung. Bei dicken Isolierungen entsteht dagegen zwischen diesen Raumladungszonen ein neutrales Gebiet, in dem eine höhere Leitfähigkeit durch Leitungselektronen aus Donatorenzuständen herrscht. Damit ergibt sich im neutralen Gebiet eine Feldschwächung, während es im Anreicherungsgebiet in der Nähe der Elektroden zu einer weiteren Feldüberhöhung kommt (ohmsch-kapazitiv beeinflusste Feldverteilung). Bei größer werdender Isolierstoffdicke stellt sich folglich ein zunehmend ungünstigeres Verhältnis zwischen den unterschiedlich leitfähigen Schichten ein, was zu einer zunehmenden Überlastung der Zonen vor den Elektroden führt und damit die Belastbarkeit der Gesamtisolierung herabsetzt [Oes96; Ols79]. Der physikalische Vergrößerungseffekt tritt daher nur bei wachsender Isolierstoffdicke und nicht, wie im Falle des statistischen Volumeneffektes, auch bei einer Vergrößerung der Elektrodenfläche auf [Bey92]. Er bewirkt insbesondere im Bereich sehr kleiner Isolierstoffdicken eine starke Abhängigkeit der Durchschlagfestigkeit von der Dicke der Isolierung. Der Gradient dieser Dickeabhängigkeit nimmt jedoch mit zunehmender Isolierstoffdicke ab und ist bei Dicken oberhalb von 0,5 mm vernachlässigbar [Oes96].

Im Folgenden werden die Ergebnisse von Versuchen an einem mit der Mikrohohlkugel-Type *A40C-Ip030* gefüllten Silikongel (Füllgrad $K = 40\%$) dargestellt und diskutiert. In einem ersten Schritt soll dazu unter Verwendung der in *Kapitel 3.2.1* beschriebenen Kugel-Kugel-Elektrodenanordnung zunächst der Einfluss des Elektrodenabstandes auf die elektrische Festigkeit des Materials betrachtet werden. In einem zweiten Schritt erfolgt dann, anhand eines wesentlich ausgedehnteren Platte-Platte-Elektrodensystems die Untersuchung des Materialverhaltens im Falle einer deutlichen Vergrößerung der Elektrodenoberflächen sowie des elektrisch hoch belasteten Isolierstoffvolumens. Mit Hilfe der Versuche kann zum einen abgeschätzt werden, inwieweit die Festigkeit des Materials mit einer zunehmenden Ausdehnung der Isolierung abnimmt und damit dem durch das Vergrößerungsgesetz der Hochspannungstechnik beschriebenen Verhalten genügt sowie zum anderen, welche der aufgeführten Effekte bei einer Übertragung von Ergebnissen, die an Modellisolierungen gewonnen werden, auf technische Isolierungen von Bedeutung sind. Alle in diesem Zusammenhang durchgeführten Versuche erfolgen im Kurzzeitversuch bei Wechselspannung mit linearer Spannungssteigerung ($v_U = 2 \text{ kV/s}$) an Materialproben, die abweichend von den in *Kapitel 3.4* beschriebenen Konditionierungsbedingungen bei Raumtemperatur und einer relativen Luftfeuchte von ca. 35 % (Umgebungsbedingungen) über 24 h konditioniert werden. Damit kann sichergestellt werden, dass die gleichzeitig aus derselben Materialcharge hergestellten Modellisolierungen keine unterschiedlichen Konditionierungszustände aufweisen, die bei längeren Konditionierungsdauern in trockener Umgebung aufgrund der unterschiedlich großen Materialvolumina zu erwarten wären.

Variation der Schlagweite bei quasihomogener Feldverteilung

Für eine erste Abschätzung, inwieweit die Schlagweite und damit verbunden die Größe des elektrisch hoch belasteten Volumens zwischen den Elektroden die elektrische Festigkeit des gefüllten Gels beeinflusst, werden drei Versuchsreihen mit den Schlagweiten $s = 1, 2$ und 4 mm durchgeführt.⁶² Das dabei erhaltene Ergebnis ist in *Abbildung 5.19* in Form der 63 %-Quantile der Verteilungsfunktionen der Durchschlagfeldstärken über der Schlagweite der Elektrodenanordnung dargestellt. Es wird deutlich, dass mit Zunahme der Schlagweite eine nichtlineare Abnahme der Durchschlagfeldstärke einhergeht, wie sie auch qualitativ bei ungefülltem Silikongel [Fin05-1] sowie bei Silikongummi [Dan94] festgestellt werden konnte. Darüber hinaus kann, nach einer Betrachtung der zugehörigen Formfaktoren, auf deren Darstellung hier aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet werden soll, kein syste-

⁶² Die für die Berechnung der Feldstärke einbezogenen Ausnutzungsfaktoren der Elektrodenanordnungen sind in *Kapitel 3.2.1* aufgeführt.

matischer Einfluss der Schlagweite auf die Streuung der Messwerte nachgewiesen werden.

Bei einer Variation der Schlagweite ändert sich in den hier betrachteten Fällen die effektiv wirksame Oberfläche der Elektroden A_B im Vergleich zum belasteten Isolierstoffvolumen nicht (vgl. *Tabelle 5.4*). Nimmt man zudem an, dass aufgrund der gewählten Schlagweiten ($s > 0,5$ mm) der oben beschriebene physikalische Vergrößerungseffekt vernachlässigbar ist, so deutet sich an, dass die hier beobachtbare Verminderung der elektrischen Festigkeit bei Vergrößerung der Schlagweite im Wesentlichen auf den statistischen Volumeneffekt zurückführbar ist.

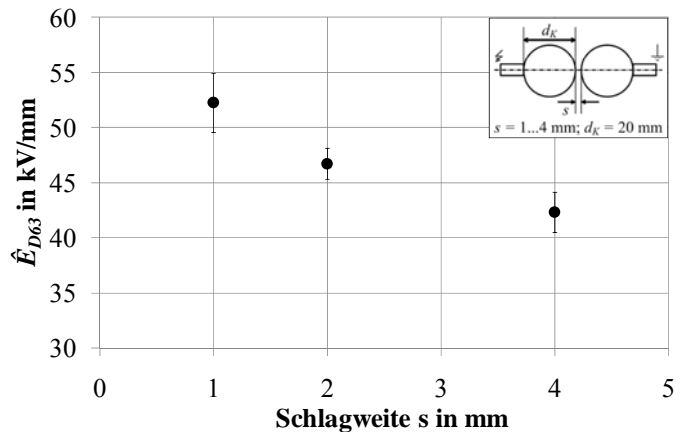


Abb. 5.19: 63 %-Quantile (mit 95 %-Konfidenzintervallen) der maximalen elektrischen Durchschlagfeldstärke \hat{E}_{D63} in Abhängigkeit des Elektrodenabstandes

Ausgedehnte Isolieranordnungen mit homogener Feldverteilung

Um festzustellen, welche Auswirkungen eine deutliche Vergrößerung der Isolieranordnung auf die Durchschlagfestigkeit des Materials hat, werden im Folgenden die Ergebnisse von Versuchen, die unter Verwendung einer homogenen Platte-Platte-Anordnung (PP) durchgeführt werden, den oben dargestellten (Kugel-Kugel-Elektrodenanordnung (KK)) gegenüber gestellt. Die Schlagweiten der für diese Versuche eingesetzten und in *Kapitel 3.2.1* beschriebenen Elektrodenkonfigurationen betragen $s = 2$ und 4 mm.

Die Bestimmung der elektrisch hoch belasteten Isolierstoffvolumina V_B bzw. der effektiv wirksamen Elektrodenoberfläche A_B der jeweiligen Elektrodenanordnung erfolgt nach der in [Fin05-1] dargestellten Methode. Dabei wird als wirksame Elektrodenoberfläche der Anordnung näherungsweise die Fläche auf den Elektroden angenommen, auf der mindestens 90 % der ermittelten Höchsfeldstärke herrscht. Die Grenzen dieses Bereichs bzw. die zugehörigen Isfeldstärkelinien werden dazu mittels Simulation so bestimmt, dass die geforderte Bedingung $\hat{E} / \hat{E}_{max} = 0,9$ erfüllt ist (vgl. *Abbildung 3.6*). In *Tabelle 5.4* sind die ermittelten geometrischen Größen der betrachteten Elektrodenkonfigurationen zusammengefasst dargestellt. Die mit Hilfe dieser Elektrodenanordnungen erzielten Vergrößerungsfaktoren betragen bezogen

auf die Anordnung *KK1* für die effektiv wirksame Elektrodenoberfläche etwa $1/1366$ sowie für das elektrisch hoch belastete Materialvolumen etwa $1/1,8/3,5/2390/4775$.

Bezeichnung	Elektrodenanordnung	s in mm	A_B in cm^2	V_B in cm^3
<i>KK1</i>	Kugel-Kugel	1	0,07	0,004
<i>KK2</i>	Kugel-Kugel	2	0,07	0,007
<i>KK4</i>	Kugel-Kugel	4	0,07	0,014
<i>PP2</i>	Platte-Platte	2	95,6	9,56
<i>PP4</i>	Platte-Platte	4	95,6	19,1

Tab. 5.4: Geometrische Größen der betrachteten Kugel-Kugel- und Platte-Platte-Elektrodenkonfigurationen

Abbildung 5.20 zeigt die Ergebnisse der durchgeführten Versuchsreihen. Ihre Darstellung erfolgt anhand der 63 %-Quantile der Verteilungsfunktionen der Durchschlagfeldstärken in Abhängigkeit des hoch belasteten Isolierstoffvolumens. Betrachtet man zunächst allein die Abhängigkeit zwischen Durchschlagfeldstärke und Schlagweite, so zeigt sich auch bei der Platte-Platte-Elektrodenanordnung, dass mit einer Zunahme der Schlagweite eine Verminderung der Durchschlagfeldstärke verbunden ist (*PP2* \rightarrow *PP4*). Dieses bereits bei der Kugel-Kugel-Anordnung beobachtete Verhalten ist offenbar unabhängig von der Größe der effektiv wirksamen Elektrodenoberfläche, was bei einem Vergleich der Abbildungen 5.19 und 5.20 deutlich wird. Die Durchschlagfeldstärken nehmen in beiden Fällen bei einer Vergrößerung der Schlagweite von $s = 2$ mm auf $s = 4$ mm um etwa 10 % ab.

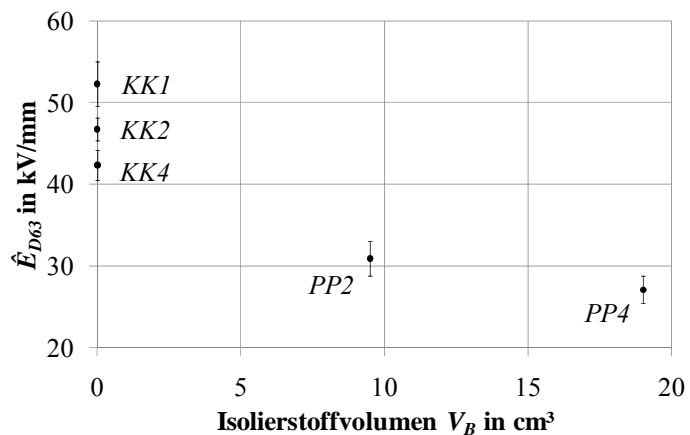


Abb. 5.20: 63 %-Quantile (mit 95 %-Konfidenzintervallen) der maximalen elektrischen Durchschlagfeldstärke \hat{E}_{D63} in Abhängigkeit des belasteten Isolierstoffvolumens

Führt man die Bewertung der Untersuchungsergebnisse für konstante Schlagweiten und damit im Hinblick auf eine Änderung der Elektrodenoberfläche bzw. des belasteten Isolierstoffvolumens weiter, so zeigt sich, dass die Durchschlagfeldstärke

mit Vergrößerung der Elektrodenoberfläche und damit des hoch belasteten Isolierstoffvolumens deutlich abnimmt. Das oben beschriebene Verhalten bezüglich der Abhängigkeit der Durchschlagfeldstärke von der Schlagweite findet daher bei Vergrößerung der Elektrodenoberfläche bzw. des belasteten Prüfvolumens auf einem deutlich unterschiedlichen Feldstärkeniveau statt.

Das bei den durchgeführten Versuchen erhaltene Ergebnis ist ein augenfälliges Indiz dafür, dass der statistische Vergrößerungseffekt das Verhalten des untersuchten Materials bei homogener und quasihomogener Feldbeanspruchung dominiert. Aufgrund der bei beiden Elektrodenkonfigurationen (*PP2* und *PP4* sowie *KK1*, *KK2* und *KK4*) jeweils gleichen effektiv wirksamen Elektrodenoberfläche deutet sich darüber hinaus an, dass die Abnahme der Durchschlagfeldstärke dabei in erster Linie durch den Volumeneffekt bestimmt wird. Die Festigkeit der Modellisolierungen wird daher sicherlich durch die Festigkeit der schwächsten in Form von Mikrohohlkugeln ins Matrixmaterial eingebrachten Fehlstelle bestimmt. Ebenso kann anhand der Ergebnisse der Dickeeffekt (physikalischer Vergrößerungseffekt) als Ursache für den Festigkeitsrückgang nahezu ausgeschlossen werden. Andernfalls wäre, im Gegensatz zum statistischen Volumeneffekt, keine Abhängigkeit der elektrischen Festigkeit von der Elektrodenfläche zu erwarten. Zudem wird in [Oes96] darauf hingewiesen, dass bei Isolierstoffen mit inhomogener Struktur oder vielen Hohlräumen im Gegensatz zu Materialien mit homogener, hohlraumarmer Struktur, bei denen im Allgemeinen davon ausgegangen werden kann, dass Entladungen vorwiegend an der Elektrodenoberfläche starten, eine Initialentladung an einer Fehlstelle im Isolierstoffvolumen wahrscheinlicher ist.

Weiterhin ist bei einer Betrachtung von *Abbildung 5.20* zu vermuten, dass sich auch bei einer weiteren Vergrößerung der Elektrodenanordnung die elektrische Festigkeit des Materials einem unteren Grenzwert nähert, der bei Fortsetzung des ersichtlichen Trends im Bereich zwischen $\hat{E}_{D63} = 20$ und 25 kV/mm zu erwarten ist.

Untersuchungen an einem ungefüllten Silikongel, die in [Fin05-1] beschrieben sind, zeigen ein ähnliches qualitatives Verhalten des Materials. Jedoch weist die Höhe der Festigkeitsminderung bei zunehmender Größe der Isolierung einen starken Unterschied auf. Während bei dem hier untersuchten Material eine Verringerung der Durchschlagfeldstärke von etwa 34 % auftritt (*KK2* → *PP2*), wird in [Fin05-1] im Falle eines ungefüllten Silikongels sowie bei ähnlichem Vergrößerungsfaktor der Isolierung eine Festigkeitsminderung von etwa 63 % festgestellt. Ungefülltes Silikongel zeigt damit eine wesentlich ausgeprägtere Abhängigkeit der Durchschlagfestigkeit vom beanspruchten Isolierstoffvolumen als ein mikrohohlkugelgefülltes Gel. Dabei weisen beide Materialien im Bereich der angenäherten unteren Grenzwerte

eine in etwa gleich hohe elektrische Festigkeit auf (ungefülltes Silikongel: $\hat{E}_{D63} = 20 \text{ kV/mm}$ [Fin05-1]). Dieses Verhalten konnte im Rahmen dieser Arbeit anhand von Versuchen an mit ungefülltem Silikongel vergossenen Platte-Platte-Modellisierungen (PP2) bestätigt werden.

Es stellt sich nun die Frage, inwieweit die Festigkeit gefüllter Silikongele im Falle großvolumiger Elektrodenanordnungen von der verwendeten Mikrohohlkugel-Type abhängig ist. Dabei ist denkbar, dass eine Kugel-Type, die im quasihomogenen Feld einer Kugel-Kugel-Elektrodenanordnung eine deutlich höhere Festigkeit zeigt, auch bei einer Volumenvergrößerung bessere Festigkeitswerte aufweist. Orientierende Versuche unter Verwendung der Mikrohohlkugel-Type *A95C-Pe130* und einer Platte-Platte-Modellisierung (PP2) bestätigen den vermuteten Trend im Materialverhalten. Die bei dieser Versuchsreihe ermittelte Festigkeit liegt bei etwa $\hat{E}_{D63} = 37 \text{ kV/mm}$ und damit deutlich höher als die *Abbildung 5.20* zu entnehmende. Dies würde bedeuten, dass im Falle großer Materialvolumina das Einbringen von Mikrohohlkugeln in Silikongel eine Verbesserung der elektrischen Festigkeit gegenüber der des ungefüllten Gels nach sich ziehen kann und sich damit das bei kleinen Volumina beobachtete Verhalten ($\hat{E}_{D63SG} > \hat{E}_{D63MHK}$) umkehrt. Untermauert wird diese Vermutung durch folgende Überlegung:

Unabhängig vom belasteten Volumen stellen die Mikrohohlkugeln die elektrisch „schwächste“ Stelle im Material dar, die den Wert der Durchschlagfeldstärke der Isolierung bestimmt. Aufgrund der durch die gasgefüllten Hohlräume verursachten Feldstärkeverringering im Matrixmaterial (vgl. hierzu *Kapitel 5.2.10* sowie *Abbildung 5.26*), wird dieses auch im Falle großer Volumina vergleichsweise schwach beansprucht. Solange die elektrische Feldstärke im Matrixmaterial unter der für großvolumige Anordnungen gültigen Durchschlagfeldstärke für Silikongel bleibt, nimmt diese keinen Einfluss auf die Festigkeit des Materials bzw. der gesamten Isolierung.

5.2.9 Untersuchungen zum Teilentladungsverhalten

Das Auftreten von inneren Teilentladungen (TE) sowie das damit verbundene Schädigungspotential stellen in der elektrischen Isoliertechnik wesentliche Kriterien für eine Beurteilung der Qualität von Isolierungen dar. TE führen in der Regel nicht sofort zum Durchschlag der gesamten Isolierstrecke und beeinträchtigen daher die elektrische Kurzzeitfestigkeit oft nicht. Sie können aber insbesondere bei organischen Isolierstoffen eine Erosion des Materials und damit eine drastische Reduzierung der Lebensdauer einer Isolierung herbeiführen. Ursachen für TE sind lokale Feldstärkeüberhöhungen oder lokale Minderungen der elektrischen Festigkeit, die

beispielsweise in Form von gasgefüllten Hohlräumen in Isolierstoffen auftreten [Küc05; Sch81].

Ungefüllte Silikonzele zeigen, wie Untersuchungen in [Fin05-1] belegen, bei Belastung mit homogenen und quasihomogenen elektrischen Feldern keine TE. Der Durchschlag der Isolierstrecke erfolgt in diesen Fällen stets spontan. Als ein charakteristisches Strukturmerkmal der hier untersuchten mikrohohlkugelgefüllten Silikonzele ist jedoch die große Anzahl der im Material befindlichen kugelförmigen und gasgefüllten Hohlräume anzusehen, in denen bei einer hohen Feldstärkebelastung mit Gasentladungsprozessen zu rechnen ist. Ausgehend von der Annahme, dass die Vorgänge, die bei inneren TE im untersuchten Material auf das prinzipielle TE-Verhalten eines einzelnen Hohlraumes zurückzuführen sind, sollen im Folgenden zunächst einige theoretische Grundlagen für das Auftreten von Entladungen in einem von einem Dielektrikum umhüllten Gasraum erörtert werden.⁶³

Durch Anlegen einer Spannung kann es in einem festen Isolierstoff mit Gaseinschlüssen aufgrund der in der Regel geringen elektrischen Festigkeit des Gases zu einer lokalen Überbeanspruchung in den Hohlräumen kommen, die schnell ablaufende Entladungen (innere TE) in diesen nach sich ziehen. Aufgrund der geringeren Permittivität des Gases, die eine Feldstärkeüberhöhung in den Hohlräumen bewirkt, wird dieses Phänomen bei Wechselspannungsbeanspruchung durch den Effekt der Feldverdrängung zusätzlich begünstigt. Die Ausbildung einer derartigen Entladung kann dabei nur dann stattfinden, wenn zum einen die lokale Feldstärke im Hohlraum größer als die Durchschlagfeldstärke des Gases ist und zum anderen im Gasraum eine genügend große Anzahl an freien Ladungsträgern, beispielsweise in Form von Primärelektronen zur Verfügung steht [Trö09].

Als Mechanismen für die Bereitstellung von Primärelektronen kommen bei TE entweder die Ladungsträgeremission aus der Oberfläche der Fehlstelle oder die Ionisierung von Gasmolekülen durch natürliche Strahlung in Frage. Erstere ist mit Hilfe des Richardson-Schottky-Modells beschreibbar, kann jedoch bei Feldstärken unterhalb von 100 kV/mm vernachlässigt werden [Trö09; Nie95; Wei81]. Die Generierung von Primärelektronen durch natürliche Strahlung ist u.a. in [Nie95] sowie [Trö09] beschrieben und unterliegt statistischen Gesetzmäßigkeiten. In [Trö09] wird in diesem Zusammenhang der durchschnittliche Zeitraum bis zur strahlungs-

⁶³ Die folgenden Ausführungen zu den physikalischen Zusammenhängen, die bei Gasentladungen im Allgemeinen und bei Entladungen in gasgefüllten Mikrohöhlräumen in festen Dielektrika im Speziellen eine Rolle spielen, erheben nicht den Anspruch auf Vollständigkeit. Es werden lediglich die für die weiteren Ausführungen bzw. die Diskussion der hier erhaltenen Versuchsergebnisse als relevant erscheinenden Zusammenhänge kurz erläutert. Für eine tiefergehende Auseinandersetzung mit diesem Thema sei auf die ausführlichen Darstellungen in der Literatur, stellvertretend [Küc05; Bey92; Kur93; Bur03; Bud07] verwiesen.

bedingten Erzeugung eines Primärelektrons in einer einzelnen Mikrohohlkugel eines syntaktischen Schaumes, bestehend aus Glasmikrohohlkugeln, die in eine Harzmatrix eingebettet sind, in Abhängigkeit des Kugeldurchmessers näherungsweise in einer Größenordnung von mehreren Tagen angegeben. Unter der Annahme, dass dieses Ergebnis aufgrund der ähnlichen Materialstruktur auf mikrohohlkugelgefüllte Silikongele übertragbar ist, kann, bedingt durch die große Anzahl an Kugeln, die in dem hier betrachteten Fall im elektrisch hoch belasteten Bereich anzutreffen sind⁶⁴, jedoch davon ausgegangen werden, dass die Wahrscheinlichkeit für einen Ionisierungsvorgang deutlich angehoben und damit die Voraussetzung für das Auftreten von TE im Prüfzeitraum gegeben ist.

