

# Optimierung der elektrischen Eigenschaften glasfaserverstärkter Kunststoffe

**Carsten Schrijver**

Berichter: Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. Hermann Kärner

Berichter: Prof. Dr.-Ing. Klaus Bethe

Berichter: Prof. em. Dr.-Ing. Rolf Lacmann

Die Arbeit untersucht das elektrische Verhalten glasfaserverstärkter Kunststoffe (GFK). Den Ausgangspunkt bildet die Erkenntnis, daß moderne Verbundisolatoren über ein ungenutztes technisches und wirtschaftliches Potential verfügen. Unklare Durchschlagmechanismen und Alterungsprozesse verhinderten bisher ein wirkliches Re-Engineering der energietechnischen Betriebsmittel. Ziel des Forschungsvorhabens war deshalb die Aufklärung der physikalischen Hintergründe, die zum elektrischen Versagen von GFK-Elementen führen sowie die Ableitung produktionstechnisch relevanter Maßnahmen zur Optimierung der elektrischen Festigkeit.

Das Verständnis der elektrischen Durchschlagphänomene wird erleichtert, wenn die physikalischen Eigenschaften und die fabrikationsbedingten Fehlstellen unabhängig voneinander beurteilt werden. Zwar wird in beiden Fällen der Übergangsbereich zwischen Glasfaser und Harzmatrix geschwächt, aber nur die rein physikalischen Phänomene können mit makroskopischen GFK-Modelle reproduzierbar nachgebildet werden. Diese fundamentalen Mechanismen stehen im Mittelpunkt der Arbeit.

Es zeigt sich, daß mit dem massiven Einsatz von Wasser während der Faserproduktion die natürliche Disposition der hochpolaren, extrem hydrophilen Glasoberfläche noch verstärkt wird. Glasfilamente sind grundsätzlich von einer adhäsiv gebundenen Wasserhaut umgeben, die die Faseroberfläche schon vor dem Verguß irreversibel schädigt. Besonders an den unbeschichteten bzw. ineffektiv silanisierten Stellen greifen korrosive Reaktionen an, die freie Ladungsträger generieren und das tragende Silikatgerüst zerstören. Die elektrische Ausgangsfestigkeit von GFK-Elementen wird faserseitig reduziert. Vergossene Fasern sind gleichartigen Zersetzungsprozessen ausgesetzt, wenn betriebsbedingte Feuchtigkeit durch die Harzmatrix zur Glasoberfläche diffundiert. Auch die elektrische Degradation des GFK-Komposits ist vor allem feuchtigkeitsinduziert.

Die Gefahr einer thermischen Entschlichtung verbietet die naheliegende Trocknung der Glasfasern. Mit der Plasmabehandlung der Filamente und einer Modifikation der Harzrezeptur werden stattdessen innovative Herstellungskonzepte diskutiert, welche die Glasoberfläche aktiv funktionalisieren bzw. freigesetzte Ladungsträger neutralisieren.

## Alterung von glasfaserverstärkten Kunststoffen

Die vorliegende Arbeit klärt einige der damit verbundenen Fragen. Dazu wird der Übergangsbereich Faser-Polymermatrix in eine harzseitige und eine glasseitige

Zwischenphase sowie eine Grenzschicht unterteilt. Jedem der drei Bereiche können bestimmte Eigenschaften zugeordnet werden, die auf den späteren Verbundwerkstoff zurückwirken. Das Verständnis dieser Eigenschaften wird erleichtert, wenn man die fabrikationsbedingten Schwachstellen und die reproduzierbaren physikalischen Effekte unterscheidet.

