

Einleitung

Hochwertige duromere Isolierstoffe sind in der modernen elektrischen Energietechnik unverzichtbar. Die in der Hoch- und Mittelspannungstechnik heutzutage eingesetzten Werkstoffe werden mit den immer stärker zunehmenden Anforderungen im täglichen Einsatz konfrontiert. Um einen möglichst wirtschaftlichen, sicheren und mit hoher Verfügbarkeit optimierten Betrieb der vielfältigen Anlagenkonzeptionen sicherzustellen, kommt der Isolierstofftechnik als Disziplin der Hochspannungstechnik eine exponierte Stellung zu. Hierbei bringt die Globalisierung und Öffnung der Energiemärkte eine neue Dynamik in die Entwicklung neuer Anlagenkonzepte in der elektrischen Energieversorgung und Energieverteilung mit strikter Ausrichtung auf wettbewerbsfähige Strukturen und niedrige Energiepreise, verursacht durch starken Kostendruck bei allen Energieprodukten. Der zu beobachtende Trend zu immer höheren elektrischen Feldstärken und die Forderung nach „compact design“ wird in Zukunft vermehrt mit GIS/GIL/MITS¹-Anlagen zu realisieren sein. Die in diesen vielfältigen Anlagensystemen hohen thermischen, elektrischen und mechanischen Belastungen von Stützern und Durchführungen können nur durch moderne Kompositwerkstoffe beherrscht werden [Beis-04]. Ihre wichtigsten Eigenschaften sind:

- Gießfähigkeit,
- Einstellung physikalischer Eigenschaften durch Hinzugabe von Füllstoffen und Additiven,
- Chemische Resistenz,
- Hohe thermische Belastbarkeit,
- Kriechstromfestigkeit,
- Geringere Materialkosten,
- Unkompliziertere Verarbeitbarkeit.

Bei den heute technisch angewendeten Kompositisolierungen kann man folgende Grenzflächenarten unterscheiden:

¹GIS: gasinsulated switchgear, gasinsulated substation, GIL: gasinsulated line, MITS: mixed technology switchgear

Einleitung

- Makroskopische Grenzflächen zwischen verschiedenen Isolierstoffen, z.B. zwischen glasfaserverstärktem Epoxidharzstab und polymerer Schirmhülle beim Verbundisolator.
- Mikroskopische Grenzflächen zwischen Füllstoffen und Matrixkomponenten, z.B. zwischen Glasfasern und Harzmatrix im mechanisch tragenden GFK-Stab oder Rohr oder zwischen den mineralischen Füllstoffkörnern und der Harzmatrix in Epoxidharzformstoffen.

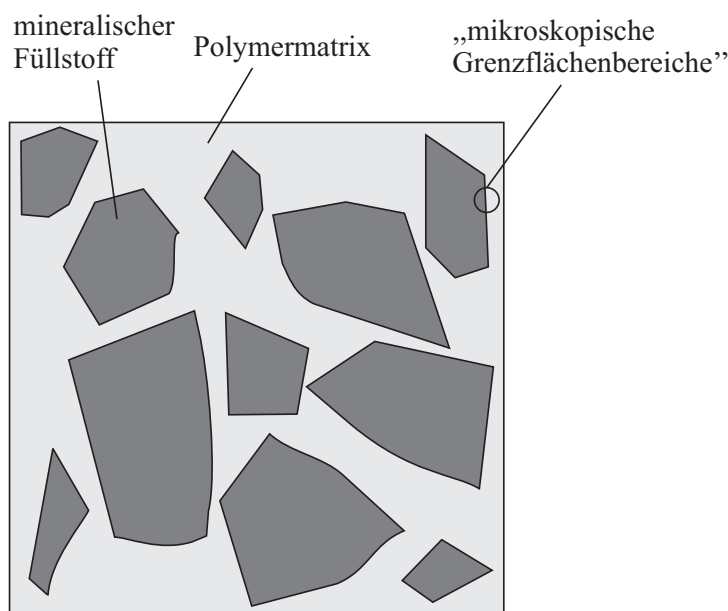


Abbildung 0.1: Schematischer Aufbau von Verbundwerkstoffen

Neuralgischer Punkt ist die Grenzfläche (Interphase) zwischen anorganischem Füllstoff bzw. Glasfaser und organischer Epoxidharzmatrix (siehe Abbildung 0.1), die einen entscheidenden Einfluss auf die interne Haftung zwischen den Komponenten und somit die Gesamtverbundqualität hat. Diese mikroskopischen Grenzflächen spielen hinsichtlich der resultierenden Materialeigenschaften und der Lebensdauer des Verbundwerkstoffs eine dominierende Rolle und sind für viele kritische Langzeitalterungseffekte verantwortlich.

