

## **Makroskopische Grenzflächen zwischen festen Isolierstoffen**

### **Volker Homburg**

Berichter: Prof. Dr.-Ing. Hermann Kärner

Berichter: Prof. em. Dr. rer. nat. Walter Schultz

Polymere Isolierstoffe werden in der Elektrotechnik bereits seit langem eingesetzt. Bei Freilufteinsatz kommen häufig Verbundisolatoren zum Einsatz, bei denen ein Werkstoff (Kernmaterial bzw. Armatur) die mechanische und ein anderer (Schirmhülle) die elektrische Aufgabe übernimmt. An den Kontaktstellen der verwendeten Materialien (z.B. Glasfaser-verstärkter Kunststoff, Metall, Elastomer) werden bei der Herstellung verschiedene Grenzschichten (Makroskopische Interfaces = Polymer-Polymer, Polymer-Metall) gebildet, die vielfältige Anforderungen erfüllen müssen. Neben einem hohen Isoliervermögen, das elektrische Feld liegt parallel zur Grenzschicht, ist auch eine gute mechanische Festigkeit notwendig. Letztere kann durch zusätzliche Haftvermittler erreicht werden, die eine chemische Verbindung zwischen den einzelnen Werkstoffen herstellen. Insbesondere der bei Freilufteinsatz unvermeidliche Einfluß von Feuchtigkeit ist ein wichtiger Aspekt. Da die Kenntnisse der Eigenschaften der einzelnen Materialien (hier Epoxidharzformstoff, Silikon-gummi, Aluminium) keine Aussagen über das Betriebsverhalten eines Gesamtverbundes zulassen, sind anhand von Modellanordnungen Kennwerte zur Charakterisierung des makro-skopischen Interface untersucht worden. Es sind dielektrische Kenngrößen, die Durchschlag-festigkeit bei Wechselfeldspannung und das Haftvermögen bestimmt worden, wobei insbesondere das Verhalten bei Wasserlagerung betrachtet wurde.

### Wasseraufnahme

Das Wasseraufnahmeverhalten von Epoxidharzformstoff (EP) kann nicht mit rein Fickscher Diffusion beschrieben werden, da gleichzeitig chemische und/oder physikalische Wechselwirkungen zwischen Wasser und Polymer ablaufen. Der Wassersättigungswert nimmt mit steigender Temperatur zu, ist aber unabhängig von der Dicke der Materialproben. Silikon-gummi (SIR) verhält sich bei der Feuchtigkeitsaufnahme grundlegend anders als EP. Bei niedriger Wassertemperatur (28 C) beträgt das Sättigungsvolumen weniger als 1/10 von dem des Harzes, es wird in sehr kurzer Zeit erreicht und bleibt nahezu konstant. Unterschiedliche Herstellungsparameter des SIR werden erst bei höheren Temperaturen (50 C) deutlich, hier sind die Parameter Entgasung sowie Temperung zu unterscheiden. Trotzdem werden auch bei erhöhter Temperatur wesentlich geringere Sättigungswerte nach erheblich kürzerer Zeit im Vergleich mit EP erreicht, so daß im SIR außer einer Diffusion mit hohem Diffusions-koeffizienten noch zusätzliche Mechanismen am Transport des Wassers beteiligt sind. Die Wasseraufnahme eines Verbundsystems wird überwiegend durch das Kernmaterial (Epoxidharz) bestimmt. Das im Verbund gebildete Interface (EP/ SIR-Hülle) hat keinen meßbaren Einfluß auf das Wasseraufnahmeverhalten. Einerseits haben die Silikongummi-hüllen bei einer Lagerung in Wasser mit einer Temperatur von 50 C keine abschirmende

Wirkung, denn das eingegossene Epoxidharz nimmt die gleiche Wassermenge wie einzeln in Wasser gelagerte Harzproben auf. Andererseits ist in einem Zeitraum von 100 Tagen bei den SIR-Hüllen kein Sättigungseinsatz zu erkennen; es findet eine Permeation statt, die von dem Absorptionsverhalten des EP gesteuert wird. Weiterhin ist aber darauf hinzuweisen, daß diese Wasserlagerung eine erheblich höhere Feuchtigkeitsbelastung als unter Betriebsbedingungen darstellt.

