

# Schlussbericht

zu dem IGF-Vorhaben

**Prüfverfahren für die Bewertung wasserabweisender Eigenschaften polymerer  
Isolierwerkstoffe für Hochspannungsanwendungen**

der Forschungsstelle(n)

Technische Universität München, Lehrstuhl für Hochspannungs- und Anlagentechnik

&

Hochschule Zittau/Görlitz, Fachgebiet Hochspannungstechnik/  
Werkstoffe der Elektrotechnik

Das IGF-Vorhaben 17001 BG der Forschungsvereinigung Elektrotechnik beim  
ZVEI e. V. - FE wurde über die



im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom



Bundesministerium  
für Wirtschaft  
und Energie

aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

München, 26.11.2015

  
Prof. Dr.-Ing. Josef Kindersberger

&

  
Prof. Dr.-Ing. Roland Bärsch

Zittau, 25.11.2015

Ort, Datum

Name und Unterschrift des/der Projektleiter(s)  
an der/den Forschungsstelle(n)

## Zusammenfassung

Die wasserabweisenden Eigenschaften beeinflussen wesentlich das Isoliervermögen und die Langzeitbeständigkeit von Kunststoffisolierungen bei Hochspannungsanwendungen, v.a. unter schwierigen Verschmutzungsbedingungen sowohl bei Freiluft- als auch bei Innenraumanwendungen. Sie zählen somit zu den „Schlüsseleigenschaften“ polymerer Isolierstoffe beim Einsatz für Umhüllungen von Verbundisolatoren und für Einstoffisolatoren.

Das Forschungsziel war es, standardisierte Prüfverfahren zur Bewertung der wasserabweisenden Eigenschaften (dynamische Hydrophobieeigenschaften) zu entwickeln, welche die Voraussetzungen für die Normbarkeit erfüllen und damit eine geeignete Klassifizierung unterschiedlicher polymerer Isolierfeststoffe ermöglichen.

Die wirtschaftliche Bedeutung für die Unternehmen ergibt sich aus der einfachen Anwendbarkeit dieser Verfahren in der gesamten Prozesskette, beginnend von der Entwicklung über die Fertigung und Verarbeitung von Isolierwerkstoffen bis hin zur Anwendung von daraus gefertigten Produkten. Damit ist es möglich, die für Hochspannungsisolierungen bedeutsamen Hydrophobieeigenschaften objektiv zu bewerten. Die Verfahren bilden die Grundlage zur Weiterentwicklung und Optimierung sowie Auswahl der Werkstoffe hinsichtlich der dynamischen Hydrophobieeigenschaften sowie gegebenenfalls zur Bewertung innovativer neuer Werkstoffe oder Beschichtungen.

Um bestmöglichen Transfer an die potenziellen Anwender der Forschungsergebnisse zu erreichen, wurde während der Laufzeit des Projekts, im Projektbegleitenden Ausschuss über den Projektfortschritt berichtet und darüber hinaus die wissenschaftlichen Ergebnisse im Rahmen von Fachtagungen, Konferenzen und CIGRE Arbeitsgruppensitzungen einem größeren Kreis von Fachleuten vorgestellt. Nach Abschluss des Projekts können jetzt die entwickelten Verfahren der Normung zugeführt werden, die Ergebnisse in die Lehre einfließen und die Grundlagen der Prüfverfahren sowie ihrer Anwendung interessierten Nutzern im Rahmen von Seminaren vermittelt werden.

Dieser Abschlussbericht beschreibt die Entwicklung und Parametrierung zweier Prüfverfahren, mit denen die Bewertung der drei dynamischen Hydrophobieeigenschaften, Transfer, Beständigkeit und Wiederkehr der Hydrophobie polymerer Isolierstoffe der Hochspannungstechnik, bewertet werden kann. Sowohl das Hydrophobietransfer-Prüfverfahren (HTPV) als auch das Dynamische Tropfen-Prüfverfahren (DTPV) erfüllen die Voraussetzungen für Normbarkeit. Das Forschungsziel wurde damit erreicht.

## Inhaltsverzeichnis

<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>II</b>
<b>Inhaltsverzeichnis</b> .....	<b>III</b>
<b>1 Einleitung und Zielstellung</b> .....	<b>1</b>
<b>2 Stand und Entwicklung der Prüfverfahren, Ausgangssituation</b> .....	<b>3</b>
<b>3 Bewertung des Hydrophobietransfers</b> .....	<b>6</b>
3.1 Prüftechnische/verfahrensspezifische Festlegungen .....	6
3.1.1 Ausgangszustand der Versuchs- und Messtechnik .....	6
3.1.2 Untersuchte Isolierstoffe .....	7
3.1.3 Analyse von Einflussgrößen auf den Hydrophobietransfer .....	8
3.1.3.1 Alternative Materialien und Methoden .....	8
3.1.3.2 Reinwasserart und Reinwasserqualität.....	10
3.1.3.3 Quarzmehlschichten – Korngröße und Rauheit.....	11
3.1.3.4 Schichtdicke der Verschmutzungsschicht.....	14
3.1.3.5 Lagerungstemperatur während des Transfervorgangs.....	15
3.1.3.6 Lagerungsfeuchte während des Transfervorgangs .....	17
3.1.3.7 Trocknungsvorgänge .....	19
3.1.3.8 Prüfkörperdicke .....	20
3.1.3.9 Orientierungsabhängigkeit .....	20
3.1.3.10 Transfer über den Luftraum .....	21
3.1.4 Präzisierung der Prüfparameter und Bewertungskriterien .....	25
3.2 Klassifizierung polymerer Isolierstoffe bezüglich des Hydrophobietransfers .....	26
3.2.1 Untersuchungen ausgewählter polymerer Isolierstoffformulierungen und herstellungsspezifischer Modifikationen .....	27
3.2.1.1 Vernetzungsmethode .....	27
3.2.1.2 Vernetzungsgrad.....	28
3.2.1.3 Extraktion und Zugabe niedermolekularer Siloxane .....	30
3.2.1.4 Aluminiumtrihydrat (ATH) Füllstoffgehalt .....	32
3.2.1.5 Silikonelastomer-Produkttypen .....	32
3.2.2 Untersuchungen zur Klassifizierungsmöglichkeit der untersuchten Isolierstoffe hinsichtlich der Fähigkeit zum Hydrophobietransfer bei unterschiedlichem Schweregrad der Fremdschichtbelastung.....	33
3.2.3 Empfehlungen zur Durchführung des Hydrophobietransfer-Prüfverfahrens .....	34
<b>4 Bewertung der Hydrophobiebeständigkeit und –wiederkehr mit dem DTPV 36</b>	
4.1 Prüftechnische Festlegungen für 50 Hz-Wechselspannung .....	36
4.1.1 Untersuchte Isolierstoffe .....	36
4.1.2 Versuchsanordnung des Dynamischen Tropfen-Prüfverfahrens und Versuchsdurchführung .....	38
4.1.3 Prüfspannungshöhe.....	40
4.1.4 Neigungswinkel der Grundanordnung .....	41
4.1.5 Durchflussrate.....	42
4.1.6 Tropfenfrequenz und Tropfenvolumen .....	43
4.1.7 Volumenleitfähigkeit der Prüflösung .....	44
4.1.8 Einfluss der Umgebung auf die Feldverteilung .....	44
4.1.9 Reinigung und Lagerung der Proben, Probenkonditionierung .....	47
4.1.10 Ausfall- und Bewertungskriterium .....	48
4.1.10.1 Ableitstrom während einer Prüfung.....	48
4.1.10.2 Oberflächentemperaturen während einer Prüfung .....	51
4.1.10.3 Festlegung eines Abschaltkriteriums zur präzisen Detektion des Hydrophobieverlustes .....	52
4.2 Klassifizierung polymerer Isolierstoffe unter AC-Beanspruchung .....	53
4.2.1 Bewertung der Hydrophobiebeständigkeit.....	53
4.2.1.1 Prüfregime, Reproduzierbarkeit .....	53

---

4.2.1.2	Untersuchungen ausgewählter stofflicher bzw. herstellungsspezifischer Modifizierungen ...	55
4.2.2	Bewertung der Hydrophobiewiederkehr .....	56
4.2.2.1	Wiederholversuche .....	56
4.2.2.2	Intervallbeanspruchung.....	57
4.3	Anwendungen des Prüfverfahrens für DC-Beanspruchung .....	59
4.3.1	Prüfparameter, Prüfbedingungen und Prüfkriterien für DC-Beanspruchung.....	59
4.3.1.1	Ableitstrom und Ausfallkriterium .....	59
4.3.1.2	Polarität und Prüfspannungshöhe.....	60
4.3.1.3	Neigungswinkel der Grundanordnung unter DC-Beanspruchung .....	61
4.3.1.4	Elektrolyt.....	62
4.3.2	Bewertung der Hydrophobiebeständigkeit unter DC-Beanspruchung.....	63
4.3.3	Bewertung der Hydrophobiewiederkehr unter DC-Beanspruchung .....	65
4.4	Empfehlungen zur Bewertung der Hydrophobiebeständigkeit und -wiederkehr im DTPV.....	67
<b>5</b>	<b>Bewertung einer möglichen Korrelation aller drei dynamischer Hydrophobieeigenschaften .....</b>	<b>70</b>
<b>6</b>	<b>Innovativer Beitrag der erzielten Forschungsergebnisse.....</b>	<b>71</b>
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>72</b>
<b>8</b>	<b>Ergebnistransfer in die Wirtschaft.....</b>	<b>80</b>
<b>9</b>	<b>Nutzen und wirtschaftliche Bedeutung der angestrebten Forschungsergebnisse für KMU .....</b>	<b>81</b>
9.1	<i>Nutzung der angestrebten Forschungsergebnisse in KMU.....</i>	81
9.2	<i>Beitrag zur Steigerung der Wettbewerbsfähigkeit der KMU.....</i>	81
9.3	<i>Aussagen zur voraussichtlichen industriellen Umsetzung der FuE-Ergebnisse nach Projektende</i>	81
<b>10</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>82</b>

## 1 Einleitung und Zielstellung

Dynamische Hydrophobieeigenschaften (Hydrophobietransfer, -beständigkeit und -wiederkehr) werden nach IEC TR 62039 als Schlüsseleigenschaften polymerer Isolierstoffe für den Hochspannungs-Freilufteinsatz angesehen. Für eine Bewertung dieser Eigenschaften existieren bisher keine standardisierten Prüfverfahren. Aufbauend auf vorangegangenen Untersuchungen in [1], [2], [3], [4], [5], [6] u.a. wurden das Hydrophobietransfer-Prüfverfahren (HTPV) für eine Bewertung des Hydrophobietransfers sowie das Dynamische Tropfen-Prüfverfahren (DTPV) für eine Bewertung der Hydrophobiebeständigkeit und -wiederkehr entwickelt.

Im Rahmen des Forschungsvorhabens werden Untersuchungen zur Weiterentwicklung dieser beiden vielversprechenden aber noch nicht ausgereiften Prüfmethode vorgestellt. Dabei stehen neben einer Identifizierung relevanter Einflussgrößen für eine Reduzierung der Messwertstreuung und dem Erreichen reproduzierbarer Ergebnisse auch eine Klassifizierung polymerer Isolierstoffe hinsichtlich ihrer dynamischen Hydrophobieeigenschaften im Fokus der Studien. Damit soll einerseits zu einer Standardisierung dieser Prüfverfahren und andererseits zu einer Auswahl geeigneter Isolierstoffe für den Hochspannungs-Freilufteinsatz beigetragen werden.

Die Belastungen der Isolierstoffe für Hochspannungs-Freiluftisolierungen hängen von den Einsatzbedingungen und vom Aufbau der Isolierung ab und sind im Allgemeinen mechanischer, elektrischer oder klimatischer Natur. Als besondere Belastungen für Kunststoffe in Freiluftisolierungen gelten eindringende Feuchte sowie fremschichtinitiierte Vorgänge und UV-Strahlung an den äußeren Grenzflächen.

Entsprechend der charakteristischen molekularen Bindungen sind Kunststoffe im Allgemeinen empfindlich gegen kurzweilige UV-Strahlung. Falls erforderlich, kann die UV-Beständigkeit durch Zugabe von Additiven, z.B. Absorber, verbessert werden. Zum Nachweis der Beständigkeit von Werkstoffen gegen eindringende Feuchte und gegen UV-Strahlung stehen geeignete genormte Prüfverfahren zur Verfügung.

Mit dem Ziel, die Sicherung der Werkstoffqualität in der gesamten Prozesskette zu unterstützen, wurde auf Grundlage der Ergebnisse einer internationalen Arbeitsgruppe (CIGRE WG D1.14) IEC TR 62039 (2007-03) entwickelt, worin insgesamt 12 wichtige Eigenschaften – teilweise einschließlich zugehöriger Mindestanforderungen – von polymeren Isolierwerkstoffen für Hochspannungs-Freiluftanwendungen festgelegt sind. Für 10 dieser 12 Eigenschaften konnten genormte Prüfverfahren angegeben werden. Es fehlen Prüfverfahren für die Bewertung der Beständigkeit gegen Korona und Ozon sowie die Bewertung wasserabweisender Eigenschaften (dynamische Hydrophobieeigenschaften) [1], [2].

Durch weltweite Langzeit-Betriebserfahrungen und umfangreiche wissenschaftliche Untersuchungen wurde festgestellt, dass die sog. **dynamischen Hydrophobieeigenschaften** (*Hydrophobiebeständigkeit*, *Hydrophobiewiederkehr*, *Hydrophobietransfer*) „Schlüsseleigenschaften“ für die eingesetzten polymeren Isolierstoffe sowohl bei Verbund- als auch bei Einstoffisolatoren sind [3], [4], [43] u.a. Die große Bedeutung dieser Eigenschaften ergibt sich aus folgenden Aspekten [5], [6], [7]:

- Unter Befeuchtungs- und Verschmutzungsbedingungen verfügen Hochspannungsisolatoren mit einer wirksamen Oberflächenhydrophobie über ein signifikant höheres Überschlag-Stehvermögen als Isolatoren mit hydrophiler, d.h. benetzbarer Oberfläche, wie bei Porzellan- oder Glasisolatoren. Dies führt zu einer **höheren Zuverlässigkeit** der Betriebsmittel (Freileitungs- und Geräteisolatoren, Hochspannungsdurchführungen, Überspannungsableiter, Kabelendverschlüsse sowie Isolatoren für Innenraumanwendungen).
- Unter normalen Betriebsbeanspruchungen sind die Ableitströme über Polymerisolatoren mit hydrophober Oberfläche auch bei Befeuchtung und Verschmutzung wesentlich kleiner als bei hydrophiler Oberfläche, so dass keine kritischen Schädigungen durch fremd-

schichtinitiierte Oberflächen-Teilentladungen auftreten können, was zu einer **hohen Langzeitbeständigkeit** der eingesetzten polymeren Isolierstoffe und Isolatoren beiträgt.

- Bei nachweislich stabiler bzw. langfristig wirkender Hydrophobie können Polymerisolatoren mit verkürzten Kriechüberschlagstrecken im Vergleich zu Porzellan und Glasisolatoren verwendet werden, was ein erheblicher **wirtschaftlicher Vorteil** ist.

Vor diesem Hintergrund verfolgt das Forschungsprojekt das Ziel, für die wasserabweisenden Eigenschaften (dynamischen Hydrophobieigenschaften) polymerer Isolierstoffe geeignete Prüfverfahren zu entwickeln und gleichzeitig eine Bewertung hinsichtlich ihrer Eignung für den Freilufteinsatz durchzuführen. Damit wäre sowohl die Grundlage für eine mögliche Normung solcher Prüfverfahren als auch ein wertvolles Kriterium für die Werkstoffauswahl geschaffen.

Die Prüfverfahren können sowohl für bestehende Isolierwerkstoffe als auch für neue innovative Werkstoffe angewendet werden. Damit bieten die Verfahren auch ein wertvolles Bewertungskriterium für die Entwicklung neuer Werkstoffe und neuartiger Anwendungen, z.B. wasserabweisende Lacke oder Beschichtungen, und unterstützen so die Entwicklung innovativer Technologien.

Bei dem Forschungsprojekt handelt es sich um eine verfahrensorientierte Problemstellung.

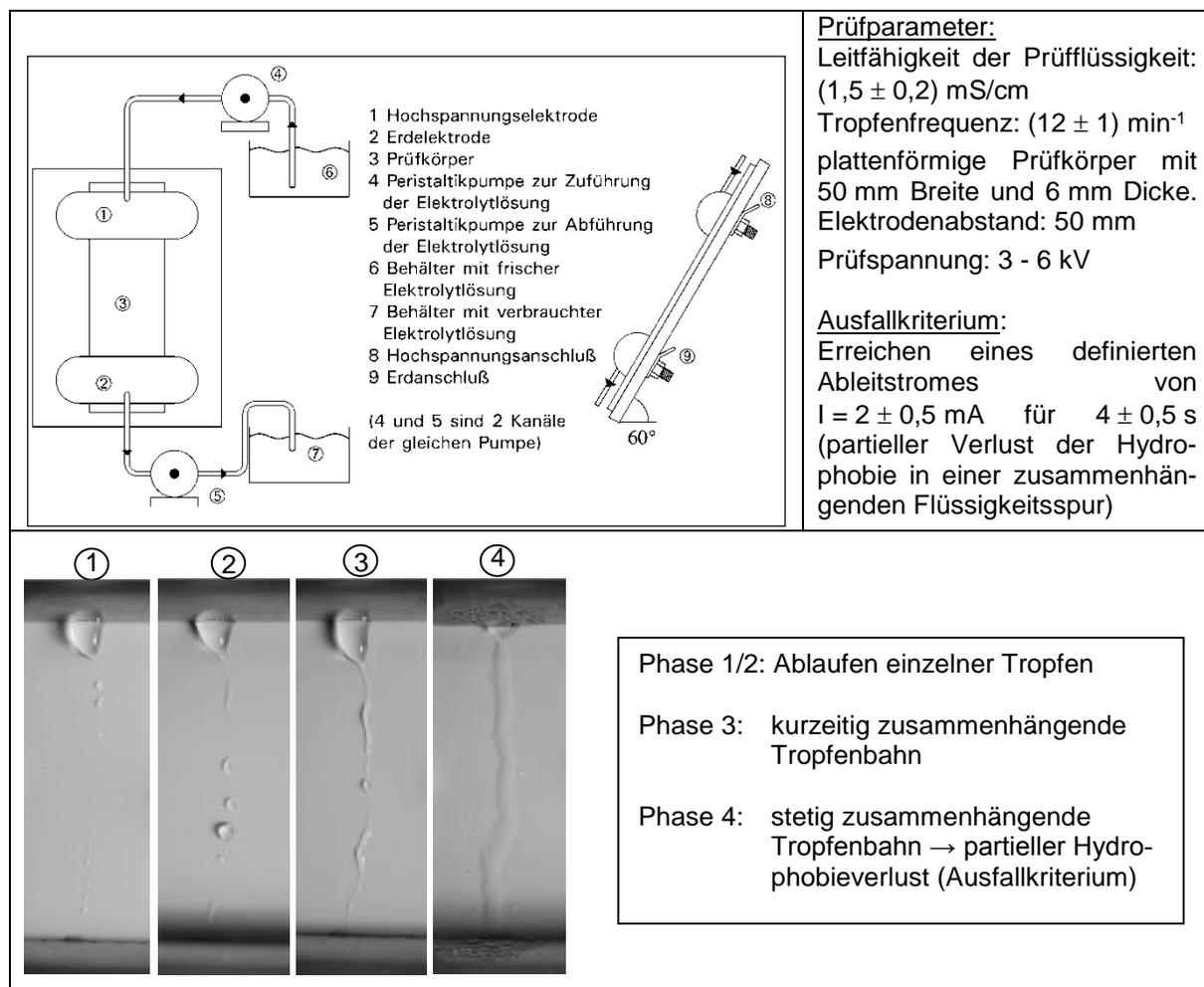
Am Lehrstuhl für Hochspannungs- und Anlagentechnik der TU München (Forschungsstelle (FS) 1) erfolgten schwerpunktmäßig die Forschungsarbeiten zur **Bewertung des Hydrophobietransfers** und an der Hochschule Zittau/Görlitz (Forschungsstelle (FS) 2) erfolgten schwerpunktmäßig die Forschungsarbeiten zur **Bewertung der Hydrophobiebeständigkeit und Hydrophobiewiederkehr mit dem Dynamischen Tropfen-Prüfverfahren**.

## 2 Stand und Entwicklung der Prüfverfahren, Ausgangssituation

Ausgehend von den bisherigen Ergebnissen mit verschiedenen zeitraffenden Laborprüfverfahren zur Bewertung dynamischer Hydrophobieigenschaften und ihrer Anwendbarkeit für polymere Isolierstoffe für den Hochspannungs-Freilufteinsatz – auch aus Sicht ihrer Reproduzierbarkeit, Aussagefähigkeit sowie ihrer Praktikabilität wurden in ersten nationalen und internationalen Rundversuchen unter Regie der CIGRE WG D1.14 [7] folgende zwei Verfahren favorisiert:

- Das Dynamische Tropfen-Prüfverfahren (DTPV)
- das sog. Maskenverfahren

Das Dynamische Tropfen-Prüfverfahren (DTPV) wurde zunächst für eine zeitraffende Bewertung der **Hydrophobiebeständigkeit** gegen fremdschichtinitiierte Teilentladungen entwickelt [3] und später auch für eine Bewertung der Hydrophobiewiederkehr nach einem temporären Hydrophobieverlust herangezogen [8]. Der prinzipielle Versuchsaufbau und die Durchführung unter Einhaltung vorgegebener Parameter sind in **Bild 2-1** dargestellt. Bisherige Untersuchungen erfolgten mehrheitlich an Silikonelastomeren, wodurch die Mehrzahl der Prüfparameter und v.a. das Ausfallkriterium für diese Isolierstoffe dimensioniert wurden.



**Bild 2-1:** Versuchsaufbau und –durchführung des Dynamischen Tropfen-Prüfverfahrens nach [8]

Erste Rundversuche mit dem DTPV im Rahmen der CIGRE WG D1.14 weisen reproduzierbare Messergebnisse für eine Bewertung der Hydrophobiebeständigkeit an den fünf teilnehmenden Forschungseinrichtungen unter 50-Hz-Wechselspannungsbeanspruchung nach. Für eine weitere Eingrenzung der Messwertstreuung werden Untersuchungen zur Präzisierung relevanter Prüfparameter, Prüfbedingungen sowie Ausfallkriterien für Beanspruchungen mit

50-Hz-Wechselspannung in diesem Forschungsvorhaben realisiert. Einen weiteren Schwerpunkt bilden Prüfmethode für eine Bewertung der Hydrophobiewiederkehr im DTPV, die auf den bisherigen Wiederholversuchen nach [8] aufbauen.

Für eine Beanspruchung mit Gleichspannung bzw. höherfrequenten Wechselspannungen wurden in [9] sowie der CIGRE WG D1.27 erste Ergebnisse vorgestellt, die auf eine prinzipielle Eignung des Prüfverfahrens auch für andere Prüfspannungsarten schließen lassen. In diesem Forschungsvorhaben sollen diese Arbeiten fortgesetzt und geeignete Prüfparameter und -bedingungen sowohl für 50 Hz-Wechselspannungs- als auch für Gleichspannungsbeanspruchung präzisiert werden.

Zur Klassifizierung polymerer Isolierstoffe hinsichtlich ihrer Hydrophobiebeständigkeit und -wiederkehr hat sich gezeigt, dass eine einheitliche Oberflächenstruktur von zentraler Bedeutung ist [6] u. a., CIGRE WG D1.27. Dazu sollen Untersuchungen an ausgewählten polymeren Isolierstoffen mit einheitlicher und gut definierbarer Oberflächenstruktur durchgeführt, die für den Hochspannungs-Freilufteinsatz relevant bzw. von praktischem Interesse sind. Für eine mögliche und praxistaugliche Klassifizierung polymerer Isolierstoffe, hinsichtlich o.g. dynamischer Hydrophobieigenschaften sind Untersuchungen an Materialvarianten mit ausgewählten stofflichen bzw. herstellungsspezifischen Modifizierungen erforderlich.

Die vorgestellten Untersuchungen sollen in einer präzisierten Prüfvorschrift zur Bewertung der Hydrophobiebeständigkeit und -wiederkehr mit dem Dynamischen Tropfenprüfverfahren resultieren.

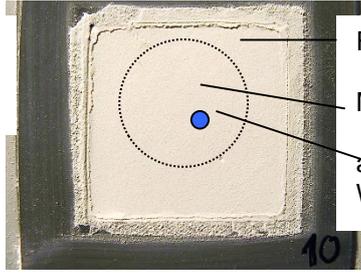
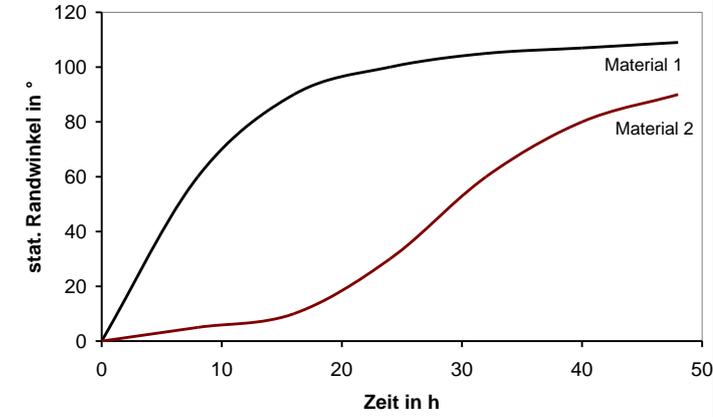
Hinsichtlich der Bewertung der Fähigkeit polymerer Isolierstoffe zum **Hydrophobietransfer** durch angelagerte Fremdschichten existieren ebenfalls eine Reihe unterschiedlicher Verfahren, die vor allem an verschiedenen Silikonelastomeren und an speziell modifizierten EP-Harz-Formstoffen erprobt wurden [1-3], [6], [10] u.a. Sie unterscheiden sich in den Bestandteilen der künstlich aufgetragenen Fremdschicht (z.B. Quarzmehl, Kaolin, Kieselgur, Salzanreicherung), der Art des Auftragens der Verschmutzungsschicht (z.B. Tauchen in eine Suspension, Aufstreichen einer Suspension, Pulver-Siebverfahren), den Umgebungsbedingungen während der Messungen und den Bewertungsverfahren (Tropfenbild, Tropfenrandwinkel, Ableitstrom) [47].

Als wesentliche Belastungsgröße für den nachzuweisenden Mechanismus des Hydrophobietransfers und seiner Wirkung ist dabei die Art und Intensität der definiert aufzubringenden Fremdschicht (organische und/oder anorganische Bestandteile sowie ihre physikalische Morphologie) anzusehen. Die Bewertung des Hydrophobietransfers erfolgt mehrheitlich über Tropfenrandwinkelmessungen abhängig von der Transferdauer. Abhängig von der verwendeten Fremdschicht, den vorherrschenden Umgebungsbedingungen (Lufttemperatur, Luftfeuchte) und dem verwendeten Silikonmaterial kann dabei der Hydrophobietransfer innerhalb weniger Minuten oder erst nach einigen hundert Stunden in seiner Wirkung abgeschlossen sein (messbar im Anstieg der Tropfenrandwinkel auf ein stabiles Plateau).

Als Grundlage für ein normungsfähiges Isolierstoffprüfverfahren zur Bewertung der Hydrophobietransferfähigkeit wurde im Rahmen der Aktivitäten der CIGRE WG D1.14 das sogenannte Maskenverfahren erarbeitet.

#### **Merkmal des Verfahrens:**

Aufbringen einer inerten künstlichen Fremdschicht (Quarzmehl) mit vorgegebener Nennschichtdicke mit definierter Zusammensetzung (Quarzmehl) im sog. **Maskenverfahren (Bild 2-2)**.

 <p>Prüfkörper Folie</p>	 <p>Fremdschicht Messfläche aufgesetzter Wassertropfen</p>																								
<p><b>5 Prüfkörper</b> (B x L x D) 50mm x 50 mm x 6 mm</p> <p><b>Foliendicke</b> (Nennstärke der Fremdschicht): 0,36 mm</p>	<p><b>Fremdschicht:</b> Suspension aus Quarzmehl (unbehandelt, mittlere Korngröße. 3 µm), Wasser, Isopropanol</p> <p><b>Messfläche</b> (Durchmesser) 20 mm</p> <p><b>Tropfenvolumen:</b> 5...10 µl</p>																								
<p>Lagerung der Prüfkörper mit aufgebrachter Fremdschicht unter definierten Umgebungsbedingungen (53% r.F.; <math>(23 \pm 2)^\circ\text{C}</math>)</p>	<p>Messungen des statischen Tropfenrandwinkels mit aufgesetzten Wassertropfen nach 0, 8, 16, 24, 32, 40 und 48 h; jeweils 1 Tropfen pro Bewertungszeit und Prüfkörper</p>																								
<p><b>Bewertungskriterium:</b></p> <p>Anstiegscharakteristik des Tropfenrandwinkels</p>	 <table border="1"> <caption>Estimated data from the contact angle graph</caption> <thead> <tr> <th>Zeit in h</th> <th>Material 1 (stat. Randwinkel in °)</th> <th>Material 2 (stat. Randwinkel in °)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>0</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>8</td><td>~50</td><td>~5</td></tr> <tr><td>16</td><td>~75</td><td>~10</td></tr> <tr><td>24</td><td>~90</td><td>~20</td></tr> <tr><td>32</td><td>~98</td><td>~40</td></tr> <tr><td>40</td><td>~105</td><td>~65</td></tr> <tr><td>48</td><td>~110</td><td>~90</td></tr> </tbody> </table>	Zeit in h	Material 1 (stat. Randwinkel in °)	Material 2 (stat. Randwinkel in °)	0	0	0	8	~50	~5	16	~75	~10	24	~90	~20	32	~98	~40	40	~105	~65	48	~110	~90
Zeit in h	Material 1 (stat. Randwinkel in °)	Material 2 (stat. Randwinkel in °)																							
0	0	0																							
8	~50	~5																							
16	~75	~10																							
24	~90	~20																							
32	~98	~40																							
40	~105	~65																							
48	~110	~90																							
<p><b>Bild 2-2:</b> Prüfverfahren zur Bewertung des Hydrophobietransfers polymerer Isolierstoffen nach [7]</p>																									

Das Verfahren wurde zunächst in nationalen Rundversuchen und anschließend im Rahmen der CIGRE WG D1.14 auch im internationalen Vergleich erprobt [7]. Das Hauptziel war dabei die Reproduzierbarkeit des Verfahrens auszutesten und die dafür erforderlichen Prüfbedingungen zu ermitteln. Die grundsätzliche Eignung des beschriebenen Prüfverfahrens für eine Bewertung des Hydrophobietransfers polymerer Isolierstoffe mit angelagerten künstlichen Verschmutzungsschichten wurde dabei nachgewiesen.

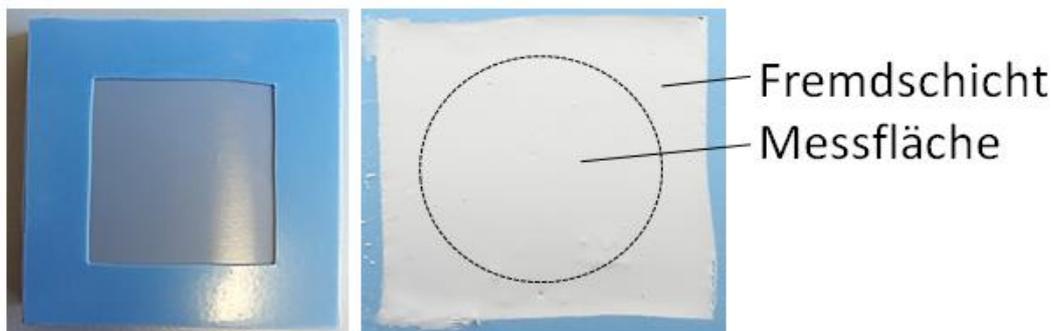
Die hier vorgestellten Untersuchungen zur Modifizierung des Maskenverfahrens resultieren in der Präzisierung der vorgeschlagenen Parameter und Prüfbedingungen. Um eine reproduzierbare Klassifizierung relevanter polymerer Isolierstoffe zu ermöglichen, werden Hydrophobietransferklassen definiert.

### 3 Bewertung des Hydrophobietransfers

#### 3.1 Prüftechnische/verfahrensspezifische Festlegungen

##### 3.1.1 Ausgangszustand der Versuchs- und Messtechnik

Ausgangspunkt der Untersuchungen ist das Maskenverfahren, wie in CIGRE TB 442 [7] beschrieben. Plattenförmige Isolierstoffprüfkörper mit den Abmessungen 50 mm x 50 mm x 6 mm werden mit Isopropanol gereinigt, mit destilliertem Wasser abgespült und trockengeputzt. Es folgt eine staubgeschützte Lagerung bei Raumtemperatur für mindestens 24 h. Folienmasken der Außenabmessung 50 mm x 50 mm x 0,36 mm aus denen Fenster mit den Abmessungen 30 mm x 30 mm ausgeschnitten wurden, werden auf die gereinigten Prüfkörper aufgeklebt (**Bild 3-1, rechts**).



**Bild 3-1:** Prüfkörper mit aufgeklebter Folienmaske (links) und aufgestrichener, getrockneter Fremdschicht mit eingezeichnetem Messbereich(rechts)

Die künstliche Verschmutzungsschicht wird dann in Form einer wässrigen, zähflüssigen Suspension aufgetragen, indem die aufgeklebten Folienmasken mit der Suspension aufgefüllt und abgestrichen werden. Die Höhe der Verschmutzungsschicht im nassen Zustand entspricht dann der Stärke der Folienmaske. Die Schlämme wird aus einer Mischung bestehend aus 7,5 mg Quarzmehl (unbehandelt, nicht silanisiert, mittlere Korngröße 3  $\mu\text{m}$ ) und 3,5 ml eines Isopropanol-Reinwasser-Gemisches (35%vol./65%vol.) hergestellt. Die Bestandteile werden durch ca. zweiminütiges, kräftiges Rühren zu einer homogenen Suspension verarbeitet. Nach Austrocknen der Verschmutzungsschicht entsteht eine glatte Quarzmehloberfläche, welche eine exakte Bestimmung von Randwinkeln von aufgesetzten Wassertropfen ermöglicht. Die Bewertung des Hydrophobietransfers erfolgt durch die Aufzeichnung des Randwinkelverlaufs über der Transferzeit. Statische Randwinkel werden in definierten Zeitabständen nach dem Verschmutzungsschichtauftrag mit einem Tropfenvolumen von 5  $\mu\text{l}$  bestimmt. Es wird jeweils nur ein Tropfen pro Prüfkörper und Messzeitpunkt aufgebracht. Die Tropfen werden im mittleren Bereich der Verschmutzungsschicht aufgebracht, wobei ein Mindestabstand vom Maskenrand von 5 mm eingehalten werden soll (Bild 3-1, links). Eine bestimmte Position auf einem Prüfkörper soll mit höchstens einem Tropfen befeuchtet werden. Während des gesamten Evaluationszeitraums wird die Temperatur zwischen  $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  gehalten.

In allen folgenden Diagrammen im Kapitel 3 werden sofern nicht anders beschrieben für die Bewertung des Hydrophobietransfers statische oder dynamische Randwinkel dargestellt. Es handelt sich um Mittelwerte aus acht Messungen mit den dazugehörigen 95% Konfidenzbereichen gemäß einer Normalverteilung.

### 3.1.2 Untersuchte Isolierstoffe

Die untersuchten Werkstoffproben aus der Gruppe der Silikonelastomere, Epoxidharze und Ethylen-Copolymere sind typische Isolierstoffe für Isolatoren bzw. Kabelendverschlüsse im Hochspannungs-Freiluftbereich.

Aus der Familie der Silikonelastomere (SIR) werden Flüssigsilikonkautschuke (LSR-Varianten), Raumtemperatur-vernetzende Silikonkautschuke (RTV-2-Varianten) sowie Hochtemperatur-vernetzende Silikonkautschuke (HTV-Varianten) untersucht, die im Gieß-, Spritzgieß-, bzw. Press-Verfahren zu 6 mm starken plattenförmigen Prüfkörpern geformt werden (**Tabelle 3-1**). Darüber hinaus wurde ein modifizierter (hydrophobisierter) cycloaliphatischer Epoxidharzformstoff (HCEP) sowie ein Ethylen-Vinyl-Acetat (EVA) Werkstoff untersucht.

**Tabelle 3-1:** Übersicht der untersuchten polymeren Isolierstoffe

Isolierstoffbezeichnung	Spezifizierung
HTV	Peroxidisch vernetzender Festsilikonkautschuk
RTV-1	Raumtemperatur-vernetzender, einkomponentiger Silikonkautschuk
RTV-2	Raumtemperatur-vernetzender, zweikomponentiger Silikonkautschuk (additionsvernetzend)
LSR	Additionsvernetzender Flüssigsilikonkautschuk
HCEP	Modifiziertes, cycloaliphatisches Epoxidharz
EVA	Ethylen-Vinyl-Acetat

Bei allen verwendeten Varianten handelt es sich dabei um herstellerspezifische Materialformulierungen, deren exakte stoffliche Zusammensetzung und detaillierte verarbeitungstechnische Parameter nicht im Detail offengelegt wurden.

Zur Untersuchung des Einflusses stofflicher Werkstoffmodifizierungen wurden zahlreiche weitere Silikonelastomervarianten untersucht, deren genaue Spezifikationen in den jeweiligen Kapiteln beschrieben sind.

Da die Oberflächenstruktur und Rauheit der Prüfkörper aufgrund der hohen Verschmutzungsschichtdicke keinen Einfluss auf die Oberflächenstruktur bzw. Rauheit der Oberfläche der Verschmutzungsschicht hat, kann auf eine definierte Prüfkörperoberfläche verzichtet werden. Für die verwendeten Experimente wurden dennoch einheitlich Oberflächen mit  $R_z = 5 \mu\text{m}$  verwendet.