Die zweite Bedingung für das Auftreten von TE setzt voraus, dass das elektrische Feld im Hohlraum genügend groß ist, damit die beschleunigten freien Ladungsträger eine ausreichende kinetische Energie aufnehmen können, um Gasmoleküle zu ionisieren (Stoßionisation). Nur dann kann eine lawinenartige Ladungsträgervermehrung stattfinden, die unter bestimmten Bedingungen zu einer selbstständigen Entladung⁶⁵ im Hohlraum führt. Die Anzahl der Teilchen, die dabei zur Anregung fähig sind, ist eine Funktion der mittleren freien Weglänge und der Feldstärke. Je kleiner die mittlere freie Weglänge ist, desto größer ist die Durchschlagfeldstärke des Gases im Hohlraum. Die mittlere freie Weglänge weist dabei eine Abhängigkeit vom Druck, von der Temperatur sowie von den Radien der Gasmoleküle und freien Ladungsträger (Stoß- bzw. Wirkungsquerschnitt) auf [Bey92; Her07].

Geht man weiterhin von dem einfachen Modell der in einem festen Isolierstoff gebundenen kugelförmigen Gasblase aus, so ergibt sich ein aus dem Streamer-Kriterium⁶⁶ abgeleiteter nichtlinearer Zusammenhang zwischen TE-Einsetzfeldstärke und Hohlraumdurchmesser. In [Bud08] ist dieser für einen mit Luft unter Normaldruck gefüllten Hohlraum angegeben und zeigt den in *Abbildung 5.21* beispielhaft dargestellten Verlauf.

⁶⁴ Unter der Annahme eines mittleren Durchmessers der Mikrohohlkugeln von $\varnothing = 40 \mu\text{m}$ und einem Materialfüllgrad von $K = 40 \%$ kann die Anzahl der bei der verwendeten Elektrodenanordnung im elektrisch hoch belasteten Bereich (vgl. *Kapitel 5.2.8*) befindlichen Mikrohohlkugeln auf etwa 50000 abgeschätzt werden.

⁶⁵ In dem hier betrachteten Fall kommen dafür sowohl der „Townsend- oder Generationenmechanismus“ als auch der „Mechanismus für raumladungsbeschwerte Entladungen“ in Frage [Küc05; Gän53; Kur93; Bey92].

⁶⁶ Nach dem Streamer-Kriterium muss sich entlang des kompletten Hohlraumdurchmessers eine Elektronenlawine mit einer Elektronenzahl von mindestens 10^6 bilden können, so dass es zu einer regelmäßigen Entladung kommt [Bud08; Kur93].

Darüber hinaus wird in [Trö09] mit Hilfe des Dipolmomentes der Raumladung, die bei TE entsteht, ein Zusammenhang zwischen scheinbarer Ladung einer TE und den geometrischen Abmessungen des Hohlraums hergeleitet. Dieser besagt, dass die scheinbare Ladung entweder direkt oder indirekt (über die Kapazität der Fehlstelle) vom Durchmesser des Hohlraums abhängig ist.⁶⁷ Ein steigender Hohlraumdurchmesser zieht danach

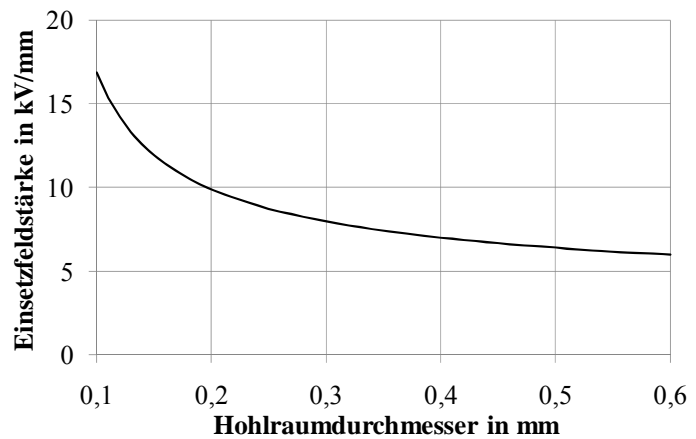


Abb. 5.21: TE-Einsetzungsfeldstärke in Abhängigkeit des Durchmessers eines mit Luft unter Normaldruck gefüllten Hohlraums [Bud08]

eine größer werdende scheinbare Ladung (TE-Intensität) nach sich. In [Küc05] wird zudem festgestellt, dass die TE-Intensität unabhängig von der Hohlraumgröße mit steigender Spannung zunimmt, wobei bei kleineren Hohlräumen im Gegensatz zu großen bei Erreichen einer bestimmten Spannung keine Intensitätssteigerung mehr verzeichnet werden kann (Sättigungsintensität). Dieses Verhalten kann zum einen auf die bei größeren Hohlräumen niedriger liegende Zündspannung, die bei steigender Spannung an den Elektroden immer stärker überschritten wird sowie die mit dem Radius des Hohlraums quadratisch anwachsenden Kapazitätsflächen zurückgeführt werden [Wal06; Kön93].

In den folgenden Abschnitten werden die Ergebnisse von Untersuchungen zum TE-Verhalten mikrohohlkugelgefüllter Silikongele in Abhängigkeit ihrer Mikrohohlkugelparameter dargestellt und diskutiert. Ihre Bewertung erfolgt anhand des Phasendiagramms, in dem die Phasenlage und Amplitude (scheinbaren Ladung; vgl. Kapitel 3.2.3) der auftretenden TE-Impulse abgebildet wird sowie anhand der gemessenen TE-Einsatzspannung. Die im Phasendiagramm abgebildeten TE-Muster sind ursachenspezifisch und lassen unter Berücksichtigung der TE-Einsatzspannung eingeschränkt Rückschlüsse auf die Vorgänge sowie den Typ der Fehlstelle in einem Isolierstoff zu [Fru92; Trö09]. Anhand der durchgeführten Versuche sind allein Aussagen über die TE-Aktivität in einem Material mit einer Vielzahl benachbarter Hohlräume möglich. Eine Separation einzelner Kugeln war aufgrund der mechanischen Eigenschaften der Kugeln sowie des Matrixmaterials nicht möglich.

⁶⁷ Dieser Zusammenhang wurde bereits in verschiedenen Veröffentlichungen, z.B. in [Kur93] und [Bur03], experimentell nachgewiesen.

Die durchgeführte Untersuchung erfolgt unter Verwendung der Mikrohohlkugel-Typen *A40M-Ip030*, *A80M-Ip030*, *P80MS-Ib025*, *A30C-Pe130* sowie *A95C-Pe130*, anhand derer der Einfluss der mittleren Partikelgröße, des Füllgases sowie der Wandstärke der Mikrohohlkugeln auf das TE-Verhalten des Materials betrachtet werden soll. Neben diesen unter Normaldruck durchgeführten Versuchen werden darüber hinaus an einem Material mit der Mikrohohlkugel-Type *A40M-Ip030* Versuche vorgenommen, bei denen das gefüllte Gel analog zu *Kapitel 5.2.5* einer Kompression unterzogen wird. Alle untersuchten Materialien weisen einen Füllgrad von $K = 40\%$ auf. Als Elektrodengeometrie wird eine Kugel-Kugel-Anordnung nach *Kapitel 3.2.1* mit einer Schlagweite von $s = 1\text{ mm}$ gewählt, um so die Prüfspannung zur Vermeidung äußerer Entladungen, die das Messergebnis beeinflussen könnten, möglichst gering zu halten. Die elektrische Prüfung erfolgt an jeweils fünf Prüfkörpern mittels Wechselfeldspannung im Step-Test, bei dem ausgehend von der Startspannung $U_0 = 10\text{ kV}$ die Belastungsspannung mit einer Steigerungsrate von $v_U = 1\text{ kV/min}$ bis zum Durchschlag der Modellisolierung gesteigert wird.

Versuche an Modellisolierungen unter Normaldruck (offene Probekörper)

Die Messungen der einzelnen Versuchsreihen zeigen untereinander quantitativ ein bisweilen uneinheitliches Teilentladungsverhalten. So sind in der Regel geringe Variationen der TE-Amplituden, ein z.T. unregelmäßiges Auftreten der TE-Impulse sowie schwankende TE-Einsatzspannungen festzustellen. Darüber hinaus treten vereinzelt spontane Durchschläge der Modellisolierungen auf, ohne dass vorher eine TE-Aktivität nachgewiesen werden kann. Diese Unregelmäßigkeiten sind zum einen darauf zurückzuführen, dass die Ionisierung von Gasmolekülen durch natürliche Strahlung einen Prozess darstellt, der statistischen Gesetzmäßigkeiten unterliegt und zum anderen durch die Partikelgrößenverteilung der einzelnen Mikrohohlkugel-Typen bedingt, die ebenfalls gewissen statistischen Schwankungen unterworfen ist. Zudem beträgt die Detektionsschwelle für TE bei den hier durchgeführten Versuchen laborbedingt $q_S = 2\text{ pC}$. Das bedeutet, dass auftretende TE, die eine scheinbare Ladung aufweisen, die kleiner als $q_S = 2\text{ pC}$ ist, das Material möglicherweise „unbemerkt“ schädigen und so beispielsweise zu vorzeitigen Ausfällen der Modellisolierung führen können.

Es lassen sich jedoch trotz der angeführten Problematik einige z.T. klare Tendenzen im Materialverhalten erkennen. Dazu sind in *Abbildung 5.22* zunächst vier charakteristische Phasendiagramme von Materialien mit den Mikrohohlkugel-Typen *A40M-Ip030* (1) und *A80M-Ip030* (2) sowie *A30C-Ip130* (3) und *A95C-Pe130* (4) exemplarisch einander gegenübergestellt. Die Abbildungen beinhalten die gesamte TE-Aktivität vom TE-Einsatz bis zum Durchschlag der Isolierungen. Es wird deut-

lich, dass die TE in allen Fällen jeweils im Spannungsanstieg auftreten, wobei mit steigender Spannung eine Verschiebung der Impulse in Richtung der Nulldurchgänge stattfindet. Die scheinbaren Ladungen bewegen sich dabei in einem Bereich zwischen dem Detektionslimit und im Falle des Gels mit der Mikrohohlkugel-Type *A95C-Pe130* einem maximalen Wert von etwa $q_{max} = 20$ pC.

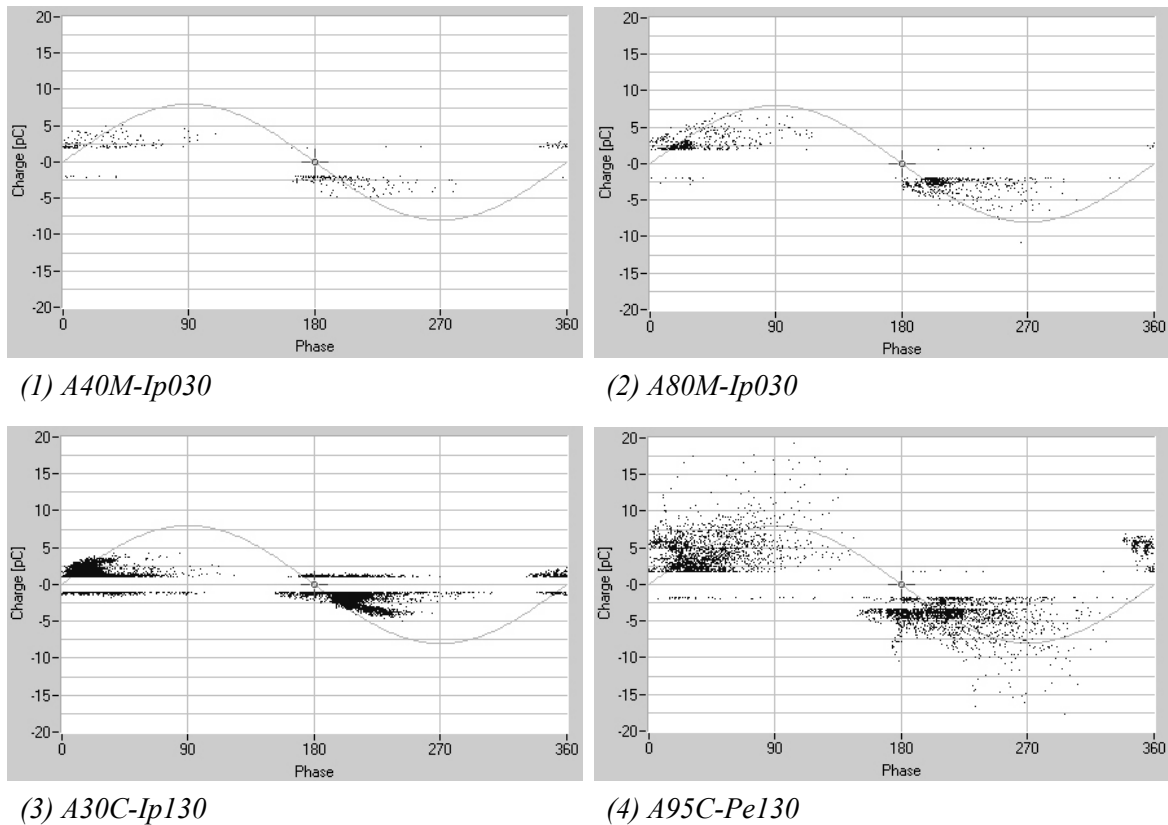


Abb. 5.22: Charakteristische Phasendiagramme der Materialien mit den Mikrohohlkugel-Typen A40M-Ip030 (1) und A80M-Ip030 (2) sowie A30C-Ip130 (3) und A95C-Pe130 (4)

Abbildung 5.23 zeigt darüber hinaus die 63 %-Quantile der TE-Einsatzspannungen der untersuchten Materialien. Ein Vergleich der Materialien der Paare I und II untereinander, deren bedeutender Unterschied allein in ihrer mittleren Partikelgröße liegt, lässt erkennen, dass diese mit zunehmender mittlerer Partikelgröße abnimmt. Dieses bestätigt den bereits bei den Kurzzeitdurchschlagsversuchen (*Kapitel 5.2.2; Abbildung 5.5*) beobachteten Trend im Materialverhalten. Zudem wird deutlich, dass die Höhe der Feldstärke in diesem nahezu homogenen Belastungsfeld bei den Versuchen so niedrig ist, dass Feldemissionseffekte ausgeschlossen werden können. Die Bereitstellung von Primärelektronen kann daher allein durch Strahlungseffekte (natürliche Strahlung) erfolgen.

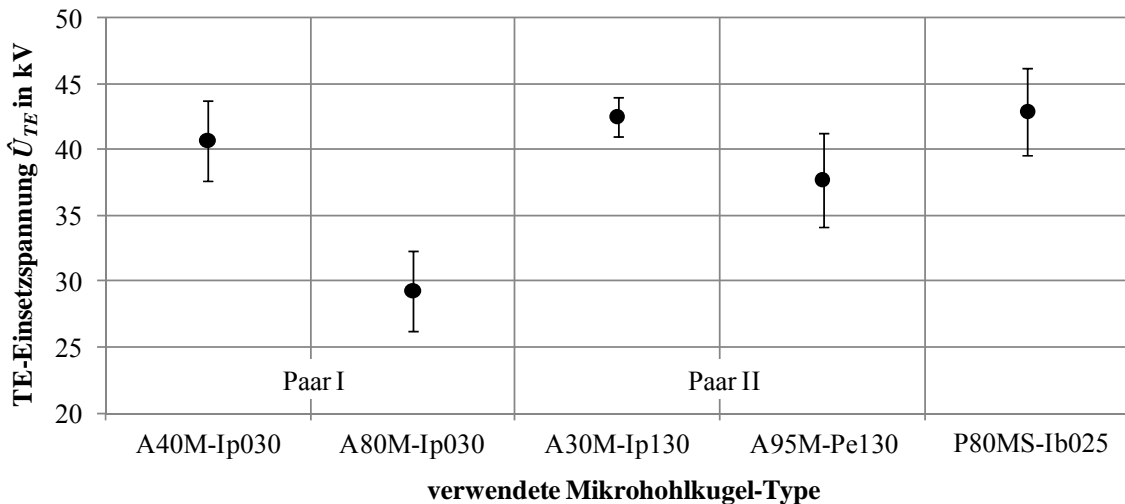


Abb. 5.23: 63 %-Quantile (mit 95 %-Konfidenzbereichen) der TE-Einsetzspannungen der betrachteten Materialien bei Normaldruck (offene Modellisolierungen)

Es stellt sich nun die Frage, wo im Material die beobachtbaren TE ihren Ursprung haben. Dabei ist zum einen denkbar, dass diese in den Grenzflächen zwischen Matrixmaterial und Mikrohohlkugeln auftreten und zum anderen, dass sie in den Hohlräumen der Kugeln stattfinden. Für den ersten Fall können anhand der durchgeführten Versuche keine eindeutigen Hinweise gefunden werden. Dass die Vielzahl der im Material vorhandenen Grenzflächen eine bedeutende Rolle für das TE-Verhalten spielt, ist daher als eher unwahrscheinlich zu betrachten. Hingegen können neben der Gegebenheit, dass die Mikrohohlkugeln kugelförmige Fehlstellen darstellen, in denen sicherlich in der Hauptsache mit Gasentladungen zu rechnen ist, insbesondere zwei tendenziell auftretende Phänomene als Indizien dafür angesehen werden, dass die festgestellten TE im gasgefüllten Hohlraum der Kugeln auftreten. Dazu sind in *Tabelle 5.5* nochmals die maximal bei den Versuchen gemessenen scheinbaren Ladungen q_{max} zusammen mit den TE-Einsetzspannungen \hat{u}_{TEmax} aller untersuchten Materialien in einer Übersicht aufgeführt.

	A40M-Ip030	A80M-Ip030	A30C-Pe130	A95C-Pe130	P80MS-Ib025
\hat{u}_{TE63} in kV	41	29	42	38	42
q_{max} in pC	6	20	7	25	14
\hat{u}_{d63} in kV	41	31	51	48	51

Tab. 5.5: TE-Einsetzspannungen und -Amplituden sowie Durchschlagspannungen (63 %-Quantile; Spitzenwerte) aller betrachteten Materialien bei Normaldruck (offene Modellisolierungen)

Auf der einen Seite zeigt ein Vergleich der TE-Intensität der Materialien mit den Mikrohohlkugel-Typen *A40M-Ip030 (1)* und *A80M-Ip030 (2)* (Paar I) sowie *A30C-Ip130 (3)* und *A95C-Pe130 (4)* (Paar II) eine tendenzielle Abhängigkeit der Höhe der scheinbaren Ladung von der mittleren Partikelgröße der Kugeln. Die scheinbare Ladung wächst mit steigendem mittleren Durchmesser der eingemischten Mikrohohlkugeln an und zeigt dabei tendenziell erst bei Spannungen, die kurz vor dem Durchschlag anstehen, einen Sättigungseffekt, wohingegen dieser bei den Gelen mit den Kugeln mit kleinerem mittleren Durchmesser tendenziell früher auftritt. Dieses Verhalten ist trotz der z.T. deutlich geringeren TE-Einsatzspannungen der Gele mit den „größeren“ Mikrohohlkugeln gegenüber denen mit den „kleineren“ Kugeln in dieser Form zu beobachten und spricht nach den obigen Ausführungen dafür, dass die TE im Hohlraum der Mikrohohlkugeln stattfinden. Auf der anderen Seite deutet die ebenfalls bei einer Gegenüberstellung der gleichen Gele mit steigendem mittleren Durchmesser der Kugeln feststellbare Abnahme der TE-Einsatzspannung ebenso auf einen Ursprung der TE im Hohlraum der Kugeln hin (vgl. *Abbildung 5.21*). Jedoch können dabei auch Oberflächenentladungen, insbesondere innerhalb der Kugeln, nicht vollständig ausgeschlossen werden.

Neben dem bisher Diskutierten, zeigen die Versuche weitere Tendenzen im Materialverhalten auf, die auf einen Einfluss der Mikrohohlkugelparameter Dichte und damit der Wandstärke der Kugelhüllen sowie deren Füllgas hinweisen. So wird bei einem Vergleich der Paare I und II bezüglich der Zeiträume vom TE-Einsatz bis zum Durchschlag der Modellisolierungen deutlich, dass dieser bei den Materialien, deren Mikrohohlkugel-Typen eine geringere Dichte aufweisen (Paar I), innerhalb einer kürzeren Zeit eintritt, nachdem TE im Material detektiert werden können. Dieses Verhalten zeigt sich bei nahezu allen Modellisolierungen der Versuchsreihen und wird anhand eines Vergleichs der TE-Einsatzspannungen mit den Durchschlagspannungen (*Tabelle 5.5*) ersichtlich ($v_U = 1 \text{ kV/min}$). Unter der Annahme, dass etwaige TE mit einer hier nicht messbaren Amplitude von $q < 2 \text{ pC}$ alle verwendeten Mikrohohlkugel-Typen in ähnlichem Umfang schädigen, deutet dies auf eine „höhere“ TE-Widerstandsfähigkeit der Kugel-Typen mit größerer Wandstärke hin. Eine Zerstörung der Mikrohohlkugeln bedarf deshalb in diesen Fällen einer größeren ins Material eingetragenen Energie.