#### Produktionseinflüsse auf die elektrische Festigkeit

Die mechanischen und (di)elektrischen Parameter des Verbundwerkstoffes werden in besonderem Maße von den Glasfasern und ihrer Verarbeitung geprägt. Entscheidend ist die hochpolare Charakteristik der Glasoberfläche. Zusammen mit dem produktionstechnisch eingesetzten Wasser sorgt sie für eine adhäsiv gebundene intrinsische Glasfeuchte, die die Filamente schon vor den Verguß irreversibel korrodiert und die spätere harzseitige Zwischenphase entmischt. Die in der Schlichte enthaltenen Silankomponenten bereiten nicht nur den chemischen Verbund zur späteren Harzmatrix vor, sie können durch ihre hydrophoben und diffusionshemmenden Eigenschaften auch die chemische Zersetzung der Fasern wirksam begrenzen. Unter normalen Herstellungsbedingungen bleiben allerdings bis zu 30 % der Faseroberfläche völlig unbeschichtet und sogar bis zu 50 % gänzlich unsilanisiert zurück. Eine inhomogene Belegungssituation, die aus Sicht der lokalen elektrischen Festigkeit deutlich verbessert werden muß.

Den üblichen GFK-Herstellungsverfahren ist eine potentielle Schwächung der harzseitigen Zwischenphase gemeinsam. Im Strangziehprozeß kann die zu schnelle Aushärtung der Harzmatrix zu großen mechanischen Normalspannungen auf die Grenzschicht und damit zu nanoskopischen Delaminationsrissen führen. Im Wickelverfahren sind es Luftblasen, die von ungenügend imprägnierten Rovings mit in das Isolatorvolumen eingeschleppt werden. In beiden Fällen entstehen feinste Poren, in denen die Auskondensation der eindiffundierten Feuchtigkeit erleichtert ist. Da nicht ausgeschlossen werden kann, daß diese Hohlräume darüber hinaus als Initialpunkte der Treeingzündung wirken, müssen derartige Fehlstellen genauso vermieden werden, wie Gaseinschlüsse in den Filamentinneren. Die genannten Fehler sind nicht reproduzierbar und treten nur in wenigen Ausnahmefällen auf, was die seltenen Frühausfälle in der elektrischen Durchschlagprüfung von GFK-Elementen erklären könnte.

#### Physikalische Reaktionen in der Zwischenphase

Anhand der dielektrischen Alterung während einer künstlichen Wasserlagerung bei 50 und 70 C wird der Frage nachgegangen, welche reproduzierbaren chemischen Reaktionen für die elektrische Degradation von GFK-Komponenten verantwortlich sind. Dazu wird der Verlauf der dielektrischen Parameter für unterschiedliche Feldkonfigurationen an makroskopischen GFK-Modellen und realen -Proben experimentell ermittelt und anschließend numerisch simuliert. Die Ergebnisse belegen einen dimensionierenden Einfluß der glasseitigen Zwischenphase. Die feuchtigkeitsinduzierten Prozesse des Ionenaustausch und der Glaskorrosion generieren freie Ladungsträger und erhöhen über

Delaminationsprozesse die lokale Beweglichkeit in der Zwischenphase.

Genau deshalb bewirkt eine künstliche Wasserlagerung keine neuen Phänomene, sondern verstärkt nur die natürlichen Mechanismen, die von der intrinsischen Feuchte schon im "trockenen" Ausgangszustand eingeleitet werden. Entsprechende Übereinstimmungen ergeben sich nach einer einjährigen Voralterung in Innenraumatmosphäre (ca. 20 °C, 60 % rel. Feuchte).

Die Modellvorstellungen zur korrosiven Zersetzung der Glasoberfläche werden in mechanischen und elektrischen Alterungsanalysen weiter konkretisiert. Die chemischen Bindungen der Haftvermittler rücken dabei immer mehr in den Vordergrund. Nur sie garantieren eine langwährende mechanische Haftung und eine hohe elektrische Alterungsstabilität. In optischen Untersuchungen, durch Teilentladungsmessungen und über eine Gegenüberstellung unterschiedlicher Lebensdauerkoefizienten wird nachgewiesen, daß das physikalische, d.h. reproduzierbare Durchschlagverhalten von GFK-Isolatoren von Treeing-Prozessen in der Grenzschicht gekennzeichnet ist. Mögliche Produktionsfehler überlagern sich und verdecken das eindeutige Ausgangsverhalten.