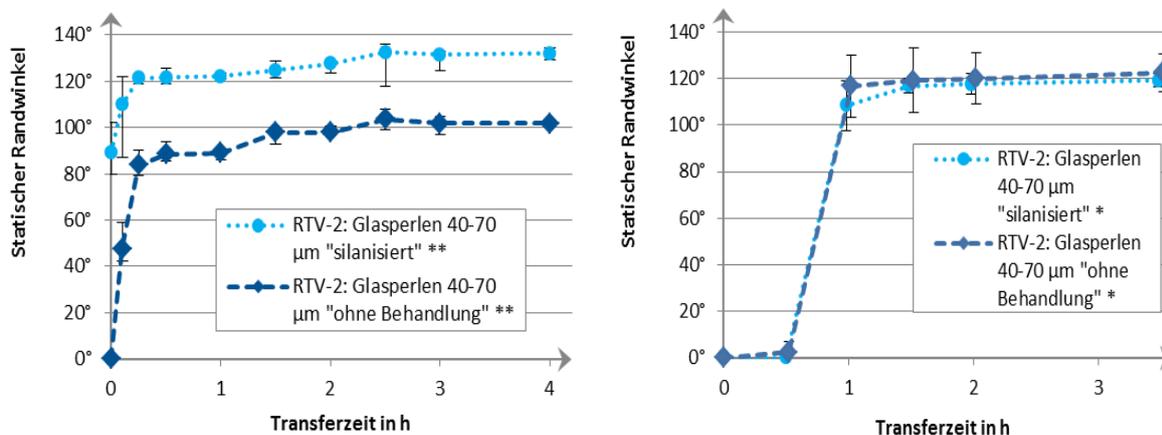
### 3.1.3 Analyse von Einflussgrößen auf den Hydrophobietransfer

#### 3.1.3.1 Alternative Materialien und Methoden

Wie schon in der Einleitung beschrieben gab es vor dem CIGRE D1.14 Maskenverfahren zahlreiche abweichende Ansätze und Methoden für die Bewertung des Hydrophobietransfers. Vor allem die Anzahl möglicher Verschmutzungskomponenten ist groß. Die Wahl der festen Verschmutzungsschichtkomponente hat einen entscheidenden Einfluss auf das Transferverhalten und die Transfergeschwindigkeit. Obwohl von Anfang an die Weiterentwicklung des Maskenverfahrens im Mittelpunkt stand, wurden parallel alternative Verschmutzungsschichtvarianten untersucht.

#### Glasperlen:

Kalknatronglasperlen haben zahlreiche industrielle Anwendungen und sind daher global in definierten Qualitäten verfügbar. Dies stellt einen Vorteil für die Reproduzierbarkeit eines auf den Einsatz von Glasperlen modifizierten Prüfverfahrens dar. Der Hydrophobietransfer läuft beim Einsatz von Glasperlen ungewöhnlich schnell ab. Eine trockene 0,36 mm Schicht von Glasperlen (40-70 µm Korngröße) ist nach wenigen Minuten Lagerung auf einem RTV-2-SiR hydrophob (**Bild 3-2**, links), unabhängig von einer evtl. vorliegenden Silanisierung. Werden die Perlen als Schlämme mit Wasser aufgetragen (7,5 mg Glasperlen und 2,2 ml Reinwasser) verlängert sich die Zeit bis zur Ausprägung einer starken Hydrophobie auf etwa 1 h (**Bild 3-2**, rechts). Diese auch auf anderen Silikonelastomeren beobachtete hohe Transfergeschwindigkeit erschwert eine differenzierende Bewertung verschiedener Silikonisierstoffe. Bild 3-2 kann auch entnommen werden, dass das Vorhandensein einer Silanisierung im Falle eines Auftrages als Schlämme keinen Einfluss auf die Transfergeschwindigkeit hat, was zu einer Robustheit des Verfahrens gegenüber ungewollten Schwankungen der Glasperlqualität beiträgt.

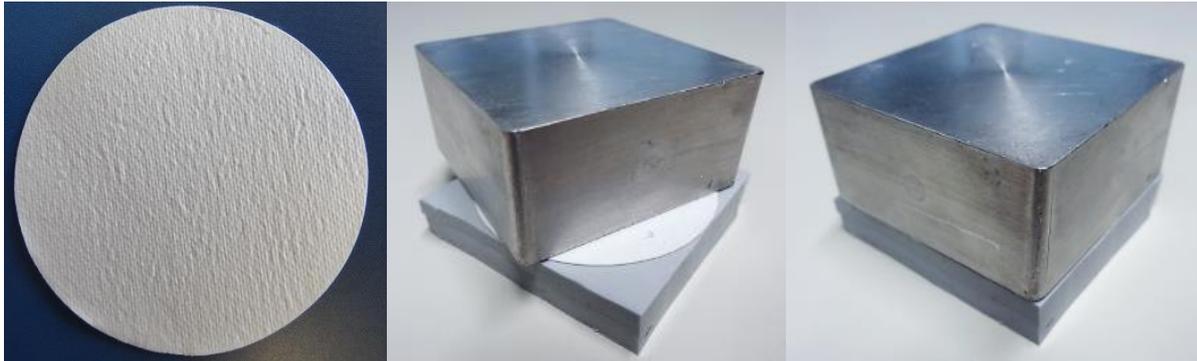


**Bild 3-2:** Einfluss der Silanisierung von Glasperlen auf den Hydrophobietransfer durch Schichten aus Glasperlen bei trockener Auftragung (links) und „normaler“ Auftragung als wässrige Suspension (rechts); RTV-Prüfkörper; \* Mittelwert und 95% Konfidenzintervall von zehn Messungen; \*\* Median und Spannweite von fünf Messungen

Auch der Einfluss der Korngröße ist bei den Glasperlen deutlich schwächer ausgeprägt als bei den Quarzmehlvarianten. Dahingegen erlaubt die raue und vergleichsweise lose Oberfläche der Glasperlschicht keine exakte Bestimmung von Tropfenrandwinkeln. Die Messtropfen nehmen häufig einige einzelne Glasperlen auf, wodurch eine korrekte Randwinkelbestimmung verhindert wird. Es kann mithilfe aufgesetzter Tropfen lediglich zwischen hydrophoben und nicht hydrophoben Oberflächen unterschieden werden. Aluminiumoxidpulver mit einer mittleren Korngröße < 30 µm zeigte gleichartiges Verhalten wie die untersuchten Glasperlschichten.

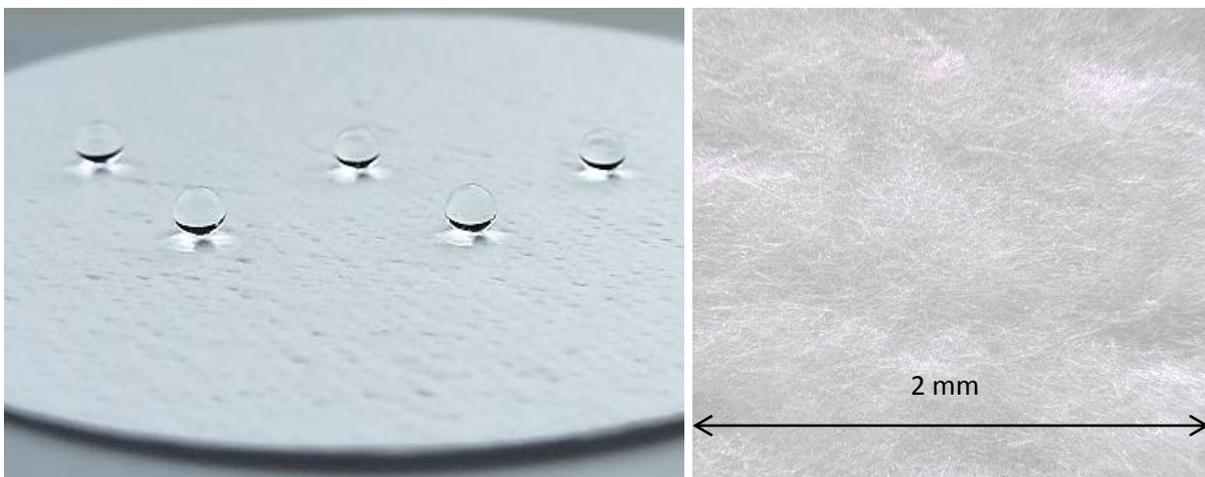
### Glasfaserfilter:

Um die Unzulänglichkeiten des manuellen Verschmutzungsschichtauftrages zu vermeiden, wurden Experimente mit industriell gefertigten Glasfaserfiltern durchgeführt. Filter mit definierten Filterparametern (Abmessungen incl. Dicke; Porengröße; Wasserdurchlässigkeit; Material) werden auf den Prüfkörper aufgelegt und mit einem Aluminiumblock beschwert (**Bild 3-3**). Derartiges Glasfasergewebe auf einen Prüfkörper aus Silikonelastomer, zeigt in Abhängigkeit des Hydrophobietransfervermögens des untersuchten Werkstoffes nach ca. 24 h bis 48 h einen Übergang von einem stark hydrophilen, wasseraufsaugenden hin zu einem stark hydrophoben, wasserabweisenden Zustand (**Bild 3-4**).



**Bild 3-3:** Glasfaserfilter (links); Filter auf einem Prüfkörper beschwert mit einem Aluminiumblock (rechts)

Dieser Ansatz wurde aufgegeben, da die Glasfaserfilteroberflächen nach einheitlicher Transferzeit lokal sehr unterschiedlich stark ausgeprägte Hydrophobie aufweisen. Eine Reproduzierbarkeit der Ergebnisse an den Forschungsstellen FS1 und FS2 konnte nicht nachgewiesen werden.

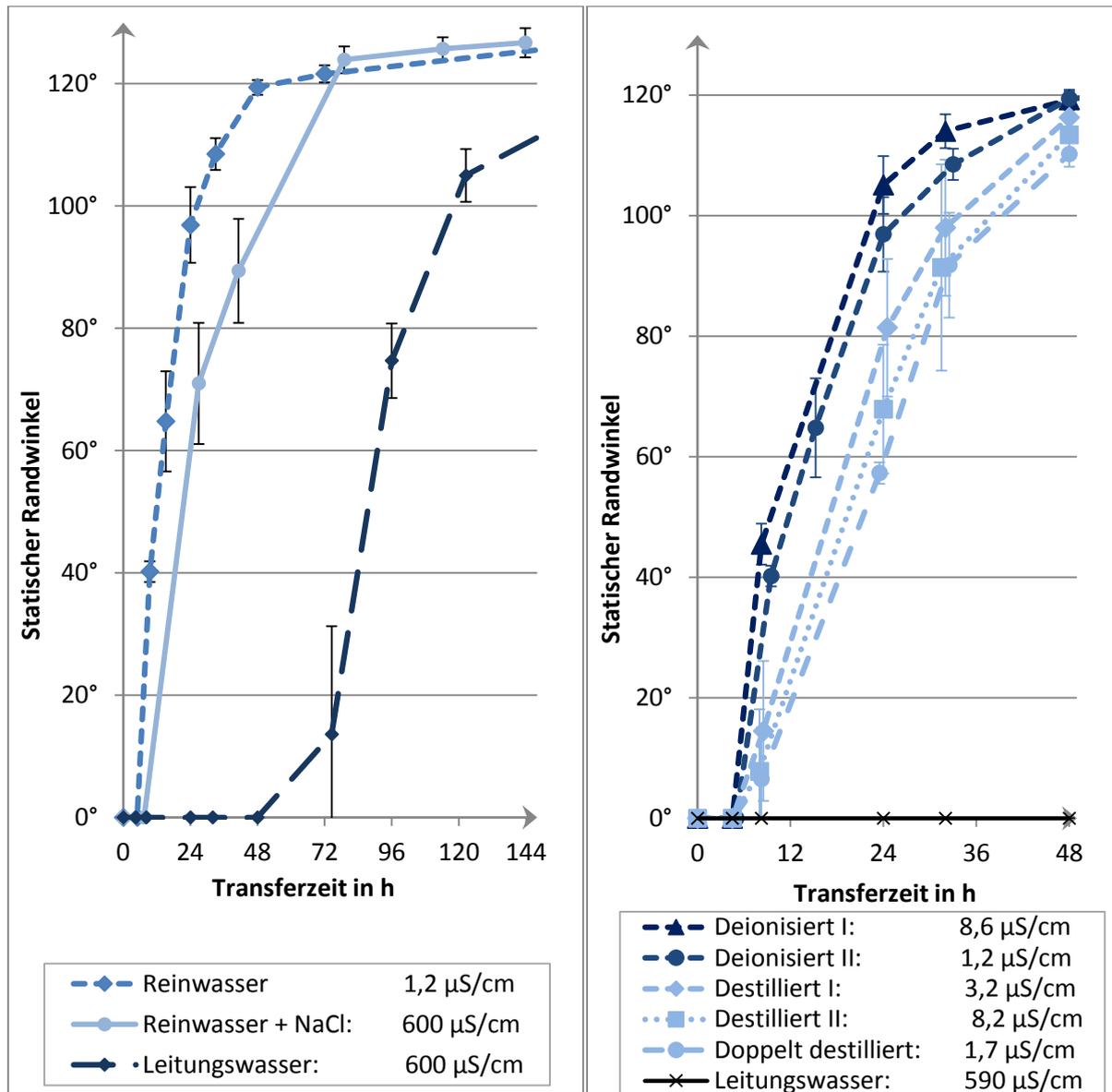


**Bild 3-4:** Links: Messtropfen aus entionisiertem Wasser mit Volumen 5 µl auf einem hydrophoben Glasfaserfilter. Rechts: Vergrößerung der Filteroberfläche

Trotz vielversprechender Vorteile einzelner Aspekte dieser modifizierten Prüfansätze und alternativen Verschmutzungsschichtsubstanzen bleibt aufgrund der genannten Nachteile die in der CIGRE TB 442 beschriebene Variante mit Quarzmehl die favorisierte Prüfmethode. Wenn im Folgenden nicht anders vermerkt, wird diese Methode des Verschmutzungsschichtauftrages angewendet. Für einzelne Aspekte werden dennoch Vergleiche zwischen Ergebnissen mit Quarzmehlschichten und Gaspersschichten vorgestellt. Dies erleichtert die Bewertung der Allgemeingültigkeit der gefundenen Ergebnisse.

### 3.1.3.2 Reinwasserart und Reinwasserqualität

Für die Verschmutzungsschicht-Suspension wird Reinwasser verwendet. Reinwasser ist Wasser, welches mechanisch gefiltert oder in einer anderen Art und Weise aufbereitet wurde mit dem Ziel Unreinheiten und Reststoffe zu entfernen, welche den Transferprozess beeinflussen können. Es gibt eine große Vielfalt von Aufbereitungsarten wie z.B. Destillation, Umkehrosiose, UV-Bestrahlung sowie zahlreiche Filtertechniken, die allesamt zu unterschiedlichen Konzentrationen und Arten von Rückständen führen. Oftmals werden Kombinationen dieser Aufbereitungsverfahren angewendet. Die Verfügbarkeit solcher Aufbereitungsverfahren und die daraus resultierende Wasserqualität können sich von Labor zu Labor maßgeblich unterscheiden. Ein möglicher Einfluss der Reinwasserart und Qualität auf den Hydrophobietransfer wurde hier untersucht.



**Bild 3-5:** Hydrophobietransfer von RTV-2-SiR in Abhängigkeit der Reinwasserart

Die Ergebnisse aus **Bild 3-5** können wie folgt zusammengefasst werden:

- Gegenüber der Verwendung von Reinwasser mit einer Deutschen Härte von weniger als 0,5 dH ist der Hydrophobietransfer bei der Verwendung von Leitungswasser mit einer Deutschen Härte von 18°dH stark verlangsamt.
- Bei einer Mischung im Verhältnis von 1:1 (9 dH) stellt sich eine mittlere Transferegeschwindigkeit ein.

- Folglich verlangsamen bestimmte Bestandteile des Leitungswassers den Transferprozess.
- Die Zugabe von NaCl zum Reinwasser bis zum Erreichen einer dem Leitungswasser entsprechenden Volumenleitfähigkeit führt nicht zu einer entsprechenden Verlangsamung.
- Daher ist die spez. Volumenleitfähigkeit des verwendeten Wassers kein Maß für die Verlangsamung des Transfers.
- Die Gruppe destillierter Wasser zeigt einen verlangsamt Transferprozess gegenüber der Gruppe der deionisierten Wasserarten.
- Unterschiede in der deutschen Härte dieser beider Wassergruppen konnten nicht festgestellt werden.
- Es gibt also keine einfach erfassbare Messgröße, wie z.B. spez. Volumenleitfähigkeit oder Deutsche Härte des Wassers, die das verwendete Reinwasser für den beschriebenen Zweck sinnvoll charakterisiert.
- Schon allein geringe Unterschiede in der Restverunreinigung des Wassers reichen für signifikante Unterschiede im Transferprozess.
- Aufgrund der Ergebnisse scheint die Festlegung auf die Aufbereitungsart am sinnvollsten. Entsprechend wird die Verwendung von mit Ionentauscher-Harzen gereinigtem Wasser festgelegt.
- Alle im Weiteren gezeigten Ergebnisse sind mit einem solchen Wasser erarbeitet worden.

### 3.1.3.3 Quarzmehlschichten – Korngröße und Rauheit

Die Glattheit und Gleichmäßigkeit der Oberfläche der Quarzmehlschichten hängen maßgeblich von der Korngröße des Quarzmehles ab. Das verwendete Quarzmehl trägt die Bezeichnung SF600. Diese Bezeichnung kennzeichnet mit dem S ein qualitätsgesichertes Produkt der Firma Quarzwerke, mit dem F den Herstellungsstandort Frechen und mit der 600, einer willkürlich gewählten Zahl, eine definierte Korngrößenverteilung mit einer mittleren Korngröße von 3  $\mu\text{m}$ . Um den Einfluss der Korngröße zu studieren wurden von diesem Anbieter auch weitere, bis auf die Korngrößenverteilung identische, Quarzmehle zur Verfügung gestellt. Eine Charakterisierung der Korngrößenverteilung ist in **Tabelle 3-2** gegeben.

**Tabelle 3-2:** Korngrößenverteilung der Quarzmehle SF600, SF500 und SF300 [51]

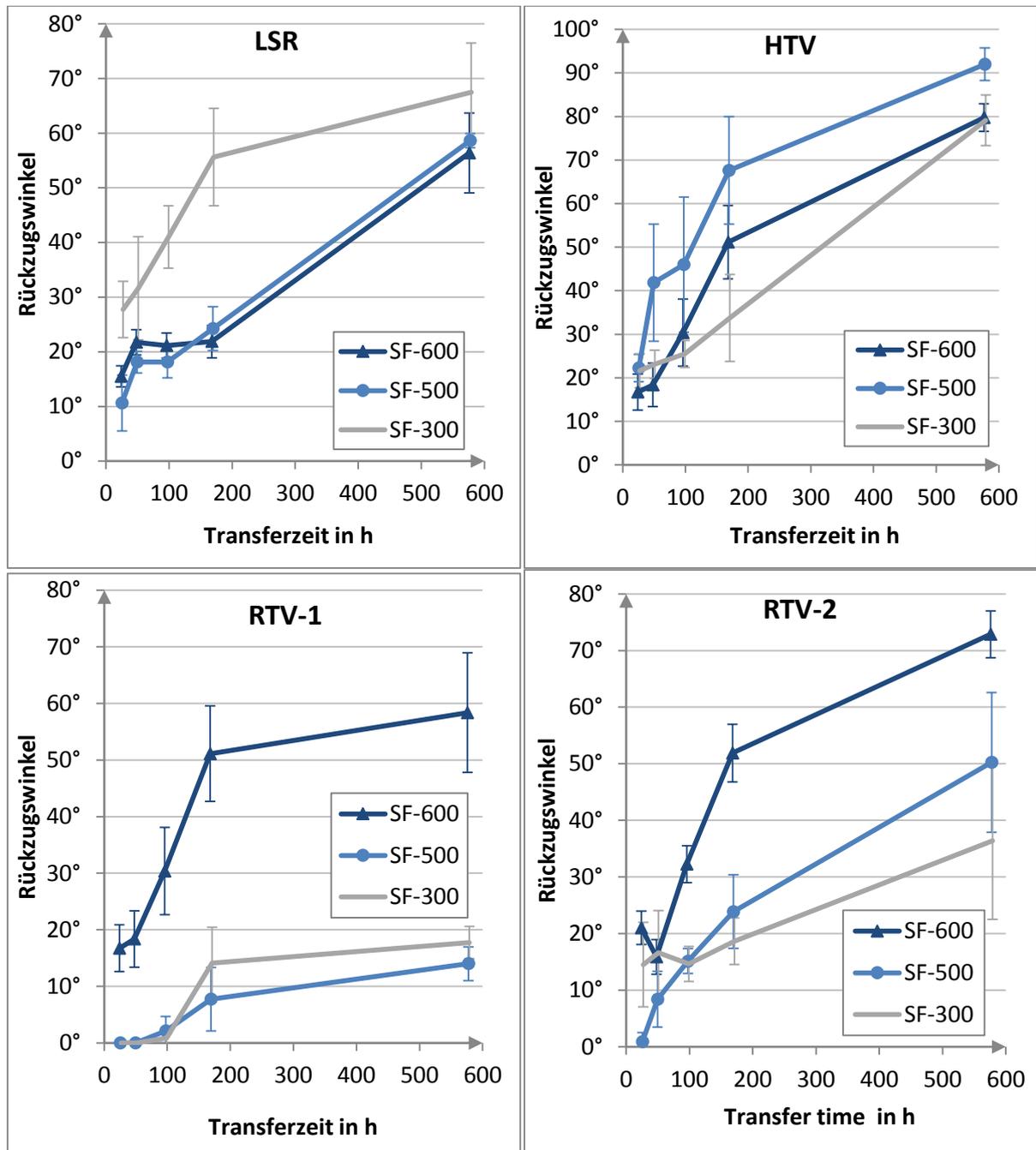
	SF600	SF500	SF300
Obere Korngröße $d_{95\%}$ in $\mu\text{m}$	10	13	34
Mittlere Korngröße $d_{50\%}$ in $\mu\text{m}$	3	4	10
Schüttdichte in $\text{g}/\text{cm}^3$	0,54	0,58	0,75
Spez. Oberfläche in $\text{cm}^2/\text{g}$	14000	12000	5000

Korndurchmesser in $\mu\text{m}$	Rückstand in Vol.-%		
	SF600	SF500	SF300
64	-	-	1
32	-	-	6
16	-	1	33
12	2	5	45
8	13	18	58
6	24	30	67
4	42	45	74
2	65	68	86

Da SF600 und SF500 gemäß Tabelle 3-2 eine vergleichsweise ähnliche Korngrößenverteilung aufweisen und SF300 eine deutlich gröbere, würde man zunächst ein weitgehend gleichartiges Verhalten für SF600 und SF500 vermuten, während das gröbere SF300 ähnlich wie die vergleichsweise groben Glaskugeln einen schnelleren Transfer zulassen sollten. Ein entsprechendes Ergebnis wurde für den Flüssigsilikonkautschuk gefunden (**Bild 3-6**). Untersucht man jedoch andere Silikonisierstoffe treten diese Verhältnisse nicht ein. Wäh-

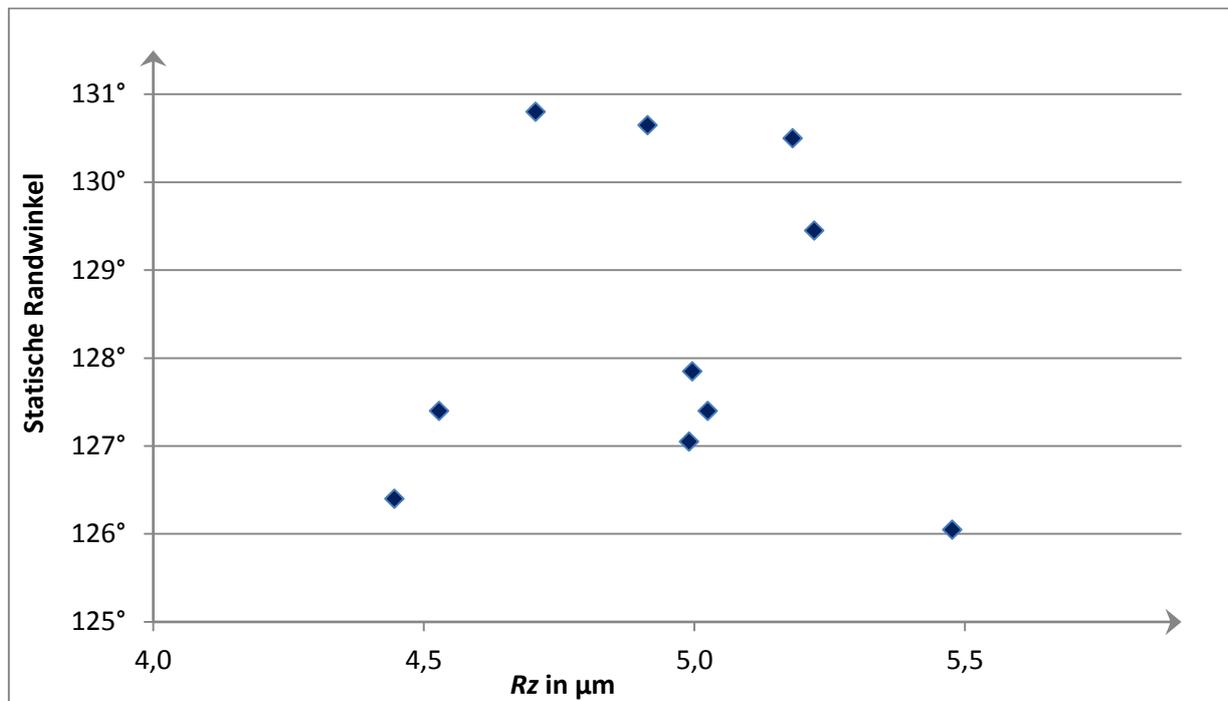
rend der Transfer bei HTV weniger stark von der Korngrößenverteilung beeinflusst wird, zeigt sich bei beiden raumtemperaturvernetzenden Silikonen ein signifikant schnellerer Transfervorgang für das SF600. Wiederholbar konnten diese vier dargestellten Ergebnisse erhalten werden. Eine mögliche Erklärung sind unterschiedliche Strukturen der migrierenden PDMS Ketten mit individuellen Wechselwirkungen zwischen den Siloxanketten und der Quarzmehlschicht während des Migrationsprozesses. In jedem Fall zeigen die Ergebnisse, dass die Korngröße des Quarzmehls spezifiziert werden muss. Alle weiteren Untersuchungen werden mit dem Quarzmehl SF600 durchgeführt.



**Bild 3-6:** Hydrophobietransfer durch Quarzmehlschichten unterschiedlicher Korngrößenverteilung (Mittelwerte aus 8 Messungen mit 95%-KI gemäß einer Normalverteilung)

Aufgrund der Dicke der Verschmutzungsschicht von 0,36 mm im nassen Zustand bildet sich die Rauheit der verwendeten Prüfkörper nicht auf die Rauheit der Verschmutzungsschichtoberfläche ab, sondern ist bei einheitlichem Auftragsprozedere auch stets einheitlich und von der Korngröße des Quarzmehles abhängig. Für SF600 stellt sich ein Rauheitswert

der Quarzmehloberfläche von ca.  $Rz = 5 \mu\text{m}$  ein. Dieser Wert ist rein zufällig identisch mit dem Rauheitskennwert, der für die definierten Oberflächen der Isolierstoffprüfkörper für die Bewertung der Hydrophobiebeständigkeit und der Hydrophobiewiederkehr definiert wurde. Im Folgenden wurde untersucht, ob die um  $Rz = 5 \mu\text{m}$  streuenden lokalen Rauheitsunterschiede für die Messwertstreuung der Randwinkelmessungen bestimmten zu einem Bewertungszeitpunkt verantwortlich sind. Dazu wurden mit 5 mm langen Messstrecken lokale Rauheitskennwerte ermittelt und anschließend Messtropfen auf die vermessenen Flächen gesetzt. Die sehr geringen Rauheitsunterschiede von lediglich  $\Delta Rz \approx 0,5 \mu\text{m}$  haben keine systematischen Auswirkungen auf die gemessenen Randwinkel (**Bild 3-7**).



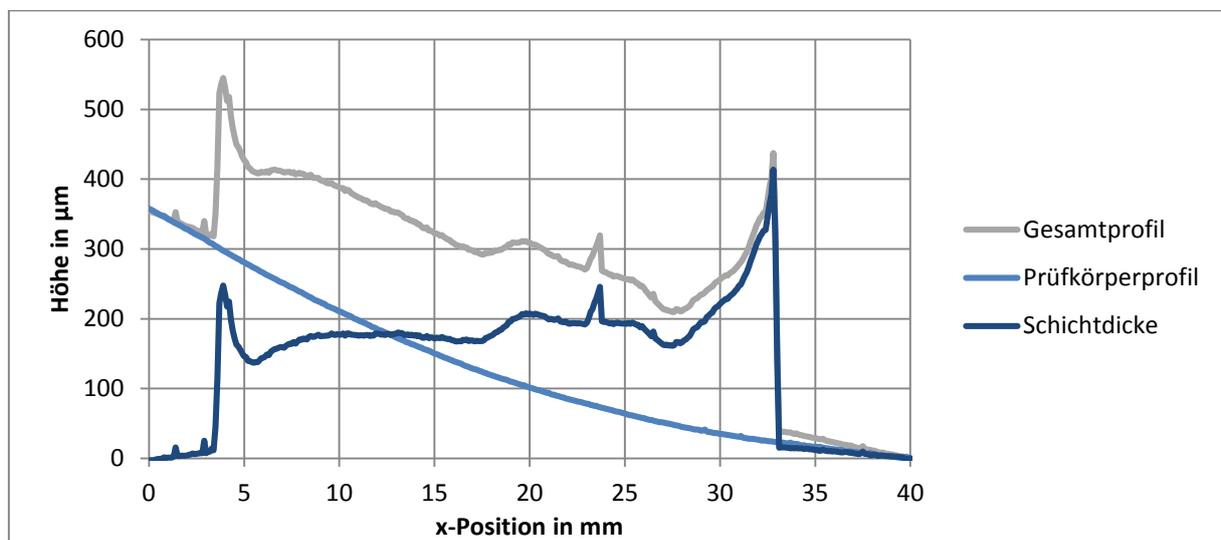
**Bild 3-7:** Statische Randwinkel auf einer SF600 Quarzmehloberfläche nach abgeschlossenem Hydrophobietransfer in Abhängigkeit der lokalen Rauheitscharakteristik  $Rz$

### 3.1.3.4 Schichtdicke der Verschmutzungsschicht

Generell gilt, dass mit zunehmender Schichtdicke der nachweisbare Hydrophobietransfer verzögert wird. Die zu klärenden Fragen sind:

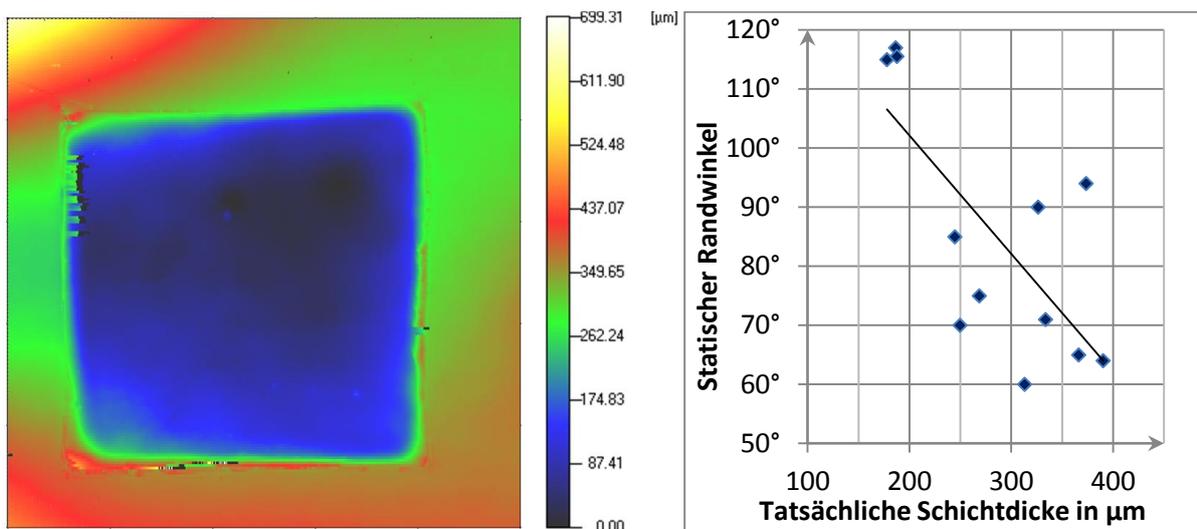
1. Wie hoch ist die tatsächliche Verschmutzungsschichtdicke nachdem der flüssige Anteil der Verschmutzung verdampft ist?
2. Kann die Messwertstreuung auf lokale Schichtdickenunterschiede zurückgeführt werden?

Zur Bestimmung der tatsächlichen Schichtdicken wird ein Gesamtprofil der Prüfkörperoberfläche bei aufgeklebter Maske und aufgetragener und getrockneter Verschmutzungsschicht an einer definierten Stelle gemessen. Nach Entfernen von Maske und Schmutzschicht kann ein exakt darunterliegendes Prüfkörperprofil aufgenommen werden. Die Subtraktion des Prüfkörperprofils vom Gesamtprofil resultiert im tatsächlichen Höhenprofil bzw. der Schichtdicke (**Bild 3-8**). Bei einer Maskenstärke von 0,36 mm kann eine Schichtdicke von ca. 0,2 mm ermittelt werden.



**Bild 3-8:** Laserprofilometrische Schichtdickenbestimmung

Einen Eindruck über die Gleichmäßigkeit der Fremdschichtdicke gibt auch die 2D-Aufnahme in (**Bild 3-9**).

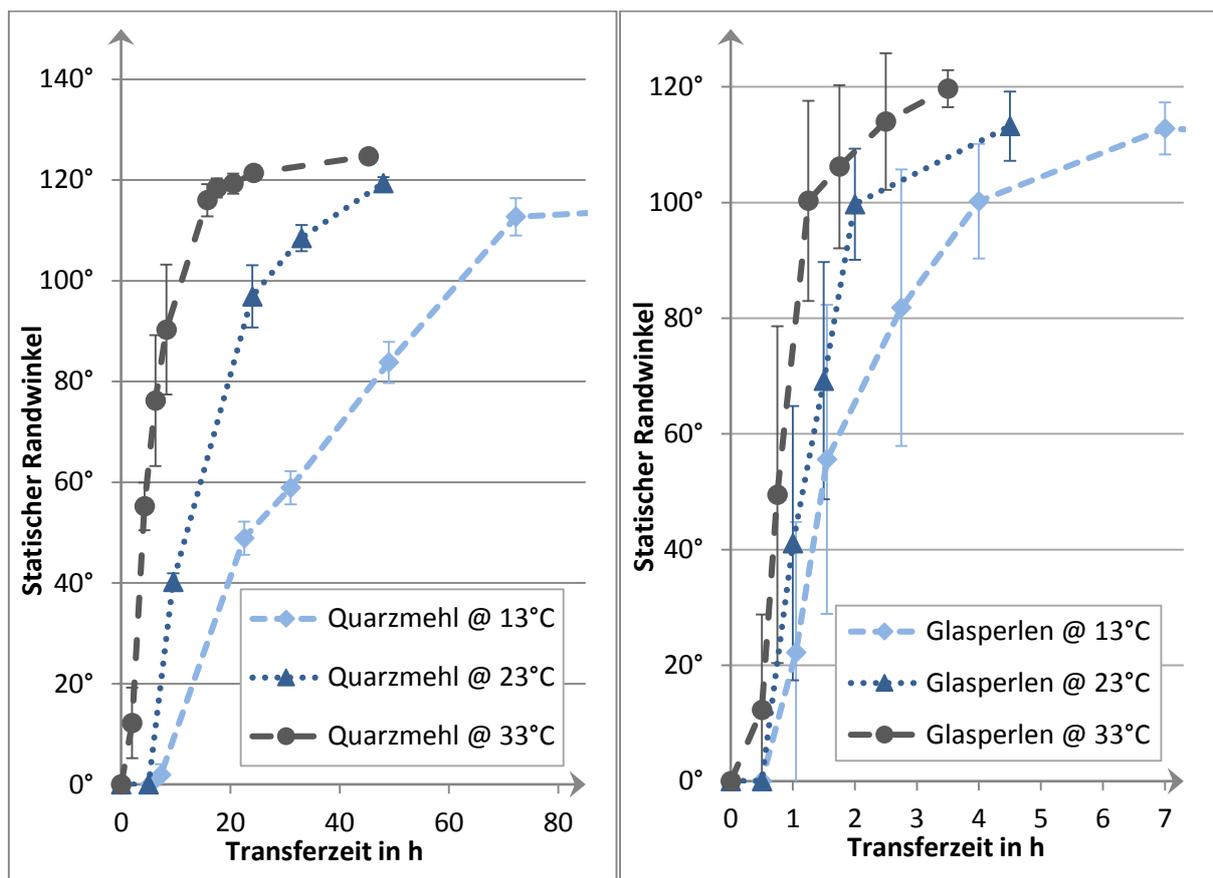


**Bild 3-9:** Laserprofilometer-Aufnahme eines Hydrophobietransfer-Prüfkörpers mit Maske und Verschmutzungsschicht (links). Hydrophobiezustand nach 22 h Transferzeit auf RTV-2-SiR in Abhängigkeit der tatsächlichen Schichtdicke am Messpunkt

Bringt man nach der Bestimmung des Gesamtprofils einen Messtropfen auf eine exakt bestimmte Position entlang der Profillinie und bestimmt den Randwinkel, so kann man nach Bestimmung und Subtraktion des Prüfkörperprofils die tatsächliche Schichtdicke am Ort des Messtropfens berechnen. Dies wurde für verschiedene dicke Folienmasken durchgeführt. Dabei wurde stets der Messtropfen nach 22 h Transferzeit aufgetragen und vermessen. Es bestätigt sich durch den generell sichtbaren Trend, dass höhere Schichtdicken zu niedrigeren Randwinkeln nach einheitlicher Transferzeit führen. Da allerdings in Einzelfällen auch stark unterschiedlich hohe Randwinkel bei einheitlichen Schichtdicken gemessen werden, ist die tatsächliche Schichtdicke am Messpunkt nicht allein ausschlaggebend für die Messwertstreuungen. Wahrscheinlich sind neben lokalen Dichteunterschieden vor allem Unterschiede in der Mikrotopographie am Messpunkt von Bedeutung.