Des Weiteren zeigt ein Vergleich der Gele mit den Kugel-Typen *A80M-Ip030* und *P80MS-Ib025 (Abbildung 5.23)* einen offensichtlich vorliegenden Einfluss des Füllgases der Mikrohohlkugeln. Das Material mit der Kugel-Type *P80MS-Ib025*, die Isobutan als Füllgas enthält, weist bei gleicher mittleren Partikelgröße der Mikrohohlkugeln eine deutlich höhere TE-Einsatzspannung auf als das Material mit einer Isopentan gefüllten Kugel-Type. Dieses Ergebnis bestätigt den bereits bei den

Kurzzeitdurchschlagsversuchen (vgl. *Kapitel 5.2.3*) beobachteten Trend im Materialverhalten. Als Ursache für dieses Verhalten ist ein Unterschied der in den Füllgasen der Mikrohohlkugeln zur Verfügung stehenden freien Weglänge denkbar. Dieser Unterschied würde eine Änderung der zur Aufnahme einer genügend großen kinetischen Energie der Primärelektronen notwendigen elektrischen Feldstärke nach sich ziehen. Die freie Weglänge ist, wie oben angedeutet, von der Temperatur, dem Druck und vom Wirkungsquerschnitt abhängig. Unter der Annahme einer konstanten Temperatur sowie eines in der gleichen Größenordnung liegenden Wirkungsquerschnittes für beide Füllgase⁶⁸, bedeutet dies, dass der Druck in den mit Isobutan gefüllten Kugeln größer sein muss als der in den mit Isopentan gefüllten.

Darüber hinaus weist ein Vergleich dieser Materialien auf einen möglichen Einfluss des Hüllenmaterials der Mikrohohlkugeln hin. Neben dem Füllgas liegt ein weiterer Unterschied der beiden Mikrohohlkugel-Typen (*A80M-Ip030* und *P80MS-Ib025*) im Material ihrer Kugelhülle. Vergleicht man nun die in *Tabelle 5.5* dargestellten TE-Einsatzspannungen und Durchschlagspannungen beider Materialien miteinander, so ist auch hier zu erkennen, dass der Durchschlag bei den Gelen mit der Kugel-Type *P80MS-Ib025* erst wesentlich später nach dem Einsetzen der TE eintritt als bei dem anderen Material. Die Mikrohohlkugel-Typen, deren Hüllenmaterial PVDC-basierend ist, scheinen daher ebenfalls eine „höhere“ TE-Widerstandsfähigkeit aufzuweisen als die aus einem ACN-basierenden Material hergestellten.

Weiterhin fällt bei einem Vergleich der TE-Einsatzspannungen der Materialien mit den Mikrohohlkugel-Typen *A80M-Ip030* und *A95C-Pe130* (*Abbildung 5.23*) ein deutlicher Unterschied in der Höhe ihrer Werte auf. Da bei diesen Mikrohohlkugel-Typen sowohl der mittlere Durchmesser als auch das Füllgas vergleichbar sind, wäre nach den bisher diskutierten Ergebnissen hier ebenfalls eine ähnliche Höhe ihrer TE-Einsatzspannungen zu erwarten. Als Ursache für dieses Verhalten sind zwei Effekte denkbar. Zum einen ist es möglich, dass der Druck in den Kugeln der Type *A95C-Pe130* herstellungsbedingt größer ist als der in denen der Type *A80M-Ip030*. Dies würde analog zu den obigen Ausführungen zu einer Verkürzung der freien Weglänge und damit zu einer Erhöhung der für einen TE-Einsatz notwendigen Feldstärke in den Kugeln führen. Zum anderen ist denkbar, dass aufgrund der grö-

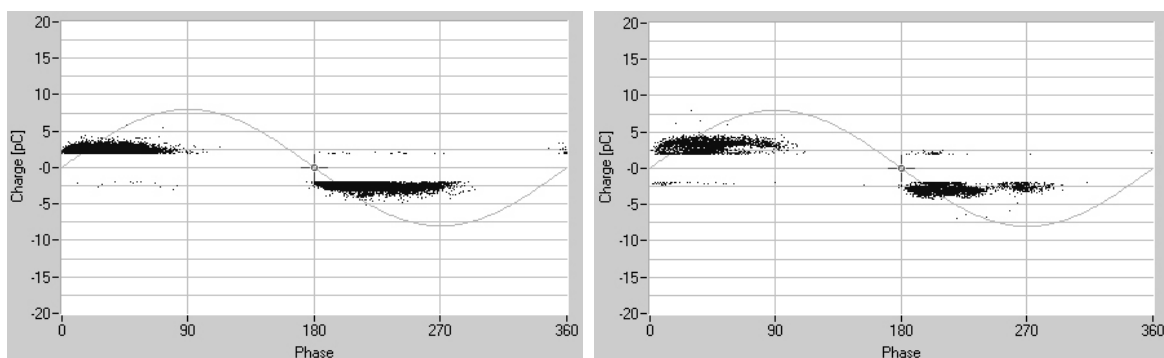
⁶⁸ Aufgrund der gleichen Molekülstruktur sowie der sich nur gering unterscheidenden Anzahl an C-Atomen in der Molekülkette kann hier näherungsweise ein gleicher Molekülradius und damit Wirkungsquerschnitt angenommen werden. Andernfalls würde sich der beschriebene Effekt verstärken, da Isobutan (C_4H_{10} ; Molare Masse: $M = 58,12$ g/mol) aufgrund des geringeren Molekülradius tendenziell eine größere freie Weglänge aufweist als Isopentan (C_5H_{12} ; Molare Masse: $M = 72,15$ g/mol).

ßeren Wandstärke der Kugeln (*A95C-Pe130*) eine veränderte Feldverteilung zu dem beobachteten Verhalten führt.

Versuche an komprimierten Materialproben

Im Hinblick auf einen Einsatz des gefüllten Gels in technischen Isolierungen, bei denen zur Gewährleistung der Isolationsfähigkeit bei wechselnden Temperaturen das Material in einem vorkomprimierten Zustand vorliegt (vgl. *Kapitel 5.2.5*), ist es sinnvoll das TE-Verhalten komprimierter Modellisolierungen zu betrachten. Zu diesem Zweck werden im Folgenden die Ergebnisse von Versuchen an einem mit den Kompressionsgraden $\Delta V = 10\%$ und 20% komprimierten Material (verwendete Kugel-Type: *A40M-Ip030*) denen des unkomprimierten Gels gegenübergestellt.

Abbildung 5.24 zeigt zwei charakteristische Phasendiagramme des Materials bei den genannten Kompressionsgraden. Die Abbildungen beinhalten wieder die gesamte TE-Aktivität vom TE-Einsatz bis zum Durchschlag der Isolierungen. Auch hier treten die TE jeweils im Spannungsanstieg auf. Die gemessenen scheinbaren Ladungen liegen dabei in beiden Fällen zwischen dem Detektionslimit und einem maximalen Wert von etwa $q_{max} = 5\text{ pC}$. Stellt man diesen TE-Bildern das des unkomprimierten Gels (*Abbildung 5.22 (1)*) gegenüber, so ist in Bezug auf die Phasenlage sowie die maximal auftretende Amplitude der scheinbaren Ladung ein qualitativ ähnliches Verhalten festzustellen. Jedoch ist die Anzahl der bis zum Durchschlag der Isolierung im Bereich zwischen dem Detektionslimit und dem Maximalwert der scheinbaren Ladung detektierten TE-Impulse bei den komprimierten Materialien deutlich größer. Unter der Annahme, dass im Falle des unkomprimierten Gels eine wesentlich größere TE-Aktivität unter dem Detektionslimit messbar wäre, bedeutet dies eine tendenziell erhöhte scheinbare Ladung bei den komprimierten Materialien.



(1) *A40M-Ip030* $\rightarrow \Delta V = 10\%$

(2) *A40M-Ip030* $\rightarrow \Delta V = 20\%$

*Abb. 5.24: Charakteristische Phasendiagramme der komprimierten Materialien (Mikrohohlkugel-Type *A40M-Ip030*)*

Zur weiteren Diskussion des Materialverhaltens sind in *Abbildung 5.25* sowie in *Tabelle 5.6* die TE-Einsatzspannungen bzw. die Durchschlagspannungen der vorkomprimierten Materialien denen des unkomprimierten Gels gegenübergestellt. Die TE-Einsatzspannungen beider Materialien weisen einen deutlich geringeren Wert auf als die des unkomprimierten Gels. Ihr Durchschlag findet jedoch vergleichsweise spät nach dem Einsatz der TE statt.

Die vorkomprimierten Materialien zeigen bei allen durchgeführten Versuchen ein eher unerwartetes Verhalten. Aufgrund der durch die Kompression bedingten Verringerung der Mikrohohlkugelgröße wäre nach den obigen Ausführungen zu erwarten, dass zum einen die TE-Einsatzspannung oberhalb sowie zum anderen die gemessene

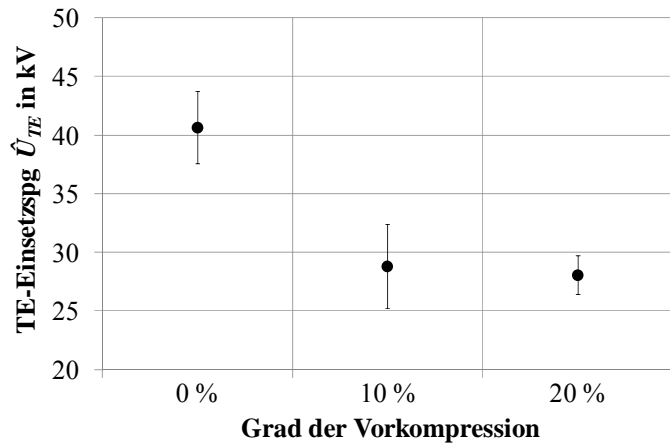


Abb. 5.25: 63 %-Quantile (mit 95 %-Konfidenzbereichen) der TE-Einsatzspannungen der vorkomprimierten Materialien im Vergleich zu der des unkomprimierten Gels

scheinbare Ladung unterhalb der des unkomprimierten Gels liegt. Das beobachtete Verhalten deutet deshalb auf eine Änderung im TE-Verhalten hin. Dabei ist es als wahrscheinlich anzunehmen, dass die bei ihrer Kompression auftretende Deformation der Kugeln zu einem erhöhten Einfluss der Kugeloberflächen im inneren der Kugeln sowie zu einer Veränderung der Feldverteilung im Material führt. Nach [Wal06] treten in einem nicht kugelförmigen Hohlraum in einem Isolierstoff neben den bereits beschriebenen Gasentladungen vermehrt Oberflächenentladungen an seinen Wandungen auf. Dies könnte neben einer durch die Deformation der Kugeln verursachte Feldstärkeüberhöhung in diesen für das beobachtete Materialverhalten verantwortlich sein.

A40M- <i>Ip030</i>	$\Delta V = 0 \%$	$\Delta V = 10 \%$	$\Delta V = 20 \%$
\hat{u}_{TE63} in kV	41	29	28
\hat{u}_{d63} in kV	41	34	30

Tab. 5.6: TE-Einsatz- und Durchschlagspannungen (63 %-Quantile; Spitzenwerte) der vorkomprimierten Materialien im Vergleich zu denen des unkomprimierten Gels

Darüber hinaus ist bei den hier durchgeführten Versuchen ebenfalls ein Einfluss der Materialfeuchtigkeit nicht auszuschließen, da die vorkomprimierten Materialproben entgegen den unkomprimierten nach ihrer Herstellung nicht konditionierbar sind. Dabei ist denkbar, dass, wie bereits in *Kapitel 5.2.6* ausgeführt, aufgrund der erhöhten Materialfeuchte die Festigkeit der Grenzfläche zwischen Matrixmaterial und Mikrohohlkugeln verringert ist und deshalb auch in dieser TE auftreten.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass mikrohohlkugelgefüllte Silikongele im quasihomogenen Feld ab einer von der verwendeten Mikrohohlkugel-Type abhängigen Spannung TE aufweisen, die zu einer Degradation des Materials und damit letztlich zum elektrischen Durchschlag der Gesamtisolierung führen. Bei langsamer Steigerung der Belastungsspannung tritt der Durchschlag dabei erwartungsgemäß z.T. deutlich unter der bei den Kurzzeitdurchschlagversuchen ermittelten Belastungsgrenze auf. Darüber hinaus sprechen verschiedene Indizien dafür, dass der gasgefüllte Hohlraum der Mikrohohlkugeln im Falle eines unkomprimierten Materials als Entstehungsort für TE angesehen werden kann. Versuche an vorkomprimierten Gelproben zeigen zudem eine gegenüber dem unkomprimierten Material weitere Reduzierung der TE-Einsatzspannung. Dabei scheinen die Oberflächen der deformierten Mikrohohlkugeln einen zunehmenden Einfluss auf das TE-Verhalten auszuüben.

Für einen praktischen Einsatz mikrohohlkugelgefüllter Gele bedeutet dies, dass das Auftreten von TE sicherlich als ausschlaggebendes Kriterium bei einer Dimensionierung von technischen Isolierungen anzusehen ist. Aufgrund des bei den Messungen laborbedingt gegebenen Detektionslimits kann jedoch keine eindeutige Aussage über eine etwaige im Betrieb von technischen Isolierungen zulässige TE-Intensität getroffen werden.

5.2.10 Überlegungen zum Durchschlagmechanismus bei Wechselspannungsbelastung

Eine gezielte Optimierung und Weiterentwicklung der hochspannungstechnischen Eigenschaften mikrohohlkugelgefüllter Silikongele erfordert ein grundlegendes Verständnis der das Durchschlagverhalten bestimmenden Mechanismen. Aus diesem Grund sollen im Folgenden anhand der bisher dargestellten Ergebnisse Überlegungen zum Durchschlagmechanismus in diesen Materialien im quasihomogenen elektrischen Feld bei Wechselspannungsbelastung angestellt und diskutiert werden.

Ungefüllte Silikongele zeigen nach [Fin05-1] ein fehlerstellenbasiertes Entladungsverhalten. Als mögliche Fehlerstellen werden dabei Verunreinigungen durch Fremdstoffe, mikro- und makroskopische Gaseinschlüsse sowie Struktur-

inhomogenitäten im Materialgefüge diskutiert. Dieses für Festkörper typische Durchschlagverhalten zeichnet sich insbesondere bei der dort verwendeten Elektrodengeometrie⁶⁹ dadurch aus, dass die Lage der Durchschlagkanäle statistisch etwa gleichverteilt sowohl im elektrisch hoch beanspruchten Gebiet zwischen den Elektroden als auch im elektrisch wesentlich geringer beanspruchten Isolierstoffvolumen im Randbereich der Elektroden lokalisiert werden kann [Fin05-1]. Bei den hier durchgeführten Untersuchungen zeigen versuchsbegleitende Beobachtungen an mikrohohlkugelgefüllten Silikongelen hingegen in nahezu allen Fällen, dass die Durchschlagkanäle im Bereich des elektrisch hoch belasteten Volumens direkt zwischen den Elektroden der verwendeten Kugel-Kugel-Elektrodenanordnung anzutreffen sind. Diese Feststellung im Zusammenhang mit der beobachteten starken Abnahme der elektrischen Festigkeit mikrohohlkugelgefüllter Silikongele gegenüber der des ungefüllten Gels zeigt, dass ein Einbringen der Mikrohohlkugeln in die Gelmatrix in diesem Fall mit einem Einbringen festigkeitsmindernder Fehlstellen vergleichbar ist. Es stellen sich nun die Fragen, in welchem Bereich des Materials eine den elektrischen Durchschlag initiiierende Entladung stattfindet und welche Mechanismen letztendlich zu diesem führen. Im Folgenden sollen deshalb zunächst für ein unkomprimiertes trockenes Material beide Fragen gesondert diskutiert werden.

Ort der den elektrischen Durchschlag initiiierenden Entladung

Als elektrische Schwachstellen und damit Orte, an denen den Durchschlag initiiierende Entladungen stattfinden können, sind zum einen der Hohlraum der Mikrohohlkugeln und zum anderen die Grenzflächen zwischen Mikrohohlkugeln und Matrixmaterial vorstellbar.

Eine Untersuchung, die in [Fin08-2] dargestellt ist, zeigt, dass das auch hier als Matrixmaterial verwendete Silikongel sehr gute Grenzflächeneigenschaften aufweist. So lässt sich die elektrische Festigkeit von durch Anguss hergestellten Längsgrenzflächen aus Silikongel und verschiedenen Fremdmaterialien (u.a. PE) im Falle der dort verwendeten Elektrodengeometrie⁷⁰ nicht von der des Silikongels selbst unterscheiden. Die in diesem Zusammenhang bedeutende Fähigkeit des Silikongels, andere Materialien zu benetzen sowie seine ausgeprägte Eigenklebrigkeit lassen auch im Falle eingemischter Mikrohohlkugeln eine gute Grenzflächenfestigkeit erwarten und somit die Grenzfläche zwischen Kugeln und Silikongel als Ent-

⁶⁹ Bei der in [Fin05-1] durchgeführten Untersuchung wurde eine zu den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuchen identische Kugel-Kugel-Elektrodenkonfiguration verwendet.

⁷⁰ Die in [Fin08-2] dargestellte Untersuchung erfolgte unter Verwendung von in der Grenzfläche positionierten Drahtelektroden.

stehungsort von Entladungen als unwahrscheinlich erscheinen. Darüber hinaus zeigen Versuche an Materialien mit zwei verschiedenen Kugel-Typen, die in ihrem mittleren Durchmesser, ihrer Beschichtung sowie ihrem Hüllmaterial und damit in ihren die Grenzfläche zum Matrixmaterial bestimmenden Parametern identisch sind, eine deutlich voneinander abweichende elektrische Festigkeit, die neben der unterschiedlichen Dichte insbesondere auf das unterschiedliche Füllgas in den Kugeln zurückgeführt werden kann (vgl. *Kapitel 5.2.3*; Materialien mit den Kugel-Typen *A40M-Ip030* und *A40M-Ib060*). Dieses Ergebnis spricht gegen einen Einfluss der Grenzfläche Kugel-Silikongel auf die elektrische Festigkeit des Materials und somit gegen die Grenzfläche als Entstehungsort von Entladungen. Andernfalls dürften die Parameter Dichte und Füllgas keine Auswirkungen auf die Materialfestigkeit ausüben und die Materialien müssten bei gleichen grenzflächenbestimmenden Parametern eine ähnliche Festigkeit aufweisen. Aus diesem Grund ist davon auszugehen, dass die Grenzfläche als Ort der elektrisch schwächsten Stelle auszuschließen ist.

Dagegen sprechen verschiedene Indizien für einen im Hohlraum der Mikrohohlkugeln initiierten Durchschlag. Zum einen weisen die in *Kapitel 5.2.3* dargestellten Ergebnisse neben dem bereits oben angeführten darauf hin, dass die elektrische Kurzzeitfestigkeit der untersuchten Materialien maßgeblich durch die mittlere Partikelgröße, die Dichte und damit Wandstärke sowie das Füllgas der Mikrohohlkugeln bestimmt wird. Diese Parameter beschreiben in erster Linie das Kugellinnere und beeinflussen die Grenzfläche zum Matrixmaterial, wenn überhaupt, nur marginal.

Zum anderen untermauert eine Betrachtung der Feldstärkeverhältnisse in einem mit gasgefüllten Hohlräumen versehenen festen Dielektrikum diese These. Aufgrund der unterschiedlichen rel. Permittivitäten des Füllgases ($\epsilon_{r1} \approx 1$) und des Matrixmaterials ($\epsilon_{r2} \approx 2,7$) ist bei Vernachlässigung der Mikrohohlkugelhüllen⁷¹, das heißt unter der Annahme eines rein gasgefüllten Hohlraums im „festen“ Isolierstoff Silikongel, nach

$$\frac{E_1}{E_0} = \frac{3 \cdot \epsilon_{r2}}{\epsilon_{r1} + 2 \cdot \epsilon_{r2}} \quad (5.2)$$

⁷¹ Herstellerseitig werden die Materialien der Mikrohohlkugelhüllen nur unzureichend angegeben. Sie werden lediglich als ACN-basierend sowie PVDC-basierend beschrieben. Für verschiedene Materialien, die ebenfalls auf diesen Verbindungen basieren werden in [Cam00] rel. Permittivitäten im Bereich von $\epsilon_r = 2,9 \dots 4$ angegeben. Ihr Einfluss auf die Feldverteilung ist daher als verhältnismäßig gering einzustufen.

mit einem Verhältnis der in den Kugeln herrschenden Feldstärke E_1 zu dem von außen angelegten Feld E_0 von etwa 1,26 zu rechnen [Küc05]. Für die Feldstärke im Silikongel ergibt sich bei analoger Anwendung dieses Ausdrucks ein Verhältnis von etwa 0,47.⁷² In *Abbildung 5.26* ist dazu die erwartbare tendenzielle Feldstärkeverteilung als Ergebnis einer stark vereinfachten Simulationsrechnung für drei unterschiedlich große Hohlräume in einem Dielektrikum nochmals dargestellt.⁷³ Es wird deutlich, dass insbesondere im Inneren der Kugeln erwartungsgemäß mit einer gegenüber der homogenen Feldstärke (ohne Mikrohohlkugeln), die auf der abgebildeten Skala bei etwa 70 % einzuordnen ist, vergleichsweise hohen Feldstärke zu rechnen ist.

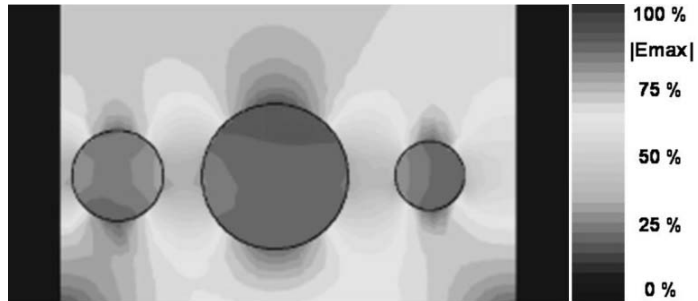


Abb. 5.26: Feldstärkeverteilung ($|E_{max}|$) in einem Dielektrikum mit gasgefüllten kugelförmigen Hohlräumen (stark vereinfachte Modellrechnung)

Diese Feldstärkeüberhöhungen verursachen TE im Material, deren Quelle, wie die in *Kapitel 5.2.9* diskutierten Versuche nahelegen, die gasgefüllten Hohlräume der Mikrohohlkugeln darstellen. Die bei diesen Versuchen erhaltenen Ergebnisse weisen auf ein für gasgefüllte Hohlräume in festen Dielektrika typisches TE-Verhalten der Materialien hin. So steigt die beobachtbare TE-Intensität mit der mittleren Partikelgröße der eingemischten Mikrohohlkugeln an, während sich die TE-Einsatzspannung der untersuchten Modellisolierungen mit steigendem mittleren Durchmesser der Kugeln verringert. Die obigen Ausführungen lassen daher den Schluss zu, dass der Hohlraum der eingemischten Mikrohohlkugeln als Ort der elektrisch schwächsten Stelle im Material angesehen werden kann. Dabei scheinen die größten in der Partikelgrößenverteilung vorkommenden Mikrohohlkugeln für die elektrische Festigkeit des Materials von entscheidender Bedeutung zu sein.