Im Freiluft- und feuchten Innenraumbereich kann eine Schädigung der Grenzflächen durch feuchtigkeitsinduzierte Alterungsmechanismen erfolgen. Polymere nehmen z. T. große Mengen Feuchtigkeit über verschiedene Diffusionsmechanismen auf. Feuchtigkeit kann in mineralisch gefüllten Polymersystemen an internen mikroskopischen Grenzflächenbereichen vielfältige chemische Hydrolysereaktionen auslösen und fördern. Die Qualität der eingesetzten Füllstoffe ist maßgeblich verantwortlich für die Intensität der ablaufenden mikroskopischen Grenzflächenalterungseffekte. Der Anteil der Füllstoffverunreinigungen durch Alkalioxide (Na_2O und K_2O) bestimmt maßgeblich Intensität und Ausmaß von feuchtigkeitsinduzierten Ionenaustauschprozessen im Grenzflächenbereich. Die internen mikroskopischen Grenzflächenbereiche werden aufgrund der Austauschprozesse mit Alkaliionen angereichert und

erhalten dadurch eine stark erhöhte elektrische Leitfähigkeit. Weiterhin besitzt das Medium im Grenzflächenbereich einen stark korrosiven Charakter, das die Bindungen zwischen Füllstoff und Matrix sowie die Füllstoffe selber angreifen kann. Als Folge davon kann es zum Füllstoff-Matrix-Bindungsverlust sowie zur Füllstoffkorrosion („Silikatkorrosion“) kommen. Feuchtigkeitsbedingte Alterungseffekte sind stets Langzeiteffekte, die im Betrieb unter Umständen erst nach mehreren Jahren oder Jahrzehnten in Erscheinung treten [Saur-79].

Folgende negative Auswirkungen der feuchtigkeitsbedingten Grenzflächenalterung sind bekannt:

- Verschlechterung der dielektrischen Kennwerte (Verlustfaktor, relative Dielektrizitätszahl) durch Anreicherung von Ladungsträgern im mikroskopischen Grenzflächenbereich. Im Extremfall wird der Isolierstoff zum „Ionenleiter“ degradiert [Seif-98], [Huir-91].
- Starke Verminderung der elektrischen Durchschlagsfestigkeit durch erhöhte Wärmedurchschlagsgefahr und elektrisches „Treeing“ im strukturgeschwächten mikroskopischen Grenzflächenbereich [Seif-98], [Huir-91].
- Verminderung der mechanischen Festigkeiten.
- Feuchtigkeitsbedingtes Versagen der externen Isolierstoffoberflächen durch Hydrophobieverlust, erhöhte Kriechströme und Materialerosion [Jans-99].

Zur Reduktion der Alterungseffekte an Verbundwerkstoffen ist somit eine Optimierung im Bereich der Interphase erforderlich. Hierfür bietet sich das Verfahren der Plasmabehandlung der mineralischen Füllstoffoberflächen mit kalten Plasmen und eine optionale, nachträgliche Beschichtung mit speziellen Haftvermittlern an, die die Verbundqualität deutlich verbessern können.

1 Feste Isolierstoffe der Elektrotechnik

Isolierstoffe in der Elektrotechnik werden zu vielfältigen Aufgaben eingesetzt. In der Hochspannungs- und Energietechnik übernehmen sie neben den Isolationsaufgaben zusätzlich eine mechanisch tragende Funktion. In diesem Kapitel sollen die verschiedenen Isolierstofftypen vorgestellt werden. In der Literatur finden sich dazu unterschiedliche Einteilungen wieder, wie zum Beispiel die Abgrenzung nach physikalischen Aggregatzuständen (gasförmig, flüssig und fest), der chemischen Struktur, der Verarbeitungstechnologie oder der nach Anwendungsgebieten. Hier erfolgt eine Beschreibung der wichtigsten festen Isolierstoffe. Diese Aufstellung soll nur einen Überblick geben und erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit. Des Weiteren wird die verwendete Herstellungstechnologie der für diese Arbeit wichtigen Epoxidharzformstoffe und deren Materialkomponenten beschrieben.