### 3.1.3.5 Lagerungstemperatur während des Transfervorgangs

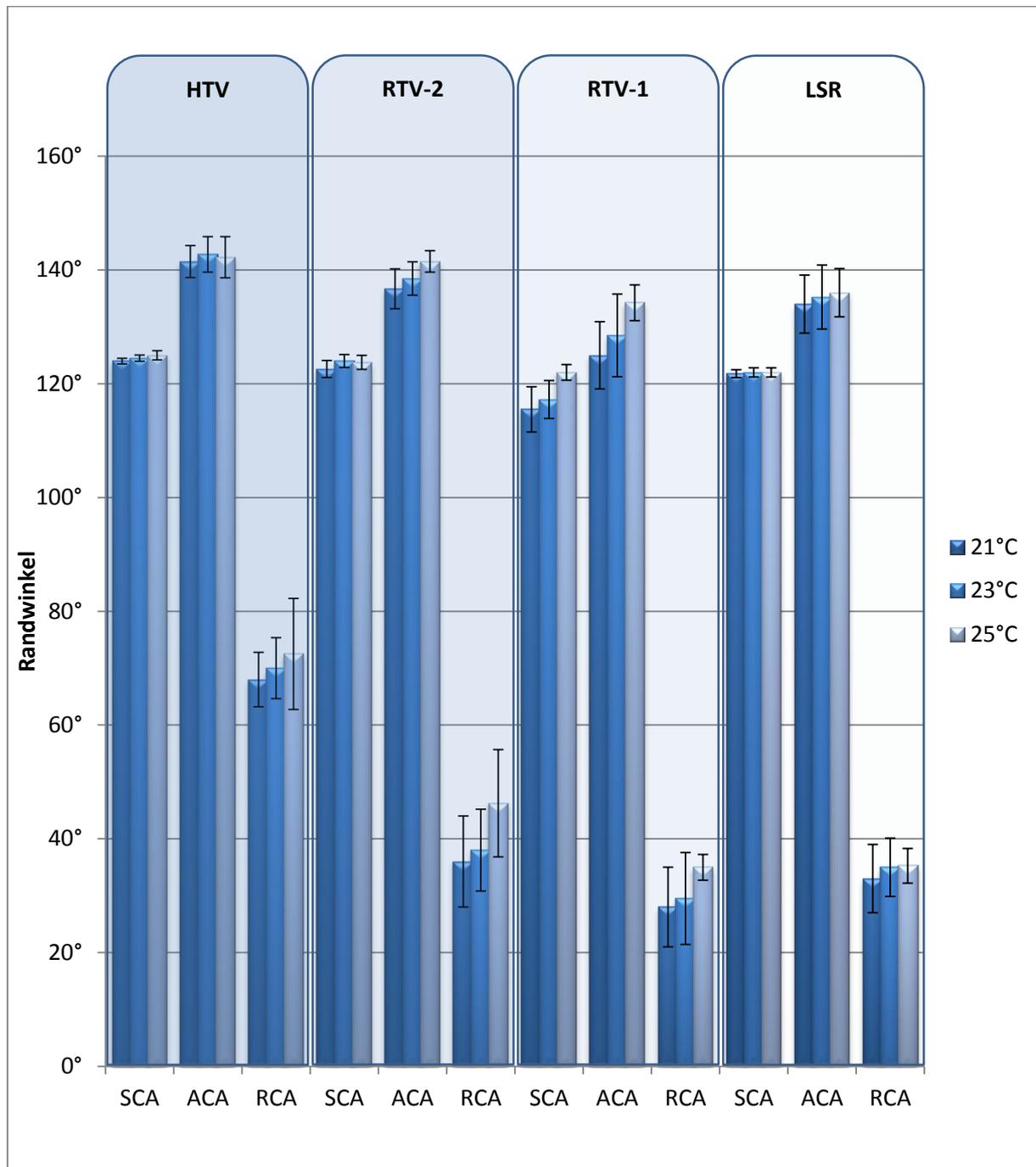
Die Lagerungstemperatur während des Transfervorganges hat maßgeblichen Einfluss auf die Transfargeschwindigkeit. Einen groben Überblick zum Temperatureinfluss für Quarzmehl und Glasperlschichten bietet **Bild 3-10**. Während sich bei einer 20 K Temperaturreduzierung von 33°C auf 13°C die Transferzeit bis zum Überschreiten des statischen Randwinkels von 100° beim Quarzmehl versiebenfachen, verdoppelt sich diese für die Glasperlen lediglich. Obwohl diese geringere Temperaturabhängigkeit generell von Vorteil für ein robustes Prüfverfahren ist, sind in den Diagrammen auch die generell größeren Streubereiche für Experimente mit Glasperlen zu erkennen.



**Bild 3-10:** Hydrophobietransfer in Abhängigkeit von der Lagerungstemperatur bei 50% r.F. für Quarzmehlschichten (links) und Glasperlschichten (rechts)

Weitere Untersuchungen haben gezeigt, dass der statische Randwinkel in den ersten 48 h des Transfervorgangs eine Bewertungsgröße für den Transfervorgang ist, der sensibel auf selbst kleine Temperaturunterschiede reagiert. So können signifikante Unterschiede zwischen den Transfervläufen einer Quarzmehlschicht auf RTV-2-SiR festgestellt werden die

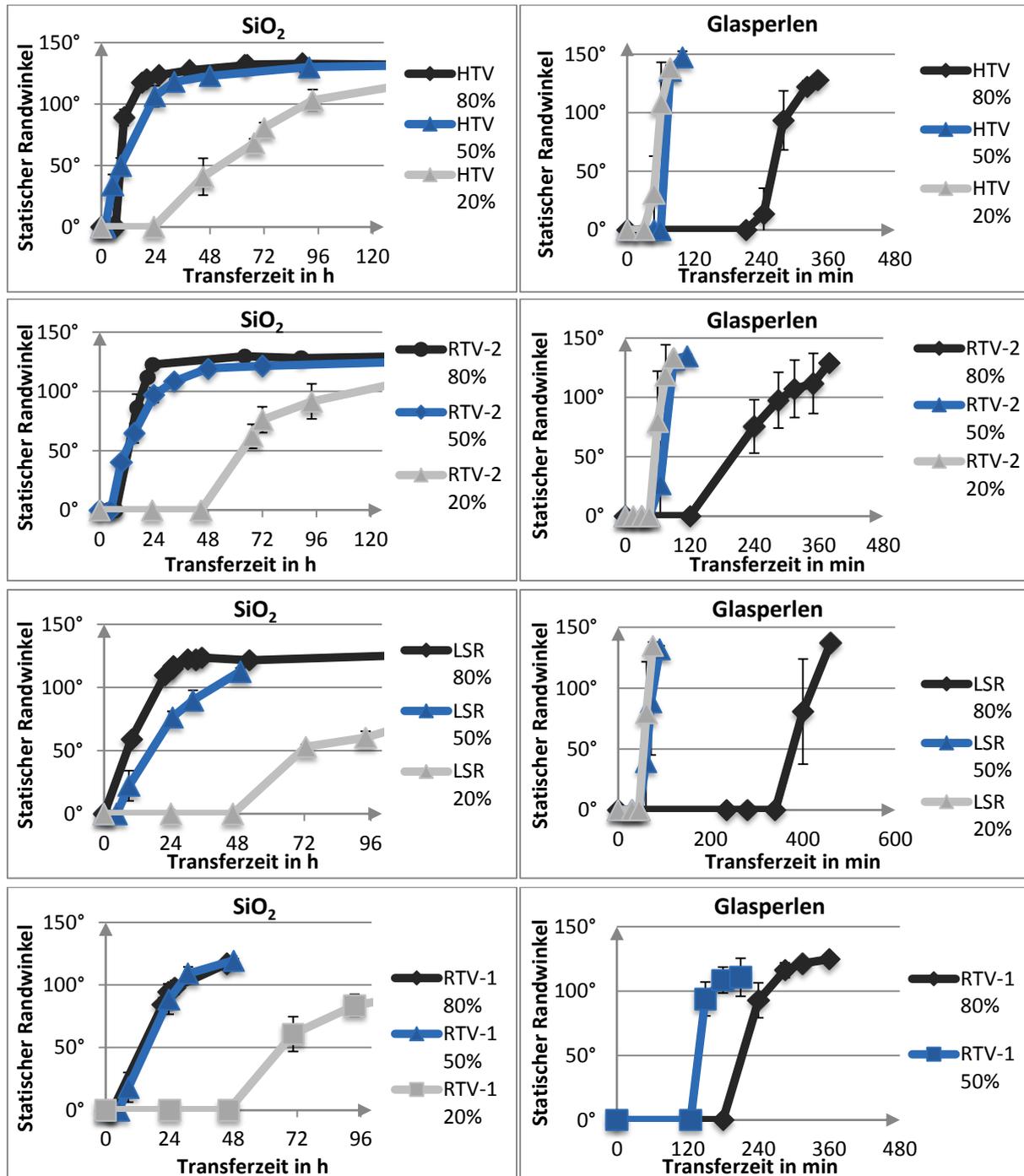
mit einer Temperaturdifferenz von 2 K gelagert wurden. Eine Spezifikation von  $\Delta T < \pm 1\text{K}$  ist aufgrund des daraus resultierenden gerätetechnischen Aufwandes nicht vorteilhaft. Wertet man statische oder dynamische Randwinkel nach 168 h Transferzeit aus, resultieren selbst Lagerungstemperaturunterschiede von  $\Delta T = \pm 2\text{K}$  nicht mehr in signifikanten Unterschieden (**Bild 3-11**). Die Lagerungstemperatur wird daher auf  $23^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$  festgelegt.



**Bild 3-11:** Statische und dynamische Randwinkel auf Quarzmehlschichten nach 168 h Transferzeit für unterschiedliche Temperaturen; SCA = Statischer; ACA = Vorrück-; RCA = Rückzugswinkel

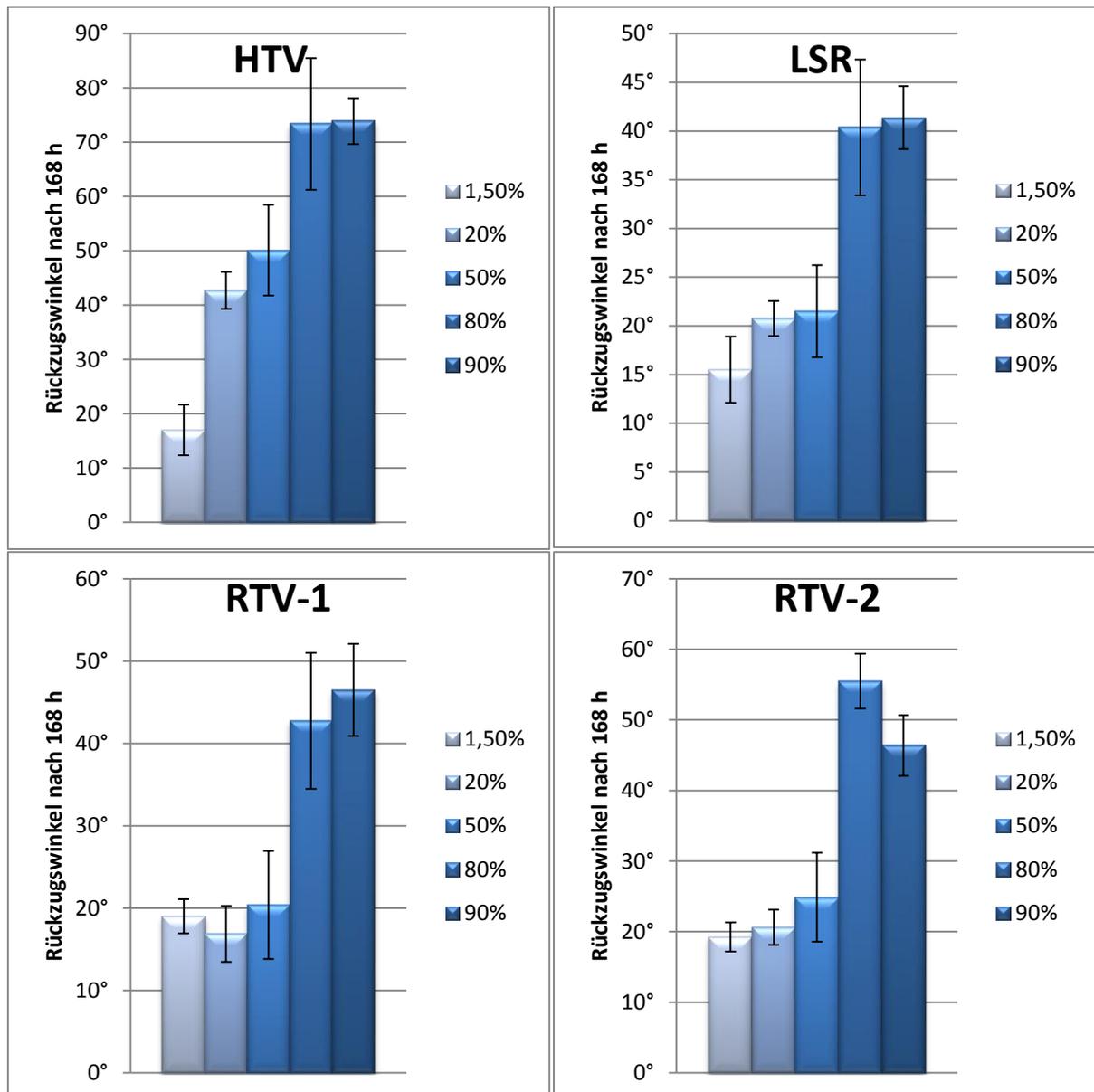
### 3.1.3.6 Lagerungsfeuchte während des Transfervorgangs

Auch hinsichtlich des Einflusses der Lagerungsfeuchte während des Transfervorganges unterscheiden sich die beiden Verschmutzungsschichtvarianten maßgeblich. Wie zuvor wird zunächst der dynamische Transferbeginn in den ersten Tagen bzw. Stunden des Transfervorgangs mit statischen Randwinkeln beobachtet. Einheitlich für alle vier in diesem Zusammenhang untersuchten Isolierstoffe nimmt die Transfergeschwindigkeit bei Quarzmehlschichten mit zunehmender relativer Feuchte zu. Bei Glasperlschichten verhält es sich gerade andersherum, wobei zwischen 20% r.F. und 50% r.F. nur ein geringer Unterschied besteht und bei 80% r.F. eine starke Verlangsamung des Transfervorgangs erkennbar ist (Bild 3-12).



**Bild 3-12:** Hydrophobietransfer durch Quarzmehlschichten (links) und Glasperlschichten (rechts) bei unterschiedlichen relativen Feuchten und 23°C

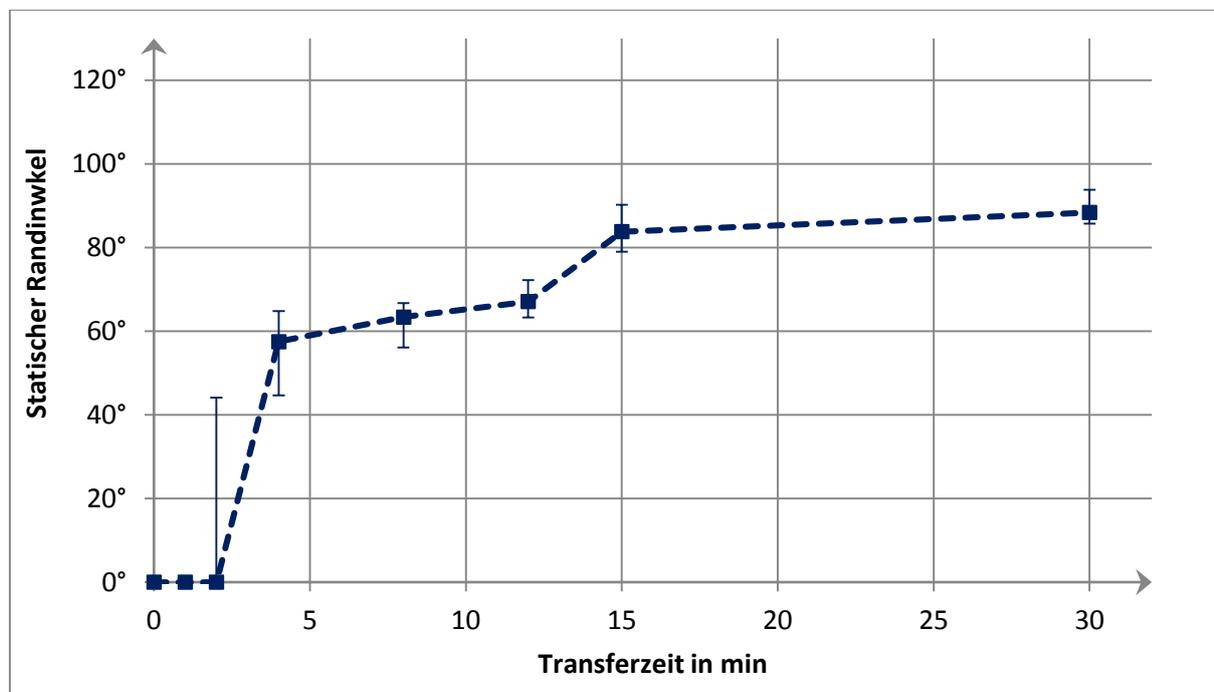
Die vier untersuchten Werkstoffe wurden auch für das später definierte Bewertungskriterium „Rückzugswinkel nach 168 h Transferzeit“ bei fünf unterschiedlichen relativen Feuchten und 23°C hinsichtlich ihres Transfervermögens bewertet (**Bild 3-13**). Bei einer Erhöhung der relativen Feuchte von 50% auf 80% tritt in allen Fällen eine starke Beschleunigung des Transfervorganges auf. Die Ergebnisse für 20% und 50% hingegen unterscheiden sich nicht signifikant. Eine Festlegung der Lagerungsfeuchte auf  $40\% \pm 10\%$  scheint daher als ausreichend genau. Dies und die hohen Anforderungen an die Temperaturkonstanz erfordern in jedem Fall einen Klimaschrank. Die chemischen Hintergründe dieses gegensätzlichen Verhaltens und die Unterschiede in der Interaktion der migrierenden PDMS Ketten mit den Verschmutzungsschichtpartikeln und der Feuchtigkeit sind nicht bekannt.



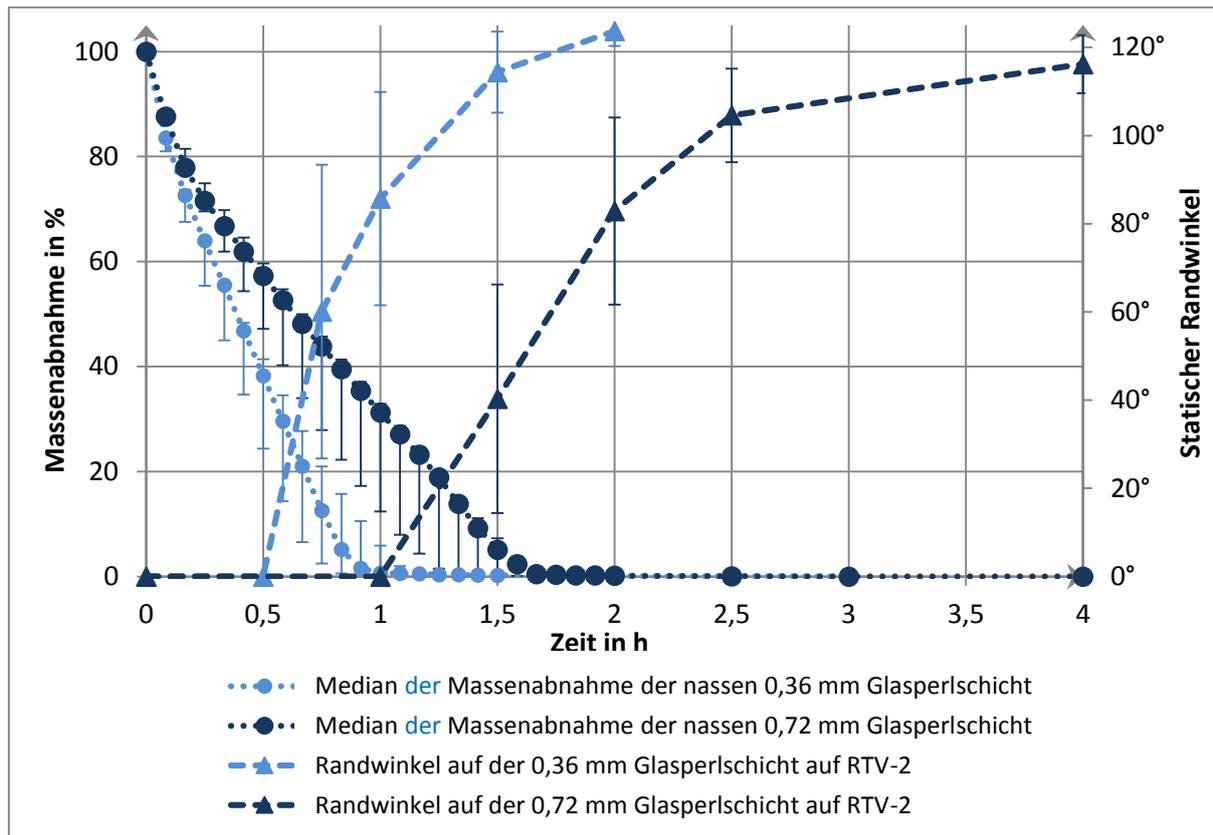
**Bild 3-13:** Rückzugswinkel auf Quarzmehlschichten nach 168 h Transferzeit in Abhängigkeit der relativen Luftfeuchte bei 23°C

### 3.1.3.7 Trocknungsvorgänge

Die generell größeren Streubereiche der Randwinkelmesswerte auf Glasperlschichten lassen sich auf das gegenüber den Quarzmehlschichten verschiedene Trocknungsverhalten zurückführen. Das vorangegangene Kapitel hat gezeigt, dass in beiden Fällen die Präsenz von Feuchtigkeit um und in der Verschmutzungsschicht maßgeblich die Transfergeschwindigkeit beeinflusst. Dies zeigt sich auch im Vergleich der Transfergeschwindigkeit von trocken und nass aufgetragenen Glasperlschichten. Durch eine trockene, 0,36 mm hohe Schüttung von Glasperlen kann innerhalb von 5 min bis 15 min eine ausgeprägte Hydrophobie erreicht werden (**Bild 3-14**). Bei einer nass aufgetragenen Schicht dauert dies ca. 1 h bis 2 h. Die Trocknung einer solchen Schicht dauert länger als eine halbe Stunde (**Bild 3-15**). Verwendet man doppelt so dicke, nass aufgetragene Schichten, erhöht sich die aus Massenabnahmen bestimmte Trocknungszeit um ca. den Faktor zwei. Der Anstieg der Randwinkel beginnt nach etwa der doppelten Zeit. Das legt die Vermutung nahe, dass bei Glasperlen der Transfervorgang erst einsetzt, wenn die Perlenschicht weitgehend trocken ist. Der Transfer durch die trockene Glasperlschicht ist dann sehr schnell. Insgesamt ist daher die Trocknungszeit lang gegenüber der Transferzeit. Streuungen der Trocknungszeit zwischen verschiedenen Prüfkörpern resultieren folglich in Streuungen der Randwinkelwerte auf diesen Prüfkörpern bei einem einheitlichen Messzeitpunkt. Bei Quarzmehlschichten hingegen beträgt die Trocknungszeit jedoch ebenfalls ca. eine knappe Stunde. Erste stabile von null verschiedene Randwinkel werden hingegen erst nach frühestens 8 h gemessen. Unabhängig davon ob der Transfer bereits durch die feuchte Schicht erfolgen kann oder erst nach der abgeschlossenen Trocknung einsetzt, werden Streuungen der Trocknungszeit nur im geringen Maße Streuungen der Randwinkelmesswerte nach sich ziehen. Die Streuungen der Trocknungszeit von Prüfkörper zu Prüfkörper wird vor allem durch Variation in der Luftströmung über den Prüfkörpern verursacht. In Klimaschränken findet typischerweise eine erzwungene Luftumwälzung statt. Wie dem Bild 3-15 zu entnehmen ist, variieren die Trocknungszeiten um bis zu dem Faktor zwei. Dies kann maßgeblich verbessert werden, wenn zur Lagerung der Prüfkörper im Klimaschrank ca. 20 cm tiefe PE Boxen mit perforierten Deckeln zum Luftaustausch eingesetzt werden, in denen die Prüfkörper auf den Bodenfläche aufgestellt werden.



**Bild 3-14:** Anstieg des statischen Randwinkels auf einer trockenen 0,36 mm hohen Glasperlschüttung auf einem RTV-2 Prüfkörper



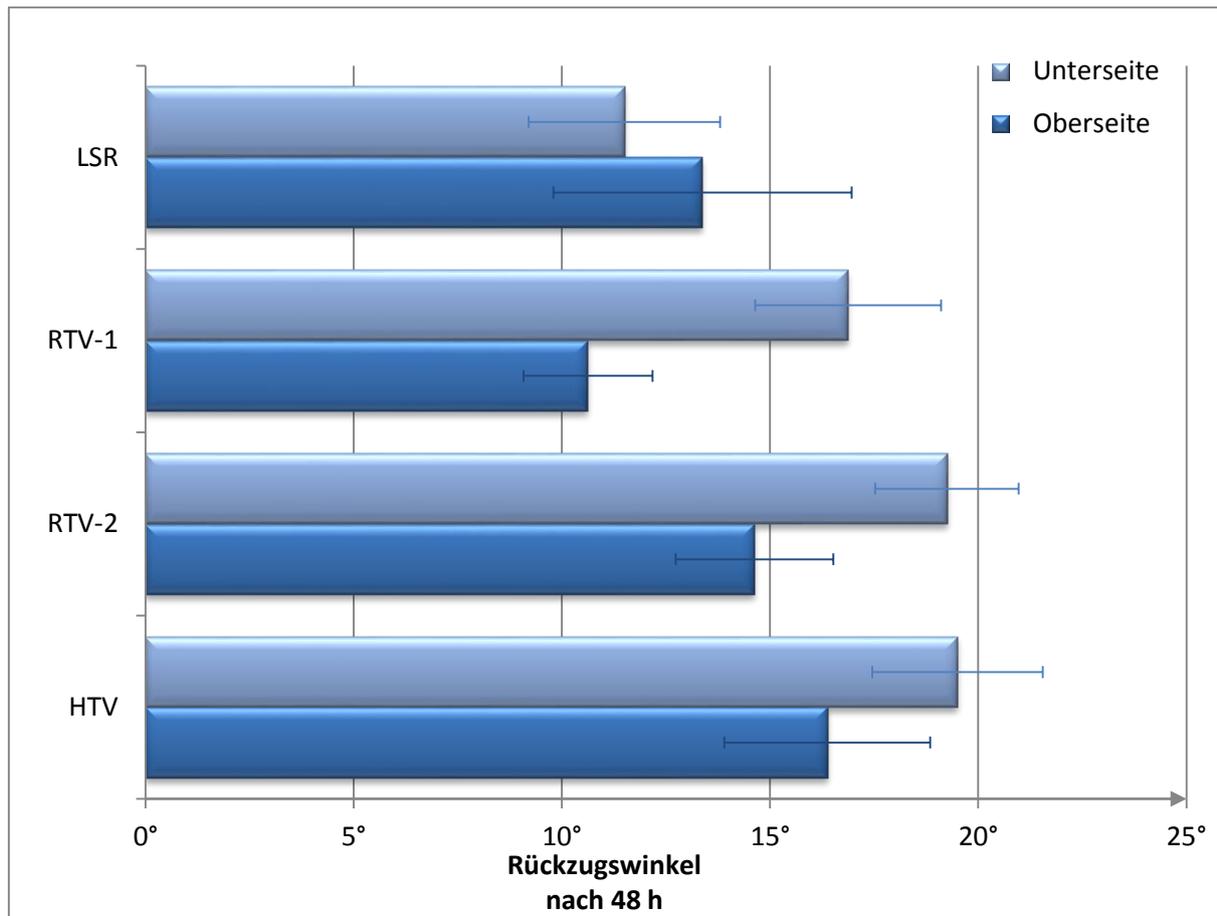
**Bild 3-15:** Massenabnahme von nassen Glasperlenschichten (Median und Spannweite von drei Messungen) und Randwinkelanstieg auf diesen Schichten (Mittelwerte und 95%-KI von 8 Messungen)

### 3.1.3.8 Prüfkörperdicke

Für die Isolierstoffe aus RTV-1 und RTV-2-SiR war es möglich, Prüfkörper mit einer minimalen Dicke von 0,22 mm und einer maximalen Dicke von 12 mm herzustellen. Erstere konnten durch das Beschichten einer Glaträgerplatte geformt werden. Das Transferverhalten aller verschiedenen Dicken war gleichartig. Da reale RTV-1-Coatings nicht dünner als die untersuchten 0,22 mm sind, reicht die untersuchte Dickenvariation aus.

### 3.1.3.9 Orientierungsabhängigkeit

Verschmutzung kann sich sowohl auf der Oberseite als auch auf der Unterseite von Isolatorschirmen absetzen, so dass die Orientierung der Schicht im Verhältnis zur Gravitationsrichtung unterschiedlich sein kann. Vor allem geht es bei den folgenden Betrachtungen aber um den Einfluss der Orientierung der Prüfkörper während ihrer Lagerung im Verlauf des Prüfverfahrens auf das Ergebnis der Randwinkelmessungen. Dazu wurden Prüfkörper hergestellt, deren Verschmutzungsschicht auf der Oberseite bzw. auf der Unterseite des Prüfkörpers aufgebracht wurde. Die Hälfte der zunächst einheitlich hergestellten Prüfkörper wurde dazu, nach einer Antrocknungsphase von ca. zehn Minuten, mit der Folienmaske nach unten auf eine Hasendrahtkonstruktion gelegt. Nach dieser Wartezeit von 10 min ist die Quarzmehlschicht ausreichend stabil und trocken. Die Gitterkonstruktion erlaubt eine mit dem Normalfall vergleichbare Luftzirkulation. Vergleichende Messungen zeigen, dass der Hydrophobietransfer an den nach unten orientierten Schichten beschleunigt abläuft (**Bild 3-16**). Es kann vermutet werden, dass die PDMS Ketten in Richtung der Schwerkraft leichter migrieren können als entgegen der Schwerkraft. Vielleicht wird aber auch die Dichte der Schicht durch die im zweiten Teil der Trocknungsphase anders orientierte Schwerkraft verändert. In jedem Fall muss auf eine einheitliche horizontale Lagerung aller Prüfkörper geachtet werden.

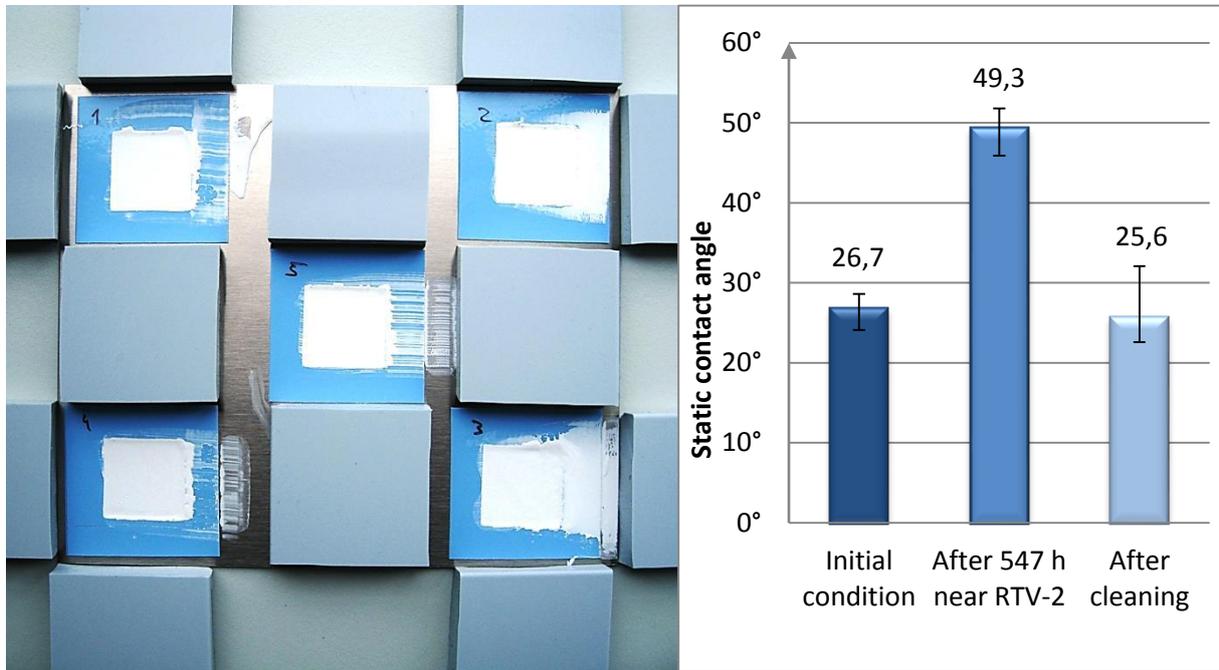


**Bild 3-16:** Orientierungsabhängige Rückzugswinkel auf einer Quarzmehlschicht nach 48 h Transferzeit

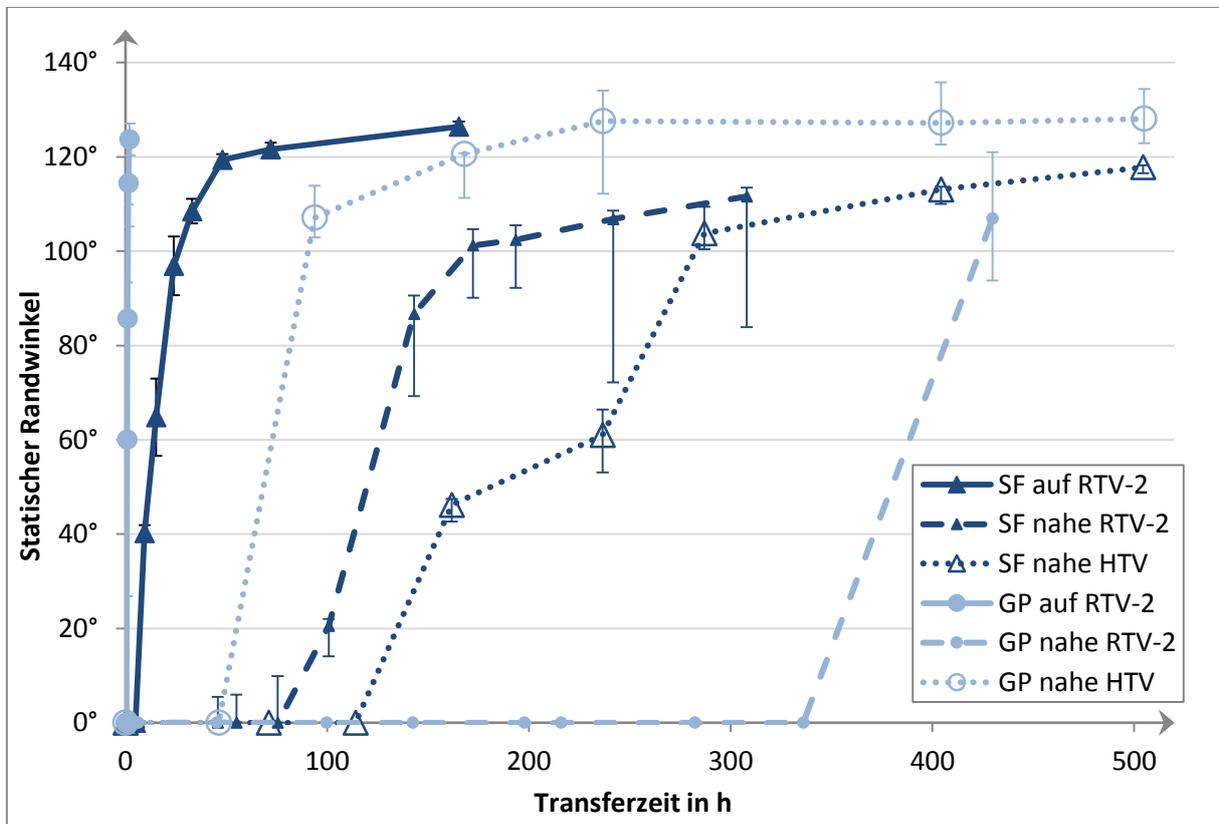
### 3.1.3.10 Transfer über den Luftraum

Die Ausgasung von PDMS-Ketten aus Silikonelastomer-Feststoffen und die mögliche Anlagerung derselben auf in der Nähe befindlichen Oberflächen ist ein bekanntes und in der Regel unerwünschtes Phänomen. So wird beispielsweise eine Glasplatte in einem Exsikkator nahe RTV-2-SiR nach einer gewissen Zeit einen größeren statischen Randwinkel aufweisen als ohne Silikon in der Nähe. Die Anlagerungen an der Glasplatte lassen sich durch einfaches Abwischen der Platte leicht entfernen (**Bild 3-17**). In diesem Kapitel werden die Untersuchungsergebnisse zum Einfluss dieses Phänomens auf die Bewertung des Hydrophobietransfers zusammengefasst. Generell ist es schwierig einzustufen, ob dieses Phänomen im Zusammenhang mit dem Hydrophobietransfer als unerwünscht angesehen werden sollte. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Hydrophobierung verschmutzter Oberflächen auf Isolatoren im Hochspannungsfreilufteinsatz von derartigen Prozessen mitverursacht wird. Aufgrund der geringen Schichtdicke realer Verschmutzungsschichten ist allerdings nicht davon auszugehen. Daher soll die Hydrophobierung der Messfläche durch PDMS-Ausgasung keinen Einfluss auf das Hydrophobietransfer-Prüfverfahren haben. Die Ausgasungsrate hängt von der speziellen Silikonformulierung, der freien Silikonoberfläche, der Temperatur u.a. Faktoren ab. Da eine dichte Versiegelung der freien Silikonoberflächen nicht mit angemessenem Aufwand sichergestellt werden kann, geht es hier vorrangig um die Quantifizierung des Einflusses der Ausgasung auf das Prüfverfahren bei der Verwendung der üblichen, spezifizierten Prüfkörpergeometrie. In einem ersten Experiment wurden Quarzmehl- und Glasperlschichten auf einer Metallplatte aufgetragen und der Hydrophobietransfer durch die Luft von angrenzend aufgestellten RTV-2 und HTV-SiR Prüfkörpern beobachtet (**Bild 3-17**). In Abhängigkeit des PDMS ausgasenden Silikontyps werden entweder Quarzmehl- oder Glasperlschichten schneller hydrophob (**Bild 3-18**). Die Hydrophobie-

zung über den Luftraum dauert selbst bei den angewendeten großen unbedeckten Silikonflächen um ca. eine Größenordnung länger als der Transfer durch Migration in die direkt angelagerte Schicht. Im Falle der Quarzmehlschicht erreichen die statischen Randwinkel auch nach langen Zeiten nicht die Höhe wie beim direkten Transfer.