### Dielektrische Kenngrößen

Die dielektrischen Kenngrößen der beiden einzelnen Polymere (EP bzw. SIR) steigen mit zunehmendem Feuchtigkeitsgehalt an, wobei die Erhöhung der Dielektrizitätszahl des Silikongummis wesentlich geringer und nicht so stark ausgeprägt ist wie beim Epoxidharz. Die Erhöhung der dielektrischen Werte wird einerseits durch den Anstieg der Orientierungspolarisation (Zunahme der Anzahl der frei beweglichen Dipole) und andererseits durch eine Behinderung der Wassermoleküle untereinander (Clusterbildung) verursacht. Die geringe Wasseraufnahme bzw. der unpolare Charakter sowie die elastomere Struktur des Silikongummis führen zu niedrigen Werten der Dielektrizitätszahl und des Verlustfaktors. Der Anstieg der Dielektrizitätszahl folgt bis zu einem bestimmten Feuchtegehalt einer Geraden, deren Wertebereich mathematisch eingegrenzt werden kann. Beim EP liegen oberhalb dieses Wassergehaltes die gemessenen Werte niedriger als ein extrapolierter linearer Verlauf erwarten läßt; es finden chemische und/oder physikalische Wechselwirkungen im Polymer statt, so daß die Wassermoleküle ihren stark polaren Charakter verlieren. Dieser Effekt ist beim Silikongummi nicht festzustellen, wobei aber die wesentlich geringeren Absorptionen berücksichtigt werden müssen. Der Einfluß eines Interface bei Verbundsystemen auf die dielektrischen Kennwerte ist anhand eines Vergleichs von Messung und Rechnung an verschiedenen Grenzschichttypen untersucht worden. Die Meßwerte der dielektrischen Kenngrößen bei allen Verbundsystemen stimmten sowohl in trockenem Zustand als auch während einer Wasserlagerung mit einer Berechnung überein (Bild 1), die sich aus dem elektrischen Ersatzschaltbild eines vereinfachten Aufbaus von nur zwei Isolierstoffen ohne Interface ergab. Die Wassermoleküle, die in die verschiedenen Grenzschicht-Modelle diffundieren, erhöhen zwar wie bei den einzelnen Polymeren die dielektrischen Kennwerte, diese Änderungen sind aber unter Vernachlässigung des jeweiligen Interface mathematisch kalkulierbar. Ein Einfluß der Grenzschicht konnte nicht festgestellt werden.

### Durchschlagfestigkeit bei Wechselspannung

Die Bestimmung der Wechselspannungsfestigkeit erfolgte bei einer "anwendungsbezogenen" Prüfkörperform, mit der nicht die intrinsische Festigkeit der einzelnen Polymere bestimmt, sondern der Einfluß unterschiedlicher Parameter anhand von Lebensdauergraphen charakterisiert wurde. Bei der Prüfung von Proben ohne Haftvermittler führten verschiedene Herstellungsparameter des Silikongummis zu keiner signifikanten Unterscheidung der Durchschlagfeldstärken. Eine elektrische Vorbelastung mit