1.1 Anorganische feste Isolierstoffe

Zu den anorganischen festen Isolierstoffen zählen Porzellan, Keramik, Glas und Glimmerprodukte, die sich alle durch eine hohe Temperaturbeständigkeit auszeichnen. Eine große Bedeutung haben diese Stoffe vor allem auch durch ihre Unempfindlichkeit gegen chemische Einflüsse, Witterungseinflüsse, Strahlung und Teilentladungsbeanspruchungen. Im Vergleich zu anderen Isolierstofftypen weisen diese Stoffe eine hohe Wärmeleitfähigkeit und zum Teil eine hohe mechanische Festigkeit auf [Küch-96] [Kind-82].

1.1.1 Glas

Glas ist der älteste feste Isolierstoff und wird z. B. für kleinere Isolatoren eingesetzt (Kappenisolatoren) bzw. als Kettenanordnungen für hohe Spannungen. Glasfasern werden zur mechanischen Verstärkung von Kunststoffen (GFK) eingesetzt und insbesondere zur Verstärkung von Stäben und Rohren, wie z. B. bei Epoxidharzstäben in silikonbeschirmten Verbundisolatoren oder Durchführungen verwendet. Sie werden als achsparallele Einzelphasern und in Gewebemattenform zur Verstärkung von Rohren, Platten oder beliebigen Gießharzkörpern eingegossen. Unter Öl dienen sie als mechanisches Bandagemittel. Die dielektrischen Eigenschaften von unterschiedlichen Glassorten können Tabelle 1.1 entnommen werden [Beye-86].

Glastyp	ϵ_r	$\tan \delta$ (50 Hz)
Normalglas (mit Alkalioxiden)	4 - 8	$10 - 100 \cdot 10^{-3}$
Bleiglas (mit Bleioxid)	8 - 10	$1 - 10 \cdot 10^{-3}$
E-Glas (mit Boroxid)	< 6	$< 1 \cdot 10^{-3}$
ECR-Glas (ohne Zusätze)	< 6	$< 1 \cdot 10^{-3}$
Quarzglas (ohne Zusätze)	< 4	$0,1 - 3 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 1.1: Dielektrische Eigenschaften von Glas

1.1.2 Keramische Isolierstoffe

Keramik wird zur Fertigung von Freiluftisolierungen, wie z. B. mechanisch festen Trag-, Stütz- und Gehäuseisolatoren sowie bei der Außenisolierung von Vakuumröhren, eingesetzt. Außerdem eignet es sich für den Einsatz in thermisch hochbeanspruchten Isolierungen, z. B. Heizstäben, Zündkerzen und wärmeleitfähigen Isolierungen für die Montage von Leistungshalbleitern. Aufgrund der geschlossenporigen Oberfläche (Glasur) sind Isolatoren aus Porzellan und Keramik witterungsbeständig und unempfindlich gegen Chemikalieneinwirkung. Nachteilig ist, dass der Oberflächenwiderstand durch einen Feuchtigkeits- oder Schmutzfilm auf der Isolatoroberfläche abnimmt und es dadurch zu einem Fremdschichtüberschlag kommen kann [Kind-82]. Es gibt eine Vielfalt an Variationen von keramischen Werkstoffen [EN 60672-3]. Eine Auswahl und einen Überblick über die dielektrischen Kennwerte gibt Tabelle 1.2.

Keramiktyp	ϵ_r	$\tan \delta$ (50 Hz)
Quarz-Porzellan	6	$5 \cdot 10^{-3}$
Tonerde-Porzellan	6	$5 \cdot 10^{-3}$
Steatit	6	$5 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 1.2: Dielektrische Eigenschaften von Keramik

1.1.3 Glimmerprodukte

Reiner Kaliglimmer (Muskovit) hat sehr gute elektrische Eigenschaften. Er hat eine Dielektrizitätszahl von $\epsilon_r = 7$ und einen Verlustfaktor von $\tan \delta < 1 \cdot 10^{-3}$. Die Eigenschaften von Magnesiaglimmer (Phloglovit) sind etwas schlechter. Hervorzuhebende Eigenschaften sind die Widerstandsfähigkeit gegen Teilentladungen, sowie eine hohe thermische Beständigkeit, die vom Bindemittel abhängt. Mikanite und Mikafolien sind Produkte aus Glimmerplättchen (in

Verbindung mit Bindemittel und z. B. Glasfasern), die für thermisch belastete Kommutatoren, Maschinenisolierungen, Heizstäbe, Spulenkörper, Röhrenfassungen und Trockentransformatoren eingesetzt werden [Küch-96].