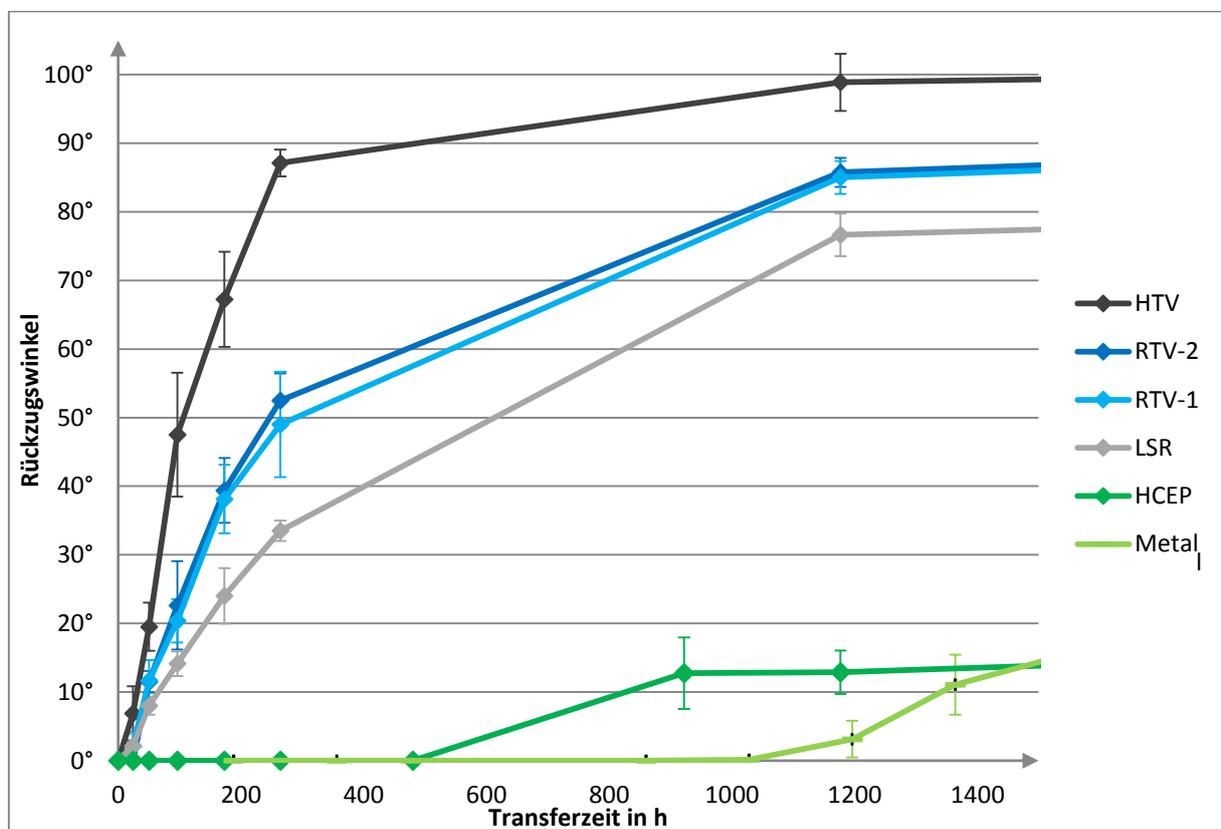


**Bild 3-17:** Rechts: Statischer Randwinkel auf einer Glasplatte in einem Exsikkator vor und nach der Einlagerung von RTV-2-SiR Platten im Abstand von ca. 10 cm von der Glasplatte; Links: Anordnung zum Messen des Transfers über den Luftraum

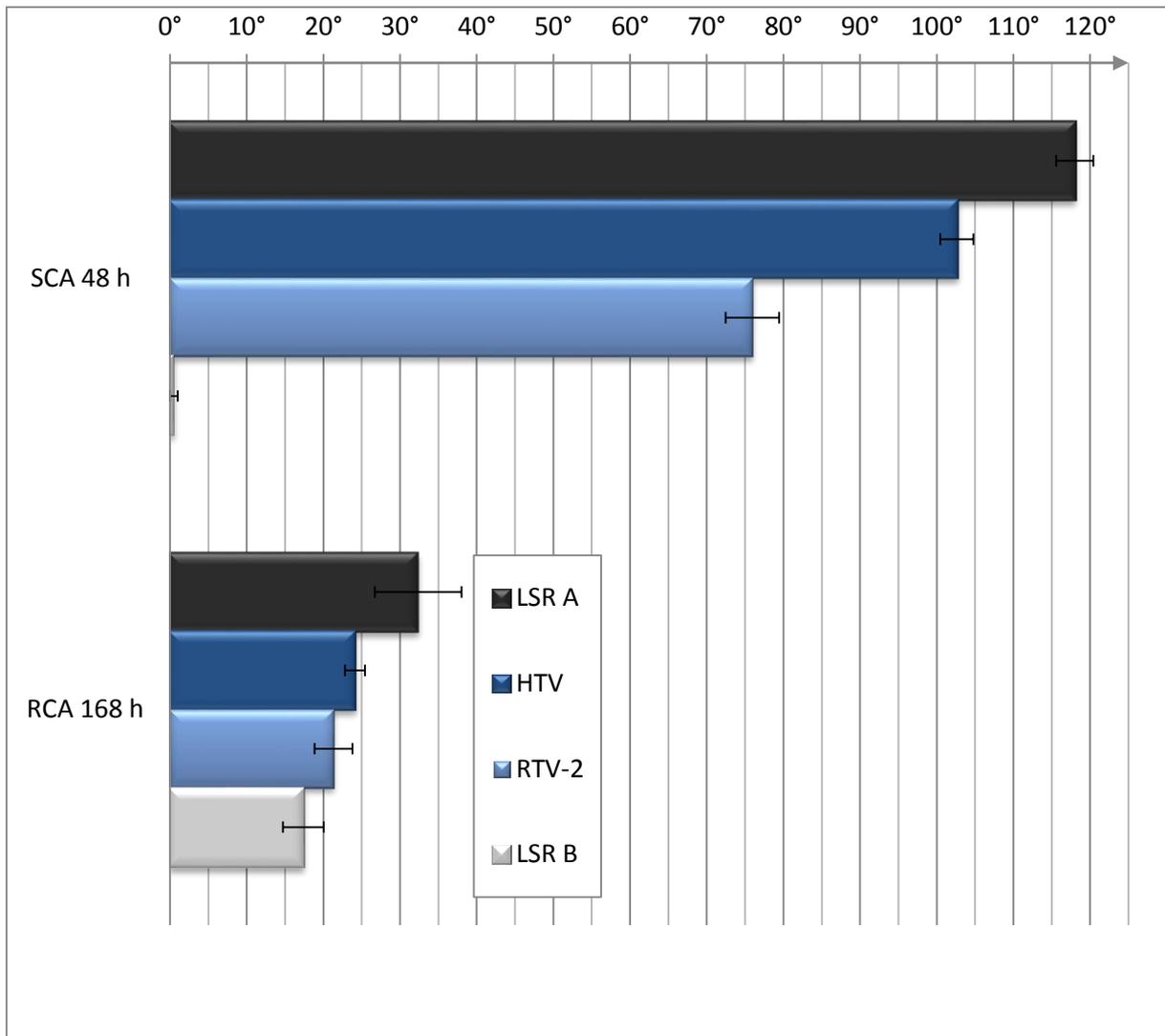


**Bild 3-18:** Hydrophobietransfer durch Ausgasung von PDMS Ketten aus der Feststoffoberfläche

Zusätzlich zu diesem konstruierten Fall der Platzierung großer unbedeckter Silikonoberflächen nahe den Verschmutzungsschichtoberflächen, sollten der Einfluss der Ausgasung im Normalfall des Prüfverfahrens, bei dem der Großteil der Prüfkörperoberflächen mit der Maske und der Verschmutzungsschicht bedeckt sind, untersucht werden. Dazu wurden in den beschriebenen PE-Aufbewahrungsboxen gemischt Silikonprüfkörper, HCEP und Verschmutzungsschichten auf Aluminiumblöcken aufgestellt. Letztere können ausschließlich durch Ausgasungs- und Kriechvorgänge hydrophobiert werden. **Bild 3-19** zeigt die Auswirkungen auf die Rückzugswinkel. Rückzugswinkel unter  $10^\circ$  sind in der Praxis sehr schwer und daher nur unzuverlässig von Rückzugswinkeln auf komplett hydrophilen Oberflächen zu unterscheiden, auf denen diese null Grad betragen sollten. Während die Rückzugswinkel der Schichten auf Silikonisierstoffen diese Nachweisgrenze von  $10^\circ$  nach ca. 48 h überschreiten, geschieht das für die auf HCEP aufgetragenen Schichten nach ca. 800 h. Die Testflächen auf den Aluminiumblöcken hingegen überschreiten diese Marke erst nach ca. 1400 h. Aufgrund der gemessenen Verläufe kann man davon ausgehen, dass die Messung der Rückzugswinkel auf den untersuchten Quarzmehlschichten bis ca. 1000 h von den auftretenden Ausgasungsvorgängen unbeeinflusst ist. Das favorisierte Bewertungskriterium „Rückzugswinkel nach 168 h“ ist daher mit Sicherheit auch bei einer gemischten Lagerung unterschiedlicher Isolierstoffe in derselben Aufbewahrungseinheit vom Transfer über die Luft unverfälscht. Dies gilt explizit für Experimente bei  $23^\circ\text{C}$  und 50% r.F.. Für höhere Temperaturen nimmt die Ausgasungsrate stark zu. Um zu bestimmen welcher der untersuchten Isolierstoffe in der Nähe befindliche Quarzmehlschichten am schnellsten durch Ausgasung hydrophobiert, wurden weitere Experimente bei erhöhter Temperatur von  $80^\circ\text{C}$  durchgeführt. Dazu wurden  $150\text{ mm} \times 150\text{ mm} \times 6\text{ mm}$  große Silikonplatten des jeweiligen Produkttyps in den zuvor gereinigten Klimaschrank gelegt und eine Quarzmehltestschicht ohne direkten Kontakt 50 mm über den Silikonprüfkörper platziert. Statische und dynamische Randwinkel wurden über der Zeit aufgezeichnet. **Bild 3-20** zeigt ein klares Isolierstoffranking für das Transfervermögen über diesen Luftweg. Während bei der Standard-LSR Variante bereits nach 48 h die statischen Randwinkel die  $120^\circ$  Marke erreichen, gibt es auch andere LSR Formulierungen bei denen nach dieser Zeit noch keine Randwinkel beobachtbar sind.



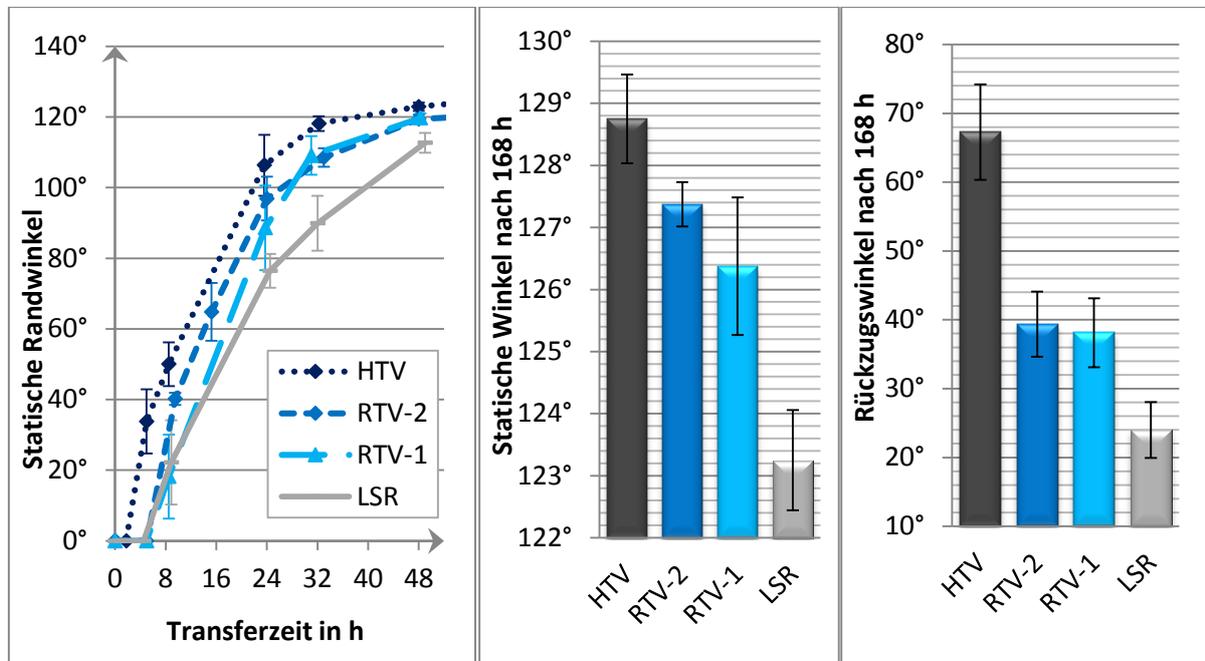
**Bild 3-19:** Hydrophobietransfer im Vergleich zur Hydrophobierung einer Quarzmehlschicht durch Migration von PDMS Ketten durch den Luftraum. Testschicht auf Metallblock



**Bild 3-20:** Randwinkel auf Quarzmehlschichten auf Metallblöcken hydrophobiert durch Migration von PDMS Ketten durch den Luftraum bei 80°C und 50% r.F.; Quarzmehlschichten im Abstand von 50 mm von Siliconplatten mit den Abmessungen 150 mm x 150 mm x 6 mm aus unterschiedlichen Produkttypen

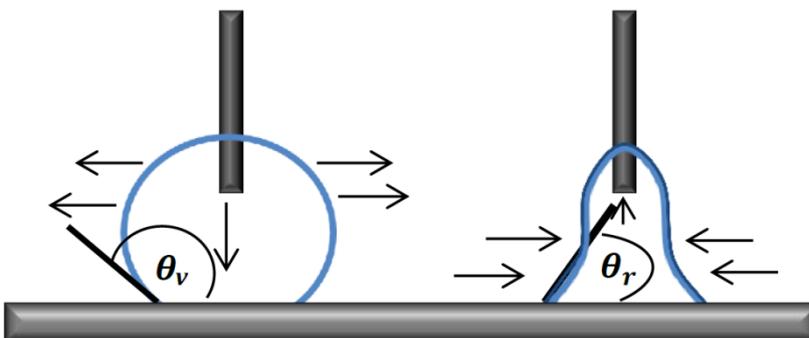
### 3.1.4 Präzisierung der Prüfparameter und Bewertungskriterien

Das beobachtete Hydrophobietransfer-Vermögen der untersuchten Silikonisierstoffe ist in allen Fällen generell hoch im Vergleich zu den anderen Isolierstofffamilien. Dennoch können mit Hilfe der Randwinkelmessung auch Unterschiede zwischen den einzelnen Silikontypen festgestellt werden. Zahlreiche Messungen unter klimatischen Normalbedingungen haben gezeigt, dass sowohl die Bewertung mit statischen Randwinkeln als auch die mit Rückzugswinkeln einheitliche Isolierstoffrankings ergibt **Bild 3-21**.



**Bild 3-21:** Isolierstoffrankings erstellt mit statischen Randwinkeln und mit Rückzugswinkeln nach 168 h sowie der Verlauf der statischen Randwinkel in den ersten 48 h

Der Vorteil bei der Verwendung statischer Randwinkel besteht in der einfachen und leicht reproduzierbaren Vorgehensweise, sowie des geringen Zeitaufwandes für die Durchführung der Messung. Für die Bestimmung von Rückzugswinkeln hingegen müssen zahlreiche Parameter definiert und beachtet werden. Hinzu kommen eine subjektive Komponente durch den Experimentator beim Ablesen der Rückzugswinkel und ein vergleichsweise hoher Zeitaufwand. Der Vorteil bei der Verwendung von Rückzugswinkeln ist eine erhöhte Differenzierbarkeit der verschiedenen Silikonprodukttypen. Die Unterschiede fallen deutlicher aus als bei den statischen Randwinkeln. Auch ist die Beeinflussung durch die Ausgasungsvorgänge geringer. Aus Bild 3-21 kann auch entnommen werden, dass die typischen Streubreiche im dynamischen Anfangsverlauf in den ersten 48 h größer sind als nach 168 h. Demnach wird als Bewertungskriterium der Rückzugswinkel nach 168 h Transferzeit vorgeschlagen. Die Messung des Rückzugswinkels unter Verwendung der „Volumenänderungsmethode“ (**Bild 3-22**) soll dabei gemäß der folgenden Beschreibung durchgeführt werden.



**Bild 3-22:** Vorrückwinkel  $\theta_v$  und Rückzugswinkel  $\theta_r$  in der Volumenänderungsmethode

1. Aufsetzen eines 5  $\mu\text{l}$  Tropfens durch „Abholen“ mit der Prüfkörperoberfläche.
2. Messung des statischen Randwinkels ohne Kanüle im Tropfen im Tangentenverfahren. Ergebnis ist der Mittelwert aus linken und rechtem Randwinkel.
3. Einführen der Kanüle und mittiges Ausrichten im Tropfen in etwa 1/3 der Tropfenhöhe von der Quarzmehloberfläche entfernt, Einstellen der Basislinie.
4. Hinzu-Dosieren von 15  $\mu\text{l}$  mit einer Geschwindigkeit von 1  $\mu\text{l/s}$ , Beobachten der Vorrückwinkel an der sich ausbreitenden Seite und Festhalten des größten auftretenden Vorrückwinkels. Dabei ist wichtig überprüfen zu können, ob die angelegten Tangenten korrekt sind.
5. Dabei zur Messung das Tangentenverfahren verwenden (statt Ellipse oder Kreis oder Young-Laplace), da das Tangentenverfahren das einzige ist, welches unsymmetrische Winkel bestimmen kann und die Winkel in der Regel unsymmetrisch sind.
6. Absaugen von 10  $\mu\text{l}$  mit großer Geschwindigkeit (z.B. 10  $\mu\text{l/s}$ ) um den gesamten Messzeitaufwand zu reduzieren.
7. Absaugen von ca. 8  $\mu\text{l}$  mit sehr langsamen 0,1  $\mu\text{l/s}$ , dabei Messung der Rückzugwinkel mit dem Tangentenverfahren, Überprüfung der Korrektheit der angelegten Tangenten unerlässlich, Festhalten des größten auftretenden Rückzugwinkels. Das Zurücklassen von 2  $\mu\text{l}$  Tropfenrückstand verringert den Grad der Verunreinigung der Messflüssigkeit in der Kanüle.
8. Dabei beachten: Einfluss der Kanüle: Messwert wird verfälscht je näher der Rückzugwinkel an der Kanüle gemessen wird.  $\rightarrow$  Messen möglichst bei Beginn der Kontraktion.

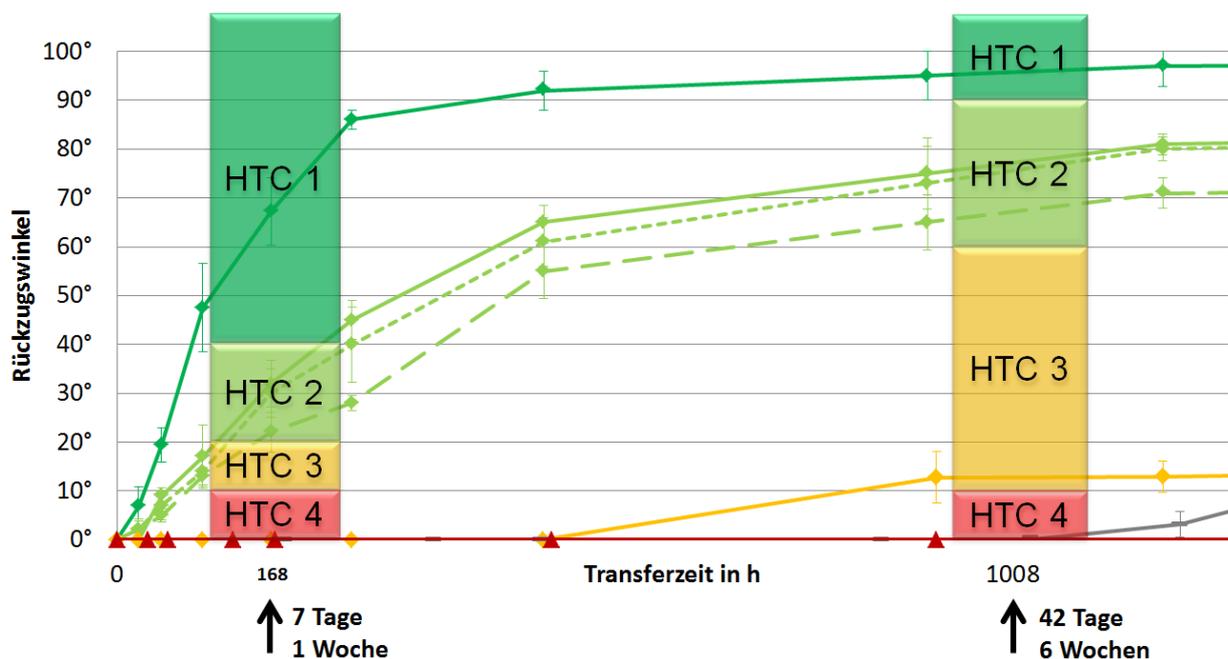
### 3.2 Klassifizierung polymerer Isolierstoffe bezüglich des Hydrophobietransfers

In der Arbeit [10] wurde darauf hingewiesen, dass mit dem Maskenverfahren nach damaligen Stand nicht zwischen verschiedenen Silikonisolerwerkstoffen, die speziell für die Hochspannungsisolierertechnik entwickelt wurden, unterschieden werden kann. Zu diesem Zeitpunkt wurden für die Bewertung statische Randwinkel in den ersten 24 h des Transfervorganges herangezogen. Mithilfe der zuvor definierten Vorgehensweise und Empfehlungen, kann jetzt unter Verwendung des neuen Bewertungskriteriums erfolgreich zwischen verschiedenen Produkttypen und Formulierungen unterschieden werden. Trotz der Vielzahl zum Teil maßgeblicher Einflussfaktoren, bleibt unter Berücksichtigung des oben beschriebenen Prozedere, das zu bestimmende Transfervermögen der untersuchten Werkstoffe der Haupteinfluss auf die Ausprägung der beobachtbaren Randwinkel. Zwischen Silikonwerkstoffen mit einem besonders starken bzw. besonders schwachen Transfervermögen, befindet sich eine große Gruppe von Produkten, deren Transfervermögen weitgehend gleichartig ist. Dennoch ist es möglich die teils geringen Unterschiede im Transfervermögen der verschiedenen Formulierungen sichtbar zu machen. Dazu ist es notwendig das beschriebene HTPV für eine relative Bewertung einzusetzen. Damit ist gemeint, dass zwei Gruppen von Prüfkörpern, welche zur gleichen Zeit auf gleiche Art und Weise vorbereitet, gereinigt, gelagert, mit Verschmutzung versehen und von einem einzigen Experimentator vermessen wurden, untersucht werden. Die Einflussgrößen, welche schwer kontrollierbar sind (Qualität des Quarzmehls, manueller Schichtauftrag, Experimentator- und Geräteabhängigkeit der Randwinkelbestimmung) sind dann vereinheitlicht und es kann zuverlässig von etwaigen Unterschieden in den gemessenen Randwinkeln auf unterschiedliches Transfervermögen geschlossen werden. Im Sinne eines international anwendbaren und normungsfähigen Prüfverfahrens ist aber vor allem eine absolute Klassifikation notwendig. Das Vorhandensein der schwer kontrollierbaren Einflussfaktoren bedingt eine gewisse Ungenauigkeit bei der Bestimmung der Randwinkel. Mit der Einführung von Randwinkelbereichen und der Zuordnung der untersuchten Werkstoffe in diese Beiche oder Klassen (**Tabelle 3-3**) kann eine absolute Bewertung des Transfervermögens der untersuchten Isolierstoffe vorgenommen werden. Im Folgenden werden also sog. Hydrophobietransferklassen HTC (hydrophobicity transfer class) definiert. Aus der Zusammenschau aller im Laufe des Projekt an den Forschungsstellen FS1 und FS2 erzielten Ergebnisse haben sich folgende Klassengrenzen für die reproduzierbare Einordnung der Werkstoffe in als sinnvoll erwiesen.

**Tabelle 3-3:** Definition von Hydrophobietransferklassen und deren Klassengrenzen

Hydrophobicity Transfer Class: HTC	Klassifizierung des Transfervermögens:	Rückzugswinkel* nach 168 h = 7 d	Rückzugswinkel* nach 1008 h = 42 d
1	Sehr schnell	> 40°	> 90°
2	Schnell	40° bis 20°	90° bis 60°
3	Langsam	20° bis 10°	60° bis 10°
4	Nicht feststellbar	< 10°	< 10°

Neben dem favorisierten Bewertungskriterium und der Auswertung des Rückzugswinkels nach 168 h wird noch eine alternative Bewertungszeit von 1008 h vorgeschlagen. Die Intention ist es damit auch Werkstoffe, die einen vergleichsweise langsamen Hydrophobietransfer zeigen einer Hydrophobietransferklasse zuordnen zu können, die ein endliches Transfervermögen bescheinigt. Die vorgeschlagenen 1008 h sind eine Zeit, welche unter den beschriebenen Bedingungen schon Hydrophobie auf Quarzmehlschichten auf HCEP zeigt, aber noch keine auf den auf Metallblöcken gelagerten Schichten. In **Bild 3-23** sind zur Veranschaulichung die Hydrophobietransferklassen von typischen Messergebnissen dargestellt.

**Bild 3-23:** Definition von Hydrophobie-Transfer-Klassen

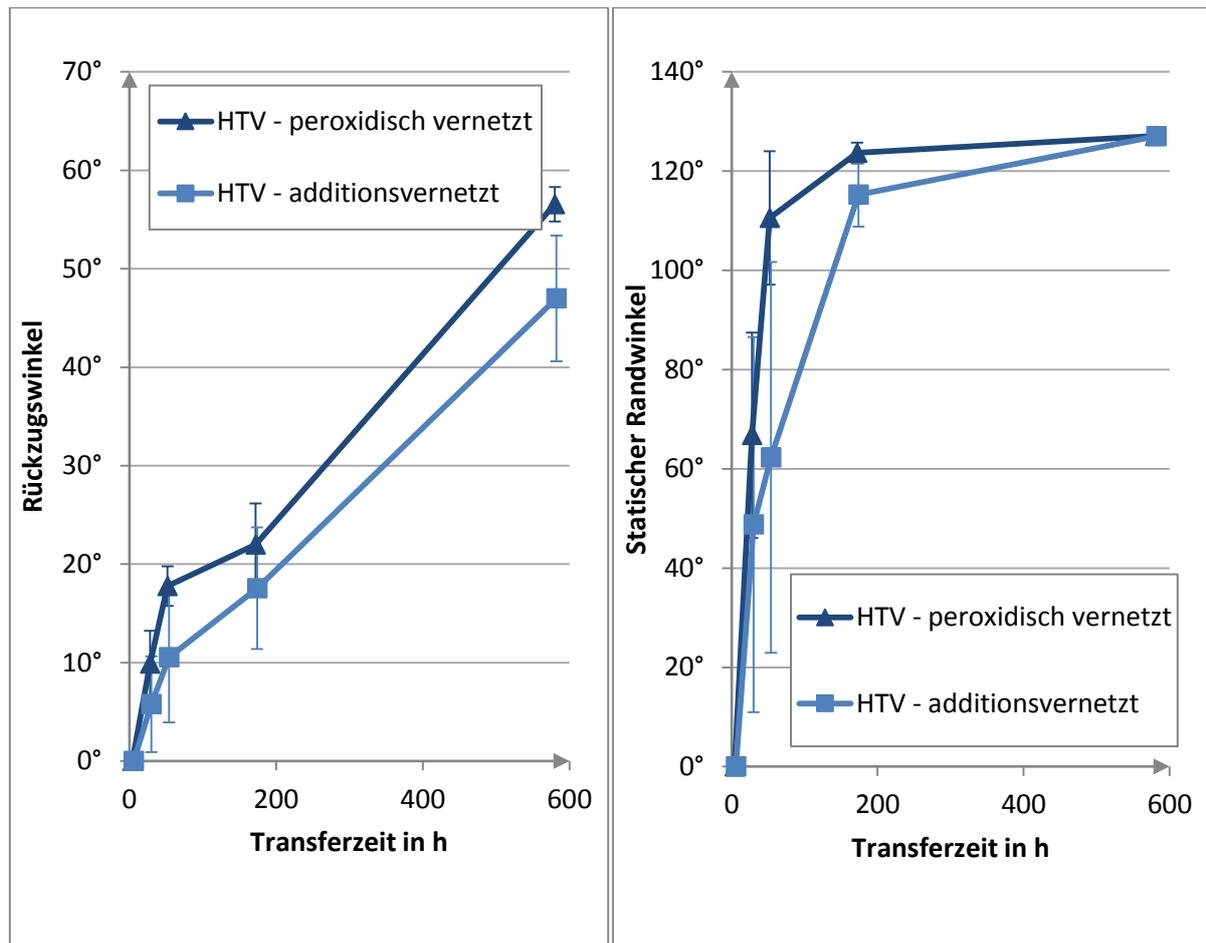
### 3.2.1 Untersuchungen ausgewählter polymerer Isolierstoffformulierungen und herstellungsspezifischer Modifikationen

Das vorgeschlagene Hydrophobietransfer-Prüfverfahren kann für die Werkstoffentwicklung eingesetzt werden. In diesem Kapitel wird das HTPV benutzt, um Auswirkungen von Materialmodifizierungen zu untersuchen, die z.B. durch Variation von Produktionsparametern oder Füllstoffgehalt bedingt sind.

#### 3.2.1.1 Vernetzungsmethode

Silikonkautschuke lassen sich durch Vulkanisation in Silikonelastomere überführen. Festsilikonkautschuke werden bei erhöhter Temperatur vernetzt. Die Vernetzung erfolgt entweder mit Hilfe organischer Peroxide oder platinkatalysiert (Additionsvernetzung). Hier werden zwei möglichst identisch gefüllte HTVs verglichen, die sich bezüglich des Vernetzungsprozesses

unterscheiden. Das hier untersuchte peroxidisch vernetzte System zeigt einen geringfügig aber statistisch signifikant verbesserten Hydrophobietransfer (**Bild 3-24**).



**Bild 3-24:** Hydrophobietransfer von HTV mit verschiedenen Vernetzungsverfahren

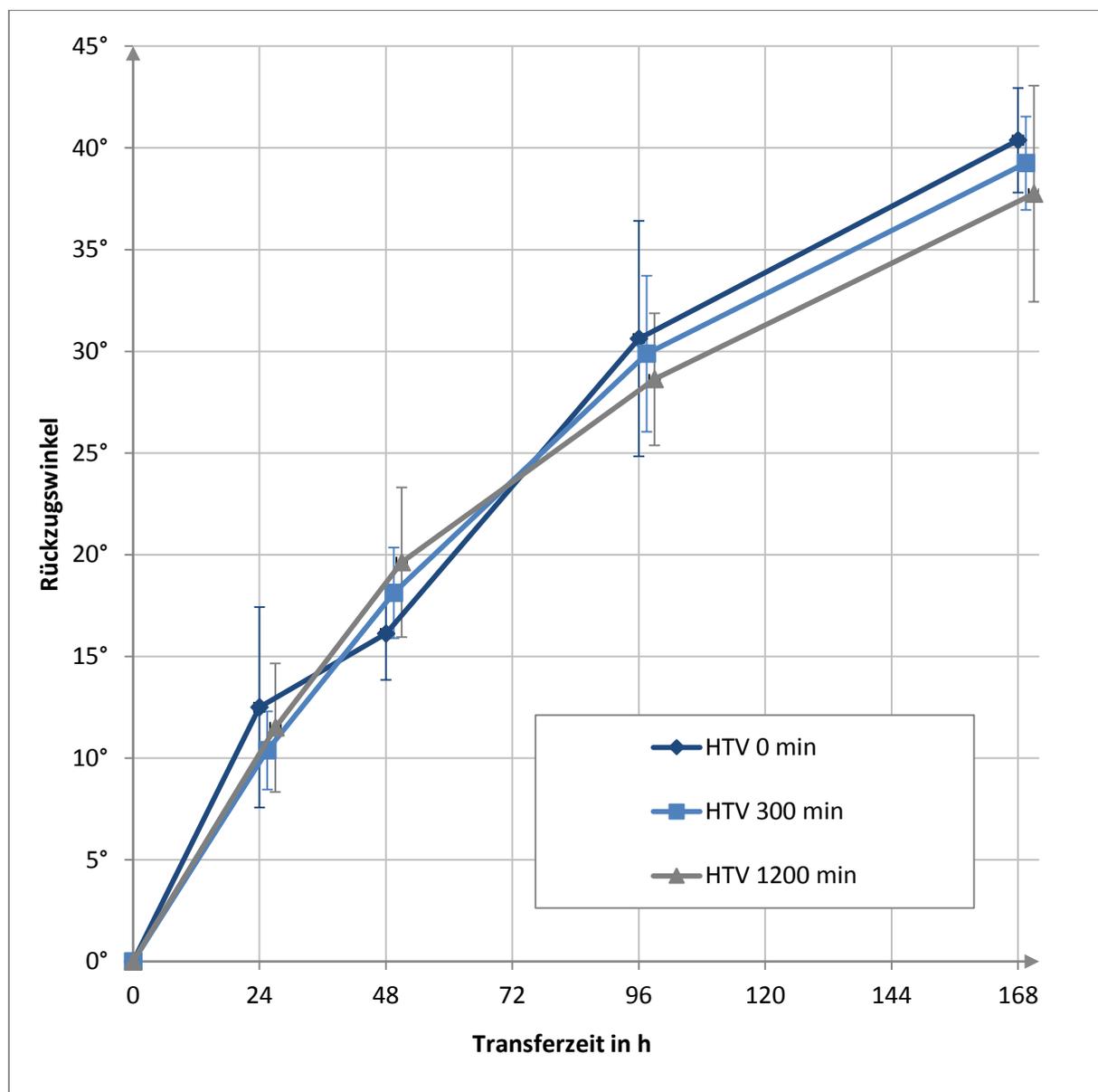
### 3.2.1.2 Vernetzungsgrad

Der Vernetzungsgrad beeinflusst die Menge mobiler niedermolekularer PDMS-Verbindungen im Silikonelastomer. Der Einfluss auf den Hydrophobietransfer wurde anhand einer Gruppe unterschiedlich nachgetemperter Festsilikonkautschuke untersucht, welche anderweitig identisch waren. Alle drei Werkstoffe wurden bei 180°C für exakt 10 min gepresst. Danach wurde ein Werkstoff nicht weiter behandelt, während die beiden anderen bei 180°C für 300 min bzw. 1200 min nachgetempert wurden. Die Auswirkung des Nachtemperns auf den Vernetzungsgrad wurde über die Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes des Polymeres mit Hilfe eines Quellungsexperimentes nach [49] untersucht. Die Massen von kleinen Stückchen des Polymeres von ca. 0,5 g wurden genau bestimmt. Danach wurden diese in Hexan für 48 h bei 25°C aufgequollen. Nach der Entfernung von überschüssigem Lösungsmittel, wurden die Prüfkörper trockengetupft und abermals gewogen. Mit Hilfe der Flory-Huggins Gleichung kann über die dabei bestimmten Massen unter Heranziehung der Dichten von Hexan und dem Ausgangspolymer sowie dem Flory-Huggins Parameter des Lösungsmittels das mittlere Molekulargewicht einer Polymerkette  $M_c$  zwischen zwei Vernetzungsstellen in g/mol abgeschätzt werden. Die Ergebnisse dieser Berechnung sind in **Tabelle 3-4** aufgeführt. Für einen greifbareren Eindruck wird die Vernetzungsdichte  $M_c$  durch das Molekulargewicht einer PDMS Einheit  $M$  ( $M = 74,15$  g/mol) geteilt. Die sich ergebenden CAL Werte ( $CAL = M_c/M$ ) beschreiben die mittlere Anzahl von PDMS Einheiten zwischen zwei Vernetzungsstellen. Ein niedrigerer CAL Wert korreliert mit einem höheren Vernetzungsgrad.