Mechanismen der Materialschädigung

Nach den oben sowie in *Kapitel 5.2.9* diskutierten Zusammenhängen ist davon auszugehen, dass die in den Mikrohohlkugeln auftretenden TE einen Degradationsprozess im Material verursachen, der letztlich zum Durchschlag der gesamten Isolier-

⁷² Die berechneten Verhältnisse beziehen sich auf einen einzelnen Hohlraum in einem festen Dielektrikum und können daher in dem hier betrachteten Fall allein als Anhaltspunkt für die Beschreibung der Feldstärkeverteilung in mikrohohlkugelgefüllten Silikongelen dienen.

⁷³ Die im unteren Bildbereich an den Elektroden zu erkennenden vergleichsweise hohen Feldstärken sind auf Feldstärkeüberhöhungen an den Rändern der Elektroden zurückzuführen. Diese verfälschen das Rechenergebnis in diesem Bereich und bedürfen deshalb keiner Beachtung.

strecke führt. Dabei ist folgender Mechanismus denkbar, der bereits in [Trö09], [And02-1] sowie [And02-2] für ein mit Glasmikrohohlkugeln gefülltes Epoxidharz bei Wechselladungs- bzw. impulsförmiger Belastung beschrieben wurde:

Ausgehend von durch natürliche Strahlung erzeugten Primärelektronen entwickeln sich bei einer oberhalb der Durchschlagfeldstärke des in den Mikrohohlkugeln befindlichen Füllgases im Inneren der Mikrohohlkugeln selbstständige Entladungen (TE). Diese zunächst innerhalb einzelner Kugeln auftretenden Gasentladungen können durch entstehende Feldüberhöhungen sowie durch entladungsbedingt emittierte Strahlung TE in benachbarten Mikrohohlkugeln auslösen. Die dabei generierten Ladungsträger werden im elektrischen Feld beschleunigt und können, im Falle einer ausreichenden kinetischen Energie, nach Auftreffen auf die Kugelwände eine Erosion dieser sowie einen Durchbruch zwischen benachbarten Kugeln verursachen. Dieser Effekt wird durch eine nach [And02-2] gleichzeitig auftretende Potentialverschiebung, die eine drastische Feldverstärkung im Bereich der Mikrohohlkugelwände sowie des Matrixmaterials nach sich zieht und damit ebenfalls einen elektrischen Durchschlag im Silikongel sowie in den Kugelhüllen initiieren kann, verstärkt. Weitere Entladungen in dem so vergrößerten Hohlraum ziehen, in Form einer Kettenreaktion, die sich in beide Richtungen des Feldstärkevektors fortsetzt, weitere Durchbrüche nach sich und führen zur Ausbildung eines Kanals, der beide Elektroden miteinander verbindet und den elektrischen Durchschlag der gesamten Isolierstrecke einleitet.

Die zu Beginn dieses Prozesses stattfindende Schädigung der Kugeln zieht, wie die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zum TE-Verhalten zeigen (vgl. *Kapitel 5.2.9*), einen Durchschlag bereits nach z.T. sehr kurzer Zeit (im Minutenbereich) nach sich. Dabei ist jedoch eine Abhängigkeit von der Dichte der Mikrohohlkugeln und damit von ihrer Wandstärke dahingehend zu beobachten, dass eine dickere Kugelhülle der erodierenden Wirkung auftreffender Ladungsträger über einen längeren Zeitraum standhält. Dieses Ergebnis untermauert die Aussage, dass der beschriebene Mechanismus auch im Falle mikrohohlkugelgefüllter Silikonengele anzutreffen ist.

Inwiefern der in den obigen Ausführungen erörterte Durchschlagmechanismus auf feuchte sowie vorkomprimierte Materialien übertragbar ist, kann anhand der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen nur ansatzweise diskutiert werden. Im Falle feuchter Materialien sind dabei zwei unterschiedliche Mechanismen denkbar, die die beobachtete Abnahme ihrer elektrischen Festigkeit gegenüber der von trockenen Materialien erklären können. Auf der einen Seite ist ein zu den obigen Ausführungen analoger Mechanismus möglich, bei dem die durch die auf-

treten. Potentialverschiebung verursachte stark erhöhte Feldstärke im Matrixmaterial in Verbindung mit einer, aufgrund der hohen Materialfeuchte, stark reduzierten Festigkeit des Matrixmaterials, den Durchbruch zwischen zwei benachbarten Mikrohohlkugeln begünstigt und so zu einer Verringerung der Festigkeit des gesamten Compounds führt. Auf der anderen Seite könnten sich die unmittelbar vor bzw. während des Durchschlags im Material ablaufenden Vorgänge von einem hohlraumbestimmten Mechanismus hin zu einem grenzflächendominierten Mechanismus ändern. Die elektrische Schwachstelle befände sich in diesem Fall in der Grenzschicht zwischen Mikrohohlkugel und Silikongel.

Auch vorkomprimierte Materialien zeigen ein zu den unkomprimierten Gelen z.T. deutlich abweichendes Verhalten. Die bei der Komprimierung stattfindende Deformation der Kugeln, die damit nicht mehr als kugelförmiger Hohlraum im Isolierstoff zu betrachten sind, sorgt auch hier mit hoher Wahrscheinlichkeit für ein zumindest vermehrtes Auftreten von Oberflächen- bzw. Grenzflächenentladungen, die den Durchschlag des Materials einleiten können.

Darüber hinaus ist bei einer Beanspruchung des Isolierstoffs mit stark inhomogener Feldverteilung ebenfalls eine Änderung des Mechanismus wahrscheinlich. Analog zu den bereits in [Trö09] beschriebenen Vorgängen ist auch hier damit zu rechnen, dass der Schädigungsprozess in diesem Fall nicht in einer Mikrohohlkugel, sondern im Bereich der größten Feldstärkebelastung beginnt. Ein dort entstehender und in Richtung der Gegenelektrode wachsender „Electrical Tree“ führt nach [Trö09] in diesem Fall zunächst zur Zerstörung einzelner Mikrohohlkugeln, die letztlich den Durchschlag der gesamten Isolierung einleitet. Diese These stellt allerdings nur eine Vermutung dar und ist durch geeignete Experimente an Modellisolierungen mit stark inhomogener Feldverteilung zu überprüfen.

5.3 Untersuchungen zum Alterungsverhalten im quasihomogenen elektrischen Feld

Die Auslegung elektrischer Isolierungen bedarf neben der Kenntnis der materialeigenen und fehlerstellenbeeinflussten Festigkeit sowie deren Abhängigkeit von im Betrieb zu erwartenden Einflüssen, insbesondere der Kenntnis der zeit- und belastungsabhängigen Eigenschaftsänderungen des betreffenden Isolierstoffs. Dies ist für eine Gewährleistung ihrer Zuverlässigkeit während des Betriebes über lange Zeiträume von außerordentlicher Wichtigkeit. Derartige Eigenschaftsänderungen wer-

den im Allgemeinen als Alterung⁷⁴ bezeichnet. Je nach Isolierstoff und den auf diesen wirkenden Beanspruchungen können dabei verschiedenartige Alterungsmechanismen wirksam sein, deren Ursachen prinzipiell innerer und äußerer Natur sein können.

Unter inneren Ursachen sind thermodynamisch instabile Zustände des Materials zu verstehen, durch die chemische Reaktionen in der makromolekularen Stoffstruktur wie beispielsweise Oxidation, Hydrolyse oder Depolymerisation begünstigt werden und die ohne Einwirkung äußerer Anstöße ablaufen können. Äußere Ursachen stellen hingegen chemische und physikalische Effekte dar, die zum einen infolge von Umwelteinflüssen wie energiereicher Strahlung, Wärme oder Feuchtigkeit auftreten, sowie zum anderen durch den Einfluss hoher elektrischer Felder bedingt sein können. Letzteres wird als elektrische Alterung bezeichnet und beschreibt Prozesse, die eine mit der Zeit zunehmende Verringerung der Durchschlagspannung nach sich ziehen und in der Hauptsache auf die Wirkung des elektrischen Feldes zurückzuführen sind. Durch die kombinierte Wirkung verschiedener Alterungsursachen kommt es in der Praxis jedoch häufig zu komplexen, gemeinsam ablaufenden chemischen und physikalischen Alterungsvorgängen [Oes96; Fin05-1; Kah98; Pil76].

Vor diesem Hintergrund sollen im Folgenden die Ergebnisse von Untersuchungen zum elektrischen Alterungsverhalten sowie zur Wirkung ausgewählter nichtelektrischer Alterungsursachen auf die elektrische Festigkeit mikrohohlkugelgefüllter Silikongele bei netzfrequenter Wechselspannungsbelastung im quasihomogenen Feld (Kugel-Kugel-Elektrodenanordnung, Schlagweite $s = 1$ mm bzw. 2 mm) dargestellt und diskutiert werden. Alle in diesem Zusammenhang durchgeführten Versuche erfolgen, sofern nicht ausdrücklich auf etwas anderes hingewiesen wird, unter Verwendung eines Materials mit der Mikrohohlkugel-Type *A40M-Ip030* (Füllgrad $K = 40$ %) bei Raumtemperatur und einer relativen Umgebungsfeuchte von $f = 34$ % bis 40 %.

⁷⁴ DIN 50035-1 definiert den Begriff Alterung unabhängig vom Nützlichkeitsaspekt als die Gesamtheit aller im Laufe der Zeit in einem Material irreversibel ablaufenden chemischen und physikalischen Prozesse. Die sichtbaren oder messbaren Wirkungen der Alterungsursachen, die sich beispielsweise in einer Veränderung der Materialeigenschaften ausdrücken, werden als Alterungserscheinungen bezeichnet [DIN35; Fin05-1]. In der Praxis führen derartige Eigenschaftsänderungen von Isolierstoffen meist zu einer nicht umkehrbaren, schädlichen Änderung der Betriebsfähigkeit von Isolierungen, die durch eine mit der Zeit anwachsende Fehlerhäufigkeit gekennzeichnet ist [Pat02; Fin05-1].

5.3.1 Elektrische Alterung im quasihomogenen elektrischen Feld

Eine wichtige Dimensionierungsgrundlage, die die elektrische Alterung einer Isolierung während des Betriebes beschreibt, ist die sogenannte Lebensdauer kennlinie. Sie wird stets experimentell bestimmt und bildet den funktionellen Zusammenhang zwischen Durchschlagzeit t_D und Durchschlagspannung \hat{u}_D ab [Pil76]. Ihre Darstellung beruht zumeist auf einer linearen Approximation der erhaltenen t_D, \hat{u}_D -Wertepaare im doppelt-logarithmischen Maßstab. Dabei erhält man als empirische Lebensdauerbeziehung:

$$\log \hat{u}_D = \log k_D - \frac{1}{n} \log t_D \quad (5.3)$$

bzw.

$$\hat{u}_D = k_D \cdot t_D^{\frac{1}{n}} \quad (5.4)$$

Der sogenannte Lebensdauerexponent n bestimmt die Neigung der Lebensdauer kennlinie und hängt vom Isolierstoff sowie vom Alterungs- bzw. Durchschlagmechanismus ab. Ändert sich im Laufe der Zeit der Alterungsmechanismus, so verändert sich entsprechend der Lebensdauerexponent und mit ihm die Steigung der im doppelt-logarithmischen System abgebildeten Geraden. Die Konstante k_D wird als Lageparameter bezeichnet und ist in erster Linie von der gewählten Elektrodenanordnung sowie von den Versuchsbedingungen abhängig. Da die Durchschlagspannung sowie die Durchschlagzeit Zufallsgrößen darstellen (vgl. *Kapitel 3.3*), kann eine Lebensdauer kennlinie nur für eine bestimmte Durchschlagwahrscheinlichkeit (ein bestimmtes Quantil) angegeben werden [Pil76; Rüt76; Küc05; Kah98].

Es stellt sich nun die Frage, inwieweit der in (5.4) beschriebene und insbesondere für isotrope Isolierstoffe⁷⁵ gültige Zusammenhang auch für mikrohohlkugelgefüllte Silikongele zutrifft. In [Rüt76] wurde bereits nachgewiesen, dass dieser ebenso auf anisotrope Isolierungen⁷⁶, in dem dort betrachteten Fall Folienschichtungen, anwendbar ist, was darauf hindeutet, dass auch das Verhalten mikrohohlkugelgefüllter Materialien mit Hilfe der Beziehung (5.4) beschreibbar ist.

Die Ermittlung von Lebensdauer kennlinien erfolgt in der Regel mit Hilfe von Konstantspannungsversuchen (K), bei denen mehrere Stichproben, bestehend aus

⁷⁵ Unter isotropen Isolierungen sind Isolieranordnungen zu verstehen, zwischen deren Elektroden sich nur ein Isolierstoff befindet (Einstoffsystem) [Rüt76].

⁷⁶ Anisotrope Isolierungen bestehen aufgrund ihrer Herstellungstechnologie aus mindestens zwei Stoffen (Mehrstoffsystem), wobei diese auch in unterschiedlichen Aggregatzuständen vorliegen können [Rüt76].

jeweils mehreren Realisierungen mit einer konstanten Spannung unterschiedlicher Höhe beansprucht werden und die Zeit bis zu ihrem Durchschlag erfasst wird (u_{DK}, t_{DK}). Sie erlauben eine praxisnahe Simulation der Belastung einer Isolierung und liefern in den meisten Fällen Ergebnisse, die gut und einfach in die Praxis übertragbar sind. Dabei ist es jedoch insbesondere im Falle großer Lebensdauerexponenten als sehr schwierig anzusehen, geeignete Belastungsstufen zu definieren, die in vertretbaren Zeiträumen zu Durchschlägen der Isolierungen und damit zu verwertbaren Ergebnissen führen [Hau84; Geo77; Oes96].

Demgegenüber stellt eine stufenförmige Steigerung der Belastungsspannung mit unterschiedlichen Spannungssteigerungsgeschwindigkeiten in vielen Fällen eine wesentlich ökonomischere Methode dar, um in vergleichsweise kurzer Zeit erste Erkenntnisse über das elektrische Alterungsverhalten von Isolierungen zu gewinnen. Aus den bei dieser Methode für die jeweiligen Spannungssteigerungsgeschwindigkeiten v_u erhaltenen Summenhäufigkeitsfunktionen der Durchschlagspannungen (vgl. *Kapitel 3.3*) ist ebenfalls eine Lebensdauerkennlinie konstruierbar. Dabei werden die interessierenden Quantile der erhaltenen Funktionen in einem u_{DS}, t_{DS} - bzw. E_{DS}, t_{DS} -Diagramm dargestellt. Eine durch diese gelegte Ausgleichsgerade kann dann als Lebensdauerkennlinie des Spannungssteigerungsversuchs (S) interpretiert werden [Hau84; Pil76; Oes96].

Diese auch im Rahmen dieser Untersuchung gewählte Vorgehensweise stützt sich auf das Modell der Schadensakkumulation [Sta61; Hau84; Geo77; Pil76]. Die Schadensakkumulation beschreibt das Fortschreiten der irreversiblen Zerstörung des Isolierstoffs mit Hilfe des „relativen Lebensdauer verbrauchs“ l_V , der als Quotient aus der Beanspruchungszeit t_B der Isolierung und ihrer Durchschlagzeit t_D definiert ist (vgl. (5.7)) und die Schädigung einer Isolierung während ihrer Alterung kennzeichnet. Mit diesem sowie mit (5.4) ist es, wie u.a. in [Hau84] gezeigt wird, unter Voraussetzung eines konstanten Lebensdauerexponenten möglich, Wertepaare der Beanspruchung (E_B, t_B) zu finden, die einen gleichen Lebensdauerverbrauch der Isolierung nach sich ziehen. Eine kurzzeitig hohe Belastung kann daher zur gleichen Schädigung bzw. zum gleichen Lebensdauerverbrauch führen, wie eine über einen langen Zeitraum wirkende niedrige Beanspruchung. Erreicht der relative Lebensdauerverbrauch den Wert Eins, so erfolgt der Durchschlag der Isolierung [Hau84; Oes96].

Bei Anwendung dieses Modells auf den gesamten Spannungssteigerungsversuch ist es nun durch eine entsprechende differentielle Betrachtungsweise möglich, die dabei ermittelten Durchschlagzeiten und -spannungen (u_{DS}, t_{DS}) in die eines äquivalenten Konstantspannungsversuchs (u_{DK}, t_{DK}) umzurechnen. Dabei wird die in jedem differentiellen Zeitintervall dt durch die Belastung $u(t)$ verursachte elektrische

Alterung integral berücksichtigt [Hau84; Pil76; Oes96]. Unter der Annahme, dass sowohl im Spannungssteigerungsversuch als auch im Konstantspannungsversuch der gleiche Alterungsprozess zum Durchschlag führt, das heißt der Lebensdauerexponent konstant ist, und die unterschiedliche Form der Spannungsbeanspruchung nur die Intensität des Prozesses bestimmt, gelten bei einer Spannungssteigerung von Null aus die folgenden Zusammenhänge für die Durchschlagzeiten bzw. -spannungen (beliebige Quantile) [Hau84; Pil76]:

$$\hat{u}_{DK} = \hat{u}_{DS} \quad \rightarrow \quad t_{DK} = \frac{1}{n+1} \cdot t_{DS} \quad (5.5)$$

bzw.

$$t_{DK} = t_{DS} \quad \rightarrow \quad \hat{u}_{DK} = \sqrt[n]{\frac{1}{n+1}} \cdot \hat{u}_{DS} \quad (5.6)$$

(Entsprechendes gilt für die Durchschlagfeldstärken E_{DK} und E_{DS} .)

Nach [Pil76] ist für Lebensdauer kennlinien, die einen veränderlichen Lebensdauerexponenten n und damit unterschiedliche Alterungsmechanismen aufweisen (abknickende Lebensdauer kennlinien), eine derartige Umrechnung der Durchschlagzeiten bzw. -spannungen ebenfalls möglich, sofern in den einzelnen Bereichen der jeweils wirksame Wert für n eingesetzt wird.

Der Vorteil von Spannungssteigerungsversuchen gegenüber Konstantspannungsversuchen ist, dass bei diesen der Durchschlag der Isolierungen erzwungen wird und damit der Zeitaufwand für die Abschätzung der Lebensdauer kennlinie klein und kalkulierbar bleibt. Darüber hinaus sind keine umfangreichen Vorversuche zur Wahl der Spannungsebenen notwendig. Jedoch ist die Schätzung meist ungenauer und deshalb weniger aussagekräftig als die Schätzung durch Konstantspannungsversuche [Hau84; Pil76; Oes96; RUF76].

Ein weiterer Vorteil von Spannungssteigerungsversuchen liegt in der Möglichkeit die Steigerung der Belastungsspannung von einem Startwert $\hat{u}_0 > 0$ aus zu beginnen, um so weitere Versuchszeit einzusparen. Dabei ist jedoch für den Fall einer Umrechnung nach (5.5) bzw. (5.6) zu gewährleisten, dass der Lebensdauerverbrauch l_{V0} im Bereich $0 < \hat{u} < \hat{u}_0$ keinen messbaren Einfluss auf die Durchschlagspannung aufweist und damit vernachlässigbar ist. Dies ist nach [Geo77] und [Hau84] dann gegeben, wenn $l_{V0} < 0,1 \%$ bzw. 1% ist, wobei gilt:

$$l_{V0} = \frac{t_B}{t_D} = \left(\frac{\hat{u}_0}{\hat{u}_D}\right)^n \leq 0,1 \dots 1\% \quad (5.7)$$

Diese Annahme wird in [Ras76] anhand von praktischen Versuchen an einer Kugelplatte-Elektrodenanordnung bestätigt und auf einen vernachlässigbaren Lebensdauererwerbverbrauch von $l_{V0} = 5\%$ erweitert. Dabei wird sowohl mathematisch als auch grafisch nachgewiesen, dass sich die Mittelwerte sowie die Streubereiche der an hochpolymeren Feststoffisolierungen gemessenen Durchschlagspannungen bei der Festlegung einer geeigneten Startspannung nicht wesentlich ändern. Eine für die Versuchspraxis einfache Methode, um einen Startwert festzulegen, die auch bei der hier durchgeführten Untersuchung Anwendung finden soll, wird in [Geo77] und [Rüf76] vorgeschlagen und bestätigt. Danach übt eine Startspannung \hat{u}_0 keinen signifikanten Einfluss auf die Lage der Vertrauensbereiche aus, wenn sie zu etwa der Hälfte der in Vorversuchen ermittelten 50 %-Durchschlagspannung gewählt wird:

$$\hat{u}_0 \leq 0,5 \cdot \hat{u}_{D50\%} \quad (5.8)$$

Damit ist eine Verkürzung der Versuchsdauer eines Spannungssteigerungsversuchs um bis zu 50 % möglich.

Zur Ermittlung der Lebensdauer kennlinie des Spannungssteigerungsversuchs werden im Rahmen dieser Arbeit Spannungssteigerungsversuche mit Spannungssteigerungsraten von $v_U = 2 \text{ kV/s}$ (kontinuierliche Spannungssteigerung), 2 kV/min , 2 kV/h , 2 kV/d , 2 kV/10d sowie 2 kV/48d (stufenförmige Spannungssteigerung) durchgeführt. Die dabei verwendete Anzahl der Realisierungen pro Versuchsreihe beträgt fünf. Als Umgebungsmedium wird Luft gewählt, um so einen möglichen Einfluss eines Einbettungsmediums auszuschließen. Aus versuchsökonomischen Gründen erfolgt ab einer Spannungssteigerungsrate von $v_U = 2 \text{ kV/d}$ die Prüfung der Modellisolierungen parallel an *einer* geregelten Spannungsquelle. Das bedeutet, dass im Falle des Durchschlages *einer* Realisierung die gesamte Probe abgeschaltet wird. Es stellt sich daher die Frage, welchen Einfluss die spannungslosen Pausen auf die Durchschlagzeit sowie -spannung der noch intakten Modellisolierungen haben. Als möglicher Einfluss auf das Materialverhalten werden hier insbesondere Raumladungen angesehen, die unmittelbar vor den Elektroden auftreten können [Pil76]. Nach [Pil76] sowie [Sch72] ist jedoch bei Wechsellspannung sowie unter der Voraussetzung, dass die Beanspruchungszeit wesentlich größer als die Pausenzeit ist, ein derartiger Einfluss als vernachlässigbar einzustufen und soll deshalb an dieser Stelle ebenfalls vernachlässigt werden.