1.2 Faserstoffe

Papier und Pressspan sowie synthetische Faserstoffe gehören in diese Gruppe. Faserstoffe weisen erst durch eine Imprägnierung die benötigte elektrische Festigkeit auf, um sinnvoll als Isolierstoff eingesetzt werden zu können. Sie bilden dann aber einen Bereich der wichtigsten Isolierstoffe der Hochspannungstechnik. Die aus Faserstoffen gewonnenen Papiere werden als Dielektrika und als dielektrische Barrieren in Kondensatoren, Kabeln, Durchführungen, Wandlern, und Transformatoren eingesetzt. Für den Transformatorenbau werden noch weitere Formteile wie z. B. Platten und Rohre aus Faserstoffen hergestellt.

1.2.1 Papier und Pressspan

Zellulose bildet den Hauptbestandteil von Papier und Pressspan. Aufgrund dessen sind Temperaturen bis 120°C nur kurzzeitig zugelassen, und auch längere Belastungen bei über 90° Grad führen zu einer unzulässig schnellen Alterung. Die hohe elektrische Festigkeit imprägnierter Faserstoffe beruht auf der Barrierewirkung der Fasern. Das Volumen wird in viele sehr enge Ölspalte bzw. Poren unterteilt, aufgrund dessen steigt die elektrische Festigkeit erheblich an. Die dielektrischen Eigenschaften von imprägniertem Papier bzw. Pressspan hängen vom Imprägniermittel und der Dichte des Stoffes ab. Bei mineralölimprägniertem Papier bzw. Pressspan liegt die Dielektrizitätszahl im Bereich von $\epsilon_r = 3 \dots 6$ und der Verlustfaktor bei $\tan \delta \approx 3 \cdot 10^{-3}$ [Beye-86]. Dabei reagieren ölimprägniertes Papier bzw. Pressspan sehr empfindlich auf Feuchtigkeit. So steigen Verlustfaktor und Leitfähigkeit ab 0,1 % Wassergehalt exponentiell an [Küch-96].

1.2.2 Synthetische Faserstoffe

Aramidfasern dienen als Rohstoff zur Herstellung von papier- und pressspanähnlichen Tafeln und Formteilen. Diese zeichnen sich durch eine hohe Dauertemperaturbeständigkeit von 220°C aus. Die mechanische Festigkeit im Vergleich zu Papier und Pressspan ist erheblich reduziert, dafür sind durch Imprägnierbarkeit ähnlich gute elektrische Eigenschaften zu erzielen. Alterungserscheinungen können bei Aramid vernachlässigt werden [Küch-96].

1.3 Polymere Isolierstoffe

Polymere Kunststoffe sind Werkstoffe aus organischen Substanzen, die in vielfältiger Weise zusammengesetzt werden können. Dementsprechend breit ist die Palette der verschiedenen Eigenschaften, Verarbeitungs-, Formgebungs- und Einsatzmöglichkeiten. Die Vor- bzw. Nachteile von Kunststoffen als Isolierstoffe bestehen in der verhältnismäßig geringen thermischen Beständigkeit, dem geringen Gewicht im Vergleich zu Glas und Porzellan, der geringen mechanischen Festigkeit, wobei eine Verbesserung durch Verbundmaterialien möglich ist und der geringen Wärmeleitfähigkeit, welche durch mineralische Füllstoffe in begrenztem Maß erhöht werden kann. Die Beständigkeit von Kunststoffen gegen Witterungseinflüsse, Strahlung und Einwirkung von Chemikalien oder Umgebungsmedien kann je nach Material sehr unterschiedlich sein [Küch-96].

Für die Herstellung von Polymeren existieren zwei Prinzipien:

- Die Aufbereitung oder Modifizierung vorhandener Makromoleküle.
- Der Aufbau von Polymeren aus kleinen Molekülen (Monomeren) durch chemische Reaktion. Man unterscheidet hierbei die Polymerisation, Polykondensation und Polyaddition.

Die aus Naturprodukten gewonnenen Polymere verloren im Laufe der Zeit ihre Bedeutung und wurden durch synthetisch gewonnene Materialien ersetzt. Die Vorteile der synthetischen Produkte sind

- ihre bessere Qualitätskonstanz,
- die wirtschaftlichere Herstellung,
- die größere Variationsmöglichkeit ihrer Eigenschaften.