**Tabelle 3-4:** Mittleres Molekulargewicht der Polymerketten zwischen zwei Vernetzungsstellen  $M_c$  und Anzahl der PDMS Einheiten  $CAL$  zwischen zwei Vernetzungsstellen

Material	$M_c$ [g/mol]	$CAL$ [-]
HTV 0	2269,866	30,204
HTV 300	2116,359	28,162
HTV 1200	2080,109	27,679

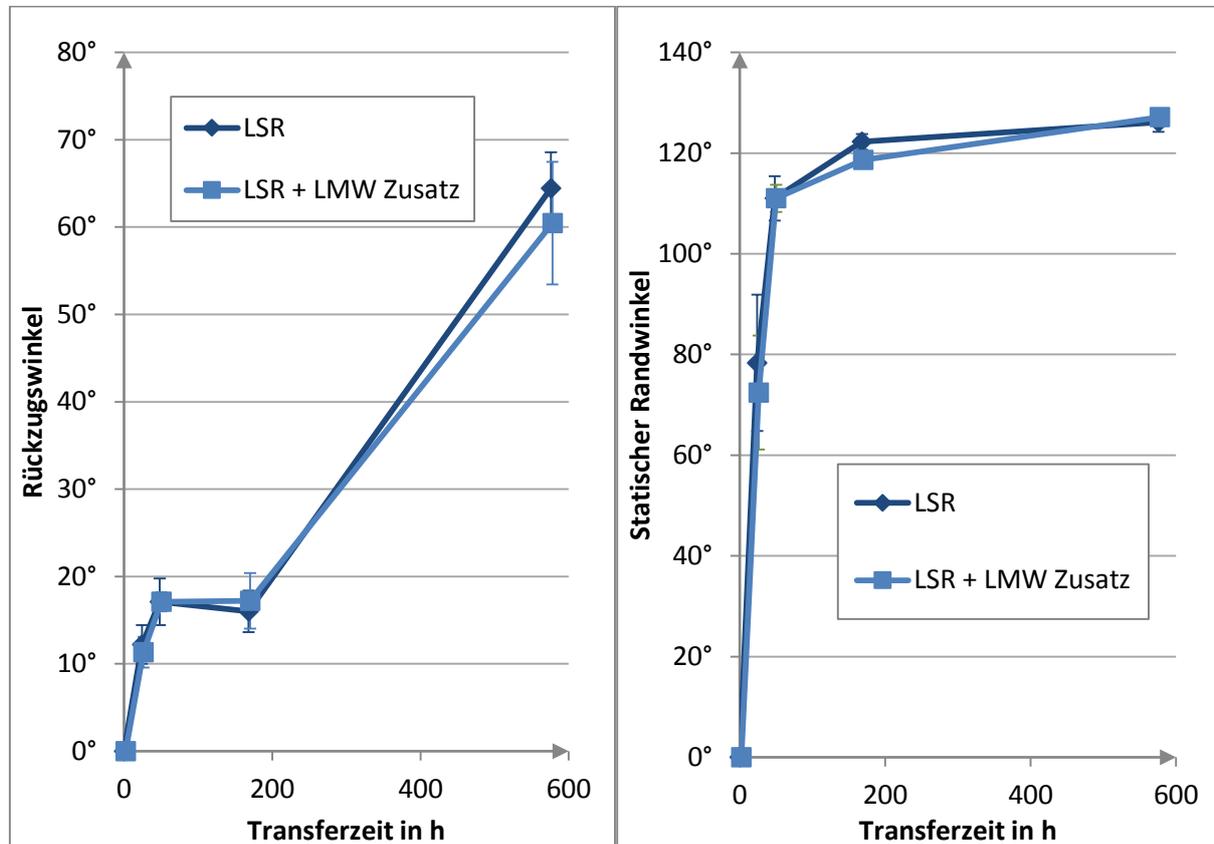
Es konnte also gezeigt werden, dass das Nachtempnern die Vernetzungsdichte erhöht. Die entsprechenden Transferergebnisse zeigen allerdings keine signifikanten Unterschiede zwischen den drei untersuchten Werkstoffen, auch wenn die Ergebnisse nach mehr als 96 h eine tendenziell abnehmende Transfergeschwindigkeit mit zunehmenden Vernetzungsgrad aufweisen (**Bild 3-25**). Das Nachtempnern erhöht nicht nur den Vernetzungsgrad sondern reduziert auch maßgeblich den Bestand der volatilen niedermolekularen PDMS Ketten in der Kautschukmatrix [49]. Die Wirkungslosigkeit dieser Reduktion ist im Gegensatz zur derzeit vorrangigen Theorie ein Indikator für die untergeordnete Bedeutung der volatilen niedermolekularen PDMS Ketten. Weiterführende Untersuchungen und Überlegungen sind in [48] aufgeführt.



**Bild 3-25:** Hydrophobietransfer verschieden vernetzter HTV-SiRs

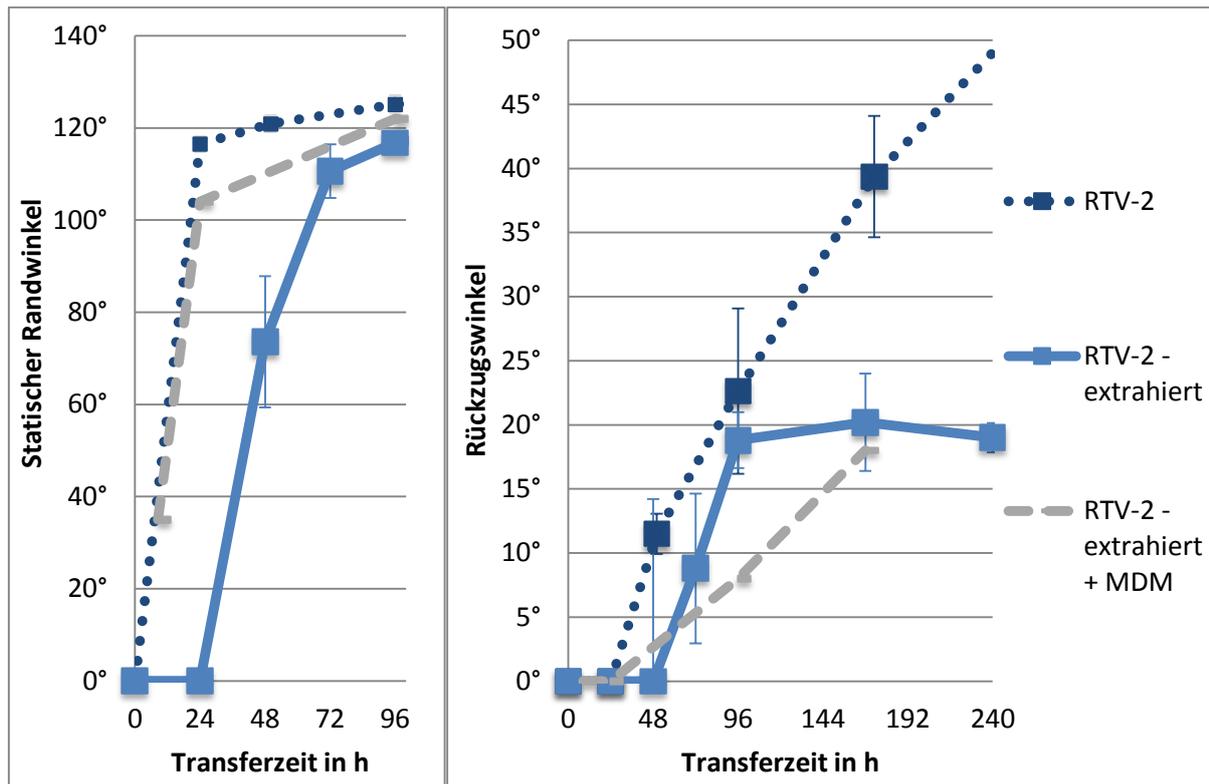
### 3.2.1.3 Extraktion und Zugabe niedermolekularer Siloxane

Ein Standard-LSR System wurde mit einer definierten Zusammensetzung zusätzlicher, besonders niedermolekularer (low molecular weight - LMW) Siloxane angereichert. Nicht der geringste Einfluss auf den Hydrophobietransfer konnte bei dem verwendeten LSR-System festgestellt werden (**Bild 3-26**). Dies ist ein Hinweis auf die untergeordnete Bedeutung der kurzketzigsten LMWs bei dem hier verwendeten Hydrophobietransfer-Prüfverfahren.



**Bild 3-26:** Hydrophobietransfer eines additionsvernetzten LSR mit und ohne zusätzliche LMW PDMS

Ein weiterer Beitrag zur Beleuchtung der Wirksamkeit niedermolekularer PDMS Bestandteile wurde in Form eines Quellungsexperiments durchgeführt. Während PDMS basierte Kautschuke bei Wasserkontakt nicht quellen, können nichtpolare Lösemittel wie z.B. spezielle Kohlenwasserstoffe, Toluol oder Dichlormethan zur Quellung führen. Im Verlaufe des Quellungsvorganges lösen sich niedermolekulare nicht vernetzte PDMS Oligomere aus der Hauptmasse im Lösemittel. Nach Entfernen des Lösemittels kann die gequollene PDMS Matrix in ihre Ursprungsform zurückschrumpfen. Dabei ist es wichtig auf eine gleichmäßige und langsame Trocknung zu achten, da sonst Spannungen im Polymer entstehen die zu Verformungen der Prüfkörper führen können. In diesem Experiment wurden die Silikonkautschuke (HTV, LSR, RTV-2) für 200 h in Toluol gequollen. Die Prüfkörper wurden daraufhin vorsichtig und gleichmäßig für 300 h getrocknet bevor eine zusätzliche 3 h Toluol-Quellung durchgeführt wurde, um die freien LMW Rückstände weiter zu verringern. Nach einer abschließenden 72-stündigen Phase der Lufttrocknung hatten die Prüfkörper ihre Originalform wieder angenommen. Die Massenverluste betragen 1,8% beim HTV, 3,1% beim LSR und 2,6% beim RTV-2. Nach der Trocknung wurde das HTPV mit den LMW extrahierten Kautschuken durchgeführt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist nur das Ergebnis für das RTV-2-SiR dargestellt (**Bild 3-27**), wobei die Ergebnisse für die anderen Siliconprodukttypen analog waren. Die geringere Massenabnahme beim HTV wird typischerweise mit dem höheren Füllstoffgehalt an ATH und dem folglich geringeren Anteil an extrahierbaren Polymer erklärt.



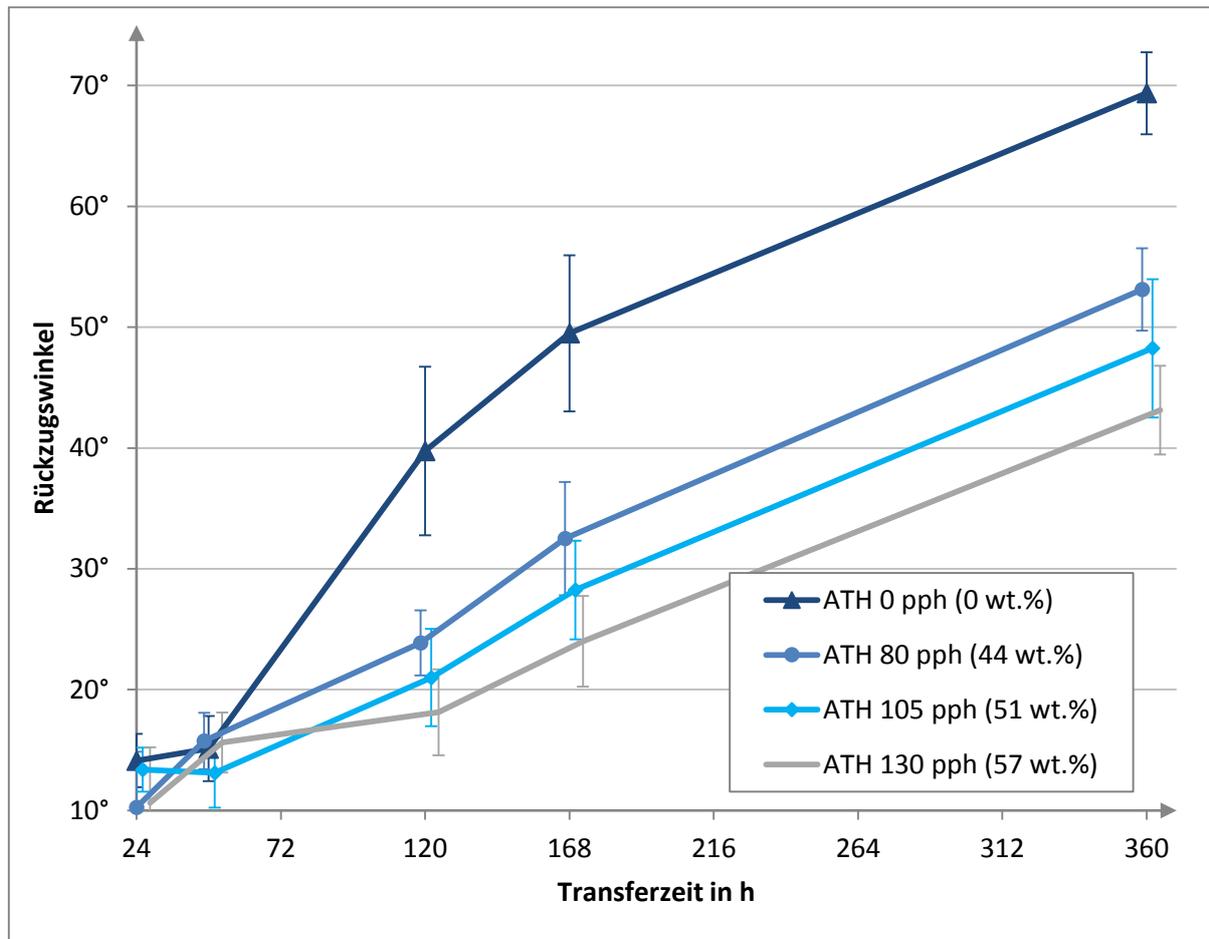
**Bild 3-27:** Hydrophobietransfer von in Toluol gequollenen RTV-2 im Vergleich zu neuen RTV-2 Prüfkörpern und welchen die mit MDM angereichert wurden

Für alle untersuchten und extrahierten Werkstoffe ist die Transfergeschwindigkeit signifikant herabgesetzt. Die statischen Randwinkel steigen erst einen Tag später an und das vergleichsweise langsam. Sie erreichen nicht die hohen Randwinkelwerte der unbearbeiteten Prüfkörper. Der Anstieg der Rückzugswinkel wird um ungefähr drei Tage verzögert. Die darauffolgenden zweihundert Stunden zeigen einen langsamen und zwischen den Werkstoffen ununterscheidbaren Transfer, signifikant langsamer als bei unbehandelten Prüfkörpern. Die Schlussfolgerung die von Autoren wie [50] aus vergleichbaren Experimenten gezogen wurde, dass die volatilen PDMS Ketten ausgelöst wurden und daher der Transfer verlangsamt ist, ist nicht zwingend korrekt. Das Lösemittel Toluol ist in der Lage auch deutlich längere PDMS Oligomere auszulösen als die von [50] im Gaschromatographen beobachteten kurzkettigsten Bestandteile. Ferner ist auch denkbar, dass die Matrix des Kautschuks nach Quellung die Migration der relevanten PDMS Bestandteile nicht länger im vollen Maße gestattet, oder dass Toluol-Rückstände den Migrationsprozess beeinträchtigen.

Um einen möglichen Hinweis darauf zu bekommen welche Effekte die kurzkettigsten PDMS Ketten auf den Hydrophobietransfer haben könnten, wurde den Toluol behandelten, LMW verarmten Prüfkörpern MDM (Octamethyltrisiloxan) zugesetzt. Diese sehr kurzkettigen, volatilen und linearen LMW PDMS Ketten wurden mittels Pipette auf die Prüfkörper aufgetropft bis ca. 1 g in jedem Kautschukprüfkörper aufgenommen wurde. Den Prüfkörper wurde daraufhin eine Ausgleichsphase von einigen Stunden gestattet, da die MDM Applikation zu einer leichten Quellung führte. Daraufhin wurde das HTPV durchgeführt. Die statischen Winkel siegen daraufhin wieder schneller an, im Falle des RTV-2 beinahe so schnell wie im originalen RTV-2 Fall (Bild 3-27). Der Anstieg der Rückzugswinkel hingegen wurde bei keinem Werkstoff beschleunigt. Im Gegenteil scheint die Präsenz des MDM die Migration der für Rückzugswinkel relevanten PDMS sogar zu behindern. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass die sehr kurzkettigen PDMS Bestandteile für den schnelleren Anstieg der statischen Randwinkel verantwortlich sind, während es Hinweise darauf gibt, dass die Migration längerer PDMS Ketten einen Anstieg der Rückzugswinkel bewirkt [48]. Weiterführende Betrachtungen über die chemischen Strukturen der migrierenden PDMS Bestandteile können [48] entnommen werden.

### 3.2.1.4 Aluminiumtrihydrat (ATH) Füllstoffgehalt

Aluminiumtrihydrat (ATH) ist einer der wichtigsten Füllstoffe von hochtemperaturvernetzenden Silikonelastomeren zur Anwendung für Hochspannungs-Verbundisolatoren. Hohe Füllgrade im Bereich 50Gew% sind typisch. Hier wurde der Einfluss des Füllstoffgehaltes auf das Transfervermögen untersucht. Sowohl die Messung der statischen wie auch die der dynamischen Randwinkel (**Bild 3-28**) zeigt, dass sich das Transfervermögen mit steigendem ATH Füllstoffgehalt signifikant verringert. Der Anteil des Silikonelastomers in der Werkstoffformulierung sinkt mit steigendem Füllstoffgehalt. Damit sinkt auch die zur Verfügung stehende Menge aller migrationsfähigen Silikonbestandteile und nicht nur die der kurzkettigsten Moleküle. Andererseits könnte auch eine veränderte Werkstoffstruktur die Migrationsbewegung aus dem Silikonelastomer mindern.

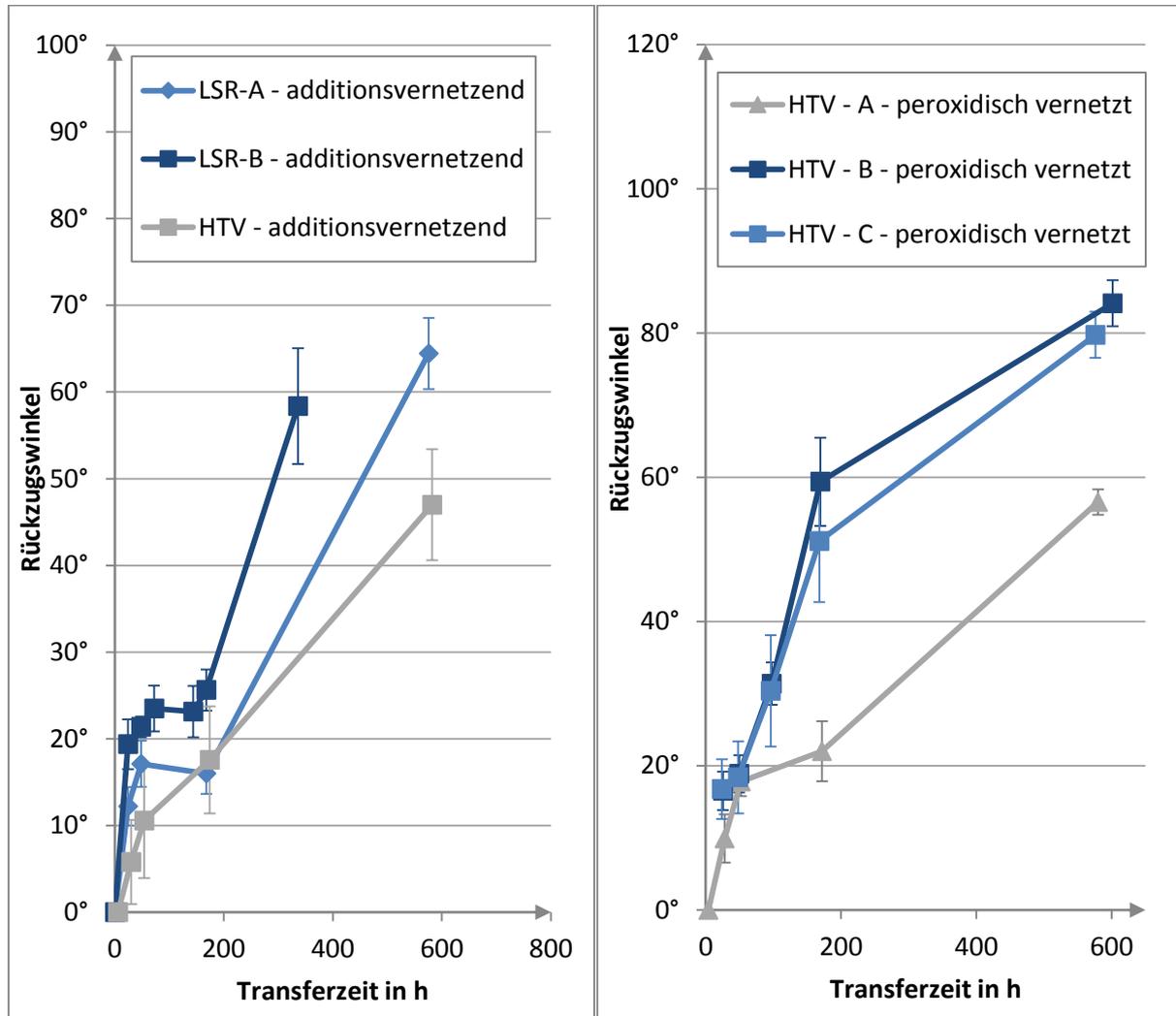


**Bild 3-28:** Hydrophobietransfer von hochtemperaturvernetzten Silikonelastomer mit variierenden Füllstoffgehalt; pph: parts per hundred

### 3.2.1.5 Silikonelastomer-Produkttypen

Die bisher gezeigten, vergleichenden Untersuchungen wurden weitgehend anhand eines Sets von Silikonwerkstoffen mit einem Vertreter für jeden Produkttyp (HTV, RTV-1, RTV-2, LSR) durchgeführt. Das ermöglicht dem Betrachter Werkstoffrankings abzuleiten, auch ohne das solche explizit genannt oder vorgeschlagen wurden. Es wird hiermit ausdrücklich darauf hingewiesen, dass diese Werkstoffrankings nicht verallgemeinert werden können. Andere Vertreter der gleichen Produkttypen, die den Forschungsstellen nicht zur Verfügung standen, können sich potentiell andersartig verhalten und folglich andersartige Werkstoffrankings ergeben. Ein Beispiel dazu ist in **Bild 3-29** dargestellt. Hier werden zum einen verschieden additionsvernetzende Silikonelastomere verglichen, bei denen im Gegensatz zu den bisherigen Ergebnissen die Flüssigsilikonkautschuke ein stärkeres Transfervermögen zeigen als das hochtemperaturvernetzte Silikon. Zum anderen werden verschiedene, peroxidisch

vernetzte, HTV-Elastomere verglichen und damit eine Bandbreite für deren mögliche Transfervermögen aufgezeigt. Es gilt also festzuhalten, dass die gesamte Werkstoffformulierung, einschließlich des Werkstofftyps, der Vernetzungsmethode, des Vernetzungsgrades und vor allem des Füllstoffgehaltes das Transfervermögen der Hydrophobie auf angelagerte Verschmutzungsschichten definiert.

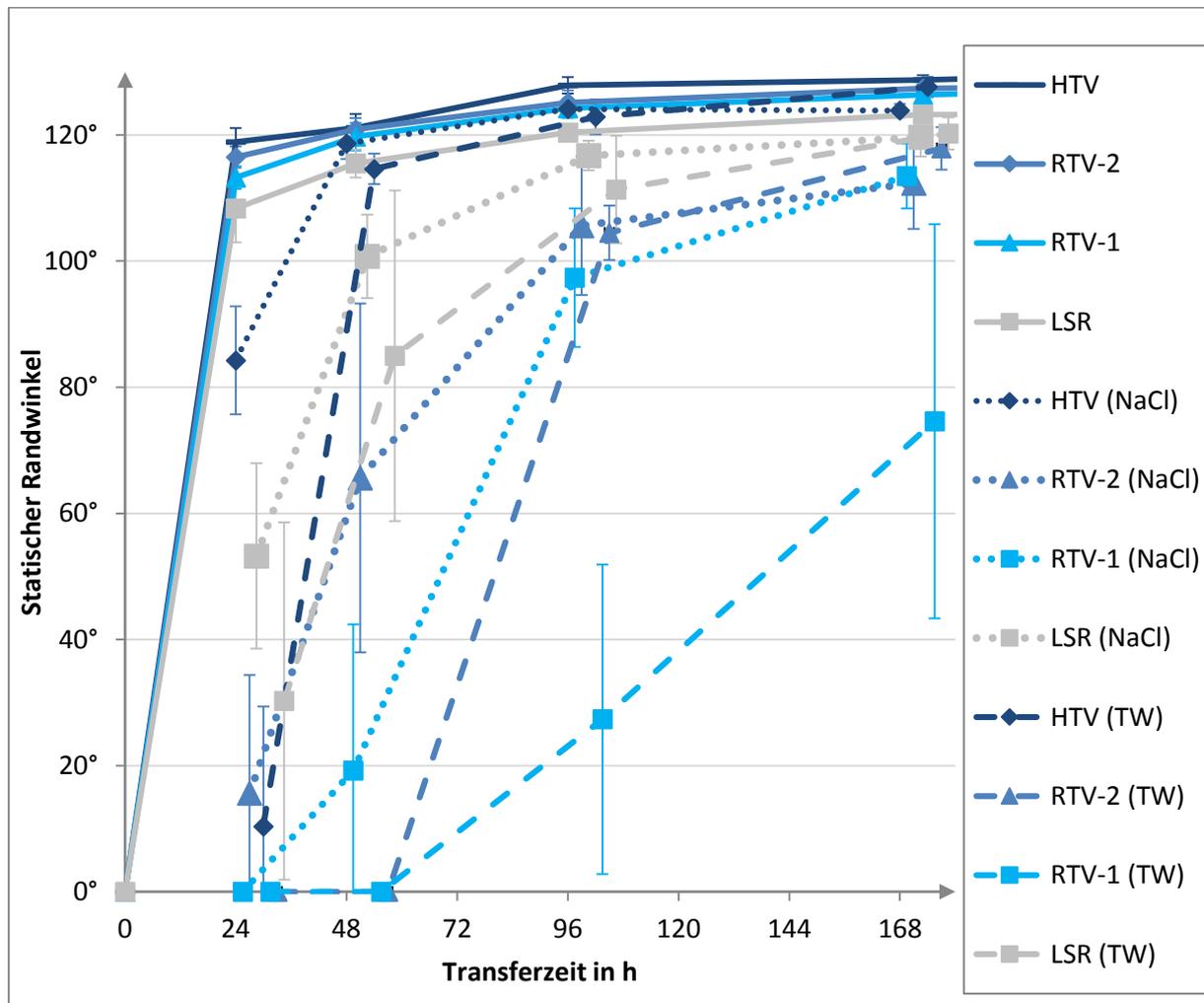


**Bild 3-29:** Links: Hydrophobietransfer verschiedener additionsvernetzender Produkttypen; Rechts: Hydrophobietransfer verschiedener peroxidisch-vernietzender HTV-SiRs

### 3.2.2 Untersuchungen zur Klassifizierungsmöglichkeit der untersuchten Isolierstoffe hinsichtlich der Fähigkeit zum Hydrophobietransfer bei unterschiedlichem Schweregrad der Fremdschichtbelastung

Der Hydrophobietransfer kann erheblich durch den Salzgehalt der angelagerten Fremdschicht (messbar z.B. in der äquivalenten Salzablagerungsdichte ESDD nach IEC 60815-1) verzögert werden. Bei stark hygroskopisch wirkenden Salzen und hoher Umgebungsfeuchte kann die Transferfähigkeit bzw. ihre Wirkung sogar vollständig unterdrückt werden [11]. Hier wird der Frage nachgegangen, ob dieses Verhalten eingesetzt werden kann um unterschiedliche Verschmutzungsintensitäten nachzubilden. Dabei steht die Frage im Mittelpunkt ob aus der variierten Prüfprozedur gleichartige Werkstoffrankings hervorgehen und ob eine verbesserte Differenzierbarkeit zwischen den untersuchten Werkstoffen erreicht werden kann. Um im oben genannten Sinne die Verschmutzungsintensität zu erhöhen, wurde in einer ersten Variante dem Reinwasser, welches für die Schichtherstellung verwendet wurde, NaCl hinzugefügt, bis das resultierende Wasser-NaCl-Gemisch eine spezifische Volumen-

leitfähigkeit von  $1200 \mu\text{S}/\text{cm}$  erreichte. Der weitere Herstellungsprozess der Schicht war unverändert. In einer zweiten Variante wurde Münchner Leitungswasser verwendet, welches bei einer spezifischen Volumenleitfähigkeit von ca.  $600 \mu\text{S}/\text{cm}$  vor allem auch Calcium- und Magnesium-Ionen beinhaltet.



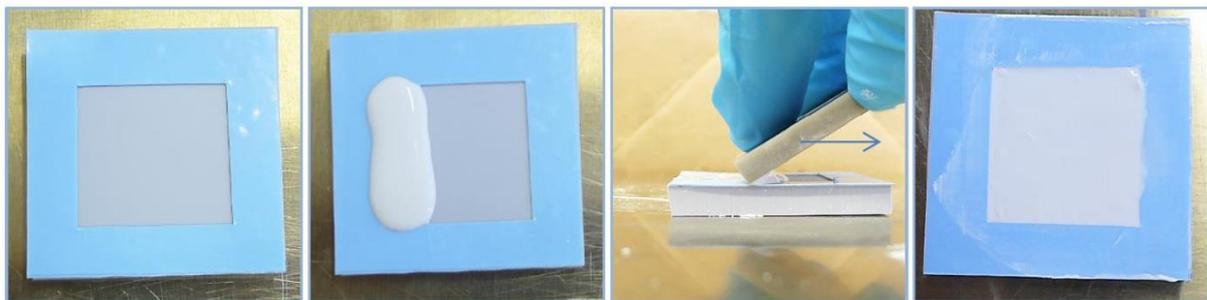
**Bild 3-30:** Hydrophobietransfer verschiedener Silikonelastomere für unterschiedliche Verschmutzungsschichtvarianten; NaCl: Mit Natriumchlorid angereicherte Verschmutzungsschicht; TW: Mit Leitungswasser hergestellte Verschmutzungsschicht

Gegenüber der „normalen“ Verschmutzungsschicht ist der Transfer stark verlangsamt und das Ranking verändert (**Bild 3-30**). Der langsamere Transferverlauf erlaubt nicht länger die Beobachtung der dabei innerhalb einer Woche nicht mehr ansteigenden Rückzugswinkel. Die Differenzierbarkeit ist aufgrund der größeren Varianzen nicht erhöht. Unterschiedliche Hydrophobietransfer-Prüfverfahren können also in Abhängigkeit der Verschmutzungsschichtart und -intensität zu unterschiedlichen Werkstoffrankings führen. Messungen ergaben, dass die mit Leitungswasser hergestellte Verschmutzungsschicht einen ESDD Wert von ca.  $0,005 \text{ mg}/\text{cm}^2$  aufweist, während die mit NaCl versetzte Schicht einen ESDD Wert von  $0,018 \text{ mg}/\text{cm}^2$  erreicht. Die NSDD Werte sind für beide Schichten ca.  $30 \text{ mg}/\text{cm}^2$ . Folglich ist der ESDD-Wert kein eindeutiges Maß für die transferverlangsamenden Eigenschaften der Verschmutzungsschicht.

### 3.2.3 Empfehlungen zur Durchführung des Hydrophobietransfer-Prüfverfahrens

Die gefundenen Einflussgrößen auf den Hydrophobietransfer werden hier im Sinne einer Experimentieranweisung zur Bewertung des Hydrophobietransfers zusammengefasst. Für die Folienmasken werden  $50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$  Quadrate mit einer Stärke von  $0,36 \text{ mm}$  aus einer selbstklebenden Folie hergestellt. Die auszuschneidenden oder auszustanzenden Fenster

haben Abmessungen von 30 mm x 30 mm. Die resultierenden Masken werden dann sinnvollerweise auf geringfügig größere Prüfkörper (z.B. 53 mm x 53 mm) aufgeklebt. Dies verhindert ein versehentliches Abziehen der Folie beim Transport der Prüfkörper während der Lagerungs- und Messprozedur. Obgleich die Rauheit der Isolierstoffprüfkörper das Transferverhalten nicht beeinflusst, sind raue Prüfkörper besser geeignet, da die feucht aufzutragende Schlämme besser am Prüfkörper anhaftet. Es sollten mindestens acht Prüfkörper pro Messreihe untersucht werden. Im Weiteren werden 3,5 ml einer Suspension aus Isopropanol und Reinwasser im Mischungsverhältnis 35Vol%/65Vol% hergestellt. Die Suspension wird zweckmäßigerweise in einem 5 ml Messbecher zusammengemischt und dann in einen 150 ml Messbecher eingegossen, in welchem sich 7,5 g des Quarzmehles SF 600 befinden. Mit einer Spachtel muss diese Schlämme ca. 1 bis 2 Minuten gerührt werden bis eine homogene Verschmutzungsschicht suspension entsteht. Ein Teil davon wird auf eine Seite des Maskenfensters gegossen und mit einem Lineal oder Kunststoff-Block in einem Arbeitsschritt glattgestrichen (**Bild 3-31**). Gute Ergebnisse werden dann erzielt, wenn eine einzige Abstreichbewegung ausreicht. Nacharbeiten führen in der Regel zu Unebenheiten auf der schnelltrocknenden Oberfläche. Die angerührte Menge der künstlichen Verschmutzung ist in Abhängigkeit der Übung des Experimentators ausreichend für bis zu sechs Prüfkörper. Dabei sollte in jedem Fall darauf geachtet werden, dass die Schlämme vor jedem Auftrag erneut leicht aufgerührt wird, um ein Absetzen des Quarzmehles und damit eine Veränderung der Schichtzusammensetzung zu vermeiden.



**Bild 3-31:** Von links nach rechts: Prüfkörper mit Folienmaske, mit aufgegossener Schlämme, Abstreichen der Schlämme, fertiger Prüfkörper

Vor allem in den ersten Minuten des Trocknungsvorganges müssen die Prüfkörper möglichst horizontal gelagert werden, um ein Verfließen der Schlämme und so Variation der Schichtdicke zu vermeiden. Natürlich sollten daher auch die Prüfkörper selbst möglichst planparallele Ober- und Unterseiten haben. Auch in der darauffolgenden Lagerung der Prüfkörper im Klimaschrank bei 23°C und 50% r.F. sollte die horizontale Lage eingehalten werden. Polyethylen-Behälter mit einer Tiefe von ca. 20 cm und mit zahlreichen Bohrungen perforierten Deckeln werden für die Lagerung der Prüfkörper im Klimaschrank eingesetzt. Dies dient der Vereinheitlichung der Luftströmung über den einzelnen Prüfkörpern. Zusätzlich sollte die Luftumwälzung in den Schränken auf ein moderates Maß eingestellt werden. Sofern mehrere Prüfkörpersets (z.B. Werkstoff A, B, C...) möglichst genau miteinander verglichen werden sollen, bietet sich ein Ansatz der gemischten Vorbereitung und Lagerung an. Dabei werden Prüfkörper der unterschiedlichen Sets gemischt mit Verschmutzungsschichtschlämme aus ein und demselben Anrührvorgang bestrichen und anschließend der Lage nach zufällig auf mehrere Lagerungskisten verteilt. Die Randwinkelmessung sollte zu einheitlichen Messzeitpunkten erfolgen. Zu jedem Messzeitpunkt wird nur ein Tropfen pro Prüfkörper auf jedem Prüfkörper vermessen und daraus Mittelwerte und 95%-Konfidenzintervalle gemäß einer Gauß-Normalverteilung bestimmt. Dabei wird die Reihenfolge der Prüfkörper abermals aus den verschiedenen Sets gemischt und zufällig variiert. Alle Randwinkelmessungen sollten von einer Person durchgeführt werden. Für eine absolute Bewertung des Transfervermögens wird eine Zuordnung der Messergebnisse zu den in Kapitel 3.2 definierten Hydrophobie-Klassen empfohlen.

## 4 Bewertung der Hydrophobiebeständigkeit und –wiederkehr mit dem DTPV

### 4.1 Prüftechnische Festlegungen für 50 Hz-Wechselspannung

#### 4.1.1 Untersuchte Isolierstoffe

Die untersuchten Isolierstoffe finden im Hochspannung-Freiluftbereich für Isolatoren bzw. Kabelendverschlüsse Anwendung und ordnen sich als Standardprodukte der entsprechenden Hersteller in die Gruppe der Silikonelastomere, Epoxidharze oder in die Gruppe der Ethylen-Copolymere ein.