Die Startspannung wird anhand eines Vorversuchs mit einer Spannungssteigerungsgeschwindigkeit von 1kV/min auf $\hat{u}_0 = 17$ kV festgelegt. Das entspricht bei der gewählten Elektrodenkonfiguration einer Startfeldstärke von etwa $\hat{E}_0 = 17,5$ kV/mm, die damit etwa 57 % unter dem 50%-Quantil ($\hat{E}_{D50\%} = 41$ kV/mm) der im Vorversuch ermittelten Durchschlagfeldstärke liegt.

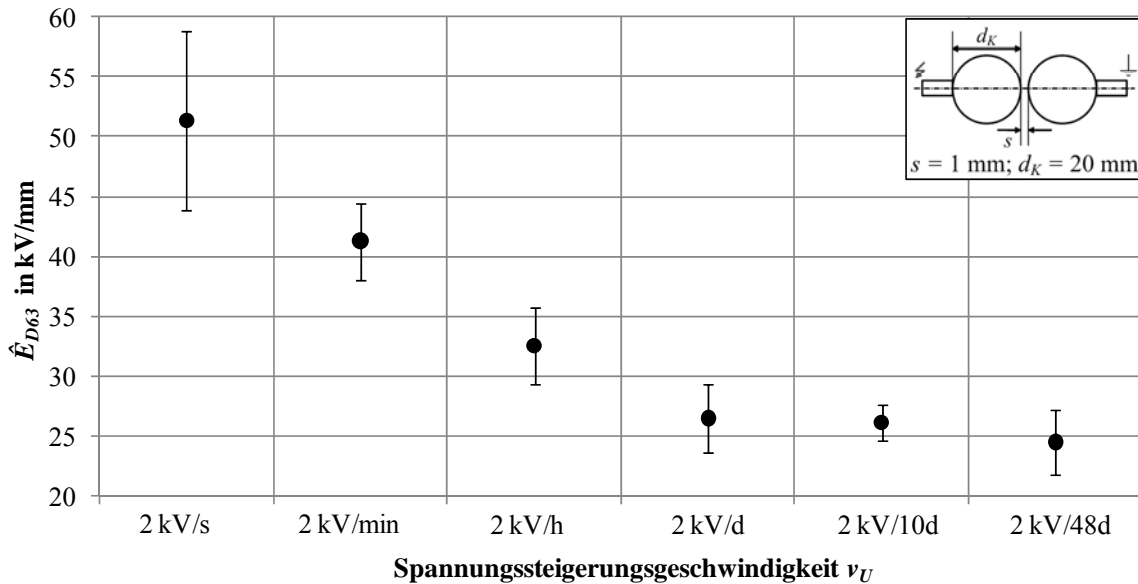


Abb. 5.27: 63 %-Quantile (mit zugehörigen 95 %-Konfidenzbereichen) der maximalen Durchschlagfeldstärke über der Spannungssteigerungsgeschwindigkeit

In *Abbildung 5.27* sind zunächst die aus den Verteilungsfunktionen der einzelnen Versuchsreihen ermittelten 63 %-Quantile der maximalen Durchschlagfeldstärke über der jeweiligen Spannungssteigerungsrate dargestellt. Während ungefülltes Silikongel sowie auch Silikongummi im quasihomogenen Feld bei Wechselspannungsbeanspruchung keine Abhängigkeit ihrer Durchschlagfestigkeit von der Spannungssteigerungsgeschwindigkeit und damit keine nachweisbaren Alterungerscheinungen zeigen [Fin05-1; Fin07-3; Oes96], ist bei dem hier untersuchten Material bis zu einer Spannungssteigerungsrate von etwa $v_U = 2$ kV/d eine deutliche Abhängigkeit der Festigkeit von dieser festzustellen. Im Gegensatz zu einer „schnellen“ Steigerung der Belastungsspannung ($v_U = 2$ kV/s) verringert sich die elektrische Festigkeit bei einer Steigerungsrate von $v_U = 2$ kV/d um etwa 50 %. Ab diesem Punkt ist dann für geringere Spannungssteigerungsgeschwindigkeiten, aufgrund der deutlich überlappenden Konfidenzbereiche, statistisch kein Einfluss dieser mehr nachweisbar.

Das Ergebnis deckt sich mit der bereits in *Kapitel 5.2.9* getroffene Vermutung, nach der im quasihomogenen Wechselfeld Teilentladungen (TE) als Hauptursache

für den Durchschlag des Materials angesehen werden können. Die damit verbundene (TE-basierte) elektrische Alterung des Materials ist bis zu einer Spannungssteigerungsrate von $v_U = 2 \text{ kV/d}$ deutlich erkennbar. Darüber hinaus unterstützt das beobachtete Verhalten die ebenfalls in *Kapitel 5.2.9* angestellte Vermutung, dass bereits bei niedrigeren Spannungen als den dort ermittelten TE-Einsatzspannungen TE im Material auftreten, die bei den durchgeführten Versuchen aufgrund der laborbedingten Detektionsschwelle von $q_S = 2 \text{ pC}$ nicht detektierbar waren. Diese scheinen bei längeren Belastungsdauern den Isolierstoff soweit zu schädigen, dass er seine Isolierfähigkeit verliert. Je länger die „Einwirkdauer“ der TE ist, desto geringer ist die elektrische Festigkeit des Materials. Zudem kann, unter der Annahme eines TE-basierten Durchschlages anhand der Versuche festgestellt werden, dass die wirkliche TE-Einsatzspannung mit hoher Wahrscheinlichkeit im Bereich der ermittelten Festigkeiten bei den geringeren Spannungssteigerungsgeschwindigkeiten und damit bei etwa $\hat{u}_{TE63} = 25 \text{ kV}$ (63 %-Quantil) liegt. Unterhalb dieser Spannung bzw. Feldstärke ($\hat{E}_{TE63} \approx 26 \text{ kV/mm}$) scheint das Material, wenn überhaupt, nur noch sehr langsam elektrisch zu altern und der Alterungsmechanismus eine Änderung zu erfahren.

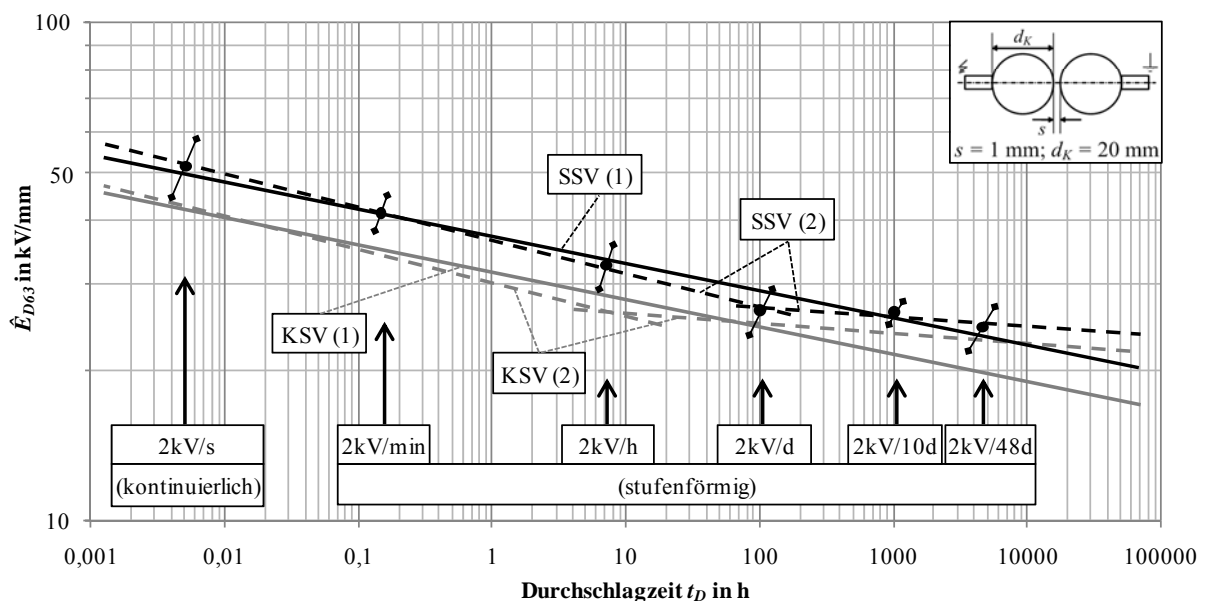


Abb. 5.28: Lebensdauererkennlinie aus Spannungssteigerungsversuchen (SSV) sowie geschätzte Lebensdauererkennlinie äquivalenter Konstantspannungsversuche (KSV) für eine Durchschlagwahrscheinlichkeit von 63 %

Besonders deutlich wird das elektrische Alterungsverhalten des Materials in der oben beschriebenen doppelt-logarithmischen Darstellung der Form $\hat{E}_D = f(t_D)$, wenn die 63 %-Quantile der Durchschlagzeiten mit den entsprechenden Durchschlagfeld-

stärken zusammen mit ihren Konfidenzbereichen für alle Steigerungsraten aufgetragen werden. In *Abbildung 5.28* sind diese zusammen mit zwei möglichen Verläufen der Lebensdauer kennlinie des Spannungssteigerungsversuchs (SSV (1) und SSV (2)), die in diesem Fall durch lineare Regression der entsprechenden logarithmierten Wertepaare $(\log \hat{E}_{D63}, \log t_{D63})$ geschätzt sind, eingezeichnet.

Es kann festgestellt werden, dass die Beziehung (5.4) prinzipiell auch für mikrohohlkugelgefüllte Silikongele angewendet werden kann. Dabei sind zwei unterschiedliche Verläufe der Lebensdauer kennlinie (Spannungssteigerungsversuch) denkbar. Zum einen ist es möglich, eine Lebensdauer kennlinie mit einem über den gesamten abgebildeten Belastungszeitraum konstanten Lebensdauerexponenten n einzuzeichnen. Dieser läge für den in *Abbildung 5.28* eingezeichneten Verlauf (SSV (1)) bei etwa $n = 18$, könnte allerdings, wie eine Betrachtung der Konfidenzbereiche erkennen lässt, auch durchaus höhere Werte aufweisen.⁷⁷ Da der Lebensdauerexponent allein vom Alterungsprozess bestimmt wird, bedeutet ein derartiger durchgehender Verlauf der Lebensdauer kennlinie, dass sich mit der Höhe der elektrischen Beanspruchung nur die Intensität des Alterungsprozesses ändert, nicht aber sein Mechanismus [Pil76]. Dies würde nach den obigen Ausführungen, unter der Annahme eines TE-basierten Durchschlagprozesses heißen, dass der Durchschlag des Materials in dem hier betrachteten Bereich auch bei vergleichsweise geringen Beanspruchungen TE-basiert bleibt, die auftretenden TE also nur länger für eine Zerstörung des Materials in diesem anstehen müssten. Bei konstant bleibender TE-Einsatzspannung würde daher allein die Zeit, die zum Aufbau eines für den Gesamtdurchschlag der Isolierstrecke notwendigen Entladungskanals benötigt wird, mit abnehmender Spannungsbelastung ansteigen.⁷⁸

Zum anderen ist es denkbar, dass die Lebensdauer kennlinie, wie sie ebenfalls in *Abbildung 5.28* eingezeichnet ist, in dem betrachteten Bereich einen Knick aufweist (SSV (2)). Ein derartiger Verlauf würde eine Änderung des Lebensdauerexponenten mit der Höhe der Beanspruchung nach sich ziehen. Für die eingezeichnete Kennlinie läge dieser für Belastungsfeldstärken, die oberhalb von $\hat{E}_{D63} \approx 26$ kV/mm liegen bei $n \approx 15$ und für Belastungsfeldstärken von $\hat{E}_{D63} \leq 26$ kV/mm bei $n \approx 66$.

⁷⁷ Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass der ermittelte Lebensdauerexponent n und damit die Güte der Schätzung sowohl von der Streuung der Messwerte als auch von der angesetzten statistischen Sicherheit der Vertrauensbereiche (hier 95 %) abhängig sind.

⁷⁸ In diesem Zusammenhang wird insbesondere im Falle stark inhomogener Feldverteilungen in der Literatur die Größe Kanalaufbauzeit t_a verwendet, die die Zeit zwischen dem Einsatz der ersten (Teil-)Entladung (Kanaleinsatzzeit t_{ke}) bis zum Zeitpunkt des Durchschlages t_D beschreibt ($t_D = t_{ke} + t_a$) [Kah98; Pil76; RUF76]. Da während der hier durchgeführten Versuche der Zeitpunkt des TE-Einsatzes nicht bestimmbar war, soll auf weitere Ausführungen zu diesem Thema verzichtet werden.

Mit einer Änderung des Lebensdauerexponenten wäre nach den obigen Ausführungen ebenfalls eine Änderung des Alterungsprozesses verbunden. In diesem Fall würde dies bedeuten, dass der Durchschlag der Isolierung unterhalb einer Belastungsfeldstärke von $\hat{E}_{D63} \approx 26 \text{ kV/mm}$ nicht mehr TE-basiert verläuft, sondern auf andere Mechanismen zurückzuführen ist, die das Material deutlich langsamer elektrisch altern lassen. Dabei sind sowohl innere als auch weitere äußere Ursachen denkbar, die eine zum Durchschlag führende zeitabhängige Degradation des Materials nach sich ziehen könnten. Welcher Mechanismus in diesem Zeit- bzw. Belastungsbereich letztlich für den Durchschlag verantwortlich ist, kann im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht beantwortet werden.

Bei einer weiteren Betrachtung der Lebensdauer kennlinie fällt auf, dass aufgrund der Lage der Konfidenzbereiche deutliche Abweichungen von den oben angegebenen (geschätzten) Lebensdauerexponenten möglich sind. So könnte die Lebensdauer kennlinie im Bereich der hohen Durchschlagzeiten ($v_U = 2 \text{ kV/d}$ bis 2 kV/48d) auch parallel zur Zeitachse eingezeichnet werden, was einen Lebensdauerexponenten von $n \rightarrow \infty$ bedingen würde. Dies käme einer Dauerhaltefeldstärke der Isolierung gleich, bei der die Durchschlagzeit bis zur Dauerhaltefeldstärke mit sinkender Belastung ansteigt. Für Feldstärken, die kleiner als die Dauerhaltefeldstärke sind, treten dann keine Durchschläge mehr auf. Nach [Rüf76] ist ein derartiges Verhalten oft bei Isolierungen mit vereinzelt Hohlräumen feststellbar, bei denen die Dauerhaltungsspannung identisch mit der Einsetzspannung von Entladungen in den Hohlräumen ist. Der Begriff der Dauerhaltungsspannung bzw. -feldstärke ist daher eng mit den zum Durchschlag führenden Prozessen verbunden. So ist es offenbar immer dann möglich, eine Dauerhaltungsspannung zu messen, wenn der Durchschlagprozess in eine neue Qualität umschlägt bzw. der Durchschlagprozess mit neuer Qualität in diesem Zeitbereich noch nicht möglich ist [Rüf76].

Schätzung der Lebensdauer kennlinie eines äquivalenten Konstantspannungsversuchs aus der Lebensdauer kennlinie des Spannungssteigerungsversuchs

Wie in den obigen Ausführungen beschrieben, ist es möglich die aus den Spannungssteigerungsversuchen ermittelten Lebensdauer kennlinien unter Verwendung der zugehörigen Lebensdauerexponenten in äquivalente Kennlinien für konstante und damit praxisbezogene Beanspruchungen umzurechnen. Dabei ist jedoch neben der Tatsache, dass der Lebensdauerexponent in den jeweilig umzurechnenden Bereichen der Kennlinie einen konstanten Wert aufweist sicherzustellen, dass der relative Lebensdauerverbrauch l_{V0} im Bereich $0 < \hat{u} < \hat{u}_0$ die geforderte Bedingung

$l_{V0} \leq 1\%$ einhält.⁷⁹ Für eine mittlere Durchschlagspannung von $\hat{u}_{D50} = 24,5$ kV ($v_U = 2$ kV/10d), eine Startspannung von $\hat{u}_0 = 17$ kV und einen Lebensdauerexponenten von $n = 15$ (SSV (2)), der hier als „worst case“ angenommen werden kann, ergibt sich nach (5.7) ein relativer Lebensdauerverbrauch von $l_{V0} = 0,4\%$. Dieser Wert kann aufgrund der obigen Ausführungen als hinreichend für eine Vernachlässigung des Lebensdauerverbrauchs im Bereich $0 < \hat{u} < \hat{u}_0$ angesehen werden.

Die Umrechnung der Kennlinien kann daher, ausgehend von den 63 %-Quantilen der Durchschlagzeiten t_{DS63} sowie den zugehörigen Durchschlagfeldstärken \hat{E}_{DS63} der Spannungssteigerungsversuche, unter der Randbedingung $t_{DK63} = t_{DS63}$ (5.6) für beide Varianten der Lebensdauerkennlinie (SSV (1) und SSV (2)) erfolgen. Als Lebensdauerexponent wird dabei der für die jeweilige Kennlinie geschätzte angenommen. Die so berechneten Lebensdauerkennlinien äquivalenter Konstantspannungsversuche sind ebenfalls in *Abbildung 5.28* (Kennlinien KSV (1) und KSV (2)) eingezeichnet, wobei hier, aus Gründen der Übersichtlichkeit auf eine Darstellung der Konfidenzbereiche verzichtet wird. Sie stellen im Vergleich zu den Lebensdauerkennlinien der Spannungssteigerungsversuche in Richtung der Zeitachse verschobenen Geraden dar, deren Abstand zu den Geraden der Spannungssteigerungsversuche durch den Wert der Lebensdauerexponenten bestimmt wird und daher mit diesen variiert. Es wird deutlich, dass die bei einer konstanten Belastung des Materials auf „Dauer“ zu erwartende elektrische Festigkeit nochmals deutlich unter der im Spannungssteigerungsversuch ermittelten liegt.

Im Hinblick auf einen Einsatz mikrohohlkugelgefüllter Silikongele in technischen Isolierungen, bei denen die Materialien während der Fertigung einer Vorkompression unterzogen werden, ist es sinnvoll das elektrische Alterungsverhalten komprimierter Modellisolierungen zu betrachten. In diesem Zusammenhang wird im Rahmen dieser Arbeit ein orientierender Versuch durchgeführt, bei dem ein komprimiertes Material (*A40M-Ip030*; $\Delta V = 15\%$; vgl. *Kapitel 5.2.5*) analog zu der oben beschriebenen Vorgehensweise bei einer Spannungssteigerungsrate von $v_U = 2$ kV/48d elektrisch belastet wird. Das 63 %-Quantil der dabei ermittelten Durchschlagfeldstärke liegt bei $\hat{E}_{D63} = 31 (\pm 2)$ kV/mm und damit deutlich über der für das unkomprimierte Material ermittelten (vgl. *Abbildung 5.27*). Es deutet sich daher im Falle längerer Belastungsdauern ein vom Kurzzeitverhalten (vgl. *Kapitel 5.2.5*) abweichendes Materialverhalten an. Eine weiterführende Klärung dieses Sachverhaltes sowie seiner möglichen Ursachen bedarf jedoch weiterer Untersuchungen, die im Rahmen dieser Arbeit nicht geleistet werden können. Der be-

⁷⁹ In der Literatur (vgl. obige Ausführungen) werden für den maximal zulässigen relativen Lebensdauerverbrauch Werte zwischen $l_{V0} = 0,1\%$ bis 5% angegeben.

schriebene orientierende Versuch ist daher allein als Hinweis auf ein mögliches Verhalten komprimierter Materialien bei langandauernder elektrischer Belastung zu verstehen.

5.3.2 Alterungseffekte bei Einwirkung nichtelektrischer Größen

Als nichtelektrische Alterungsursachen sollen im Rahmen dieser Arbeit eine thermische Belastung unkomprimierter sowie eine thermisch-zyklische Belastung vorkomprimierter Modellisolierungen (Kugel-Kugel-Elektrodenanordnung, Schlagweite $s = 1$ mm bzw. 2 mm) betrachtet werden. Die Belastung erfolgt dabei in beiden Fällen im spannungslosen Zustand mit Hilfe eines Klimaschranks. Für die Bewertung des Materialzustandes nach der Belastung werden die Modellisolierungen im Kurzzeitversuch bei Wechsellspannung mit einer Spannungssteigerungsgeschwindigkeit von $v_U = 2$ kV/s bis zum Durchschlag beansprucht und das dabei erhaltene 63 %-Quantil der Durchschlagfeldstärken dem von unter identischen Bedingungen geprüften Referenzreihen gegenübergestellt. Vor der elektrischen Prüfung wird durch eine ausreichende Standzeit sichergestellt, dass die Modellisolierungen eine Temperatur von $T = 23$ °C angenommen haben.

Thermische Belastung

Die thermische Belastung der Modellisolierungen ($s = 2$ mm) erfolgt über einen Zeitraum von $t = 4000$ h bei einer konstanten Temperatur von $T = 90$ °C. Nach der Temperaturbelastung werden die offenen Prüfkörper (vgl. *Kapitel 3.2.1*) analog zu den Prüfkörpern der Referenzreihe über einen Zeitraum von $t = 700$ h bei Raumtemperatur und einer relativen Luftfeuchte von $f_L < 10$ % gelagert, um so einen etwaigen Einfluss der Materialfeuchte auszuschließen (vgl. *Kapitel 5.2.6*).