Bei der Polymerisation und Polyaddition entstehen keine Nebenprodukte, im Gegensatz zur Polykondensation. Die dort entstehenden Nebenprodukte führen häufig zu einer Hohlräumbildung, die den Einsatz dieser Stoffgruppe für hochbeanspruchte Isolatoren ausschließt [Nent-94].

1.3.1 Thermoplaste

Bei Thermoplasten sind die Moleküle im Wesentlichen linear und durch Erwärmung können die relativ schwachen van der Waals-Kräfte überwunden werden. Dies hat zur Folge, dass der Stoff schmilzt und bei der Abkühlung wieder erstarrt. Im Gegensatz zu Duroplasten, deren Moleküle vernetzt sind, kann dieser Vorgang mehrfach erfolgen. Thermoplastische Werkstoffe sind unter anderem Polyethylen, Polyvinylchlorid, Polypropylen, Polyimid, Polyamid, Polytetrafluorethylen und Polymethylacrylat die im Folgenden erläutert werden [Nent-94]. Die dielektrischen Kennwerte der wichtigsten Thermoplaste werden in Tabelle 1.3 angegeben.

Polyethylen (PE)

Polyethylen wird in der Energietechnik vor allem für die Isolierung von Kabeln bis hin zur Hochspannungsebene (420 kV) eingesetzt. Es kann im Nieder- (HDPE) und Hochdruckverfahren (LDPE) hergestellt werden, wobei sich unterschiedliche Eigenschaften in Bezug auf die Schmelztemperatur (HDPE: 135°C; LDPE: 110°C) und auch beim Aufschmelzen der kristallinen Bereiche (HDPE: 100°C; LDPE: -20°C) ergeben. Durch eine räumliche Vernetzung der Moleküle nach dem Extrudieren erhält man vernetztes PE (VPE), das eine höhere Temperaturbeständigkeit besitzt. Vernetztes Polyethylen wird in Kabelisolierungen eingesetzt, wobei durch Extrudieren die Formgebung im thermoplastischen Zustand erfolgt. Die anschließende Vernetzung der Moleküle untereinander führt dann zu einer höheren mechanischen Festigkeit. Sogenannte watertrees begrenzen die Lebensdauer der PE-Isolierungen. Durch eindiffundierende Feuchtigkeit werden diese leitfähigen, bäumchenförmigen Strukturen unter Wirkung des elektrischen Feldes gebildet. Das stete Wachstum dieser Bäumchen führt dann zum Versagen der Isolierung. Zur Vermeidung von Schäden durch Feuchtigkeit in Kabeln werden diese mit Sperrschichten ausgerüstet. Polyethylen hat eine Dielektrizitätszahl von $\epsilon_r = 2,3$ und der Verlustfaktor liegt bei $\tan \delta < 10^{-4}$ [Küch-96].

Polyvinylchlorid (PVC)

Bei PVC handelt es sich um einen spröden Kunststoff mit einer Dielektrizitätszahl von $\epsilon_r = 4$. Weichmacher sorgen dafür, es flexibel und elastisch zu machen. Durch die Beimengung steigt aber die Dielektrizitätszahl deutlich an. Bei einer 20 bis 25 prozentigen Beimengung erfolgt ein Anstieg auf $\epsilon_r = 5,3$. Der Verlustfaktor liegt bei $\tan \delta = 30 - 50 \cdot 10^{-3}$. Wegen der hohen Verluste wird PVC als Dielektrikum nur im Niederspannungsbereich eingesetzt. Als Kabelmantel fand es aber durchaus bei höheren Spannungen Einsatz. Problem von PVC ist, dass beim Altern die Weichmacher ausdiffundieren und es wieder spröde wird. Ebenfalls problematisch erweisen sich die Verbrennungsprodukte von PVC, die hochgiftig sind. [Kind-82].

Polypropylen (PP)

Die dielektrischen Eigenschaften von Polypropylen ($\epsilon_r = 2,3$ und $\tan \delta < 10^{-3}$) sind mit denen von Polyethylen vergleichbar. Hinzu kommt aber eine höhere thermische Beständigkeit (Schmelztemperatur der kristallinen Bereiche bei ca. 160°C). Polypropylen ist aber im Gegensatz zu Polyvinylchlorid ein steifer und fester Kunststoff mit einer relativ hohen Härte, sehr resistent gegenüber Chemikalien und nimmt nur geringe Mengen an Wasser auf. PP wird sowohl als dünne Isolierfolie für Kondensatordielektrika eingesetzt als auch als Konstruktionswerkstoff für Gehäuse [Küch-96].