Bei den Silikonelastomeren (SIR) kommen für die Untersuchungen je eine Formulierung eines Flüssigsilikonkautschuks (LSR-Varianten), eines raumtemperatur-vernetzenden Silikonkautschuks (RTV-2-Varianten) sowie ein Festsilikonkautschuk (HTV-Varianten) zur Anwendung (**Tabelle 4-1**). Die plattenförmigen Prüfkörper werden im Gieß-, Spritzgieß-, bzw. Press-Verfahren hergestellt. Weiterhin standen sowohl plattenförmige Prüfkörper aus einem speziell modifizierten (hydrophobisierten) cycloaliphatischem Epoxidharz (HCEP) als auch Prüfkörper aus einem Ethylen-Vinyl-Acetat (EVA) zur Verfügung.

**Tabelle 4-1:** Übersicht der untersuchten polymeren Isolierstoffe

Isolierstoffbezeichnung	Hersteller	Spezifizierung
LSR A	Momentive Performance Materials Holding	additionsvernetzender Flüssigsilikonkautschuk
LSR B	Momentive Performance Materials Holding	additionsvernetzender Flüssigsilikonkautschuk, Zugabe von 1 % Silikon-Öl
RTV-2	Wacker Chemie	raumtemperatur-vernetzender Silikonkautschuk (additionsvernetzend)
HTV A	Wacker Chemie	peroxidisch vernetzender Festsilikonkautschuk
HTV B	Wacker Chemie	peroxidisch vernetzender Festsilikonkautschuk, Variation des ATH-Gehaltes
HTV C	Momentive Performance Materials Holding	additionsvernetzender Festsilikonkautschuk
HTV D	Momentive Performance Materials Holding	peroxidisch vernetzender Festsilikonkautschuk
HCEP	Huntsman Advanced Materials	modifiziertes, cycloaliphatisches Epoxidharz
EVA	TE Connectivity	Ethylen-Vinyl-Acetat

Für Untersuchungen zum möglichen Einfluss stofflicher Modifikationen kommt eine bzgl. des ATH-Gehaltes modifizierte HTV- Variante (HTV-B) zum Einsatz. Dazu wird ein mit 58 % ATH-gefülltes Polymer B1 mit einem ungefüllten Basispolymer B2 zu 0 %, 33 %, 66 % und 100 % gemischt, wodurch sich vier verschiedene ATH-Füllgrade ergeben (0 %, 19 %, 38 % und 58 %).

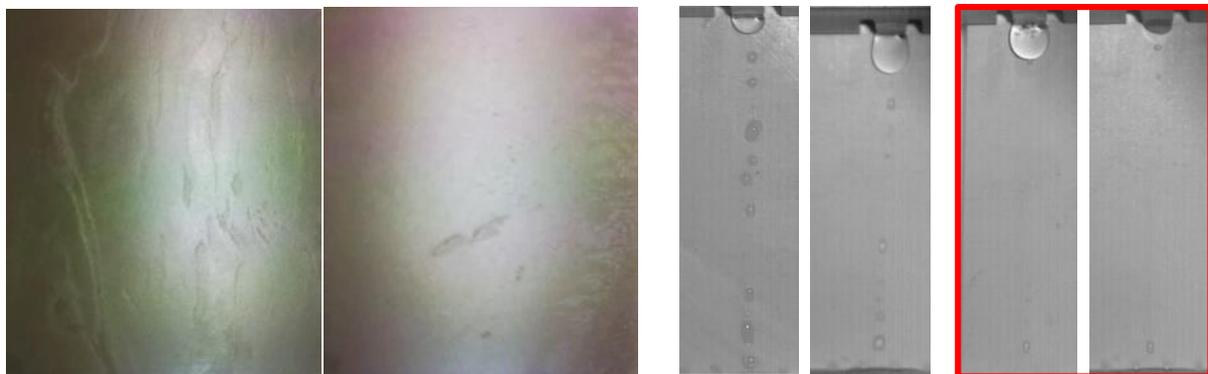
Bei allen verwendeten Varianten handelt es sich dabei um herstellerspezifische Materialformulierungen, deren exakte stoffliche Zusammensetzung und detaillierte verarbeitungstechnische Parameter nicht im Detail offengelegt wurden.

Die verwendeten Prüfkörper zur Bewertung dynamischer Hydrophobieigenschaften liegen in Plattenform mit Abmaßen von ca. (H x B x T) 120 mm x 40 mm x 6 mm vor. Dabei kommt Material unterschiedlicher Produktionschargen zum Einsatz. Infolge gleicher Rezeptur aller Chargen wird angenommen, dass diese keinen signifikanten Einfluss auf das Hydrophobieverhalten ausüben. Die Oberflächenstruktur kann erfahrungsgemäß einen maßgeblichen Einfluss auf die Bewertung dieser Hydrophobieigenschaften ausüben. Um die Wirkung stofflicher und oberflächenstrukturbedingter Einflussgrößen trennen zu können, wurden überwiegend Prüfkörper verwendet, die in Gieß- bzw. Pressformen bekannter Rauheit hergestellt wurden (**Tabelle 4-2**). Die Oberflächenstruktur der Formen wurde an der Forschungsstelle FS1 mittels Sandstrahlverfahren erzeugt, um eine möglichst isotrope Struktur zu erhalten.

**Tabelle 4-2:** gemessene Rauheitskennwerte auf den verwendeten polymeren Isolierstoffen nach DIN EN ISO 4287

Isolierstoff	[R <sub>z</sub> ] µm	[R <sub>a</sub> ] µm
EVA	5,6	0,7
HCEP	5,1	0,7
HTV A	5,3	0,8
LSR A	4,9	0,5
RTV-2	5,2	0,7

Bei Proben aus HCEP und EVA konnte keine isotrope Oberflächenstruktur hergestellt werden (**Bild 4-1, links**). Als Ursache werden die für die Entformung der Proben verwendeten Trennmittel vermutet. Dadurch zeigen sich teilweise große Streuungen beim Benetzungsverhalten dieser Proben (**Bild 4-1, rechts**).



**Bild 4-1:** Aufnahme EVA bei Benetzung mit Elektrolyt im DTPV (rechts); Oberflächenstruktur HCEP (links)

Dabei war kein Zusammenhang zwischen der strukturierten Isolierstoffoberfläche und dem Benetzungsverhalten erkennbar. Für Untersuchungen im DTPV wurden ausschließlich Proben verwendet, bei denen nur eine kleine Anzahl an Elektrolytrückständen (Anzahl  $\leq 5$ ) mit kleinem Durchmesser ( $d \leq 2$  mm) im DTPV bei Elektrolytbelastung erkennbar war (Proben wie gerahmt in Bild 4-1, rechts). Vor der Durchführung eines jeden Versuches werden die Prüfkörper, soweit nicht anders angegeben, mit einem fusselfreien, weichen Tuch und Isopropanol gereinigt und anschließend mit destilliertem Wasser abgespült. Danach erfolgt das Abtrocknen der Proben mit einem Vliestuch. Abschließend erfolgt eine Lagerung der Prüfkörper unter Laborklimabedingungen in einem staubgeschützten Behälter für mindestens 24 h, wobei die Lagerung und Untersuchungen bei einer Temperatur von  $23 \text{ °C} \pm 2 \text{ K}$  und einer relativen Luftfeuchte von  $50 \% \pm 10 \%$  erfolgen.

#### 4.1.2 Versuchsanordnung des Dynamischen Tropfen-Prüfverfahrens und Versuchsdurchführung

Im Dynamischen Tropfen-Prüfverfahren (DTPV) werden plattenförmige Prüfkörper auf einer geneigten Ebene im Multi-Stress-Verfahren unter Spannungsbeanspruchung und simultaner elektrolytischer Fremdschichtbelastung untersucht. Als Ausgangspunkt für die Untersuchungen dienen die in CIGRE TB 442 [7] definierten Parameter (vgl. Bild 2-1).

Die Prüfkörper werden auf eine isolierende Grundplatte aufgelegt und mit zwei Edelstahlelektroden (Werkstoff W1.4401, passiviert) positioniert und arretiert (vgl. Bild 2-1). Das zwischen den Elektroden entstehende elektrische Feld ist inhomogen.

Als Prüfflüssigkeit dient einfach destilliertes bzw. entionisiertes Wasser unter Zugabe von Natriumchlorid (NaCl). Die Art des verwendeten Wassers hat in Vorversuchen keinen Einfluss auf das Prüfergebnis im DTPV gezeigt.

Die Prüfflüssigkeit steht in einem Vorratsbehälter zur Verfügung und wird über eine Peristaltikpumpe zur oberen Elektrode geleitet. Die Tropfenfrequenz der abgleitenden Tropfen wird mittels Lichtschranke erfasst.

In der Einstellphase wird der Parameter Tropfenfrequenz  $f_T$  über die Durchflussmenge  $\dot{V}$  eingestellt und über einen Zeitraum von mindestens 5 Minuten kontrolliert, damit die Tropfen bei Prüfbeginn auf einer einheitlichen Tropfenbahn abgleiten und eine definierte Tropfenfrequenz bzw. ein einheitliches Tropfenvolumen besitzen. Die Tropfenfrequenz wird messtechnisch über eine Infrarot-Lichtschranke erfasst, das Tropfenabgleitvolumen  $V_T$  berechnet sich wie folgt (**Formel 4-1**):

$$V_T = \frac{\dot{V}}{f_T}$$

##### Formel 4-1

Die Spannungszuschaltung definiert den Beginn einer Prüfung. Dabei werden die Proben durch Wassertropfenkorona beansprucht. Durch die Zündung der Mikroentladungen erfolgt der Hydrophobieabbau entlang der Tropfenabgleitbahn. Die zu Beginn der Prüfung diskret abgleitenden Tropfen hinterlassen mit zunehmender Prüfzeit Elektrolytrückstände, welche in Verbindung mit einem abgleitenden Tropfen kurzzeitig eine geschlossene Elektrolytbahn bilden (vgl. Bild 2-1 a-d). Diese kann einen Ableitstrom im mA-Bereich tragen. Das Ende der Prüfung ist erreicht, sobald ein definierter Ableitstrom über eine festgelegte Dauer fließt. Die automatische Abschaltung des Versuchsstandes erfolgt über ein Grenzwertrelais. Als Bewertungskriterium wird die Ausfallzeit bzw. die Zeit bis zum Hydrophobieverlust vom Beginn einer Prüfung bis zum Erreichen des Ausfallkriteriums herangezogen.

Da sowohl die verwendeten Schläuche und Elektrolytbehälter als auch die Edelstahlelektroden mehrfach verwendet werden, müssen diese einer gut reproduzierbaren Reinigungsprozedur unterzogen werden, um definierte Ausgangsbedingungen für die nachfolgende Prüfung zu schaffen. Die Schläuche der Peristaltikpumpe sowie die Elektrolytbehälter werden mit einfach destilliertem bzw. entionisiertem Wasser und Isopropanol gespült, um Salzurückstände des Elektrolyten und mögliche organische Rückstände wie Pilze und Bakterien zu entfernen.

In [10] wird über eine unerwünschte Beeinflussung des Prüfergebnisses durch die Oberflächenrauheit sowie den Korrosionszustand im Bereich der Austrittsöffnung an der oberen Elektrode berichtet. Dabei werden mit zunehmender Korrosion größere Tropfenvolumina bei steigender Benetzbarkeit der Edelstahlelektrode beobachtet, wodurch sinkende Ausfallzeiten ermittelt werden. Zur Vermeidung dieses Phänomens werden die Elektroden nach jedem Versuch folgender Behandlung unterzogen:

1. Reinigung mit einem Poliervlies (Körnung 3000) unter sanften kreisrunden Bewegungen

2. 10 min Ultraschallbad<sup>1</sup>, Reinigungsmittel: destilliertes Wasser und 5% Tickpur R27<sup>2</sup>
3. Abspülen mit klarem Wasser und Abtrocknen mit einem Tuch
4. mindestens 24 Stunden Lagerung unter Laborklima

Um die Benetzungsfläche auf eine konstante Breite zu begrenzen, werden an der oberen Elektrode neben der Austrittsöffnung zusätzliche Fräsungen eingefügt (**Bild 4-2**).



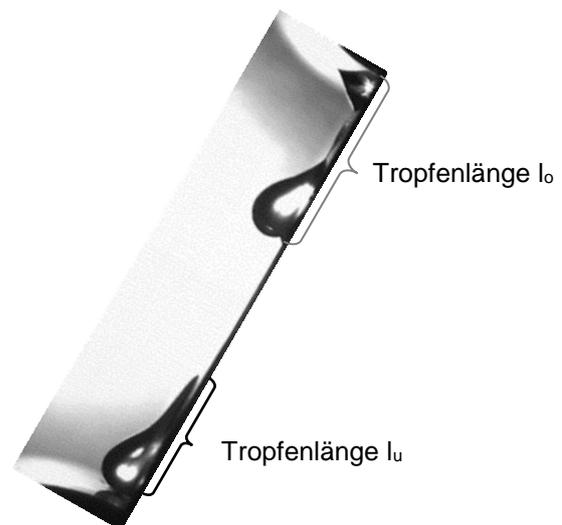
**Bild 4-2:** nicht modifizierte (links) und leicht modifizierte (rechts) obere Elektrode

Dadurch konnten in Vorversuchen eine bessere Einstellbarkeit der Tropfenfrequenz und eine geringere Streuung dieses Parameters in der Einstellphase erzielt werden. Vergleichsuntersuchungen mit der in [3] definierten Elektrode weisen aber keinen signifikanten Einfluss der Elektrodenmodifizierung auf die Hydrophobiebeständigkeit nach.

Für Prozessstudien elektrohydrodynamischer Phänomene wird das Tropfenabgleitverhalten mit einer Hochgeschwindigkeits-Kamera<sup>3</sup> erfasst (**Bild 4-3**). Für quantitative Aussagen werden die obere und die untere Tropfenlänge als Maß für den Überbrückungsgrad der Elektrodenanordnung herangezogen (**Bild 4-4**).



**Bild 4-3:** Hochgeschwindigkeits-Kamera-System I-Speed 3



**Bild 4-4:** obere und untere Tropfenlänge bei Kontakt mit den Elektroden

Ausgehend von den in [7] definierten Prüfparametern werden nachfolgend Untersuchungen zur Präzisierung relevanter Prüfparameter und -bedingungen sowie entsprechender Toleranzen vorgestellt. Dabei findet ein [11] in angepasstes Abschaltkriterium Anwendung.

<sup>1</sup> Hersteller: Bandelin GmbH, Typ: Sonorex Super RK 100/H, Betriebsfrequenz: 35 kHz, HF-Leistung: 80 W

<sup>2</sup> Hersteller: Merck

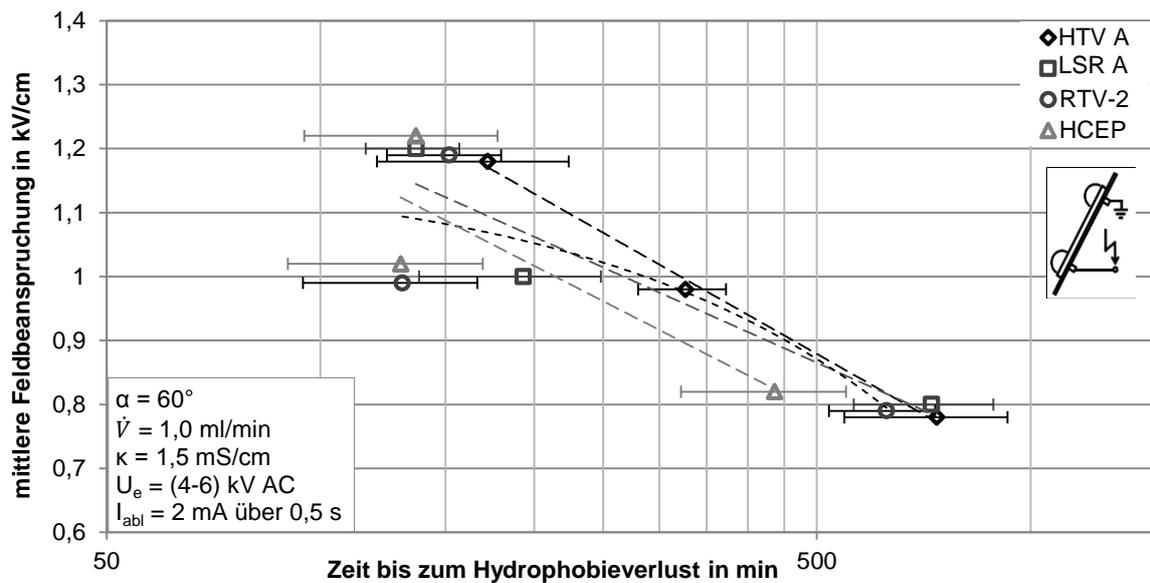
<sup>3</sup> Hersteller: Olympus, Typ: I-Speed-3, Aufnahmezeit: 5000 Bilder je Sekunde

### 4.1.3 Prüfspannungshöhe

Bei einer Erhöhung der Prüfspannung können folgende elektrohydrodynamische Phänomene beobachtet werden [12]:

- Zunahme der oberen und unteren Tropfenlänge mit resultierender Erhöhung des Überbrückungsgrades
- Zunahme der Tropfenfrequenz

Dadurch wird von einer Steigerung der Intensität und Häufigkeit der Mikroentladungen ausgegangen. Damit kann erwartungsgemäß mit zunehmender Prüfspannungshöhe bzw. mittlerer Feldbeanspruchung eine tendenziell geringere Ausfallzeit für die untersuchten Isolierstoffe ermittelt werden (**Bild 4-5**).



**Bild 4-5:** Einfluss der Prüfspannungshöhe auf den temporären Hydrophobieverlust unter AC-Beanspruchung an HTV A, LSR A, RTV-2 und HCEP (Normalverteilung,  $n = 12$ )

Nach [8] kann unter Nutzung des Lageparameters  $k$  und des Lebensdauerexponenten  $n$  der Zusammenhang zwischen der mittleren Feldbeanspruchung  $U_e/\ddot{u}_k$  ( $\ddot{u}_k$  - Kriechüberschlagstrecke bzw. bei dieser Anordnung Elektrodenabstand) und der Ausfallzeit  $t_A$  wie folgt beschrieben werden<sup>4</sup> (**Formel 4-2**).

$$\frac{U_e}{\ddot{u}_k} = k \cdot t_A^{-1/n}$$

#### Formel 4-2

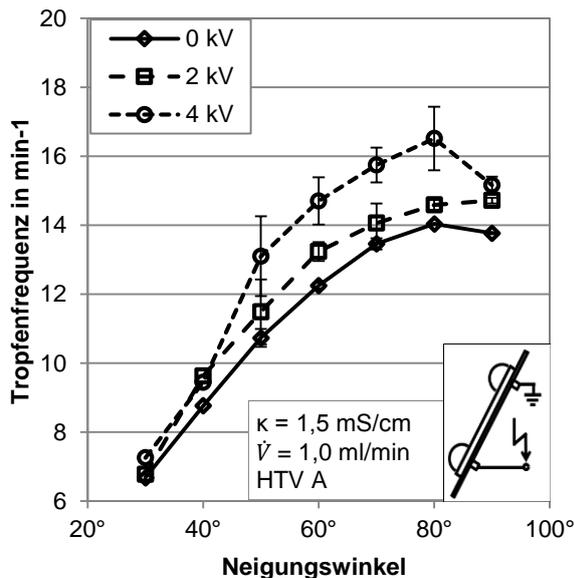
Je kleiner der Lebensdauerexponent  $n$  ausfällt, desto geringer ist die Ausfallzeit bei einer vorgegebenen spezifischen Beanspruchung bzw. deren Abhängigkeit von der mittleren Feldbeanspruchung. Für die untersuchten Isolierstoffe können Werte zwischen  $n = (3,5 \dots 5,0)$  ermittelt werden. Dies liegt in guter Übereinstimmung mit vorangegangenen Untersuchungen an Silikonelastomeren in [10] und [9].

Die Prüfspannungshöhe kann als Parameter für die Beschleunigung des Prüfverfahrens Anwendung finden, wobei für eine Parameterfestlegung die Skalierbarkeit der Isolierstoffe von Bedeutung ist. Für die untersuchten Isolierstoffe ist eine Prüfspannung von  $U_e = 4 \text{ kV} - 5 \text{ kV AC}$  ( $0,8 \text{ kV/cm}$  bzw.  $1,0 \text{ kV/cm}$  mittlere Feldbeanspruchung) für eine Skalierbarkeit der Isolierstoffe empfehlenswert.

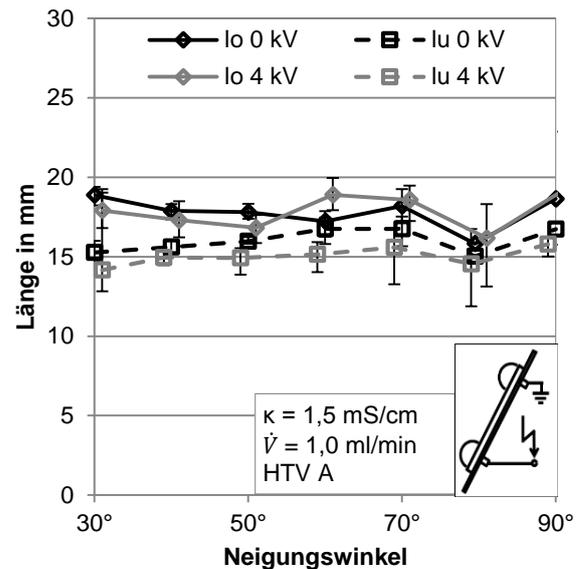
<sup>4</sup> sog. Lebensdauerennlinie für die Alterungsfrühphase

#### 4.1.4 Neigungswinkel der Grundanordnung

Der Neigungswinkel übt über die Hangabtriebskraft Einfluss auf das an der Elektrode gebildete Tropfenvolumen aus. Mit zunehmendem Neigungswinkel steigt die Hangabtriebskraft und der Tropfen kann bei einem zunehmend kleineren Volumen abgleiten. Bei konstanter Durchflussrate steigt entsprechend die Tropfenfrequenz. Bei Anlegen eines 50-Hz-Wechselfeldes wird dieser Effekt verstärkt und es kann eine zusätzliche Steigerung der Tropfenfrequenz (**Bild 4-6**) beobachtet werden. Trotz sinkenden Tropfenvolumens mit zunehmendem Neigungswinkel bleibt die Dehnung des Tropfens konstant. Dadurch verhalten sich die Tropfenlängen nahezu unabhängig vom Neigungswinkel im untersuchten Parameterbereich. Dies gilt sowohl mit als auch ohne 50-Hz-Wechselspannungsbeanspruchung im untersuchten Bereich (**Bild 4-7**).

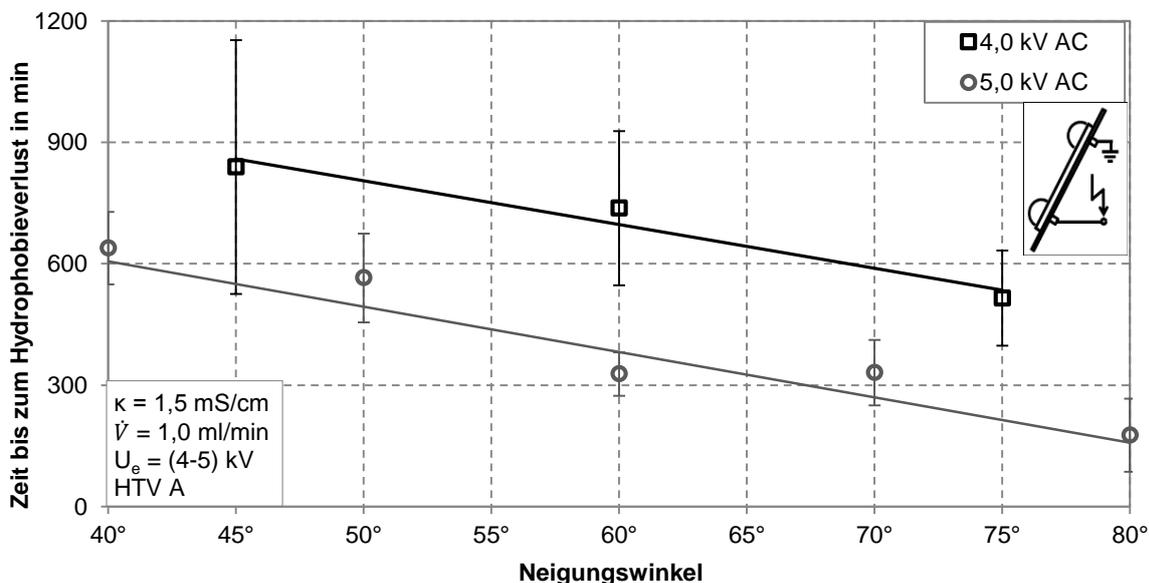


**Bild 4-6:** Tropfenfrequenz an HTV A bei 50-Hz-Wechselspannung (Mittelwerte und Spannweiten bei  $n = 5$ )



**Bild 4-7:** obere und untere Tropfenlänge an HTV A bei 50-Hz-Wechselspannung (Mittelwerte und Spannweiten bei  $n = 5$ )

Anhand des aufgezeigten Abgleitverhaltens wird an einem ausgewählten Silikonelastomer erwartungsgemäß mit steigendem Neigungswinkel eine Abnahme der Hydrophobiebeständigkeit und zunehmende Zeitraffung des Prüfverfahrens beobachtet (**Bild 4-8**).



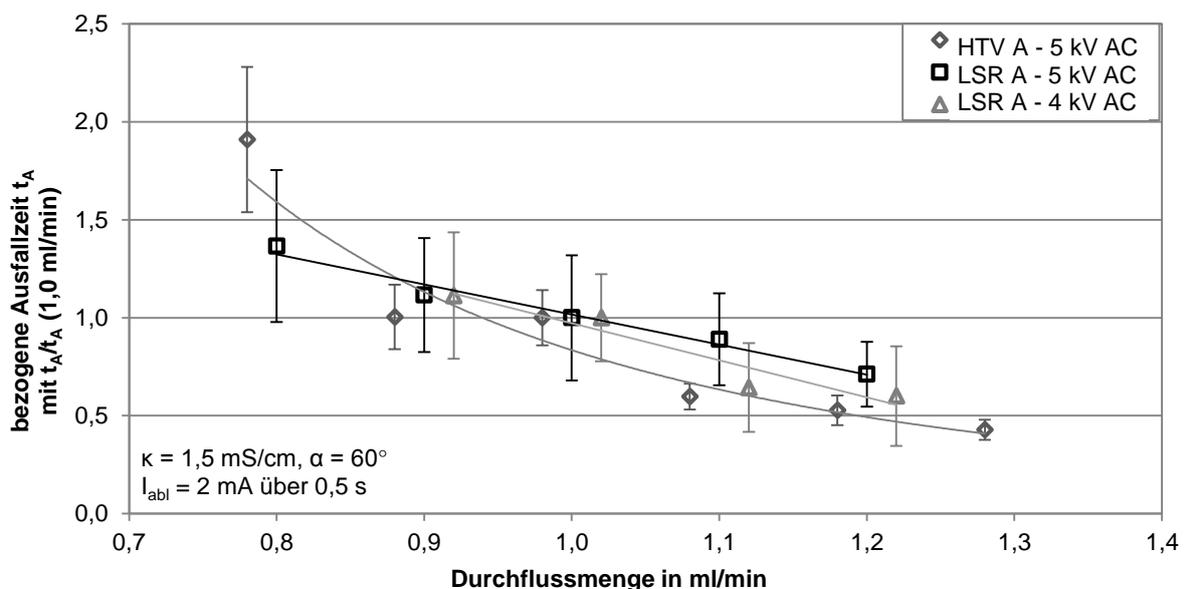
**Bild 4-8:** temporärer Hydrophobieverlust in Abhängigkeit des Neigungswinkels der Grundanordnung unter AC-Beanspruchung an HTV A (Normalverteilung,  $n = 12$ )

Bei einer Verdopplung des Neigungswinkels von  $40^\circ$  auf  $80^\circ$  wird eine Zeitraffung des Prüfverfahrens näherungsweise um den Faktor fünf erreicht.

Da der Neigungswinkel maßgeblich die Tropfenfrequenz bzw. das Tropfenvolumen beeinflusst, ist die Forderung nach einem Parameterwert aufzustellen, bei dem Tropfenfrequenz über einen möglichst weiten Bereich nahezu unverändert bleibt. Dies ist für Neigungswinkel von  $70^\circ$  bis  $90^\circ$  gegeben (vgl. Bild 4-6). Allerdings wird in diesem Parameterbereich kein einheitliches, wiederholbares Tropfenabgleitverhalten beobachtet, welches Vorrang für ein reproduzierbares Prüfverfahren haben soll. Im Gegensatz dazu können bei kleinen Neigungswinkeln ( $<45^\circ$ ) Tropfen auf der Isolierstoffoberfläche haften bleiben und ebenfalls in ein uneinheitliches Abgleitverhalten resultieren. Daher wird der bisherig verwendete Neigungswinkel von  $60^\circ$  mit einer Toleranz von  $\pm 3^\circ$  empfohlen, da bei diesem Wert auf allen untersuchten Isolierstoffoberflächen ein einheitliches Tropfenabgleitverhalten beobachtet werden kann.

#### 4.1.5 Durchflussrate

Die Durchflussrate und die Tropfenfrequenz stehen in direkter Korrelation zueinander (vgl. Formel 4-1). Aus Sicht der Bewertung der Hydrophobiebeständigkeit polymerer Isolierstoffe wird bei zunehmender Durchflussmenge erwartungsgemäß eine Reduktion der Ausfallzeiten im DTPV aufgrund einer häufigeren Beanspruchung mit Hydrophobie abbauenden Mikroentladungen beobachtet (**Bild 4-9**).



**Bild 4-9:** temporärer Hydrophobieverlust in Abhängigkeit der Durchflussrate unter AC-Beanspruchung an HTV A und LSR A (Normalverteilung,  $n = 12$ )

Eine Reduktion der Durchflussrate um 20 % bedeutet für alle dargestellten Messreihen näherungsweise eine Erhöhung der mittleren Ausfallzeiten um 50 %. Anhand der vorgestellten Untersuchungen wird eine Durchflussrate wie bisherig verwendet von 1,0 ml/min vorgeschlagen, da für diesen Parameter eine Skalierbarkeit der verwendeten Isolierstoffe bei einer praktikabel akzeptablen Versuchsdauer möglich ist. Dabei wird eine Toleranz von  $\pm 0,15$  ml/min empfohlen, welche ein Optimum aus der Forderung nach einer Nichtbeeinflussung des Prüfergebnisses (bei  $\pm 0,2$  ml/min wie bisher festgelegt kann eine signifikante Beeinflussung auftreten) sowie einer erforderlichen Toleranz für die Einstellung der Tropfenfrequenz von  $12,0 \text{ min}^{-1}$  darstellt.

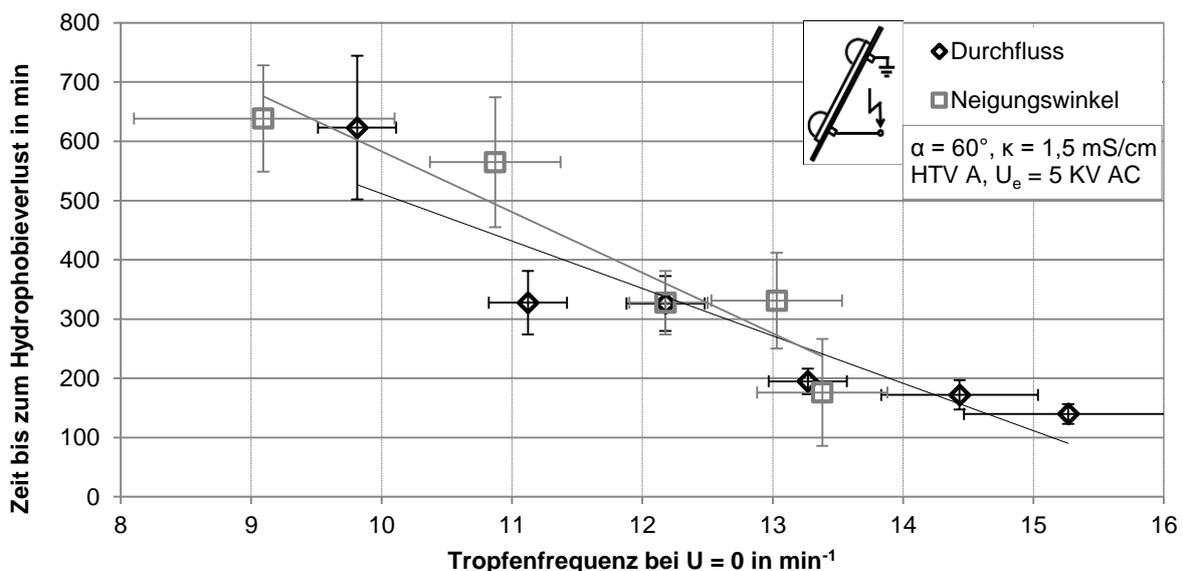
#### 4.1.6 Tropfenfrequenz und Tropfenvolumen

Da sowohl der Neigungswinkel als auch die Durchflussrate Einfluss auf den Parameter „Tropfenfrequenz“ ausüben (**Tabelle 4-3**), ist eine Korrelation dieser beiden Parameter über die Tropfenfrequenz möglich.

**Tabelle 4-3:** Verknüpfung von Neigungswinkel und Durchflussrate über die Tropfenfrequenz bei  $U = 0$  (arithmetische Mittelwerte)

Tropfenfrequenz in $\text{min}^{-1}$ ( $U = 0$ )	9,1	9,9	11,0	11,6	12,1	13,0	12,9	13,3	14,4	15,3
Neigungswinkel in Grad	40	45	50	55	60	70	75	80		
Tropfenvolumen in Abhängigkeit des Neigungswinkels in $\mu\text{l}$	110	100	89	87	83	75	78	73		
Durchfluss in $\text{ml}/\text{min}$		0,8	0,9		1,0			1,1	1,2	1,3
Tropfenvolumen in Abhängigkeit des Durchflusses in $\mu\text{l}$		81	81		82			83	83	85

Die Hydrophobiebeständigkeit kann dann in Abhängigkeit der Tropfenfrequenz (bei  $U = 0$ ) dargestellt werden und ermöglicht eine Aussage über zulässige Toleranzen dieses Parameters in der Einstellphase (**Bild 4-10**). Dabei ergeben sich mit zunehmender Tropfenfrequenz erwartungsgemäß sinkende Ausfallzeiten. Die Anwendung des bisherigen Toleranzbereiches der Tropfenfrequenz von  $\pm 1 \text{ min}^{-1}$  kann in Abweichungen der mittleren Ausfallzeit von über 50 % resultieren. Daher wird eine Eingrenzung des Toleranzbereiches der Tropfenfrequenz ohne Feldbelastung auf  $\pm 0,2 \text{ min}^{-1}$  empfohlen.



**Bild 4-10:** Hydrophobieverlust in Abhängigkeit der Tropfenfrequenz (bei  $U = 0$ ) unter AC-Beanspruchung an HTV A (Normalverteilung,  $n = 12$ , Trendlinie nach linearer Regression)

Das Tropfenvolumen weist bei zunehmendem Neigungswinkel bzw. Durchfluss ein im Vergleich zur Tropfenfrequenz abweichendes Verhalten auf (vgl. **Tabelle 4-3**). Die Darstellung der Hydrophobiebeständigkeit über dem Tropfenvolumen weist keinen einheitlichen Trend auf, wodurch zu schlussfolgern ist, dass das Volumen im untersuchten Parameterbereich im Gegensatz zu Untersuchungen in [10] keinen maßgeblichen Einfluss auf die Hydrophobiebeständigkeit ausübt.

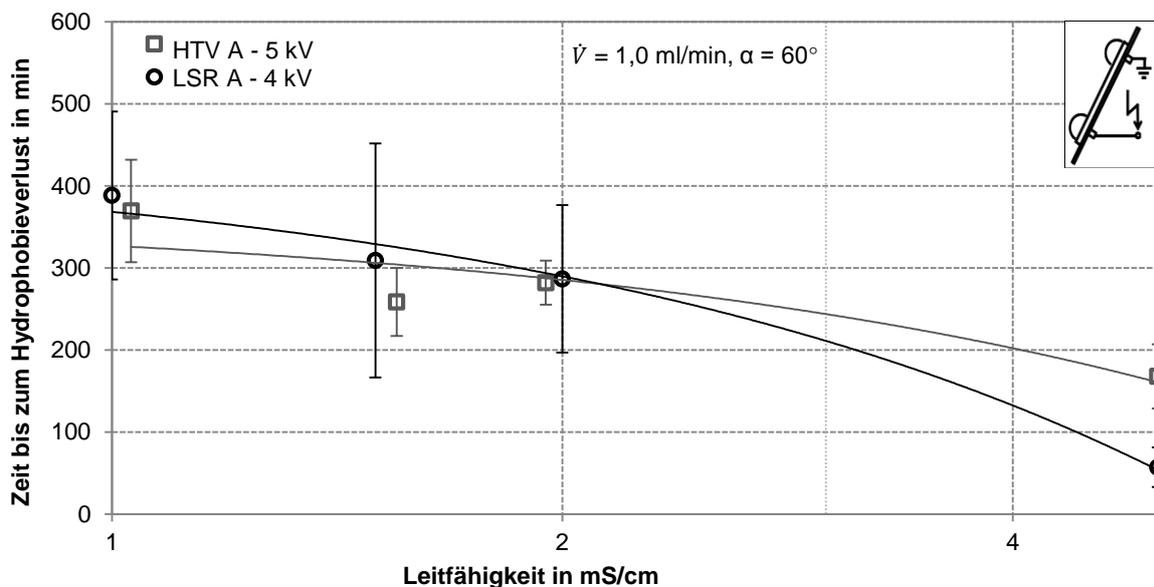
Demnach kann der Einfluss des Neigungswinkels und der Durchflussrate auf die Hydrophobiebeständigkeit maßgeblich auf eine Änderung der Tropfenfrequenz zurückgeführt werden, obwohl sich für beide Prüfparameter unterschiedliche Tropfenvolumina ergeben. Daraus ist die Schlussfolgerung zu ziehen, dass der Tropfenfrequenz als Parameter „schärfere“ zulässige Toleranzbereiche als der Durchflussrate und dem Tropfenvolumen zuzuordnen sind.