konstanter Wechsellspannung (ca. 1/3 der Kurzzeitfestigkeit) für eine Dauer von einer Woche sowie eine entsprechende einwöchige Lagerung ohne Belastung verminderten die Lebensdauerexponenten geringfügig. Diese Absenkung war jedoch nach einer zusätzlichen Aufbewahrung von drei Monaten im Anschluß an die elektrische Vorbelastung nicht mehr festzustellen und somit reversibel. Weiterhin führte eine 14-tägige Lagerung in destilliertem Wasser bei Raumtemperatur zu keiner Veränderung des Durchschlagverhaltens im Kurzzeitbereich. Im Gegensatz dazu sind bei Proben mit Haftvermittler unterschiedliche elektrische Festigkeiten gemessen worden. Die Durchschlagfeldstärken lagen niedriger als bei vergleichbaren Proben ohne Haftvermittler, aber es ergab sich ein höherer Lebensdauerkoeffizient, so daß für längere Zeiten ein elektrisch besseres Isolierverhalten zu erwarten war. Diese Absenkung der Kurzzeitfestigkeit kann als Folge des durch den Haftvermittler veränderten Interface entstehen. Dieser Effekt wurde aber durch eine einwöchige elektrische Vorbelastung bzw. Lagerung beeinflusst, da sich die Durchschlagfeldstärken bei konstantem Lebensdauerexponent erhöhten. Dieser Anstieg deutet auf stoffliche Veränderungen im Interface hin, die aber unabhängig von einer elektrischen Beanspruchung ablaufen. Insbesondere die im Silikongummi vorhandenen unvernetzten Oligomere können in die Haftvermittlerschicht migrieren und als Spannungsstabilisator wirken. Einen ähnlichen Einfluß hatte eine 14-tägige Lagerung in destilliertem Wasser bei Raumtemperatur, bei der die eingedrungenen Wassermoleküle zu einer Homogenisierung des elektrischen Feldes führen. Steptests zeigten sowohl bei Proben mit als auch ohne Haftvermittler Durchschlagfeldstärken, die alle in einem engen Bereich lagen. Die Ergebnisse waren unabhängig von verschiedenen Startfeldstärken bzw. den Zeitinkrementen der Steptests. Ein Vergleich mit den durch die Kurzzeitversuche ermittelten entsprechenden Lebensdauergraphen zeigt keine Übereinstimmung bei einer Extrapolation zu längeren Zeiten. Dieses Verhalten kann durch einen Anstieg des Lebensdauerexponenten  $n$  bei größeren Zeiten erfaßt werden (Bild 2), wobei sich entweder der Alterungsprozeß nach einer bestimmten Zeit bei elektrischer Belastung ändert oder eine Einsetzschwelle existiert, unterhalb der keine meßbare elektrische Zerstörung des Isolierstoffes stattfindet. Dabei ist die einwöchige elektrische Vorbeanspruchung bei einer Feldstärke von  $E = 1,5 \text{ kV/mm}$  zu beachten, die in keinem Fall zu einem Durchschlag führte, so daß für die untersuchten Verbundsysteme bei Betriebsfeldstärken von Freiluftisolatoren sehr hohe Belastungszeiten erwartet werden.

#### Haftvermögen verschiedener Grenzschichten

Die Haftung von Silikongummi auf Epoxidharz wird hauptsächlich von der Oberflächenbeschaffenheit (Erhöhung der Rauigkeit durch Schleifen) des EP bestimmt. Zu große mittlere Rauhtiefen ( $> 2 \mu\text{m}$ ) führten bei einem dünnflüssigen Haftvermittler zu einer Verminderung der Festigkeit. Einerseits kann dieses durch eine unvollständige Benetzung der Oberfläche, andererseits durch ein Aufbrechen des zunächst geschlossenen Grundierungsfilms beim Einbrennvorgang desselben erfolgen. Weiterhin wird der Festigkeitsverlust aufgrund von Hydrolyse des Haftvermittlers während einer

Wasserlagerung durch unterschiedliche Oberflächenbearbeitung verstärkt oder gemindert, wobei eine zusätzliche mechanische Adhäsion neben der chemischen Bindung auftritt.

Das Haftvermögen von Silikongummi auf Aluminium ist vom eingesetzten Haftvermittler abhängig, da das unedle Metall schon unter Laborbedingungen mit einer "Schutzschicht" aus Oxidierungsprodukten belegt ist und diese die Haftung beeinträchtigen können. Die Schicht wurde durch mechanische Bearbeitung (Schleifen) kurzfristig entfernt, bildete sich aber in kurzer Zeit wieder neu, so daß nach dem Schliff eine trockene Reinigung mit sofort anschließender Grundierung erfolgte und dann hohe Schälkräfte gemessen wurden. Weiterhin ist bei Aluminium der Festigkeitsverlust aufgrund eines hydrolyseempfindlichen Haftvermittlers während einer Wasserlagerung wesentlich stärker als bei vergleichbaren Epoxidharzproben. Eine optimale Haftwirkung wird daher durch die Kombination von Haftvermittlern erreicht, wobei die erste Grundierung (Primer) einen guten Kontakt zur Aluminiumoberfläche auch im ungeschliffenen Zustand herstellt, der zweite Haftvermittler den ersten überdeckt, eine mögliche Hydrolyse mindert und eine gute Adhäsion des Silikongummis ermöglicht.