#### Elektromechanische Wechselwirkungen

Aus dem kombinierten Degradationsmuster der elektrischen Durchschlagfestigkeit  $Ed_{63}$ , der mechanischen Grenzschichthaftung  $F_{max63}$  und des dielektrischen Verlustfaktors  $\tan \delta$  kann eine tiefgehende Äquivalenz von realer GFK-Probe und abstraktem GFK-Modell abgeleitet werden. Offensichtlich bilden makroskopische Glasstäbe und -scheiben die chemischen Reaktionen an realen Glasfilamenten befriedigend nach.

Die gemeinsame Bewertung der drei elektromechanischen Meßgrößen vermittelt einen guten Eindruck vom internen Zusammenspiel der physikalischen Eigenschaften einer GFK-Isolierung. An unterschiedlichen Glasbehandlungen werden die konstruktiven Möglichkeiten eines bedarfsgerechten "Zwischenphasedesigns" erläutert. Im Verlauf dieser Diskussion ergeben sich Hinweise, die auf eine Korrelation von mechanischer Haftung und elektrischer Festigkeit hindeuten. Die Vermutung bestätigt eine Regressionsanalyse: Die Durchschlagfestigkeit ist über den Treeingwiderstand der Grenzschicht linear mit der mechanischen Haftung verbunden. Beide werden von einer hochvernetzten und chemisch mit der Glasoberfläche verbundenen Harzmatrix verbessert. In Hinblick auf die haftungsunabhängige Generation freier Ladungsträger muß davon ausgegangen werden, daß eine qualitativ hochwertige mechanische Anbindung ein notwendiges, aber nicht hinreichendes Kriterium einer elektrisch festen Zwischenphase ist.

Auf dieser Basis wird der Zustand einer optimalen Zwischenphase formuliert. Hier bewährt sich die anfangs eingeführte Unterteilung in die drei Teilbereiche der harzseitigen und glasseitigen Zwischenphase sowie in der Grenzschicht. Jedem Bereich können definierte Eigenschaften zugeordnet werden, die im Idealfall erfüllt werden müssen.

### Elektrische Stabilisierung der Zwischenphase

In Anbetracht der feuchtigkeitsinduzierten Glasersetzung besteht die erste Überlegung darin, mit der intrinsischen Wasserhaut die Ursachen für die korrosive Schädigung zu beseitigen. Der naheliegende Ansatz einer thermischen Trocknung der Glasfasern vor dem Verguß, scheitert an chemischen Restriktionen. Während zur Verdampfung der adhäsiv gebundenen Wasserhaut ca. 170 C erforderlich sind, werden die essentiellen Silanhaftvermittler bereits oberhalb von ca. 130 C zerstört.

Die elektrische Aktivierung konventionell beschlichteter Rovings geht über die rein passive Wärmebehandlung weit hinaus. In einleitenden Untersuchungen zum Silanisierungsverlust, zur relativen Glasfeuchte und zur Veränderung der Oberflächenenergie, zeigt sich eine vielschichtige Oberflächenmodifikation, die der thermischen Trocknung in allen Belangen überlegen ist. Mechanische und (di)elektrische Untersuchungen an abstrakten GFK-Modellen stehen im krassen Gegensatz dazu. Bei ihnen wirkt die Plasmabehandlung ausnahmslos verschlechternd. Ein möglicher Grund für diesen Unterschied ist die zu lange Zwischenlagerungszeit der aktivierten Glasoberflächen vor dem Verguß. Die ersten Ergebnisse eines industriellen Großversuchs, bei dem die plasmabehandelten Rovings sofort verarbeitet wurden, scheinen diese Vermutung zu bestätigen. Alles deutet auf eine signifikant verbesserte Durchschlagfestigkeit hin.

Die Zugabe von Barbitursäure zum Gießharz stellt ein typisches Behandlungskonzept dar, bei dem mit der Ladungsträgerkonzentration in der harzseitigen Zwischenphase ein Symptom von Ionenaustausch und Glaskorrosion angegangen wird. Vor allem die elektrische Ausgangsfestigkeit kann mit diesem Additiv massiv gesteigert werden. Ungeklärt ist, ob die bei der künstlichen Wasserlagerung beobachteten starken Alterungsgradienten der barbiturveretzten GFK-Modelle auch in einer realen Anwendung auftreten können.