Unter Beachtung der oben empfohlenen Parameterwerte und zulässigen Toleranzen für die Durchflussrate und die Tropfenfrequenz ergibt sich aus Formel 4-1 ein Tropfenvolumen mit entsprechender Toleranz von  $(83,3 \pm 14,2) \mu\text{l}$ .

#### 4.1.7 Volumenleitfähigkeit der Prüflösung

Die spezifische Volumenleitfähigkeit von Wassertropfen besitzt keinerlei Einfluss auf hydro- und elektrohydrodynamische Phänomene abgleitender Tropfen im Dynamischen Tropfen-Prüfverfahren. Untersuchungen zum TE-Einsatz zeigen allerdings eine tendenzielle Abnahme der TE-Einsatzspannung mit zunehmender Volumenleitfähigkeit [12]. Dieser Zusammenhang wird durch vorangegangene Untersuchungen in [13] bestätigt. Die sinkende TE-Einsatzspannung kann auch als eine Zunahme der Intensität der  $\mu\text{TE}$  mit steigender Leitfähigkeit interpretiert werden, da bereits bei kleineren Spannungen die Erfassungsgrenze der verwendeten UV-Kamera erreicht wird.

Mit zunehmender Volumenleitfähigkeit der Prüflösung wird deshalb eine Verringerung der Hydrophobiebeständigkeit erwartet. Dies wird grundsätzlich bestätigt, weist aber für die untersuchten Isolierstoffe unterschiedliche Tendenzen auf (**Bild 4-11**). Eine Verdopplung der Leitfähigkeit bewirkt näherungsweise eine Reduktion der mittleren Ausfallzeit um bis zu 50 %, was gut mit Untersuchungen in [6] im Rad-Tauchverfahren für einen gleichen Leitfähigkeitsbereich von  $(1,5 - 5,0) \text{ mS/cm}$  bei gleicher mittlerer Feldbeanspruchung von  $0,8 \text{ kV/cm}$  übereinstimmt.

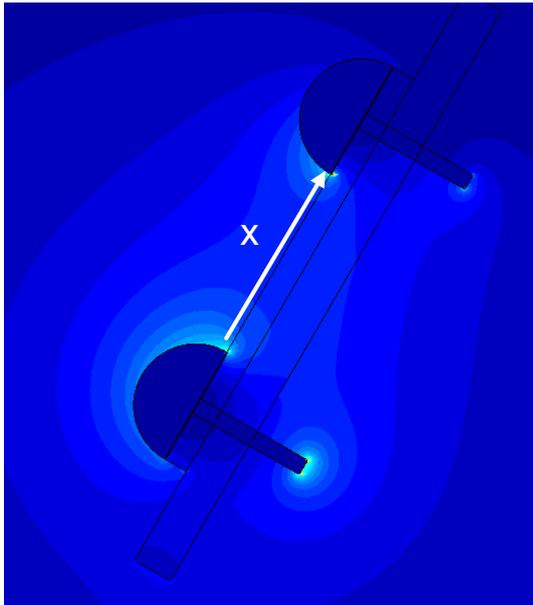


**Bild 4-11:** temporärer Hydrophobieverlust in Abhängigkeit von der spez. Volumenleitfähigkeit der Prüflösung unter AC-Beanspruchung an HTV A und LSR A (Normalverteilung,  $n = 12$ )

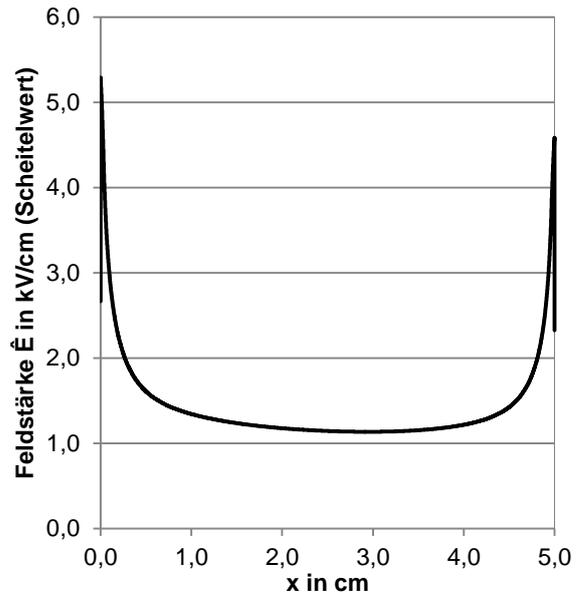
Für die Volumenleitfähigkeit wird der bisherig verwendete Wert von  $1,5 \text{ mS/cm}$  mit einer Toleranz von  $\pm 0,1 \text{ mS/cm}$  bei einer Temperatur von  $23 \text{ °C}$  empfohlen. Damit wird ein für Prüfverfahren für die Freiluftanwendung typischer Wert vorgeschlagen, der sich klar zu Prüfverfahren für die Innenraumanwendung mit Volumenleitfähigkeiten  $\kappa \ll 0,5 \text{ mS/cm}$  abgrenzt und andererseits das Auftreten stromstarker Teilentladungen bei durchgehender Tropfenbahn von über  $100 \text{ mA}$  wie beispielsweise im Schiefe-Ebene-Prüfverfahren nach IEC 60587 vermeidet.

#### 4.1.8 Einfluss der Umgebung auf die Feldverteilung

Für die Entwicklung eines Isolierstoffprüfverfahrens ist interessant, wie sensibel die Feldverteilung gegenüber "Störeinflüssen" aus der Umgebung reagiert. Die Feldverteilung im Dynamischen Tropfen-Prüfverfahren ist inhomogen und unsymmetrisch bzgl. der Hochspannungselektrode, wie qualitativ mit der Feldberechnungssoftware „ELECTRO“ (Version 6.4, Hersteller: IES) dargestellt (**Bild 4-12**, **Bild 4-13**).



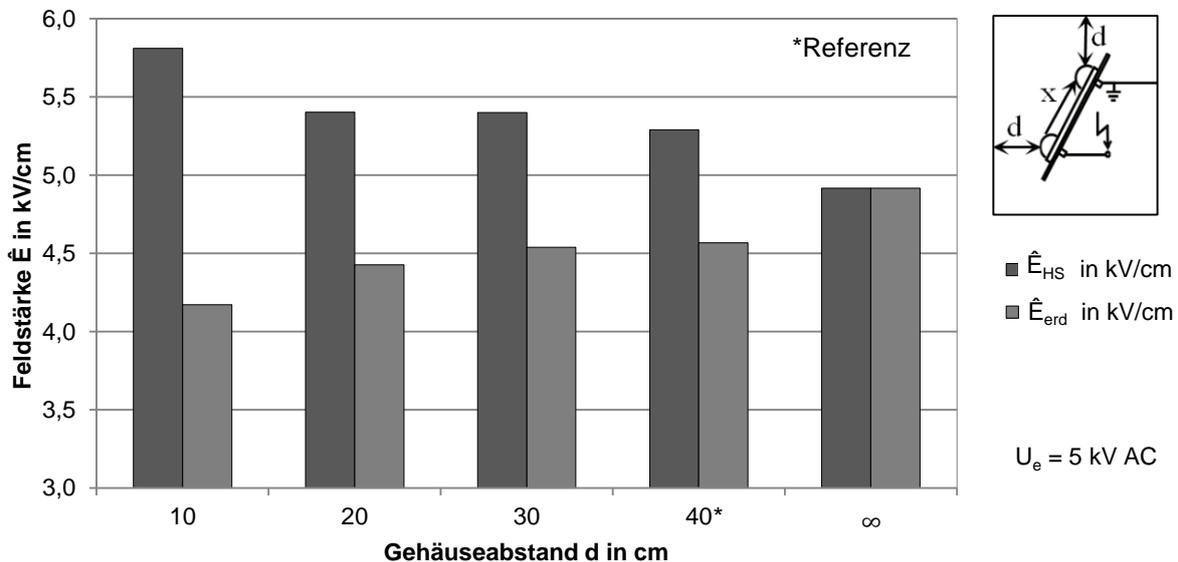
**Bild 4-12:** abgeschätzte Feldverteilung DTPV (Seitenansicht) bei  $U_e = 5 \text{ kV AC}$



**Bild 4-13:** Feldstärkeverteilung entlang der Isolierstoffoberfläche bei  $U_e = 5 \text{ kV AC}$

Das die Elektroden umgebende Feld kann durch benachbarte, geerdete Bauelemente oder Gehäuse sowie die Führung der Zuleitungen beeinflusst werden.

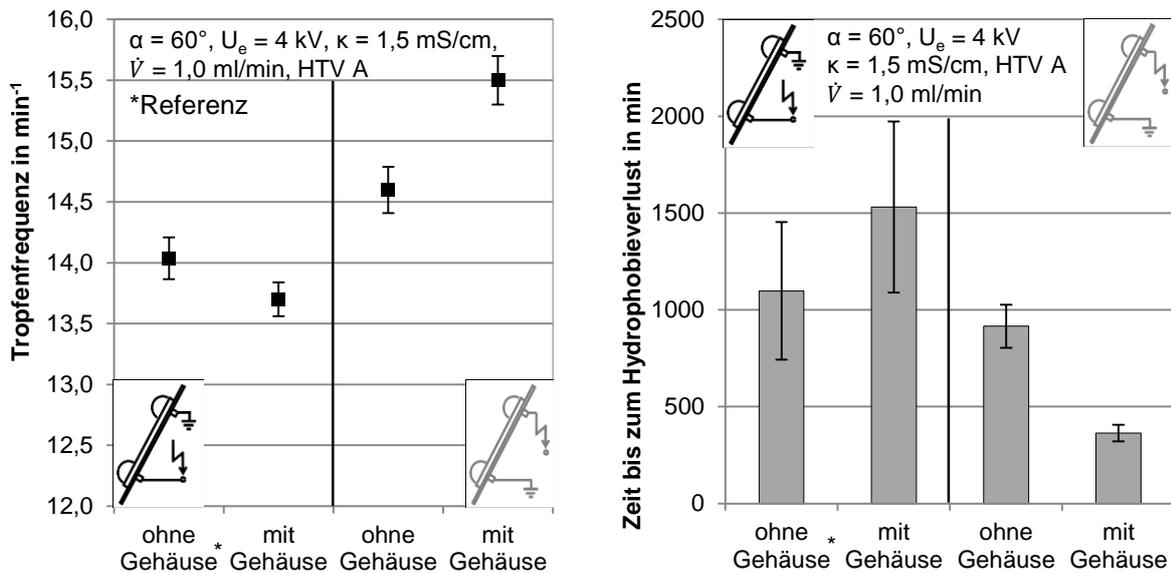
Der Einfluss des Gehäuseabstandes wird für vier verschiedene Abstände eines die Prüfanordnung umgebenden geerdeten Metallgehäuses ohne Anwesenheit eines Tropfens mit der Simulationssoftware ermittelt, wobei jeweils gleiche Abstände zu allen vier Seiten eingehalten werden. Mit abnehmendem Gehäuseabstand zur Prüfanordnung kann erwartungsgemäß eine höhere maximale Feldstärke  $\hat{E}_{HS}$  an der Hochspannung führenden Elektrode und eine sinkende Feldstärke an der geerdeten Elektrode  $\hat{E}_{erd}$  ermittelt werden (**Bild 4-14**).



**Bild 4-14:** Feldstärke entlang der Isolierstoffoberfläche in Abhängigkeit des Gehäuseabstandes  $d$

Die Anwesenheit und der Abstand geerdeter Bauteile in der Umgebung der Prüfanordnung bewirken eine Verstärkung der asymmetrischen Feldverteilung und können einen Einfluss auf die TE-Intensität und -verteilung haben. Weiterhin wird eine Beeinflussung des elektrohydrodynamische Verhaltens bei Anwesenheit eines Gehäuses ( $d = 10 \text{ cm}$ ) beobachtet, wie orientierende Messungen der Tropfenfrequenz belegen (**Bild 4-15**, links). Demzufolge

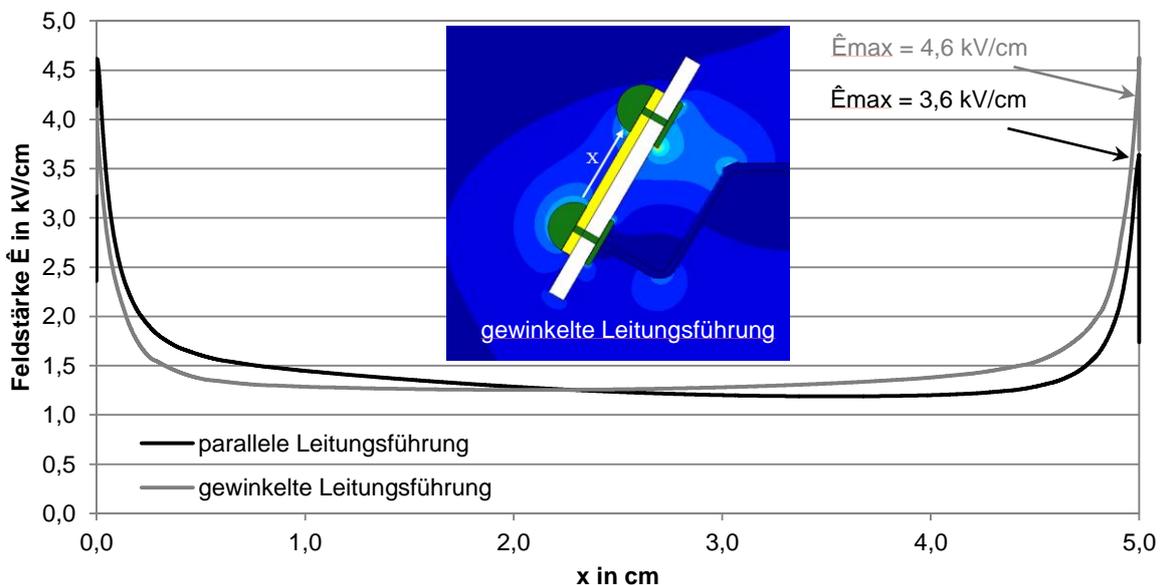
kann sich die Anwesenheit geerdeter Bauelemente und die Potentialzuordnung auch auf den Hydrophobieverlust auswirken (**Bild 4-15**, rechts).



**Bild 4-15:** Einfluss der Potentialzuordnung und Anwesenheit eines umgebenden geerdeten Gehäuses ( $d = 10 \text{ cm}$ ) auf die Tropfenfrequenz (links) und den Hydrophobieverlust (rechts) an HTV A bei  $U_e = 4 \text{ kV}$  AC-Beanspruchung

Tendenziell ist bei den ermittelten Ausfallzeiten eine Korrelation zu den Tropfenfrequenzen zu erkennen. Je größer die Tropfenfrequenz zu Beginn der Prüfung, desto kleiner fällt die resultierende Hydrophobiebeständigkeit aus.

Eine weitere Beeinflussung der Feldverteilung kann durch die Führung der Zuleitungen an der Rückseite der Prüfanordnung gegeben sein.



**Bild 4-16:** Feldverteilung entlang der Prüflingsoberfläche in Abhängigkeit der Leitungsführung bei  $U_e = 5 \text{ kV}$  AC-Beanspruchung

Wird beispielsweise die Hochspannungszuleitung im Gegensatz zur Referenz parallel an der Rückseite des Prüflings vorbeigeführt, kann sich das elektrische Feld praktisch umgekehrt bzgl. seiner Asymmetrie verhalten und die Höchstfeldstärke an der Erdelektrode aufweisen (**Bild 4-16**). Erwartungsgemäß werden dadurch die Tropfenfrequenz und folglich der Hydrophobieverlust beeinflusst. Die Ausfallzeit bei einem HTV-Material,  $U_e = 5 \text{ kV}$  AC mit

(366 ± 46) min kann auf bis zu (107 ± 21) min (jeweils Normalverteilung, 95% KI) bei der parallelen Führung der Zuleitungen reduziert werden.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die Umgebung der Prüfanordnung maßgeblichen Einfluss auf die AC-Feldverteilung, auf die auf den Tropfen einwirkenden elektrischen Kräfte und folglich auch auf die Hydrophobiebeständigkeit ausüben kann. Dieser Aspekt wird als eine wesentliche Ursache für die bisherig teilweise fehlende Reproduzierbarkeit des Dynamischen Tropfen-Prüfverfahrens angesehen, wie u. a. bei internationalen Rundversuchen der CIGRE WG D1.14 (TB 442), D1.27 [11] und der aktuell tätigen WG D1.58 [14] gezeigt wurde. Demzufolge sind in einer Prüfvorschrift genaue Angaben über den Abstand geerdeter Bauteile wie bspw. Gehäuse aber auch die Leitungsführung erforderlich.

#### 4.1.9 Reinigung und Lagerung der Proben, Probenkonditionierung

Der Benetzungszustand einer Probe im Ausgangszustand vor einer Prüfung im DTPV kann u. a. durch folgende Faktoren beeinflusst werden:

- Rückstände durch Reinigungsmittel
- elektrostatische Aufladung
- Abrasion der Oberflächenstruktur durch mechanischen Reinigungsvorgang
- Temperaturdifferenz Probe – Umgebung, Kondensation möglich

Unter Beachtung dieser Aspekte findet in Anlehnung an Untersuchungen in [15] die unter Kapitel 4.1.1 beschriebene Reinigungsprozedur Anwendung. Dadurch können Rückstände durch das Reinigungsmittel sowie Kondensationsprozesse durch Umbildung der auf der Isolierstoffoberfläche gebildeten Adsorbatschicht vermieden werden. Diese wird nachfolgend als „manuelle Reinigung“ bezeichnet. Nachteile dieser Reinigungsprozedur werden in der nicht reproduzierbar durchführbaren manuellen Reinigung der Proben sowie einer möglichen elektrostatischen Aufladung der Isolierstoffoberfläche durch das Abwischen mit einem Tuch gesehen. Orientierende Messungen des Oberflächenpotentials an der Forschungsstelle FS1 weisen eine elektrostatische Aufladung der Proben unmittelbar nach der Reinigung mit bis zu einigen Kilovolt nach.

Durch eine Verwendung von Isopropanol als alleiniges Reinigungsmittel kann eine elektrostatische Aufladung vermieden werden [16], [17], was auch orientierende Untersuchungen durch den Projektpartner an der Technischen Universität München bestätigen. Daher wird alternativ eine Reinigung mit Isopropanol im Ultraschallbad für 60 s in Anlehnung an Untersuchungen in [18] erprobt und mit der bisherigen Reinigung verglichen. Untersuchungen zur Bewertung der Hydrophobiebeständigkeit im Dynamischen Tropfen-Prüfverfahren zeigen mehrheitlich höhere Ausfallzeiten für die Reinigung im Ultraschallbad (**Tabelle 4-4**).

**Tabelle 4-4:** Hydrophobiebeständigkeit an HTV A, LSR A und RTV-2 in Abhängigkeit von der Reinigungsprozedur bei 5 kV AC-Beanspruchung

Ausfallzeit in min / Varianz	HTV A	LSR A	RTV-2
manuell	326 ± 46 / 0,37	193 ± 56 / 0,79	326 ± 36 / 0,56
Ultraschallbad	474 ± 60 / 0,27	556 ± 67 / 0,19	320 ± 56 / 0,31

Mit einer Ausnahme (LSR A, AC-Beanspruchung) wird durch die veränderte Reinigungsprozedur das Ranking der drei Silikonelastomere nicht verändert. Die allgemein höheren Ausfallzeiten bei Reinigung im Ultraschallbad können möglicherweise auf die effizientere Reinigung zurückgeführt werden. Im Vergleich zur manuellen Reinigung können Messwertstreuungen gesenkt werden, was anhand einer kleineren Varianz als Quotient aus Standardabweichung und dem 50 %-Wert der Verteilungsfunktion gezeigt werden kann.

Deshalb wird für die Reinigung der Isolierstoffproben eine Behandlung im Ultraschallbad unter Zugabe von Isopropanol empfohlen.

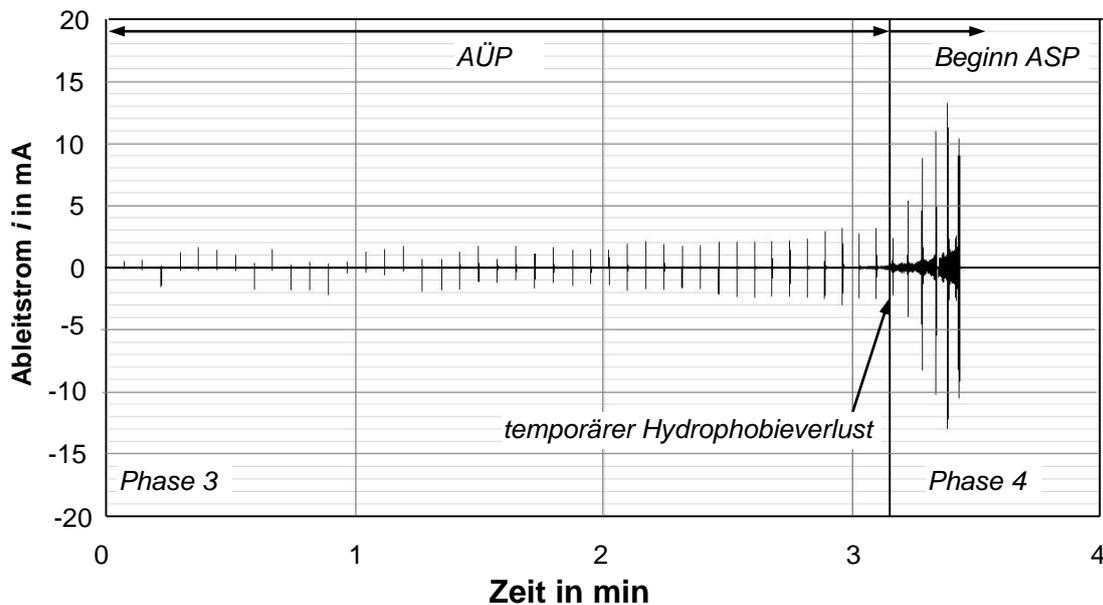
#### 4.1.10 Ausfall- und Bewertungskriterium

Als Bewertungskriterium wird die Ausfallzeit vom Neuzustand der Probe bis zum Erreichen des vollständigen Hydrophobieverlustes entlang der Tropfenabgleitbahn herangezogen.

Anhand des Ableitstromes kann eine Aussage über deutliche Veränderungen des Benetzungszustandes einer Isolierstoffoberfläche gewonnen und diese physikalische Größe als Abschaltkriterium bei Erreichen eines die Elektroden verbindenden Filmbelages herangezogen werden [4], [5], [6], [19] u. a. Das Ziel dieses Abschnittes ist die Ableitung eines physikalisch präzisierten Abschaltkriteriums, bei dem der Hydrophobieverlust eindeutig detektiert und thermische Prozesse weitestgehend vermieden werden können.

##### 4.1.10.1 Ableitstrom während einer Prüfung

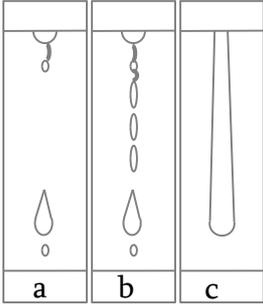
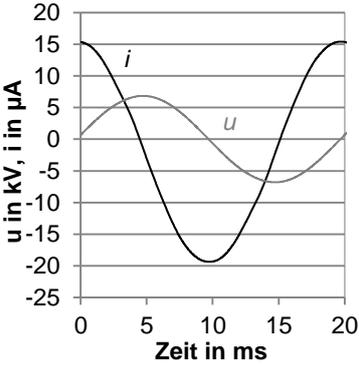
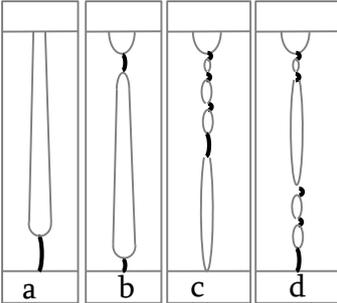
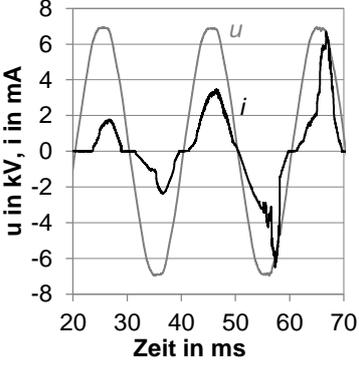
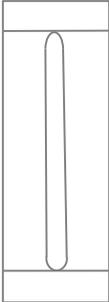
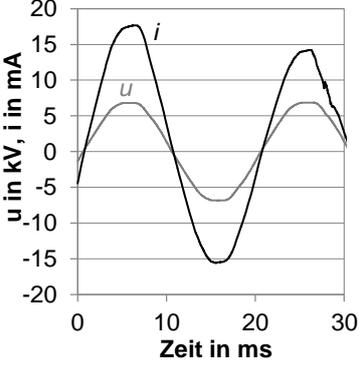
Der erfassbare Ableitstrom im Dynamischen Tropfen-Prüfverfahren weist charakteristische Merkmale in den verschiedenen Phasen einer Prüfung (vgl. Bild 2-1 1-4) auf. In den Phasen 1 und 2 bewegt sich dieser überwiegend im  $\mu\text{A}$ -Bereich und stellt unter AC-Beanspruchung einen nahezu rein kapazitiven Verschiebungsstrom dar. Der Prüfkörper befindet sich in der Alterungsfrühphase (AFP). Am Ende der Phase 2 kann eine kurzzeitig geschlossene Elektrolytbahn bei Abgleiten eines Tropfens einen Ableitstrom tragen, der bis in den mA-Bereich ansteigt und überwiegend ohmschen Charakter aufweist. Wiederholt sich dieser Vorgang für nachfolgend abgleitende Tropfen, ist die Phase 3 bzw. die Alterungs-Übergangsphase (AÜP) erreicht, bei welcher der Scheitelwert und die Dauer der Ableitstromimpulse zunehmen. Bei Eintreten des Hydrophobieverlustes entlang der Tropfenabgleitbahn ist die Phase 4 bzw. die Alterungsspätphase (ASP) erreicht. Der prinzipielle Verlauf des Ableitstromes bis zum Hydrophobieverlust ist beispielhaft in **Bild 4-17** dargestellt.



**Bild 4-17:** Ableitstromverlauf in der AÜP an HTV A, 5 kV AC

Eine Analyse der Impulse hinsichtlich Form, Phasenverschiebung, Dauer und Scheitelwert gibt Aufschluss über das Tropfenabgleitverhalten und damit den Hydrophobiezustand der Isolierstoffoberfläche. Der prinzipielle Zusammenhang zwischen Tropfenverhalten, Entladungsaktivität und Ableitstrom kann folgendermaßen systematisiert werden (**Tabelle 4-5**):

**Tabelle 4-5:** Übersicht zum Zusammenhang Tropfenverhalten - Entladungsaktivität - Ableitstrom

	Beschreibung	Tropfenbild	Beispiel Ableitstrom
Zustand 1	<ul style="list-style-type: none"> <li>• rein kapazitiver Strom, Phasenverschiebung <math>\phi = \phi_u - \phi_i \approx 90^\circ</math>;</li> <li>• keine durchgehende Tropfenbahn;</li> <li>• Zündung von Mikroteilentladungen, nicht im Ableitstrom erkennbar</li> </ul>		
Zustand 2	<ul style="list-style-type: none"> <li>• ohmsch-kapazitiver Strom, Phasenverschiebung <math>0 &lt; \phi &lt; 90^\circ</math>;</li> <li>• keine durchgehende Tropfenbahn;</li> <li>• Entladungsaktivität im Ableitstromverlauf erkennbar</li> </ul>		
Zustand 3 und 4	<ul style="list-style-type: none"> <li>• ohmscher Strom, Phasenverschiebung <math>\phi \approx 0</math>;</li> <li>• durchgehende Tropfenbahn;</li> <li>• keine Entladungsaktivität</li> </ul>		

Mit Zustand 1 wird schematisch die Alterungsfrühphase eines Prüflings dargestellt. Die Phase 1 wird symbolisch durch Zustand 1a charakterisiert und die Phase 2 kann durch Zustand 1b und 1c beschrieben werden.

Zustand 2 beschreibt Prozesse in der AÜP. Teilentladungen treten unmittelbar vor dem Kontakt des Tropfens mit der unteren Elektrode (Zustand 2 a) sowie beim Abfließen am Tropfenschweif auf (Zustand 2 b-c). Die dazugehörigen Ableitstromimpulse sind durch einen steilen Anstieg, einen kapazitiven Anteil im  $\mu\text{A}$  Bereich im Spannungsnulldurchgang und ein flaches Abklingen gekennzeichnet (ohmsch-kapazitive Charakteristik). Infolge des weiteren Hydrophobieabbaus nehmen:

- die Tropfenrückstände in der Abgleitbahn und damit der Leitwert der Elektrolytspur bei vollständiger Überbrückung,
- die Intensität der Kontakt- und Abrissentladungen,
- sowie die Amplitude und die Dauer der Ableitstromimpulse zu.

Damit werden Untersuchungen in [20] bestätigt.

Bei Fortschreiten der AÜP wird ein zunehmend flacherer Anstieg der Ableitstromimpulse beobachtet, die bereits vor Erreichen des Tropfens an der unteren Elektrode einen Strom-

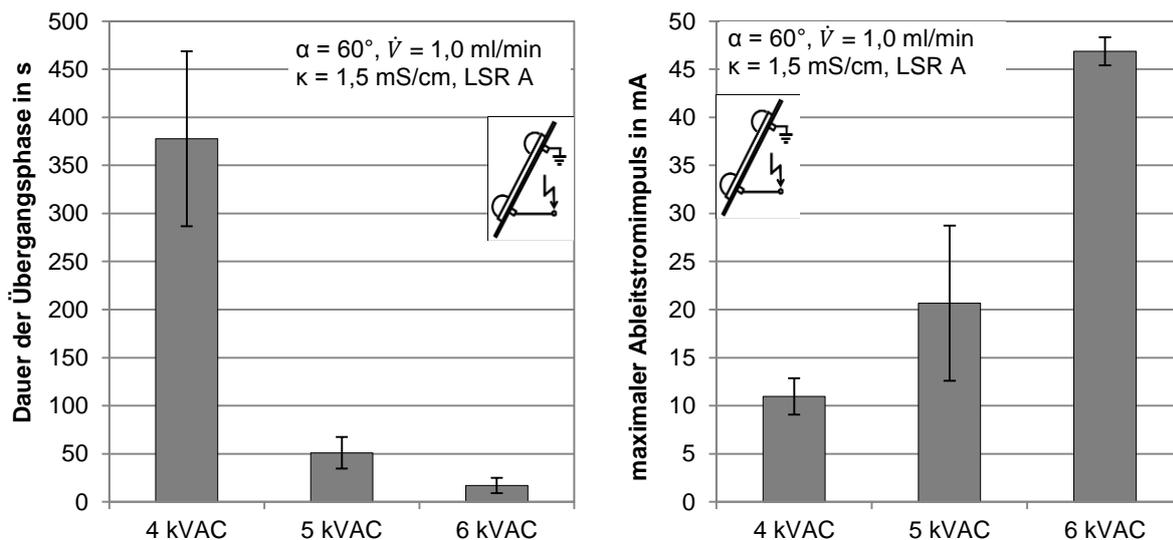
fluss mit überwiegend ohmschem Charakter ermöglichen (Zustand 2 d). Über mehrere Spannungshalbwellen hinweg kann ein rein ohmscher Stromverlauf aufgrund einer geschlossenen Elektrolytbahn detektiert werden (Zustand 3).

Der vollständige Hydrophobieverlust entlang der Tropfenabgleitbahn (Zustand 4) ist dann erreicht, wenn auch unabhängig von abgleitenden Tropfen eine nahezu durchgehende Elektrolytbahn verbleibt, welche einen Ableitstrom mit überwiegend ohmscher Komponente tragen kann. In Phase 4 dominieren thermische Prozesse, welche mit dem partiellen Verdampfen von Elektrolyten sowie der Zündung thermisch initiiert Trockenbandentladungen einhergehen und anhand eines charakteristischen „Verlöschen“ des Stromflusses erfasst werden können.

Die Dauer der AÜP und die Scheitelwerte der Stromimpulse hängen maßgeblich von der Prüfspannungshöhe ab, wie exemplarisch an LSR A-Proben dargestellt (**Bild 4-18**). Erwartungsgemäß werden mit steigender Prüfspannung kürzere Übergangsphasen infolge zunehmender Stromscheitelwerte erreicht, was mit einem höheren elektrischen Leistungsumsatz  $p_{\ddot{u}}$  in die Isolierstoffoberfläche einhergeht (**Formel 4-3**) und eine zusätzliche Beschleunigung des Hydrophobieabbaus bewirkt. Dieser Effekt wird auch in vorangegangenen Untersuchungen mit anderen Prüfverfahren und Isolierstoffen beobachtet [6] u. a.

$$p_{\ddot{u}} = \frac{1}{t_{\ddot{u}}} \cdot \int_{t=0}^{t_{\ddot{u}}} (i(t) \cdot u(t)) dt$$

**Formel 4-3**



**Bild 4-18:** Dauer der Übergangsphase  $t_{\ddot{u}}$  (links) und maximale Ableitstromimpulse (rechts) an LSR A in Abhängigkeit von der Prüfspannungshöhe ( $n > 10$ )

Weitere Untersuchungen zeigen, dass sich sowohl die Dauer der Übergangsphase als auch die zugeführte Leistung nahezu unabhängig vom verwendeten Isolierstoff verhalten (**Tabelle 4-6**).

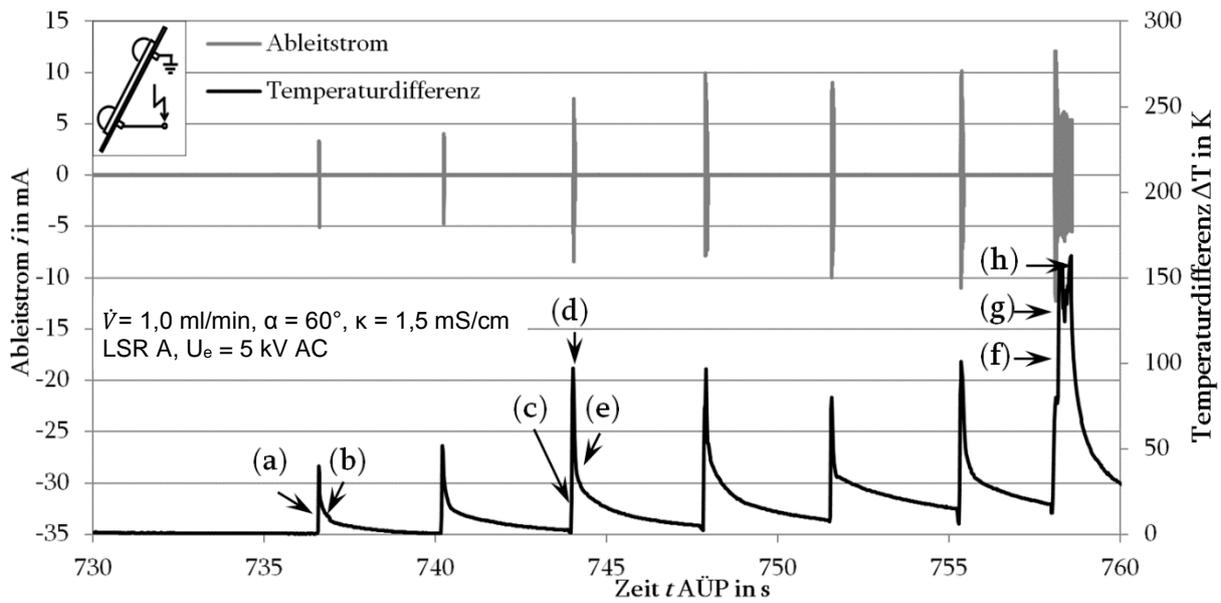
**Tabelle 4-6:** Dauer der Übergangsphase und Leistung  $p_{\ddot{u}}$  an HTV A, LSR A und HCEP für  $U_e = 5 \text{ kV}$

Parameter/Isolierstoff	HTV A	LSR A	HCEP
Dauer der AÜP in s	$65 \pm 23$	$51 \pm 17$	$57 \pm 14$
Leistung $p_{\ddot{u}}$ in W	$1,0 \pm 0,3$	$0,6 \pm 0,3$	$1,1 \pm 0,3$

Damit kann für alle untersuchten Isolierstoffe ein einheitliches Abschaltkriterium Anwendung finden.