Neben dem Material mit der Mikrohohlkugel-Type *A40M-Ip030* soll ein Material mit der Kugel-Type *A95C-Pe130* in die Untersuchung einbezogen werden, um so Erkenntnisse über einen möglichen Einfluss der Materialdichte und damit der Wandstärke der Mikrohohlkugeln gewinnen zu können.

Eine erste, nach der Temperaturbelastung durchgeführte, visuelle Untersuchung sowie eine TPA⁸⁰ der Materialproben lassen keinen Unterschied zwischen den gealterten Proben und den Referenzproben erkennen. Die gealterten Proben zeigen keine auf die Temperaturbelastung zurückzuführenden Materialveränderungen.

⁸⁰ Textur-Profil-Analyse (vgl. *Kapitel 3.1.1*)

Das Ergebnis der elektrischen Prüfung ist in *Abbildung 5.29* in Form der 63 %-Quantile der maximalen Durchschlagfeldstärken mit ihren zugehörigen 95 %-Konfidenzbereichen, zu deren Bestimmung jeweils fünf Realisierungen einbezogen wurden, dargestellt. Es wird deutlich, dass unabhängig von der betrachteten Mikrohohlkugel-Type auch die elektrischen Festigkeiten der gealterten und der nicht gealterten Modellisolierungen statistisch keinen Unterschied aufweisen. Bei beiden Materialien können daher auch auf diesem Wege nach einer derartigen thermischen Belastung keine Alterungserscheinungen nachgewiesen werden.

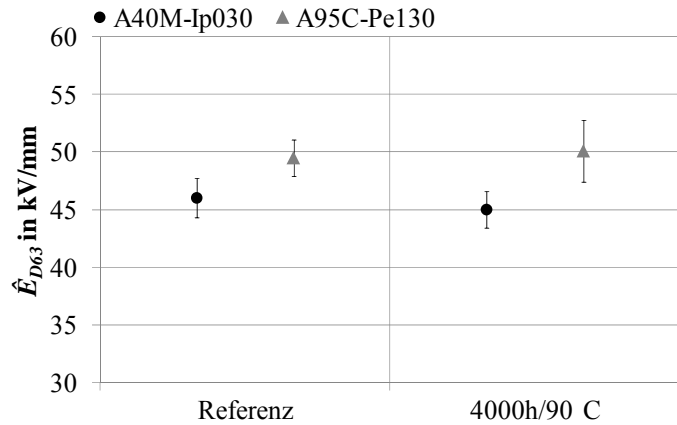


Abb. 5.29: 63 %-Quantile (mit zugehörigen 95 %-Konfidenzbereichen) der maximalen Durchschlagfeldstärke thermisch gealterter bzw. nicht gealterter Modellisolierungen (Referenz)

In einer in [Fin05-1] beschriebenen Untersuchung wurde bereits ein ähnliches Verhalten bei einem ungefüllten Silikon

dokumentiert. Die offensichtlich gute thermische Stabilität dieses Materials in diesem Temperaturbereich ist sicherlich auf seine im Allgemeinen sehr gute thermooxidative Beständigkeit zurückzuführen (vgl. *Kapitel 2.1.2*). Da die gewählte Temperatur von $T = 90 \text{ °C}$, die für eine Anwendung des Materials im Bereich der Hoch- und Mittelspannungsisolationstechnik als Grenztemperatur einzustufen ist, darüber hinaus deutlich unterhalb der für das Hüllenmaterial der verwendeten Mikrohohlkugeln ausgewiesenen maximal zulässigen Temperatur liegt, zeigen auch die betrachteten Mikrohohlkugel-Typen in diesem Bereich eine gute thermische Dauerbelastbarkeit.

Thermisch-zyklische Belastung

Die elektrische Festigkeit komprimierter Materialien nach einer thermisch-zyklischen Belastung spielt im Hinblick auf einen Einsatz mikrohohlkugelgefüllter Silikonle als Isolierstoff in vollständig gekapselten Gehäuseanordnungen eine bedeutende Rolle. In diesem Fall müssen materialeigene temperaturbedingte Volumenschwankungen ausschließlich durch das Material selber kompensiert werden, wobei das Material nicht nur thermisch, sondern auch mechanisch belastet wird. Ein Versuch, der eine derartige Belastung simuliert, stellt daher eine geeignete Möglichkeit dar, um praxisnahe Erkenntnisse über das Materialverhalten zu gewinnen.

Für die in diesem Zusammenhang durchgeführte Untersuchung werden die in *Kapitel 3.1.3* bzw. *3.2.1* dargestellten Druckprüfkörper mit einer Schlagweite von $s = 1 \text{ mm}$ verwendet. Die thermisch-zyklische Belastung erfolgt analog zu der in *Kapitel 4.2.3* beschriebenen anhand des in *Abbildung 4.22* dargestellten Temperaturzyklus ($t_{\text{Zykl}} = 24 \text{ h}$, $n_{\text{Zykl}} = 100$, $T_u = -40 \text{ °C}$ und $T_o = 90 \text{ °C}$). Die Modellisolierungen werden zu Beginn der Vernetzungsphase mit einem Kompressionsgrad von $\Delta V = 15 \%$ komprimiert und weisen nach einer Ausgleichszeit von $t_l = 70 \text{ h}$ bei Raumtemperatur einen Druck im Prüfkörper von etwa $P = 100 \text{ kPa}$ auf (vgl. *Kapitel 4.2.3*).

Das während bzw. nach den Zyklen zu beobachtende mechanische Materialverhalten ist in *Kapitel 4.2.3* beschrieben und soll in die folgende Diskussion des Ergebnisses des elektrischen Versuches einbezogen werden. In *Abbildung 5.30* ist dieses in Form der anhand von fünf Realisierungen ermittelten 63 %-Quantile der maximalen Durchschlagfeldstärken dargestellt. Insbesondere in Kenntnis des mechanischen Versuchsergebnisses stellt sich das hier erhaltene Ergebnis als eher unerwartet dar. Das gealterte Material weist gegenüber dem Referenzmaterial eine um etwa 25 % höhere elektrische Durchschlagfeldstärke auf.

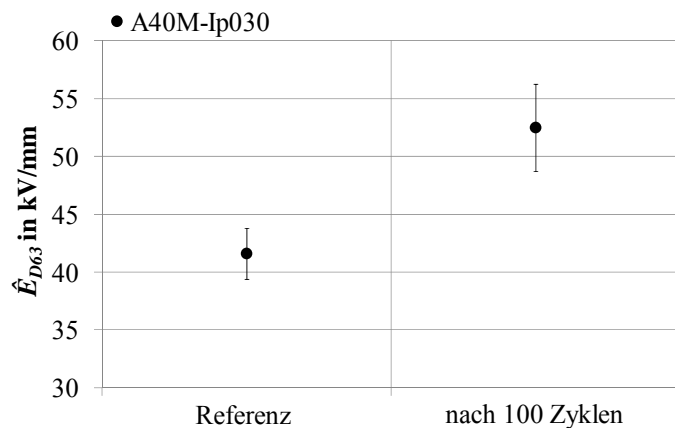


Abb. 5.30: 63 %-Quantile (mit zugehörigen 95 %-Konfidenz-bereichen) der maximalen Durchschlagfeldstärke thermisch-zyklisch gealterter bzw. nicht gealterter Modellisolierungen (Referenz)

Anhand der mechanischen Versuche kann festgestellt werden, dass das Material während der zyklischen Alterung mit hoher Wahrscheinlichkeit eine z.T.

irreversible Schädigung erfährt, nach einer Zyklenzahl von etwa $n_{\text{zykl}} = 70$ jedoch einen stabilen Zustand erreicht, in dem es zwar eingeschränkt, aber dennoch reversibel kompressionsfähig ist. Dabei ist es möglich, dass die Zerstörung eines Teils der Mikrohohlkugeln zu einem Verlust ihres Füllgases führt, welches sich aufgrund des sehr guten Gaslösungsvermögens des Matrixmaterials Silikongel vollständig in diesem löst. Während das gelöste Gas keinen anhand der Versuche nachweisbaren Einfluss auf das Materialverhalten ausübt nimmt der effektive Füllgrad des Materials ab.

Unter der Annahme, dass die zerstörten Kugeln die mechanisch schwächsten Kugeln darstellen, die eine vergleichsweise geringe Wandstärke aufweisen, sowie

dass diese durch die im Prüfkörper herrschenden Drücke vollständig zusammengepresst sind, ist folgende Ursache für das bei den elektrischen Versuchen beobachtete Verhalten denkbar:

Aufgrund ihrer größeren Wandstärke verbleiben stabilere Mikrohohlkugeln in einem intakten Zustand. Das bedeutet auf der einen Seite, dass die Kompressionsfähigkeit des Materials, wie beobachtet, z.T. erhalten bleibt und auf der anderen Seite, dass weiterhin Hohlräume, in denen elektrische Entladungen stattfinden können im Material vorliegen (vgl. *Kapitel 5.2.9*). Die größere Wandstärke der noch intakten Kugeln könnte nun dazu führen, dass diese dazu in der Lage sind, den in ihnen auftretenden Entladungen länger standzuhalten als die im Referenzmaterial noch unzerstört vorliegenden Mikrohohlkugeln mit geringerer Wandstärke. Bei einer schnell ansteigenden Belastungsspannung kann dies als Ursache für einen später und damit bei einer höheren Spannung stattfindenden Durchschlag der Isolierung angenommen werden (vgl. *Kapitel 5.2.9* und *5.3.1*).

Darüber hinaus ist ein weiterer Effekt denkbar, der den beschriebenen überlagert. Aufgrund der Zerstörung eines Teils der Mikrohohlkugeln ist während der Zyklen ein Druckabfall im Prüfgefäß zu beobachten, der mit einer Verringerung des Kompressionsgrades der Materialproben vergleichbar ist. Dieser könnte, auf die bereits in *Kapitel 5.2.5* diskutierte Weise, wenn auch in geringem Maße, zu einer Erhöhung der elektrischen Festigkeit beitragen.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Mikrohohlkugelgefüllte Silikongele, die aus einem Silikongel als Matrixmaterial bestehen, in das gasgefüllte polymere Mikrohohlkugeln als Füllstoff eingebracht werden, und deren Struktur dadurch der eines geschlossenenporigen Schaumes ähnelt, sind vergleichsweise neue Isolierstoffe, die sich durch eine geringe Härte, hohe Elastizität und Eigenklebrigkeit sowie insbesondere durch eine gute Kompressionsfähigkeit auszeichnen. Ihr Eigenschaftsprofil lässt diesen Werkstoff für einen Einsatz als Isoliermaterial in Komponenten der Hoch- und Mittelspannungstechnik als sehr interessant erscheinen. Eine Verwendung in diesem Bereich setzt jedoch eine weitreichende Kenntnis der dafür relevanten mechanischen und elektrischen Eigenschaften sowie deren Abhängigkeit von verschiedenen materialeigenen und insbesondere von den unter den erwarteten Einsatzbedingungen auftretenden Einflussfaktoren voraus.

Vor diesem Hintergrund werden in der vorliegenden Arbeit mikrohohlkugelgefüllte Silikongele im Hinblick auf ihre aus isoliertechnischer Sicht bedeutenden mechanischen und elektrischen Eigenschaften untersucht. Die Experimente erfolgen anhand eines als Matrixmaterial eingesetzten kommerziell verfügbaren Silikongels unter Verwendung verschiedener z.T. ebenfalls kommerziell erhältlicher Mikrohohlkugel-Typen. Mit Ausnahme der Untersuchungen zum Einfluss des Materialfüllgrades werden alle Versuche an Materialproben mit einem einheitlichen Füllgrad von 40 %_{vol} durchgeführt, der sich sowohl aus mechanischer als auch aus elektrischer Sicht als günstig bezüglich des Materialverhaltens erweist.

Die wichtigsten Ergebnisse der unter Verwendung verschiedener Probekörper durchgeführten mechanischen Untersuchungen werden im Folgenden zusammengefasst:

Materialhärte und Adhäsionseigenschaften

Ausgehend von ungefülltem Silikongel, das sich durch eine sehr geringe Materialhärte auszeichnet, steigt diese mit dem Füllgrad des Materials sowie mit zunehmender mittlerer Partikelgröße der verwendeten Mikrohohlkugel-Type an. Die Adhäsionsfähigkeit der gefüllten Gele weist gegenüber der von ungefülltem Silikongel einen ebenfalls füllgrad- sowie von der mittleren Partikelgröße der eingemischten Mikrohohlkugel-Type abhängigen Rückgang auf. Dabei zeigen Materialien, die Mikrohohlkugel-Typen mit vergleichsweise kleiner mittlerer Partikelgröße enthalten sowie einen vergleichsweise hohen Füllgrad haben, eine tendenziell höhere Ad-

häsionsfähigkeit als Materialien mit geringerem Füllgrad und einer großen mittleren Partikelgröße der eingemischten Mikrohohlkugeln. Es liegt jedoch unabhängig vom Füllgrad sowie der verwendeten Mikrohohlkugel-Type ein immer noch vergleichsweise „weiches“ und sehr „klebriges“ Material vor, das einen, gegenüber ungefülltem Silikongel, nur leichten, aber tendenziell vorhandenen Rückgang seiner Anpassungs- sowie Adhäsionsfähigkeit aufweist.

Kompressionsverhalten

Mikrohohlkugelgefüllte Silikongele zeigen im Allgemeinen ein sehr gutes und insbesondere von ihrem Füllgrad abhängiges Kompressionsverhalten. Der typische Verlauf von an vernetzten Materialien im Kurzzeitversuch aufgenommenen Druck-Volumen-Kennlinien erinnert dabei an einen Kennlinienverlauf, den ein ideales Gas bei Kompression aufweisen würde. Ihre maximale Komprimierbarkeit steigt daher erwartungsgemäß linear mit ihrem Füllgrad an, der vereinfacht einem freien im Material vorhandenen Gasvolumen gleichgesetzt werden kann. Zudem existiert für jedes Material offenbar ein idealer Arbeitsbereich um einen Arbeitspunkt, der typischerweise bei etwa einem Drittel ihrer maximalen Komprimierbarkeit liegt. In diesem Bereich zieht eine vergleichsweise geringe Druckänderung eine relativ große Änderung des Volumens nach sich. Neben dem Füllgrad zeigen die mittlere Partikelgröße sowie die Dichte der verwendeten Mikrohohlkugel-Typen einen Einfluss auf die maximale Komprimierbarkeit des Materials. Diese nimmt mit steigender mittlerer Partikelgröße bzw. sinkender Dichte tendenziell zu.

Die maximale Komprimierbarkeit eines stellvertretend untersuchten Materials zeigt ein nahezu temperaturunabhängiges Verhalten. Jedoch ist die Rückstellfähigkeit bei Temperaturen kleiner 0 °C deutlich vermindert, kehrt aber nach Erwärmen des Materials auf Raumtemperatur vollends zurück. Das Kompressionsverhalten im Kurzzeitversuch ist daher in allen betrachteten Fällen als vollständig reversibel anzusehen.

Bei längeren Belastungsdauern zeigt das Material sowohl im vernetzten als auch im noch unvernetzten Zustand ein analoges Kompressionsverhalten. Unabhängig vom Kompressionsgrad tritt im Falle eines nach der Kompression konstant gehaltenen Volumens unmittelbar nach der Kompression ein Druckabfall im Probevolumen auf, der nach etwa 70 h einen stationären Endwert erreicht. Dieser ist abhängig von der verwendeten Mikrohohlkugel-Type und kann bezogen auf den während der Kompressionsphase im Probevolumen gemessenen Maximaldruckes bis zu 50 % betragen. Als Ursache für dieses Verhalten kommen zum einen Formierungsprozesse der Mikrohohlkugeln sowie zum anderen thermodynamische Ausgleichsvorgänge des Füllgases in Frage. Aufgrund der Eigenschaften der Füllgase ist dabei anzu-

nehmen, dass der auf das Material wirkende Druck in erster Linie durch die Hülle der Mikrohohlkugeln und nicht durch das enthaltene Füllgas gehalten wird. Eine besonders wichtige Erkenntnis in diesem Zusammenhang ist, dass das Material auch im vorkomprimierten Zustand, bei einer kurzzeitigen Änderung sowohl des Kompressionsgrades als auch der Materialtemperatur, vollständig reversibel kompressionsfähig bleibt und nach den Versuchen auf sein Ausgangsvolumen zurückgeht.

Nach einer thermisch-zyklischen Alterung einer vorkomprimierten Materialprobe zeigt diese deutliche Anzeichen einer irreversiblen Schädigung der eingemischten Mikrohohlkugeln, die insbesondere durch die während der Zyklen (Zykluszahl: 100; obere Belastungstemperatur: 90 °C; untere Belastungstemperatur: -40 °C) stattfindende Druckminderung im Probevolumen deutlich wird. Der Druck verbleibt dabei nach etwa 70 Zyklen auf einem stabilen Wert, der bei Raumtemperatur ca. 65 % unter dem vor Versuchsbeginn gemessenen liegt. Das Material erweist sich jedoch, trotz der offensichtlichen Schädigung, bezogen auf diesen Zustand als weiterhin reversibel kompressionsfähig.

Mit Hilfe von elektrischen Durchschlagversuchen, die ausschließlich anhand von vergossenen Modellisolierungen mit quasihomogener (schwach inhomogener) sowie homogener Feldverteilung erfolgen, wird neben dem Einfluss verschiedener Mikrohohlkugelparameter die Wirkung ausgewählter äußerer Belastungen sowie einer geometrischen Ausdehnung der Isolierung auf das Materialverhalten bei kurzzeitiger Beanspruchung durch hohe elektrische Feldstärken untersucht. Darüber hinaus werden die Folgen einer länger andauernden elektrischen sowie thermisch/mechanischen Belastung auf die elektrische Festigkeit des Materials betrachtet. Die Spannungsbeanspruchung erfolgt dabei standardmäßig mit 50 Hz-Wechselspannung. Nachfolgend sind die wichtigsten Ergebnisse der Untersuchungen zusammengefasst dargestellt:

Einfluss verschiedener Mikrohohlkugelparameter auf die elektrische Kurzzeitfestigkeit

Im quasihomogenen elektrischen Feld verursacht ein Einmischen von Mikrohohlkugeln in das Matrixmaterial Silikongel prinzipiell einen gegenüber dem ungefüllten Gel deutlichen Rückgang der elektrischen Durchschlagfeldstärke. Die Mikrohohlkugeln sind in diesem Fall als festigkeitsmindernde Fehlstellen anzusehen, die die elektrische Festigkeit der Mischung gegenüber der des Matrixmaterials allein um bis zu 65 % herabsetzen. Dabei ist es irrelevant wie hoch der Füllgrad der

Materialien ist. Ihre ermittelten 63 %-Durchschlagfeldstärken erweisen sich in dem betrachteten Bereich von 10 %_{vol} bis 40 %_{vol} als füllgradunabhängig und liegen abhängig von der verwendeten Mikrohohlkugel-Type zwischen 35 kV/mm und 75 kV/mm (Scheitelwerte; Kugel-Kugel-Elektrodengeometrie mit einem Kugeldurchmesser von 20 mm und einer Schlagweite von 2 mm). Während sich in diesem Zusammenhang sowohl eine geringe mittlere Partikelgröße, eine hohe Dichte als auch das Füllgas Isobutan positiv auf die elektrische Festigkeit des Materials auswirken, ist ein Einfluss des Hüllen- sowie des Beschichtungsmaterials der Mikrohohlkugeln nicht nachweisbar. Aufgrund der Unabhängigkeit der elektrischen Festigkeit vom Füllgrad der Materialien besteht die Möglichkeit, diesen anhand anderer Kriterien, die beispielsweise mechanischer Natur sein können, in Bezug auf den Einsatzfall zu optimieren.

Einfluss der Temperatur auf die elektrische Kurzzeitfestigkeit

Die untersuchten Materialien zeigen je nach verwendeter Mikrohohlkugel-Type, im Gegensatz zu ungefülltem Silikongel, eine mehr oder weniger ausgeprägte Abhängigkeit ihrer elektrischen Festigkeit von der Materialtemperatur. So ist bei tiefen Temperaturen insbesondere bei Materialien mit Kugel-Typen kleiner mittlerer Partikelgröße eine Verringerung ihrer Durchschlagfeldstärke gegenüber der bei Raumtemperatur ermittelten festzustellen, wohingegen bei Materialien, die eine Kugel-Type großer mittlerer Partikelgröße enthalten, keine Verringerung ihrer Festigkeit nachweisbar ist. Die in diesem Fall dickeren und damit als stabiler anzusehenden Kugelwände sind als Grund für die gesteigerte Widerstandsfähigkeit anzusehen. Bei hohen Temperaturen scheint die Dichte der verwendeten Mikrohohlkugel-Type eine bedeutende Rolle zu spielen. Während die Durchschlagfestigkeit von Materialien mit einer „leichten“ Kugel-Type zum Teil deutlich gegenüber der bei Raumtemperatur ermittelten sinkt, zeigt ein Material, das eine Kugel-Type enthält, die eine vergleichsweise hohe Dichte und damit eine sehr stabile Kugelwand aufweist, ein gegensätzliches Verhalten. In beiden Fällen ist daher die mechanische Stabilität der Kugelhülle entscheidend für die elektrische Festigkeit des Materials.

Einfluss einer Materialkompression auf die elektrische Kurzzeitfestigkeit

Die elektrische Festigkeit von Materialien, die vor ihrer Vernetzung einer Kompression unterzogen werden, zeigt zunächst mit zunehmendem Kompressionsgrad und damit zunehmendem Druck im Probevolumen eine Verringerung um bis zu 18 % gegenüber der von unkomprimierten Materialien. Als Ursache für dieses Verhalten sind durch die Deformation der Mikrohohlkugeln bedingte Feldverzerrungen im Material denkbar, die als Entstehungsort für frühzeitig stattfindende Entladungen

angesehen werden können. Im Falle einer starken Kompression, die der maximalen Komprimierbarkeit der untersuchten Materialien nahekommt, steigt die Durchschlagfeldstärke gegenüber der des unkomprimierten Materials hingegen um etwa 10 % an. Dies ist sicherlich auf die bei extrem hoher Komprimierung nur noch sehr kleinen Gasvolumina sowie einen erhöhten Innendruck und einer damit verbundenen erhöhten Festigkeit der Füllgase zurückzuführen.

Darüber hinaus kann festgestellt werden, dass die Durchschlagfeldstärke eines stellvertretend untersuchten komprimierten Materials unabhängig vom Grad der Komprimierung mit der Temperatur ansteigt. Während sie bei sehr tiefen Temperaturen aufgrund einer möglicherweise vorliegenden unvollständigen Rückstellung der Mikrohohlkugeln unterhalb des bei Raumtemperatur ermittelten Wertes verbleibt, liegt sie bei hohen Temperaturen, bedingt durch einen stark erhöhten Innendruck im Probevolumen, deutlich über diesem.

Einfluss von Feuchtigkeit auf die elektrische Kurzzeitfestigkeit

Modellisierungen aus ungefülltem sowie mikrohohlkugelgefülltem Silikongel, die spannungslos in Kontakt zu einer hohen relativen Umgebungsfeuchte stehen, weisen gegenüber trockenen Isolierungen eine um bis zu 50 % (ungefüllt) bzw. 40 % (gefüllt) verminderte Durchschlagfeldstärke auf. Dabei zeigt das ungefüllte Gel ein im Vergleich zum stellvertretend untersuchten gefüllten Material deutlich geringeres Wasseraufnahmevermögen sowie eine wesentlich raschere Reaktion auf eine Veränderung der Umgebungsbedingungen.

Mit zunehmender relativer Umgebungsfeuchte nimmt die elektrische Festigkeit beider Materialien gegenüber der von trockenen Materialien ab. Dabei ist in beiden Fällen eine Analogie zwischen ihrem Wasseraufnahmeverhalten und dem Verlauf ihrer elektrischen Festigkeit über der relativen Umgebungsfeuchte festzustellen. Während die Sorptionsisotherme des gefüllten Gels qualitativ einen Verlauf beschreibt, der typischerweise bei hydrophoben Kunststoffen auf Basis organischer Polymere auftritt, zeigt das ungefüllte Material eine für die Sorption von Gasen in Flüssigkeiten typische lineare Abhängigkeit seiner Wasseraufnahme von der relativen Luftfeuchte und weist daher in seinem Verhalten deutliche Parallelen zu dem Verhalten von flüssigen Isolierstoffen auf.

Einfluss der Spannungsform auf die elektrische Kurzzeitfestigkeit

Die bei den Untersuchungen betrachteten gefüllten Gele zeigen, ebenso wie ungefülltes Silikongel, bei Blitzstoßbelastung die höchste Durchschlagfestigkeit, was auf die vergleichsweise kurze Beanspruchungsdauer bei dieser Spannungsform zurückzuführen ist. Die für Wechsel- und Gleichspannungsbelastung ermittelten

Festigkeitswerte sind hingegen miteinander vergleichbar. Dieses für ungefüllte Silikonelastomere typische Verhalten unterscheidet sich damit von dem Verhalten, das die meisten anderen Isolierstoffe zeigen, bei denen der Wert der Gleichspannungsfestigkeit zumeist deutlich höher liegt als der Scheitelwert der Wechsellspannungsfestigkeit.

Einfluss einer geometrischen Ausdehnung der Isolierung auf die elektrische Kurzzeitfestigkeit

Die Durchschlagfestigkeit eines stellvertretend untersuchten mikrohohlkugelgefüllten Silikongels weist eine ausgeprägte Abhängigkeit von der geometrischen Ausdehnung der betrachteten Isolierung auf. Eine durch die Vergrößerung sowohl der Schlagweite als auch der wirksamen Elektrodenoberfläche erzielte Ausdehnung des belasteten Isolierstoffbereichs zieht dabei eine zum Teil deutliche Abnahme der Durchschlagfeldstärke nach sich. Dies ist in erster Linie auf statistische Einflüsse zurückzuführen und kann mit Hilfe des sogenannten Volumeneffektes erklärt werden. Die Festigkeit der Modellisolierungen wird dabei durch die Festigkeit der schwächsten in Form der Mikrohohlkugeln ins Material eingebrachten Fehlstelle bestimmt.

Mit zunehmender Vergrößerung der Isolierung nimmt diese Abhängigkeit ab, und die Durchschlagfeldstärke strebt einem Grenzwert entgegen. Beträgt der mittels Kugel-Kugel-Elektrodengeometrie (Kugeldurchmesser: 20 mm; Schlagweite: 2 mm) ermittelte Scheitelwert der 63 %-Durchschlagfeldstärke etwa 47 kV/mm, so ergibt sich bei Verwendung einer Platte-Platte-Anordnung (Plattendurchmesser: 78 mm; Schlagweite: 2 mm) ein Wert von etwa 31 kV/mm, der mit einer weiteren Steigerung der Schlagweite eine nur noch vergleichsweise geringfügige weitere Abnahme aufweist.

Untersuchungen zum Teilentladungsverhalten

Prinzipiell zeigen mikrohohlkugelgefüllte Silikongele im quasihomogenen Feld ab einer von der verwendeten Mikrohohlkugel-Type abhängigen Einsetzspannung Teilentladungen, die zu einer Degradation des Materials und damit letztlich zum elektrischen Durchschlag der Gesamtisolierung führen. Der Durchschlag tritt dabei deutlich unter den bei den Kurzzeitdurchschlagversuchen ermittelten Belastungsgrenzen auf. Im Falle unkomprimierter Materialien sprechen in diesem Zusammenhang verschiedene Indizien dafür, dass der gasgefüllte Hohlraum der Mikrohohlkugeln als Entstehungsort für Teilentladungen angesehen werden kann. So wächst die gemessene scheinbare Ladung mit der mittleren Partikelgröße der verwendeten Kugel-Type, während die Teilentladungseinsetzspannung mit dieser sinkt. Des Weiteren

ren zeigt die durchgeführte Untersuchung, dass eine hohe Dichte der Mikrohohlkugeln aufgrund der damit einhergehenden dickeren Kugelwand ein tendenziell höheres Widerstandsvermögen des Materials gegenüber Teilentladungen bedingt und dass das Füllgas Isobutan zu einer Erhöhung der Teilentladungseinsetzspannung führt.

Versuche an vorkomprimierten Gelproben zeigen zudem eine gegenüber dem unkomprimierten Material beobachtbare weitere Reduzierung der Teilentladungseinsetzspannung. Dabei scheinen die Oberflächen der deformierten Mikrohohlkugeln einen zunehmenden Einfluss auf das Teilentladungsverhalten auszuüben.

Überlegungen zum Durchschlagmechanismus

Die Ergebnisse der Experimente deuten darauf hin, dass der elektrische Durchschlag in mikrohohlkugelgefüllten Silikongelen teilentladungsbasiert verläuft. Dabei ist davon auszugehen, dass Gasentladungen, die zunächst innerhalb einzelner Mikrohohlkugeln auftreten, durch entstehende Feldüberhöhungen sowie emittierte Strahlung Teilentladungen in benachbarten Kugeln auslösen. Die dabei generierten Ladungsträger werden im elektrischen Feld beschleunigt und können nach Auftreffen auf die Kugelwände eine Erosion dieser sowie einen Durchbruch zwischen benachbarten Kugeln verursachen. Dieser Effekt kann durch eine gleichzeitig auftretende Potentialverschiebung begünstigt werden, die eine Feldverstärkung im Bereich der Mikrohohlkugelwände sowie des Matrixmaterials nach sich zieht. Weitere Entladungen in dem so vergrößerten Hohlraum bedingen weitere Durchbrüche und führen zur Ausbildung eines Kanals, der den elektrischen Durchschlag der gesamten Isolierstrecke einleitet.

Elektrische Langzeitbeanspruchung

Die Untersuchung zum elektrischen Alterungsverhalten, die stellvertretend an einem mikrohohlkugelgefüllten Silikongel durchgeführt wird, zeigt eine eindeutige Abhängigkeit der Durchschlagfestigkeit von der Beanspruchungsdauer des Materials. Die anhand der Versuche ermittelte Lebensdauer kennlinie des Spannungssteigerungsversuches kann dabei auf zweierlei Weise gedeutet werden. Zum einen ist ein durchgehender Verlauf konstruierbar, der im gesamten betrachteten Zeitraum (etwa 4500h) einen konstanten Lebensdauerexponenten und damit einen gleichbleibenden Alterungsmechanismus nach sich zieht. In diesem Fall ist davon auszugehen, dass der Durchschlag auch bei vergleichsweise geringer Beanspruchung teilentladungsbasiert verläuft und allein die Zeit, die zum Aufbau eines für den Durchschlag der gesamten Isolierung notwendigen Entladungskanals benötigt wird, in Abhängigkeit der Belastung variiert. Zum anderen ist eine abknickende Lebensdauer

erkennlinie konstruierbar, die einen sich mit der Höhe der Beanspruchung ändernden Alterungsmechanismus impliziert und somit unterhalb einer ermittelten Belastungsgrenze eine deutlich langsamer verlaufende elektrische Alterung des Materials zur Folge hat.

Thermisch/mechanische Langzeitbeanspruchung

Modellisolierungen, die über einen Zeitraum von 4000 h bei einer Temperatur von 90 °C spannungslos gealtert werden, weisen nach der thermischen Belastung gegenüber ungealterten Proben keine nachweisbare Verringerung ihrer im Kurzzeitversuch ermittelten elektrischen Durchschlagfestigkeit auf. Auch ihre Materialhärte verbleibt auf einem konstanten Wert. Die sichtlich gute thermische Stabilität des Materials ist zum einen auf die sehr gute thermooxidative Beständigkeit des Matrixmaterials und zum anderen auf eine offenkundig gute thermische Dauerbelastbarkeit der bei diesem Versuch eingesetzten Mikrohohlkugel-Type zurückzuführen.

Eine thermisch-zyklische Belastung komprimierter Materialproben, durch die das Material neben der thermischen einer hohen mechanischen Beanspruchung ausgesetzt ist, bewirkt ebenfalls, trotz einer offensichtlich stattfindenden mechanischen Materialalterung, keine Verringerung ihrer Durchschlagfestigkeit. Die elektrische Festigkeit des stellvertretend betrachteten Materials zeigt nach dem Versuch sogar einen deutlichen Anstieg gegenüber der Festigkeit ungealterter Proben. Als Ursache für dieses Verhalten ist eine durch die zyklische Beanspruchung erfolgende „Selektion“ mechanisch stabiler Mikrohohlkugeln anzunehmen, die einer schnell steigenden elektrischen Beanspruchung länger standzuhalten vermögen.

Relative Permittivität, Verlustfaktor und spezifischer Durchgangswiderstand

Die rel. Permittivität mikrohohlkugelgefüllter Silikonleiste zeigt eine lineare Abhängigkeit vom Materialfüllgrad, was durch den ebenfalls linear mit dem Füllgrad verknüpften Gasanteil im Material zu erklären ist. Sie weist unabhängig von der verwendeten Mikrohohlkugel-Type bei Raumtemperatur für ein 10 %_{vol} gefülltes Material einen Wert von etwa $\epsilon_r = 2,5$ und für ein 40 %_{vol} gefülltes Material einen Wert von etwa $\epsilon_r = 2,0$ auf. Der Verlustfaktor sowie der spezifische Durchgangswiderstand sind hingegen füllgradunabhängig. Ihre Werte liegen für das stellvertretend untersuchte Material bei $\tan\delta = 2 \cdot 10^{-3}$ bzw. $\rho = 3,7 \cdot 10^{16} \Omega \cdot \text{mm}$. Eine Abhängigkeit der Größen von der elektrischen Feldstärke ist nicht nachweisbar. Mit steigender Temperatur sind eine geringfügige Abnahme der rel. Permittivität sowie des Durchgangswiderstandes festzustellen, während der Verlustfaktor einen tendenziellen Anstieg zeigt. Das Verhalten entspricht damit dem Verhalten von ungefüllten Silikonelastomeren sowie -flüssigkeiten.

Die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse zeigen, dass mikrohohlkugelgefüllte Silikongele ein Eigenschaftsprofil besitzen, das sie als Isolierstoff für ausgewählte Anwendungen im Bereich der Hoch- und Mittelspannungsisoliertechnik als sehr vielversprechend erscheinen lässt. Insbesondere seine gute Kompressionsfähigkeit, die es dazu in die Lage versetzt, beispielsweise in geschlossenen Gehäuseanordnungen eigene temperaturbedingte Volumenschwankungen in einem weiten Bereich auszugleichen, hebt dieses Material von allen anderen Isolierstoffen mit Festkörpercharakter ab. Aufgrund der ausgeprägten Eigenklebrigkeit, der geringen Härte und der hohen Elastizität können dabei temperatur- sowie betriebsbedingt auftretende mechanische Spannungen im Isolierstoff selber, aber auch an Grenzflächen zu anderen Werkstoffen, kompensiert und somit mögliche Rissbildungen vermieden werden, die eine Zerstörung des Bauteils verursachen könnten.

Darüber hinaus bietet das Material die Möglichkeit, bedingt durch seine im unvernetzten Zustand vorhandene Fließfähigkeit, es als Vergussmasse zu verarbeiten. Daher stellt beispielsweise die Substitution von Isolierflüssigkeiten in Komponenten, bei denen diesen nicht zusätzlich die Aufgabe der konvektiven Wärmeabfuhr zukommt, einen vielversprechenden Anwendungsbereich für mikrohohlkugelgefüllte Silikongele dar. In diesem Fall wäre neben dem Verzicht auf eine aufwendige flüssigkeitsdichte Kapselung des Betriebsmittels eine deutliche Reduzierung von Umweltschutzmaßnahmen denkbar, die an seinem Aufstellungsort zu ergreifen sind, was aus wirtschaftlicher, aber auch umweltrechtlicher Sicht profitabel sein könnte.

Eine beanspruchungsgerechte Dimensionierung technischer Isolierungen auf Basis mikrohohlkugelgefüllter Silikongele verlangt die Berücksichtigung insbesondere des elektrischen und thermo-mechanischen Alterungsverhaltens des Materials sowie der Abhängigkeit seiner elektrischen Festigkeit von den geometrischen Abmessungen der Isolierung. Zudem ist seinem Verhalten bei Einwirkung von Feuchtigkeit, extremen Temperaturen sowie starken Temperaturschwankungen Rechnung zu tragen. In diesem Zusammenhang zeigen die Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen, dass ein Material mit einer „kleinen“ Mikrohohlkugel-Type, die eine hohe mechanische Stabilität ihrer Hülle sowie ein Füllgas mit möglichst niedrigem Siedepunkt aufweist, aus elektrischer Sicht zu bevorzugen ist. Aus mechanischer Sicht stellt hingegen, aufgrund der besseren Komprimierbarkeit, ein Material, das eine Mikrohohlkugel-Type mit möglichst großer mittlerer Partikelgröße enthält, die günstigste Alternative dar. Bei einem etwaigen Einsatz ist das Material daher auf den jeweiligen Anwendungsfall abzustimmen und gegebenenfalls ein Kompromiss zwischen „guten“ elektrischen und „guten“ mechanischen Eigenschaften zu schließen.

Der erarbeitete Wissensstand kann als Grundlage für eine praxisgerechte Auslegung von Hoch- und Mittelspannungsisolierungen aus mikrohohlkugelgefüllten Silikongelen sowie eine gezielte Weiterentwicklung und Optimierung ihrer aus hochspannungstechnischer Sicht bedeutenden Eigenschaften dienen. Es bleiben jedoch einige zum Teil bedeutende Fragestellungen offen, die es in zukünftigen Arbeiten zu beantworten gilt. So sollte vor dem Hintergrund eines teilentladungsbasierten Durchschlagmechanismus insbesondere das aus praktischer Sicht als sehr wichtig einzustufende Temperatur- sowie Alterungsverhalten komprimierter Materialien näher untersucht werden. Zudem wäre, neben weiteren Studien zur Klärung des Durchschlagmechanismus vor allem komprimierter Materialien, die Möglichkeit das elektrische, aber auch mechanische Materialverhalten in Abhängigkeit einzelner separierbarer Mikrohohlkugelparameter darzustellen als Voraussetzung für eine vollständige Beschreibung einzelner Mechanismen sowie eine gezielte Optimierung des Werkstoffes von großem Nutzen.

Literatur- und Quellenverzeichnis

- [And02-1] Anderson, R., Lagasse, R. et. all.: Effects of void size and gas content on electrical breakdown in lightweight, mechanically compliant, void-filled dielectrics; *Journal of Applied Physics*, Vol. 91, No. 5, P. 3205–3212, 2002
- [And02-2] Anderson, R., Lagasse, R. et. all.: Pulsed electrical breakdown of a void-filled dielectric; *Journal of Applied Physics*, Vol. 91, No. 9, P. 5962-5971, 2002
- [AST83] ASTM D1483 – 95: Standard Test Method for Oil Absorption of Pigments by Gardner-Coleman Method, 2007
- [AST49] Standard Test Method for Dielectric Breakdown Voltage and Dielectric Strength of Solid Electrical Insulating Materials at Commercial Power Frequencies, 2004
- [Atk01] Atkins, P., W.: *Physikalische Chemie*, 3. Aufl.; Weinheim, New York u.a.: Wiley-VCH, 2001
- [Bah00] Bahadir, M. (Hrsg.), Angerhöfer, D.: *Springer-Umweltlexikon*, 2. Aufl.; Berlin: Springer, 2000
- [Bar84] Barth, H. G.: *Modern Methods of Particle Size Analysis*; New York: Wiley, 1984
- [Bau76] Baumann, E.: *Elektrische Kraftmesstechnik*; Berlin: VEB Verlag Technik, 1976
- [Bau04] Baumeister, E.: *Hohlkugelkomposit – Charakterisierung thermischer und mechanischer Eigenschaften eines neuen Leichtbauwerkstoffes; Dissertation, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg*, 2004
- [Bel09-1] Belz, O., Finis, G., Claudi, A.: Investigations on the influence of the cross-link density on the dielectric breakdown strength and the mechanical properties of silicone gel; *Proceedings of the XVIth International Symposium on High Voltage Engineering*; Cape Town, 2009

- [Bel09-2] Belz, O., Finis, G., Claudi, A.: Untersuchungen zum Einfluss der Vernetzungsdichte auf die mechanischen Eigenschaften und die elektrische Festigkeit von Silikongel; *2. Burghausener Isolierstoff Kolloquium*; Burghausen, 2009
- [Ber98] Berth, M.: Partial Discharge Behaviour of Power Electronic Packaging Insulation; *Proceedings of 1998 International Symposium on Electrical Insulating Materials, in conjunction with 1998 Asian International Conference on Dielectrics and Electrical Insulation and the 30th Symposium on Electrical Insulating Materials*, Toyohashi, 1998
- [Ber03] Bertling, J., Blömer, J., Kümmel, R.: Mikrohohlkugeln; *Chemie Ingenieur Technik, Nr. 75, S. 669-678*; Weinheim: Wiley-VCH, 2003
- [Bey92] Beyer, M.; Boeck, W.; Möller, K.; Zaengl, W: Hochspannungstechnik - Theoretische und praktische Grundlagen; Springer, 1992
- [Bou78] Bourne, M. C.: Texture Profile Analysis; *Food Technology, Band 32, Heft 7, S. 62-72*, 1978
- [Bra03] Brandes, E., Möller, W.: Sicherheitstechnische Kenngrößen, Band 1: Brennbare Flüssigkeiten und Gase; Bremerhaven: Wirtschaftsverlag NW, 2003
- [Bro00] Brook, M. A.: Silicon in Organic, Organometallic and Polymer Chemistry; New York: John Wiley and Sons, 2000
- [Bru40] Brunauer, S., Emmett, P., Teller, E.: On a Theorie oft he van der Waals Adsorption of Gases; *J. Am. Chem. Soc.*, S. 1723-1732, 1940
- [Bud07] Budde, M.: Partial discharge detection limits of micro cavities; *Proceedings of the XVth International Symposium on High Voltage Engineering*, Ljubljana, 2007
- [Bud08] Budde, M., Ermel, V., Kurrat, M.: Teilentladungsdiagnostik von Mikrohohlräumen in Epoxidharz und ihre Modellierung, *aus ETG Fachbericht 112: Grenzflächen in elektrischen Isoliersystemen*; Berlin, Offenbach: VDE-Verlag, 2008
- [Bur03] Burgener, H.-P.: Das Teilentladungsverhalten in Mikrohohlräumen polymerer Isoliermaterialien; *Dissertation ETH Zürich*; Konstanz, Hartung-Gorre, 2003

- [Bur91] Burkhardt, J.: Chemistry and Technology of Polysiloxanes; *aus Silicones Chemistry and Technology*, Vulkan-Verlag, Essen, 1991
- [Cam00] Campus (*Computer Aided Material Preselection by Uniform Standards*); Datenbank für Eigenschaften von Kunststoffen; www.campusplastics.com, Stand: 05/2010
- [Cla00] Clarson, S. J.: Preparation and Properties of Silicone Elastomers; *aus Silicon-Containing Polymers (Hrsg.: Jones, R. G. et al.)*; Dordrecht, Kluwer Academic Publishers, 2000
- [Dan94] Danikas, M. G.: On the Breakdown Strength of Silicone Rubber; *IEEE Transaction on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 1, No. 6*, 1994
- [Dan97] Daniel, H.: Mechanik, Wellen, Wärme; Berlin u.a.: de Gruyter, 1997
- [DeR00] De Ridder, L., et al.: Compressible silicone composition for electrical application; *European patent application, Nr: EP 0971369A1*, 2000
- [DIN19] DIN EN ISO 3219: Kunststoffe - Polymere/Harze in flüssigem, emulgiertem oder dispergiertem Zustand - Bestimmung der Viskosität mit einem Rotationsviskosimeter bei definiertem Geschwindigkeitsgefälle, 1994
- [DIN35] DIN 50035-1: Begriffe auf dem Gebiet der Alterung von Materialien: Grundbegriffe, 1989
- [Doe94] Doering, E., Schedwill, H.: Grundlagen der Technischen Thermodynamik, 4. Aufl.; Stuttgart: Teubner, 1994
- [Dok67] Dokopoulos, P.: Wachstumsgesetze der Durchschlagwahrscheinlichkeit von Hochspannungsisolierungen; *Dissertation, Technische Hochschule Braunschweig*, 1967
- [DoL05] Do, T. M., Augé, J.-L., Lesaint, O.: Optical Measurements of Partial Discharges in Silicone Gel Under Repetitive Pulse Voltages; *Proceedings of 2005 International Symposium on Electrical Insulating Materials*, Kitakyushu, 2005
- [DoL06] Do, T. M., Augé, J.-L., Lesaint, O.: Partial discharges in silicone gel in the temperature range 20-150°C; *IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, 2006

- [DoL07] Do, T. M., Lesaint, O., Augé, J.-L.: Partial discharges and streamers in silicone gel used to encapsulate power electronic components; *IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, 2007
- [DoL08-1] Do, T. M., Lesaint, O., Augé, J.-L.: Streamers and Partial Discharge Mechanisms in Silicone Gel Under Impulse and AC Voltages; *aus IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 15, Issue 6*, 2008
- [DoL08-2] Do, T. M., Augé, J.-L., Lesaint, O.: Breakdown field in silicone gel under needle-plane geometry; *IEEE Symposium on Electrical Insulation Materials*, 2008
- [DoL09] Do, T. M., Lesaint, O., Augé, J.-L.: A Study of Parameters Influencing Streamer Inception in Silicone Gel; *aus IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 16, Issue 3*, 2009
- [Dom08] Domininghaus, H. (Hrsg.), Elsner, P. (Hrsg.), et al.: Kunststoffe – Eigenschaften und Anwendungen, 7. Aufl.; Berlin, Heidelberg, New York: Springer, 2008
- [Don71] Donald S., et al.: Expansible Thermoplastic Polymer Particles containing volatile Fluid Foaming Agent and Method of foaming the same; *United States Patent, Nr. 3615972*, 1971
- [Dua01] Lehmann und Voss: A short course in Dualite; *Technische Firmeninformationschrift*
- [Dua02] Lehmann und Voss: Datenblätter bzw. technische Dokumentation von Dualite Mikrohohlkugeln
- [DuM09] Du, B. X., Ma, Z. L., Gao, Y.: Growth Characteristics of Electrical Tree in Silicone Rubber; *Proceedings of the XVIth International Symposium on High Voltage Engineering*, Cape Town, 2009
- [Ebk00] Ebke, T., Khaddour, A., Peier, D.: Degradation of silicone gel by partial discharges due to different defects; *IEEE Conference on Dielectric Materials, Measurements and Applications*, 2000
- [Ebk03] Ebke, T.: Untersuchungen an IGBT-Modulen zur Reduktion von Degradationsprozessen im Packaging von Leistungshalbleitern; *Dissertation Univ. Dortmund*; Aachen: Shaker, 2003

- [Edg83] Edgren, A., et al.: Process for expanding microspheres; *United States Patent, Nr. 4513106*, 1983
- [Ehr99] Ehrenstein, G. W.: Polymer-Werkstoffe – Struktur, Eigenschaften, Anwendung, 2. überarb. Aufl.; München, Wien: Hanser, 1999
- [Ehr07] Ehrenstein, G. W., Pongratz, S.: Beständigkeit von Kunststoffen; München: Hanser, 2007
- [Eic02] Eichinger, B. E., Braun, J. L., Mark, J. E.: Formation of Poly(dimethylsiloxane) Gels; *aus Journal of American Chemical Society, Vol. 35(13)*, 2002
- [Eit00] Eitle, R., Kaumanns, J.: Trockene Freiluftendverschlüsse mit Stützeigenschaften; *Elektrizitätswirtschaft, Jg. 99, Heft 11*, 2000
- [Exp01] Akzo Nobel: Die Elastizität der Expancel Mikrosphären; *Technische Information Nr. 1*
- [Exp02] Akzo Nobel: Eigenschaften von trocken, vorexpanidierten -DE-Expancel Mikrosphären; *Technische Information Nr. 37*
- [Exp03] Akzo Nobel: Expancel 091 DE 0 092 DE; *Technische Informationsschrift*
- [Exp06] Akzo Nobel: Expancel Mikrosphären; *Produktspezifikation Expancel DE*
- [Exp07] Akzo Nobel: Expancel Microspheres – A Technical Presentation; *Technische Informationsschrift basierend auf Technische Information Nr. 40*
- [Fin05-1] Finis, G.: Das Verhalten von Silikongel unter hohen elektrischen Feldstärken; *Dissertation, Universität Kassel*; Kassel: University Press, 2005
- [Fin05-2] Finis, G., Claudi, A., Malin, G.: Dielectric breakdown strength of silicone gel under various environmental conditions; IEEE Power Tech Conference, 2005
- [Fin05-3] Finis, G., Claudi, A., Bukovnik, R.: Silicone Gel as an Insulation Material for HV-Insulation Applications; *Proceedings of the XIVth International Symposium on High Voltage Engineering*, Beijing, 2005

- [Fin07-1] Finis, G., Claudi, A.: On the Dielectric Breakdown Behavior of Silicone Gel under Various Stress Conditions; *aus IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 14, Issue 2, P. 487-494, 2007*
- [Fin07-2] Finis, G., Belz, O., Claudi, A.: The Dielectric Breakdown Strength of Different Types of Silicone Gel under The Influence of Humidity; *Proceedings of the XVth International Symposium on High Voltage Engineering, Ljubljana, 2007*
- [Fin07-3] Finis, G., Belz, O., Claudi, A.: On the Electrical Ageing Performance of Silicone Gel; *Proceedings of the XVth International Symposium on High Voltage Engineering, Ljubljana, 2007*
- [Fin08-1] Finis, G., Claudi, A.: On the Electric Breakdown Behavior of Silicone Gel at Interfaces; *aus IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 15, Issue 2, P. 366-373, 2008*
- [Fin08-2] Finis, G., Belz, O., Claudi, A.: Untersuchungen zur elektrischen Festigkeit von Silikongel im Bereich elektrisch belasteter Längsgrenzflächen; *aus ETG Fachbericht 112: Grenzflächen in elektrischen Isoliersystemen; Berlin, Offenbach: VDE-Verlag, 2008*
- [Fra90] Franck, A., Biederblick, K.: Kunststoff Kompendium; Würzburg: Vogel, 1990
- [Fru92] Fruth, B., Niemeyer, L.: The importance of statistical characteristics of partial discharge data; *IEEE Transactions on Electrical Insulation, Vol. 27, No. 1, 1992*
- [Gän53] Gänger, B.: Der elektrische Durchschlag von Gasen; Berlin u.a.: Springer, 1953
- [Geo77] Georgi, A.: Ein Beitrag zum Einfluss der Verarbeitungstechnik auf den elektrischen Durchschlag von Epoxidharzisolierungen; *Dissertation Technische Universität Dresden, 1977*
- [Ges01] Geschke, D. (Hrsg.): Physikalisches Praktikum, 12. Aufl.; Stuttgart u.a.: Teubner, 2001
- [Ges01] Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA): GESTIS-Stoffdatenbank – Gefahrstoffinformationssystem der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung; *Online-Datenbank (URL.: <http://biade.itrust.de>), Stand: 03.2010*

- [Gro69] Großmann, W.: Grundzüge der Ausgleichsrechnung, 3. erw. Aufl.; Berlin, Heidelberg, New York: Springer, 1969
- [Hah04] Hahne, E.: Technische Thermodynamik – Einführung und Anwendung, 4. Aufl.; München, Wien: Oldenbourg, 2004
- [Hau84] Hausschild, W.; Mosch, W.: Statistik für Elektrotechniker; Berlin: VEB Verlag Technik, 1984
- [Hec91] Hechtel, W.: Chemistry and Technology of Room-Temperature-Vulcanizable Silicone Rubber; *aus Silicones Chemistry and Technology*, Vulkan-Verlag, Essen, 1991
- [Her07] Hering, E.; Martin, R.; Stohrer, M.: Physik für Ingenieure; Berlin, Heidelberg: Springer, 2007
- [Hil97] Hilgarth, G.: Hochspannungstechnik; Stuttgart: Teubner, 1997
- [Hon98] Hong, N.-P., Song, B.-K., et al.: The Electrical Properties of Silicone Gel due to Curing Condition; *IEEE Conference on Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics*, 1998
- [IEC32] IEC 60243-2: Electrical strength of insulating materials - Test methods -Part 2: Additional requirements for tests using direct voltage, 2001
- [IEC33] IEC 60243-3: Electrical strength of insulating materials - Test methods -Part 3: Additional requirements for 1,2/50 μ s impulse tests, 2001
- [IEC01] IEC 60060-1: Hochspannungs-Prüftechnik; Teil 1: Allgemeine Festlegungen und Prüfbedingungen, 1994
- [IEC02] IEC 60060-2: Hochspannungs-Prüftechnik - Teil 2: Messsysteme, 1994
- [IEC43] IEC 60243-1: Electrical strength of insulating materials - Test methods - Part 1: Tests at power frequencies, 1998
- [IEC70] IEC 60270: Hochspannungs-Prüftechnik – Teilentladungsmessungen, 2001
- [JTF03] Joint Task Force 21/15: Interfaces in accessories for extruded HV an EHV cables; *ELECTRA Nr. 203*, 2003
- [Kah98] Kahle, M.: Elektrische Isoliertechnik; Berlin, Heidelberg, New York, Paris, Tokio: Springer, 1989

- [Kär82] Kind, D., Kärner, H.: Hochspannungs-Isoliertechnik; Wiesbaden: Vieweg, 1982
- [Keß06] Keßler, M., Tröger, A.: Untersuchung der elektrischen Eigenschaften von elastischem syntaktischen Schaum; *Jahresbericht des Institutes für Hochspannungstechnik der RWTH Aachen*, 2006
- [Keß08] Keßler, M., Tröger, A., et al.: Investigation of the Electrical Properties of Elastic Syntactic Foam; IEEE/ISEI International Symposium on Electrical Insulation, 2008
- [Keß09] Keßler, M., Schnettler, A.: Einsatz von kompressiblen, mit Kunststoffmikrohohlkugeln gefüllten Silikonelastomeren in der Hochspannungstechnik; *RCC Polymertechnik GmbH Fachtagung: Werkstoffe - Forschung und Entwicklung neuer Technologien zur Anwendung in der elektrischen Energietechnik*; Berlin, 2009
- [Kin03] Kindesberger, J.: Silikonelastomere für Kabelgarnituren, Isolatoren und Überspannungsableiter – Profil einer Werkstofffamilie; *ETG-Fachbericht Nr. 93 – Silikonelastomere*; Berlin: VDE-Verlag, 2003
- [Klo74] Klopfer, U.: Wassertransport durch Diffusion in Feststoffen; Wiesbaden, Berlin: Bauverlag, 1974
- [Koc08] Koch, M.: Reliable moisture determination in power transformers; *Dissertation universität Stuttgart, Schriftenreihe des Instituts für Energieübertragung und Hochspannungstechnik, Bd. 1*; Göttingen: Sierke, 2008
- [Kön93] König, D.; Rao, Y. N.: Teilentladungen in Betriebsmitteln der Energietechnik; Berlin, Offenbach: VDE-Verlag, 1993
- [Küc05] Küchler, A.: Hochspannungstechnik. Grundlagen - Technologie – Anwendungen, 2. überarb. Auflage; Berlin, Heidelberg: Springer, 2005
- [Kur93] Kurrat, M.: Modellierung und Messung von Teilentladungen in Hohlräumen zur Bestimmung schädigungsrelevanter Energien; *Dissertation Universität Dortmund*, 1993
- [Lag97] Lagaly, G., Schulz, O., Zimehl, R.: Dispersionen und Emulsionen – Einführung in die Kolloidik feinverteilter Stoffe einschliesslich der Tonminerale, 1. Aufl.; Darmstadt: Steinkopff, 1997

- [Lam03] Lambrecht, J., Wolf, P., Gerlach, E.: Chemische Eigenschaften von Siliconelastomeren; *aus ETG Fachbericht 93, Siliconelastomere: Werkstoffe für Kabelgarnituren, Isolatoren, Überspannungsableiter*; Berlin Offenbach: VDE-Verlag, 2003
- [Lyn78] Lynch, W.: Handbook of Silicone Rubber Formulation; New York: Van Nostrand Reinhold, 1978
- [Mar97] Mark, J. E.: Overview of Polysiloxan Elastomers; *Rubber Division Spring Technical Meeting*, Paper Nr. 48; Anaheim, CA, 1997
- [Mic06] Michaeli, W.: Einführung in die Kunststoffverarbeitung, 5. Aufl.; München: Hanser, 2006
- [Mon03] Montes de Oca, P.: Vergleichende Charakterisierung verschiedener Polymere mit Hilfe von dynamisch mechanischer Analyse (DMA) und dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC); München: Grin, 2003
- [Nie95] Niemeyer, L.: A generalized approach to partial discharge modelling; *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, Vol. 2 No. 4, P. 510-528, 1995
- [Nol68] Noll, W.: Chemie und Technologie der Silikone; Weinheim: Verlag Chemie, 1968
- [Oes96] Oesterheld, J.: Dielektrisches Verhalten von Siliconelastomer-Isolierungen bei hohen elektrischen Feldstärken; *Fortschr.-Ber. VDI Reihe 21 Nr. 196*; Düsseldorf: VDI Verlag, 1996
- [Oji89] Ojima, I. in Patai S., Rappoport Z. (Hrsg.): The Chemistry of Organic Silicon Compounds; New York: John Wiley and Sons, 1989
- [Ols79] Olshausen, R. v.: Durchschlagprozesse in Hochpolymeren und ihr Zusammenhang mit den Leitungsmechanismen bei hohen feldstärken; *Habilitationsschrift, Technische Universität Hannover*, 1979
- [Oza00] Ozawa, F.: The Chemistry of organo(silyl)platinum(II) complexesrelevanz to catalysis; *aus Journal of Organometallic Chemistry*, Vol. 611, Iss. 1-2, 2000
- [Pac05] Pachaly, B., Achenbach, F., et al.: Silicone; *aus Winnacker/ Kuchler: Chemische Technik: Prozesse und Produkte, Band 5*; Weinheim: WILEY-VCH, 2005

- [Pat02] Patsch, R., Kindersberger, J., König, D.: Alterung von Betriebsmitteln – ein Überblick; aus *ETG-Fachbericht 87: Diagnostik elektrischer Betriebsmittel*; Berlin, Offenbach: VDE-Verlag, 2002
- [Pfe04] Pfennig, A.: Thermodynamik der Gemische; Berlin, Heidelberg, New York: Springer, 2004
- [Pil76] Pilling, J.: Ein Beitrag zur Interpretation der Lebensdauerkennlinien und zur dielektrischen Bemessung und Prüfung von hochpolymeren Feststoffisolierungen; *Dissertation Technische Universität Dresden*, 1976
- [Pri67] Prinz, H., Singer, H.: Der Schwaigersche Ausnutzungsfaktor grundlegender translatorischer und rotatorischer Elektrodensysteme; *Bull SEV 58, Nr. 4*, 1967
- [Pri69] Prinz, H.: Hochspannungsfelder; R. München: Oldenbourg, 1969
- [Ras76] Rasmi, A.: Beitrag zum Einfluss der Temperatur auf den elektrischen Durchschlag von hochpolymeren Feststoffisolierungen bei Langzeitbeanspruchung mit Wechselspannung; *Dissertation Technische Universität Dresden*, 1976
- [Rue01] Ruemenapp, T., Ebke, T., Peier, D.: Investigation of the Ageing Performance of Silicone Gel used in High-Power-Semiconductors; *Proceedings of the XIIth International Symposium on High Voltage Engineering*, Bangalore, 2001
- [Rue02] Ruemenapp, T.: Untersuchung der elektrischen Festigkeit des Packagings von Hochleistungs-IGBT-Modulen; *Dissertation, Universität Dortmund*; Aachen: Shaker, 2002
- [Rüf76] Ruffer, K.: Zur elektrischen Alterung hochpolymerer Schichtisolierungen; *Dissertation Technische Universität Dresden*, 1976
- [Sac04] Sachs, L.: Angewandte Statistik – Anwendung statistischer Methoden, 11. Auflage; Berlin, Heidelberg, New York: Springer, 2004
- [Sch97] Schaumburg, H. (Hrsg.): Polymere; Stuttgart: Teubner, 1997
- [Sch96] Schiller, G.: Das Durchschlagverhalten von vernetztem Polyethylen (VPE) bei unterschiedlichen Spannungsformen und Vorbeanspruchungen; *Dissertation, Universität Hannover*, 1996

- [Sch96] Schiller, G.: Das Durchschlagverhalten von vernetztem Polyethylen (VPE) bei unterschiedlichen Spannungsformen und Vorbeanspruchungen; *Dissertation Technische Universität Darmstadt*, 1996
- [Sch53] Schmieder, K., Wolf, K.: Mechanische Relaxationserscheinungen an Hochpolymeren – Beziehungen zur Struktur; *aus Colloid & Polymer Science, Volume 134, Numbers 2-3*, 1953
- [Sch93] Schon, K.: Grundlagen der Teilentladungsmesstechnik; *aus: König, D.; Rao, N.: Teilentladungen in Betriebsmitteln der Energietechnik*; Berlin, VDE-Verlag, 1993
- [Sch72] Schuster, J.: Zum elektrischen Durchschlag von Polyäthylenisierungen bei Langzeitbeanspruchung mit Wechselspannung; *Dissertation Technische Universität Dresden*, 1972
- [Sch25] Schwaiger, A.: Elektrische Festigkeitslehre; Berlin: Springer, 1925
- [Sch81] Schwab, A.: Hochspannungsmesstechnik; Berlin: Springer, 1981
- [Sch97] Schwarze, J.: Grundlagen der Statistik – Band 2: Wahrscheinlichkeitsrechnung und induktive Statistik, 6. Auflage; Berlin, Herne: Verlag Neue Wirtschaftsbriefe, 1997
- [Sen03] Sengespeick, A., Bertling, J.: Hybride Mikrohohlkugeln; *Chemie Ingenieur Technik, Nr. 75, S. 1115-1116*; Weinheim: Wiley-VCH, 2003
- [SiH08] Hu, S., Euvrard, E., Wang, R.: Study on Partial Discharge Self-Attenuation Characteristics of a New Dry Type Composite Insulation for HV Current Transformers and Bushings; *IEEE Transmission and Distribution Conference and Exhibition*, 2008
- [Sta61] Starr, W., Endicott, H.: Ansteigende Spannung – ein neues Verfahren zur beschleunigten Dauerspannungsprüfung (engl.); *Trans. AJEE PAS 55*, 1961
- [Ste98] Stein, J., Lewis, L. N., et al.: In Situ Determination of the Active Catalyst in Hydrosilylation Reactions Using Highly Reactive Pt(0) Catalyst Precursors; *aus Journal of American Chemical Society, Vol. 121(15)*, 1999
- [Szc63] Szczesniak, A. S.: Classification of Textural Characteristics; *Journal of Food Science, Band 28, S. 385-386*, 1963
- [Tip09] Tipler, P. A., Mosca, G.: Physik – für Wissenschaftler und Ingenieure, 6. dt. Aufl.; Heidelberg: Spektrum Akademischer Verlag, 2009

- [Tok98] Tokoro, T., Nagao, M., Kosaki, M.: Effect of Water Absorption on the High-Field Dielectric Property of Silicone Rubber; *Proceedings of 1998 International Symposium on Electrical Insulating Materials, in conjunction with 1998 Asian International Conference on Dielectrics and Electrical Insulation and the 30th Symposium on Electrical Insulating Materials*, Toyohashi, 1998
- [Tom90] Tomanek, A.: Silikone und Technik (Hrsg.: Wacker-Chemie AG, München); München, Wien: Hanser, 1990
- [Trö09] Tröger, A.: Analyse der elektrischen Durchschlagmechanismen in syntaktischen Schäumen; *Dissertation RWTH Aachen, Aachener Beiträge zur Hochspannungstechnik, Bd. 11*; Aachen: Verlagshaus Mainz, 2009
- [VDE63] DIN VDE 0263: Kabel mit Isolierungen aus vernetztem Polyethylen und ihre Garnituren; Berlin, Offenbach: VDE-Verlag, 1999
- [VDE03] DIN VDE 0303-4: Bestimmungen für elektrische Prüfungen von Isolierstoffen - Teil 4: Bestimmung der dielektrischen Eigenschaften; Berlin: VDE Verlag, 1969
- [Wac01] Wacker Chemie AG: Firmenpräsentation zu Silikongelen
- [Wac00] Wacker RTV-2 Siliconkautschuk Verarbeitung Firmeninformationsschrift, München, 2000
- [Wac12] Wacker-Chemie: Datenblatt Wacker SilGel® 612
- [Wal06] Walter, P.: Detektion und Evaluation von Inhomogenitäten im Volumen und an inneren Grenzflächen in polymeren Isoliersystemen mittels Ultraschall; *Dissertation RWTH Aachen*, 2006
- [Wed04] Wedler, G.: Lehrbuch der physikalischen Chemie, 5. Aufl.; Weinheim: Wiley-VCH, 2004
- [Weh02] Weh, B.: Permeationseigenschaften von Polydimethylsiloxan-Membranen in Abhängigkeit von der Netzbogenlänge; *Dissertation Universität Würzburg*, 2002
- [Wei81] Weissmantel, C., Hamann, C.: Grundlagen der Festkörperphysik, 2. Aufl.; Berlin: Verlag der Wissenschaften, 1981
- [Wer03] Wernecke R.: Industrielle Feuchtemessung; Weinheim: Wiley-VCH, 2003

- [Won89] Wong, C. P., Segelken, J. M., Balde, J. W.: Understanding the Use of Silicone Gels for Nonhermetic Plastic Packaging; *aus IEEE Transactions on Components, Hybrids, and Manufacturing Technology, Vol. 12, Issue 4, P. 421-425, 1989*
- [Woo08] Wood, K.: Microspheres: Fillers Filled With Possibilities, *Composites Technology, 2008*
- [Yaw96] Yaworski, H. G., Craig, G., Roberts. D.: The Use of Silicone Gels for Jointing Power Cables; Los Angeles: *IEEE Transmission and Distribution conference, 1996*
- [Yaw01] Yaworski, H. G., Bukovnik, R.: Silicone gel technology for power cable accessories; Atlanta: *IEEE Transmission and Distribution conference, 2001*

ISBN 978-3-86219-136-9