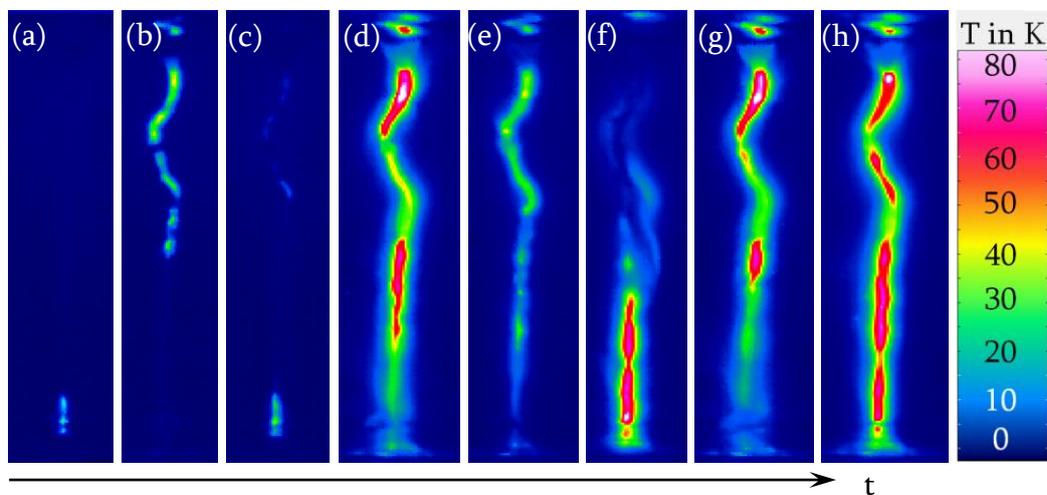
#### 4.1.10.2 Oberflächentemperaturen während einer Prüfung

Bereits die visuellen Beobachtungen geben durch die beobachtete Verdampfung und Trockenzonebildung erste Anhaltspunkte für thermische Prozesse auf der Isolierstoffoberfläche im Dynamischen Tropfen-Prüfverfahren. Weitere Aussagen können aus einer Analyse Ableitstromverlaufes unter simultaner Aufzeichnung der Oberflächentemperatur gewonnen werden. Dabei zeigt sich während einer Prüfung im DTPV, dass bei jedem messbaren Ableitstromimpuls unabhängig von der Prüfspannungsart ein thermischer Energieeintrag in die Isolierstoffoberfläche erfolgt (**Bild 4-19**). Dieser kann bei Einzelimpulsen und zu Beginn der AÜP im Bereich der Kontakt- und Abrissentladungen beobachtet werden (**Bild 4-20**).



**Bild 4-19:** Ableitstrom- und Temperaturverlauf (auf die Umgebungstemperatur bezogene maximale Temperaturdifferenz) für LSR A unter 5 kV AC-Beanspruchung

Infolge des weiteren Hydrophobieabbaus in Phase 3 bewirken die auftretenden Entladungen eine weitere Aufheizung der gesamten Tropfenbahn, bei welcher partiell die Siedetemperatur des Elektrolyten ( $\Delta\vartheta = 80 \text{ K}$ , bei mind.  $20 \text{ C}$  Raumtemperatur) überschritten wird. Entsprechende Temperaturdifferenzen werden etwa in der Mitte der AÜP erreicht, was sich mit der visuell beobachteten Verdampfung des Elektrolyten deckt. Zwischen den Stromimpulsen kommt es zur Abkühlung, wobei mit Fortschreiten der AÜP der Ausgangswert nicht mehr erreicht wird.



**Bild 4-20:** Temperaturverteilung entlang der Tropfenabgleitbahn zu Bild 4-19

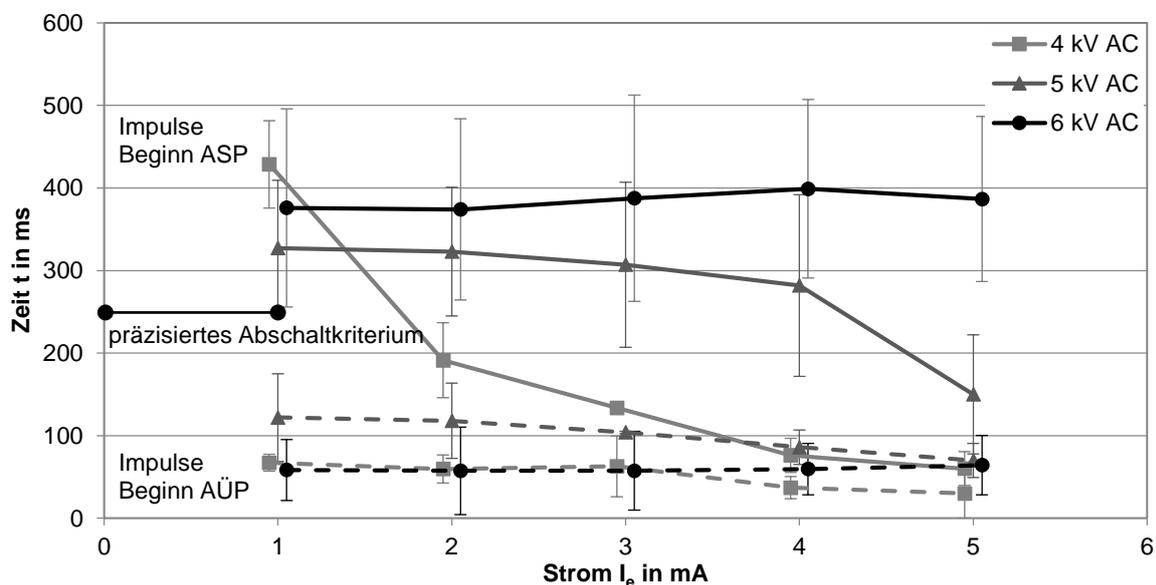
Die dargestellten Temperatur- und Ableitstromverläufe zeigen, dass thermische Prozesse bereits vor dem partiellen Hydrophobieverlust auftreten, wodurch sich zwei Forderungen an das Abschaltkriterium ergeben:

- Erkennen des partiellen Hydrophobieverlustes und
- Vermeidung thermisch initiiertener Trockenbandentladungen

Um die Zündung thermisch initiiertener Trockenbandentladungen zu reduzieren, ist das Abschaltkriterium anzupassen.

#### 4.1.10.3 Festlegung eines Abschaltkriteriums zur präzisen Detektion des Hydrophobieverlustes

Für die bisherig vorgestellten Untersuchungen in diesem Forschungsvorhaben wurde ein Abschaltkriterium mit dem Strom  $i_{abl} = 2 \text{ mA}$  über eine Dauer von  $t = 0,5 \text{ s}$  verwendet. Unter Anwendung dieses Kriteriums wird der partielle Verlust der Hydrophobie zuverlässig diagnostiziert, reicht allerdings bis in die Alterungsspätphase hinein. Zur Vermeidung von Trockenbandentladungen wird im Folgenden eine Verschärfung der Grenzwerte des Strom-Zeit-Abschaltkriteriums diskutiert. Dazu wird analysiert, für welche Dauer bei einem Stromimpuls ein bestimmter Effektivwert überschritten wird. Aus den Ableitstromverläufen werden dazu die Impulse betrachtet, bei denen zur Vermeidung von Trockenbandentladungen auf Grundlage der Beobachtungen der vorangegangenen Abschnitte eine Abschaltung angestrebt wird (vgl. Bild 4-17, Bild 4-20, Bild 4-30, „Hydrophobieverlust“. Zum Vergleich und zur Abgrenzung werden diese mit Impulsen vom Beginn der AÜP gegenübergestellt. In **Bild 4-21** sind die Stromimpulsanalysen exemplarisch für LSR unter Wechselspannungsbeanspruchung zu Beginn der AÜP und zu Beginn der ASP dargestellt. Dabei ist eine klare Zuordnung der Impulse zur AÜP bzw. ASP für die untersuchten Spannungshöhen möglich, woraus sich ein präzises Abschaltkriterium ableiten lässt. Auch für verschiedene Prüfspannungsarten ist für alle untersuchten Isolierstoffe eine eindeutige Trennung möglich.



**Bild 4-21:** Impulsdauer beim Überschreiten diskreter Stromeffektivwerte zu Beginn der AÜP und bei Einsatz von Trockenbandentladungen an LSR A in Abhängigkeit der Prüfspannungshöhe

Im Vergleich zum bisherigen Kriterium kann mit einer Anpassung durch eine Reduktion des Strom- und Zeitgrenzwertes der Einsatz von Trockenbandentladungen weitestgehend vermieden werden. Auf dieser Basis wird als Abschaltkriterium ein Ableitstrom mit einem Effektivwert von  $I_e = 1 \text{ mA}$  über eine Dauer von  $t = 250 \text{ ms}$  vorgeschlagen, welches für die untersuchten Prüfspannungsarten bzw. -höhen und Isolierstoffe gleichermaßen Anwendung finden kann.

Ein Einfluss des angepassten Abschaltkriteriums auf das Prüfergebnis im DTPV infolge der Verkürzung der Übergangsphase ist im Vergleich zu den bisherig verwendeten Kriterien in [3], [7], [8], [10] und [21] nicht zu erwarten, wenn die Ausfallzeiten der Proben einige 100 Minuten betragen. In den vorliegenden Untersuchungen finden beide Kriterien Anwendung, ein signifikanter Einfluss auf die Ausfallzeit wird nicht festgestellt. Von besonderer Bedeutung ist allerdings die Alterungsübergangsphase und damit das Abschaltkriterium bei Wiederholversuchen zur Bewertung der Hydrophobiewiederkehr, da die AÜP des Erstversuches die Ausgangsbedingungen für den Wiederholversuch bestimmen kann.

## 4.2 Klassifizierung polymerer Isolierstoffe unter AC-Beanspruchung

### 4.2.1 Bewertung der Hydrophobiebeständigkeit

#### 4.2.1.1 Prüfregime, Reproduzierbarkeit

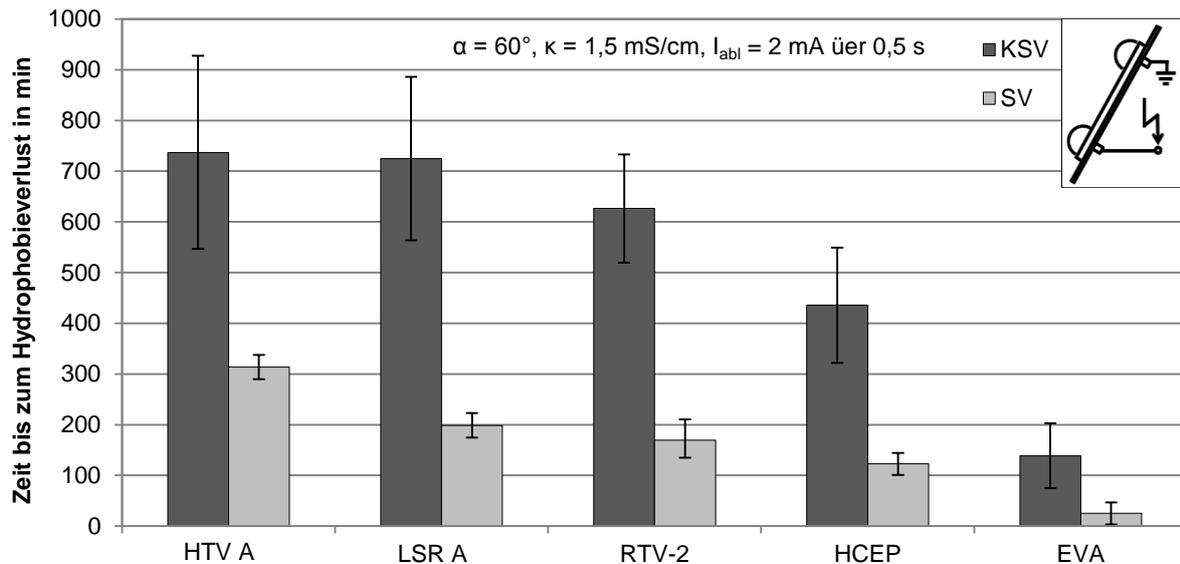
Bisher werden alle Untersuchungen mit dem Dynamischen Tropfen-Prüfverfahren im Konstantspannungsversuch (KSV) durchgeführt. Aus Erfahrungen mit anderen Prüfverfahren ist bekannt, dass die Prozessstreuung durch kontinuierliche Steigerung der Belastungsgröße verringert und damit die Messwertstreuung reduziert werden kann. Nachfolgend sollen beide Varianten für die Bewertung der Hydrophobiebeständigkeit herangezogen werden.

Für die Steigerungsversuche (SV) werden sowohl die Prüfspannung als auch die Durchflussrate nach definierten Zeitspannen gesteigert (**Tabelle 4-7**). Die Steigerung der beiden Parameter von einer Stufe zur nächsten wurde dabei so gewählt, dass beide Parameter in gleichem Maß zur Zeitraffung der Prüfung beitragen. Beispielsweise bedeutet bei HTV unter AC-Beanspruchung eine Steigerung der Durchflussrate von 0,8 ml/min auf 1,0 ml/min eine gleiche Reduktion der Ausfallzeit um 50 % wie die Erhöhung der spezifischen Prüfspannung von 0,8 kV/cm auf 1,0 kV/cm (vgl. Bild 4-5, Bild 4-9).

**Tabelle 4-7:** aufeinanderfolgende Stufen bei Steigerung der Prüfspannung und Durchflussrate im Dynamischen Tropfen-Prüfverfahren für AC- und DC-Beanspruchung

Stufe	Beanspruchungsdauer	Prüfspannung $U_e$	Durchflussrate
1	60 min	3 kV	0,5 ml/min
2	60 min	4 kV	0,8 ml/min
3	120 min	5 kV	1,0 ml/min
4	bis zum Ausfall	6 kV	1,2 ml/min

Ein Vergleich der Hydrophobiebeständigkeiten der untersuchten polymeren Isolierstoffe unter Konstantspannungsbeanspruchung ( $U_P = 4$  kV) sowie im Steigerungsversuch ist in **Bild 4-22** dargestellt. Durch die Verwendung gleicher Oberflächenstrukturen ist erstmalig ein quantitatives Isolierstoffranking möglich. Im KSV zeigt sich eine signifikante Unterscheidbarkeit der Silikonelastomere von den anderen beiden Isolierstoffen. Für EVA wird erwartungsgemäß im Vergleich zu den anderen untersuchten Isolierstoffen die kleinste Ausfallzeit ermittelt. Im SV wird das ermittelte Isolierstoffranking bestätigt. Zusätzlich ist mit diesem Prüfregime auch eine Unterscheidbarkeit der Isolierstoffe innerhalb der Gruppe der Silikonelastomere möglich. Unter Anwendung des Steigerungsversuches ist eine weitere Eingrenzung der Messwertstreuung möglich.



**Bild 4-22:** Hydrophobiebeständigkeit der untersuchten polymeren Isolierstoffe im Konstantspannungs- (KSV mit 4 kV) und Steigerungsversuch (SV) unter AC-Beanspruchung

Dies kann mit teilweise erheblich geringerer Varianz der Verteilungsfunktionen bestätigt werden (**Tabelle 4-8**).

**Tabelle 4-8:** Vergleich der Varianz unter AC- Beanspruchung für die untersuchten Prüfmodi

Varianz	HTV A	LSR A	RTV-2	HCEP	EVA
4 kV Konstantspannung	0,37	0,40	0,35	0,43	0,75
Steigerungsversuch	0,14	0,21	0,25	0,34	1,00

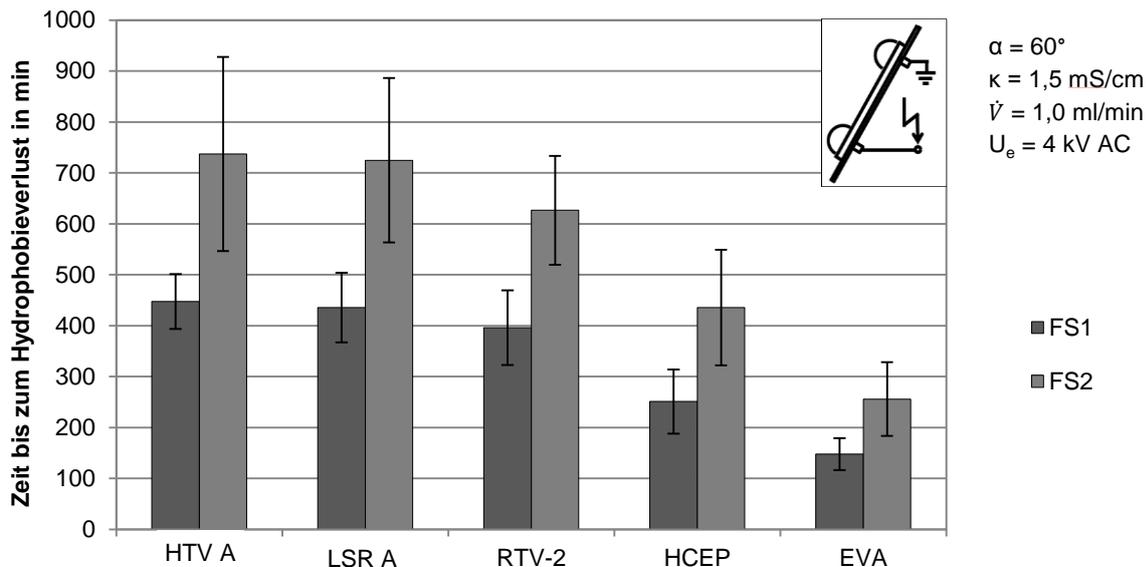
Damit wird der Steigerungsversuch als favorisierte Prüfmethode angesehen. Die Stufen könnten bei einer zukünftig festzulegenden Klassifizierung polymerer Isolierstoffe als Hydrophobiebeständigkeitsklassen (HB-Klassen) Anwendung finden.

Auf die untersuchten Isolierstoffe bezogen, würde sich unter AC-Beanspruchung folgende Klassifizierung ergeben:

- HB-Klasse 1 (Ausfallzeit  $t_A \leq 60 \text{ min}$ ): EVA
- HB-Klasse 2 (Ausfallzeit  $t_A \leq 120 \text{ min}$ ): HCEP
- HB-Klasse 3 (Ausfallzeit  $t_A \leq 240 \text{ min}$ ): RTV-2, LSR A
- HB-Klasse 4 (Ausfallzeit  $t_A \geq 240 \text{ min}$ ): HTV A

Inwiefern aus diesen Klassen Mindestanforderungen für die Werkstoffauswahl abgeleitet werden können, ist in nachfolgenden Untersuchungen auch unter Beachtung von Erfahrungen aus dem Betriebseinsatz zu klären.

Für die Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Prüfergebnisse wurden gemeinsame Untersuchungen an beiden Forschungsstellen im Sinne eines kleinen nationalen Rundversuches durchgeführt und die Hydrophobiebeständigkeiten ausgewählter polymerer Isolierstoffe im Konstantspannungsversuch unter  $U_e = 4 \text{ kV AC}$  ermittelt (**Bild 4-23**). Dabei zeigt sich an beiden Forschungsstellen eine signifikante Unterscheidbarkeit der Hydrophobiebeständigkeit der Silikonelastomere von den anderen beiden Isolierstoffen. EVA zeigt erwartungsgemäß die kleinsten Ausfallzeiten. Allerdings werden an der Forschungsstelle FS1 systematisch kleinere Hydrophobiebeständigkeiten als an der Forschungsstelle FS2 ermittelt. Dies wird auf einen unterschiedlichen Prüfaufbau zurückgeführt, da an FS1 ein geerdetes Metallgehäuse verwendet wird sowie eine andere Führung der Zuleitungen erfolgt. Der Einfluss der Zuleitungsführung wird wie in Kap. 4.1.8 dargestellt als der dominierende Einflussfaktor angesehen.



**Bild 4-23:** Hydrophobieverlust ausgewählter polymerer Isolierstoffe einheitlicher Oberflächenstruktur unter AC-Beanspruchung an beiden Forschungsstellen

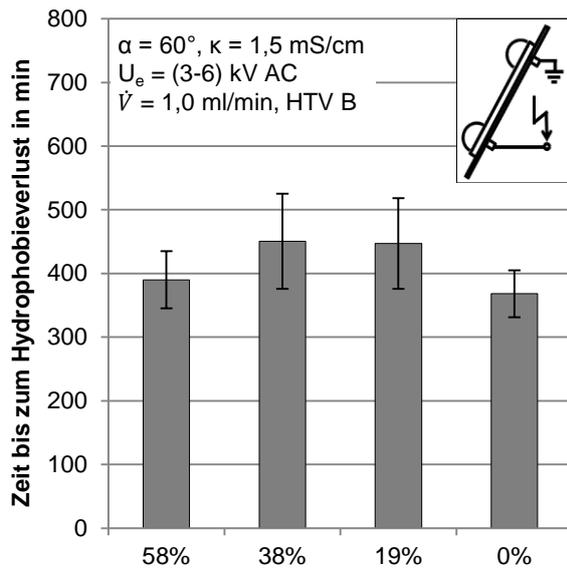
Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass mit den vorgestellten Untersuchungen die Messwertstreuung im Vergleich zu vorangegangenen Untersuchungen in [8], [9] und CIGRE TB 442 reduziert werden können. Ein weiterer internationaler Rundversuch im Rahmen der CIGRE WG D1.58 unter AC- Beanspruchung soll zur Klärung der diskutierten Einflussfaktoren auf die bisher eingeschränkte Wiederhol- und Reproduzierbarkeit beitragen.

#### 4.2.1.2 Untersuchungen ausgewählter stofflicher bzw. herstellungsspezifischer Modifizierungen

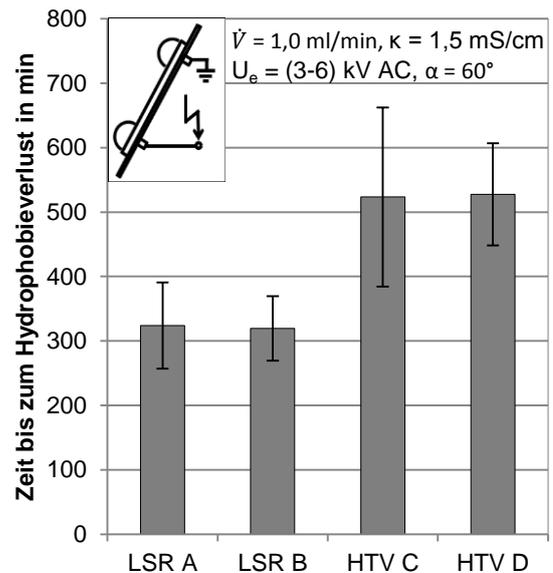
Um die Empfindlichkeit des Dynamischen Tropfen-Prüfverfahrens zu überprüfen, wurden Untersuchungen zum Einfluss gezielter Materialmodifikationen ausgewählter Silikonelastomere durchgeführt. Dabei kommt das Steigerungsverfahren zum Einsatz, wobei die Durchflussrate im Unterschied zu den Angaben in Tabelle 4-7 mit 1,0 ml/min konstant beibehalten wurde. Bei der Modifizierung steht zunächst der Einfluss des ATH-Gehaltes im Fokus. Unter Anwendung der Spannungssteigerungsprozedur kann kein signifikanter Einfluss der Materialmodifikation auf die Hydrophobiebeständigkeit nachgewiesen werden (**Bild 4-24**).

Tendenziell werden entgegen den Erwartungen die kleinsten Ausfallzeiten bei dem ungefüllten Basispolymer B beobachtet. Ein Vergleich mit bisherigen Untersuchungen zum Einfluss des ATH-Gehaltes an LSR- [3] im DTPV und HTV- Varianten [6] im Rad-Tauch-Verfahren weisen v. a. den Einfluss der Silanisierung des ATH auf die Hydrophobiebeständigkeit nach. Untersuchungen in [22] und [23] zeigen in Übereinstimmung mit diesen Untersuchungen ebenfalls keinen signifikanten Einfluss des ATH-Gehaltes und einen Trend zu geringeren Ausfallzeiten bei der ungefüllten Basisvariante. Bei Untersuchungen in [24] wird allerdings mit steigendem ATH-Gehalt eine tendenzielle Abnahme der Hydrophobiebeständigkeit beobachtet. Als Ursache für den nichtlinearen Trend wird eine Änderung der Oberflächenstruktur und -rauheit mit variierendem ATH-Gehalt vermutet. Demnach muss mit steigendem ATH-Gehalt bei entsprechender Behandlung und Modifizierung des Füllstoffes nicht unbedingt eine Minderung der Hydrophobiebeständigkeit einhergehen, wie auch die hier vorgestellten Untersuchungen zeigen.

Auch die Zugabe von 1 % Silikonöl zu LSR A und die Vernetzungsart von HTV-Varianten (additions-, peroxidisch vernetzend) wirken sich nicht signifikant auf die Hydrophobiebeständigkeit unter den gewählten Prüfparametern aus (**Bild 4-25**). Bereits Untersuchungen in [3] weisen keinen signifikanten Einfluss von LMW-Zusätzen zu LSR im Dynamischen Tropfen-Prüfverfahren nach, womit die vorgestellten Untersuchungen bestätigt werden.



**Bild 4-24:** Einfluss des ATH-Gehalts auf die Hydrophobiebeständigkeit unter AC-Beanspruchung im Spannungssteigerungsversuch an HTV B



**Bild 4-25:** Hydrophobiebeständigkeit bei modifizierten LSR- und HTV-Varianten unter AC-Beanspruchung im Spannungssteigerungsversuch

Bei den durchgeführten stofflichen Materialmodifikationen ist kein Einfluss auf die Hydrophobiebeständigkeit erkennbar. Infolge der deutlichen Senkung der Messwertstreuung kann jedoch auf eine prinzipielle Eignung des DTPV zur Bewertung stofflicher Materialmodifizierungen geschlossen werden.

## 4.2.2 Bewertung der Hydrophobiewiederkehr

### 4.2.2.1 Wiederholversuche

Bei Wiederholversuchen werden die Prüflinge nach einer ersten Beanspruchung im DTPV und einer definierten Erholungsphase einer zweiten Beanspruchung im DTPV ausgesetzt. Ein Vergleich der Ausfallzeiten des Erst- und Wiederholversuches ermöglicht eine Aussage über den Wiederkehreffekt. Aus praxisrelevanten Aspekten ist eine Erholdungsdauer von 24 h von Interesse, da beispielsweise täglich wiederkehrende Betauungsvorgänge an polymeren Freiluftisolatoren ähnliche Beanspruchungs- und Erholungsphasen aufzeigen können.

Untersuchungen an HTV A und HCEP bei  $U_e = 5$  kV AC-Beanspruchung können prinzipiell den Wiederkehreffekt mit Hilfe von Wiederholversuchen nachweisen (**Tabelle 4-9**). Allerdings muss für HCEP eine Erholdauer von 168 h gewährt werden, um Ausfallzeiten von  $t_A > 0$  min zu erreichen. Daraus kann geschlossen werden, dass HTV erwartungsgemäß einen deutlich stärkeren Wiederkehreffekt aufzeigt als HCEP.

**Tabelle 4-9:** Erst- und Wiederholversuche an HTV und HCEP nach 24 h bzw. 168 h Erholung

Isolierstoff (Erholungszeit)		HTV A (24 h)	HCEP (24 h)	HCEP (168 h)
Erstversuch	Ausfallzeit	(354 ± 120) min	(120 ± 50) min	(120 ± 50) min
	Varianz	0,57	0,75	0,75
Wiederholversuch	Ausfallzeit	(99 ± 92) min	0 min	(42 ± 34) min
	Varianz	1,00	-	1,00

Die Wiederholversuche unterliegen starken Messwertstreuungen. Diese sind maßgeblich auf nichtvergleichbare Ausgangsbedingungen für den Start des Wiederholversuches infolge der unterschiedlichen Entladungsaktivitäten (z.B. auch durch Trockenbandentladungen) in der Alterungsübergangsphase (AÜP) des Erstversuches zurückzuführen. Dabei können die Trockenbandentladungen eine Veränderung der Oberflächenstruktur der Proben bewirken,

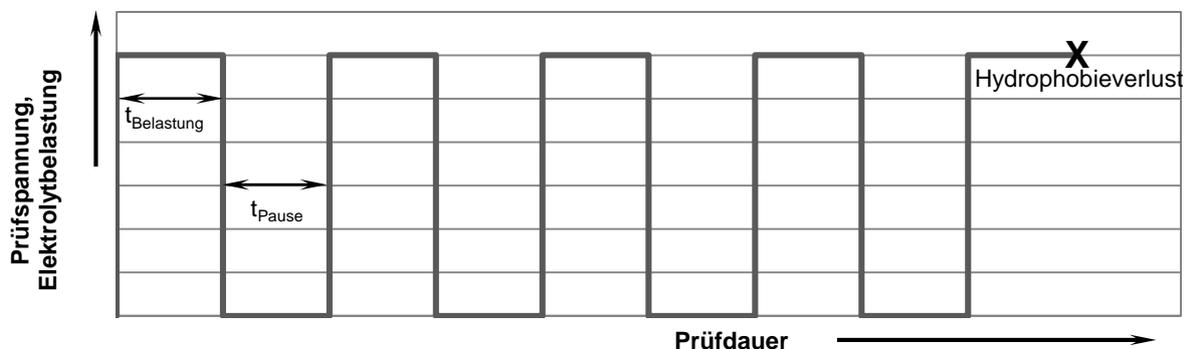
was visuell durch eine matt erscheinende Spur der Tropfenableitbahn und damit vermutlich eine Aufräuhung der Isolierstoffoberfläche in diesem Bereich beobachtet werden kann.

Das gewählte Abschaltkriterium leistet zu den in der AÜP umgesetzten thermischen Prozessen einen wichtigen Beitrag. Für eine Eingrenzung eines thermischen Energieeintrages wird in diesen Untersuchungen das in Kap. 4.1.10.3 vorgeschlagene Abschaltkriterium von  $I_e = 1 \text{ mA}$  über 0,25 s angewendet. Ein Vergleich der Ausfallzeiten des Erst- und Wiederholversuches sowie der umgesetzten Leistung in der AÜP des Erstversuches lässt dennoch keine Korrelationen dieser Größen erkennen [12], weshalb für den Wiederholversuch keine definiert wiederhol- und reproduzierbaren Ausgangsbedingungen geschaffen werden können.

Es kann eingeschätzt werden, dass die Prüfprozedur der Wiederholversuche prinzipiell für eine qualitative Bewertung des Wiederkehreffektes geeignet ist. Für eine Skalierung polymerer Isolierstoffe hinsichtlich ihrer Hydrophobiewiederkehr wird diese Methode aber infolge der hohen prozessbedingten Messwertstreuung als nicht empfehlenswert eingestuft.

#### 4.2.2.2 Intervallbeanspruchung

Bei Intervallversuchen werden die Prüflinge nicht bis zum vollständigen Hydrophobieverlust der Tropfenableitbahn beansprucht, sondern nach einer festgelegten Belastungsdauer eine Erholphase gewährt und erneut beansprucht. Diese Prozedur wird solange wiederholt, bis ein Hydrophobieverlust detektiert werden kann (**Bild 4-26**). Die akkumulierten Belastungszeiten werden dann mit einer Dauerbeanspruchung, d.h. mit der Hydrophobiebeständigkeit der kontinuierlich beanspruchten Proben verglichen. Die Fähigkeit zur Hydrophobiewiederkehr kann dann bestätigt werden, wenn die akkumulierte Beanspruchungsdauer höhere Ausfallzeiten als die Dauerbeanspruchung aufzeigt. Dadurch kann die bei Wiederholversuchen undefinierte Beanspruchung der Isolierstoffproben während der AÜP des Erstversuches vermieden werden.



**Bild 4-26:** Prüfprozedur zur Durchführung der Intervallbelastung für eine Bewertung der Hydrophobiewiederkehr im DTPV

Für eine Festlegung geeigneter Beanspruchungs- und Pausenintervalle liegt das Augenmerk u. a. auf folgenden Aspekten:

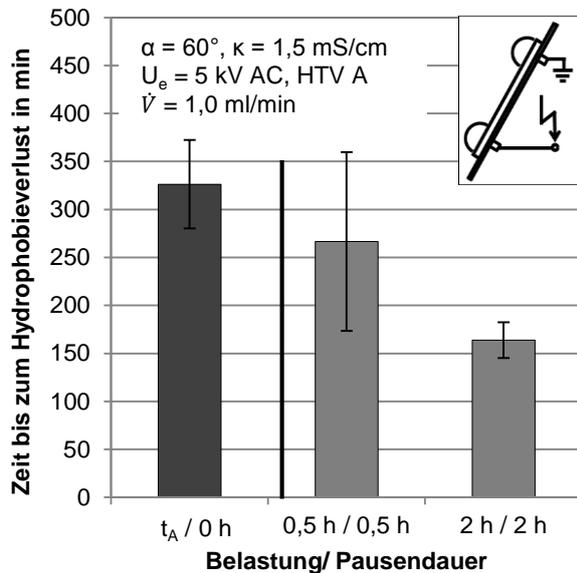
- Vermeidung des Hydrophobieverlustes im ersten Beanspruchungsintervall
- ausreichend große Pausendauer für die Wiedererlangung der Hydrophobie
- Durchführen nur so vieler Intervalle wie nötig (Praktikabilität)

Diese Vorüberlegungen zeigen, dass es u. U. schwierig werden könnte, eine einheitliche Prüfprozedur für eine breite Auswahl polymerer Isolierstoffe unter Beachtung dieser drei Aspekte zu finden.

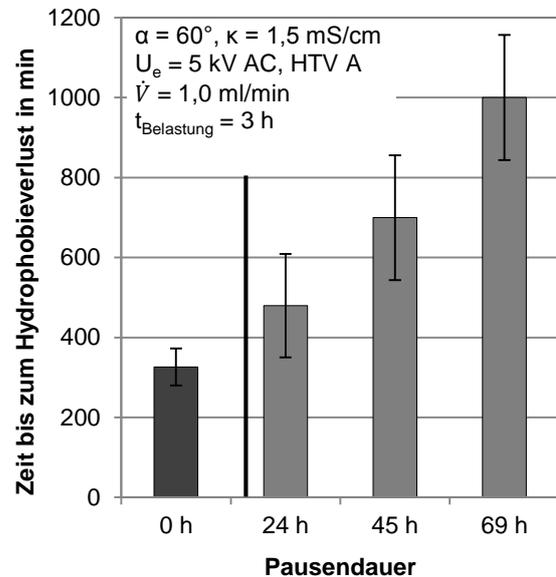
Vorversuche an HTV zeigen, dass bis zu einer Pausendauer von 2 h kein signifikanter Wiederkehreffekt nachgewiesen werden kann (**Bild 4-27**). Ein zusätzlicher, die Hydrophobie mindernder Effekt im Vergleich zu einer Dauerbeanspruchung kann durch das Zuschalten der Prüfspannung verursacht werden, da eine zusätzliche Beanspruchung der Isolierstoffoberfläche durch Hydrophobie abbauende Teilentladungen erfolgen kann. Daher ist auch

eine Zeitraffung des Prüfverfahrens bei „häufiger“ Spannungsunterbrechung und -zuschaltung im Vergleich zu einer Dauerbelastung denkbar.

Längere Pausenintervalle von mehr als 24 h zeigen bei einer einheitlichen Beanspruchungsdauer von 3 h einen signifikanten Wiederkehreffekt (**Bild 4-28**). Je höher die Pausendauer, desto größer wird erwartungsgemäß die Ausfallzeit der akkumulierten Beanspruchungsdauern, da eine größere Pausendauer mehr Zeit für die Regeneration der hydrophoben Isolierstoffeigenschaften gewährt. Interessanterweise kann für HTV bei AC-Beanspruchung ein nahezu linearer Trend der Ausfallzeiten mit der Pausendauer beobachtet werden.



**Bild 4-27:** Hydrophobieverlust an HTV A bei 5 kV AC-Beanspruchung in Abhängigkeit der Belastungs- und Pausendauer im Vergleich zur Dauerbeanspruchung  $t_A / 0$  h



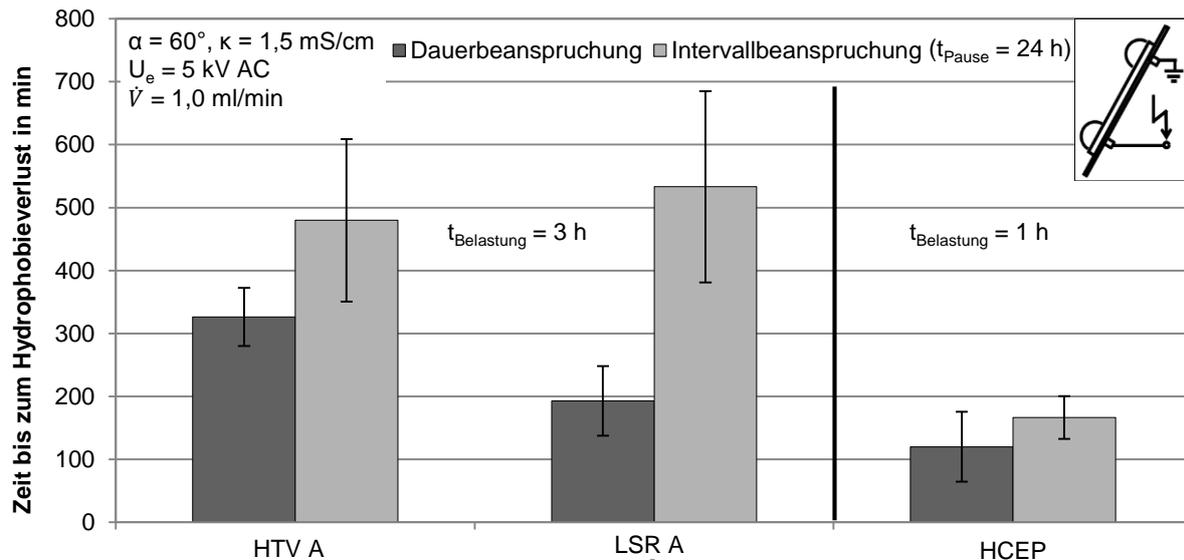
**Bild 4-28:** Hydrophobieverlust an HTV A bei 5 kV AC-Beanspruchung in Abhängigkeit der Pausendauer bei einheitlicher Beanspruchung von 3 h im Vergleich zur Dauerbeanspruchung (0 h Pause)

Die Messwertstreuung bei den Vorversuchen liegt mit einer Varianz von maximal 0,37 im gleichen Bereich wie bei der Dauerbeanspruchung (**Tabelle 4-10**). Damit wird eine geringere Messwertstreuung im Vergleich zu den Wiederholversuchen erreicht.

**Tabelle 4-10:** Varianz der Ausfallzeiten für unterschiedliche Beanspruchungsintervalle

HTV A	$t_A / 0$ h	0,5 h / 0,5 h	2 h / 2 h	3 h / 24 h	3 h / 45 h	3 h / 69 h
5 kV AC	0,37	0,36	0,21	0,29	0,35	0,34

Nachfolgend wird untersucht, inwiefern diese Voruntersuchungen an HTV auf andere polymere Isolierstoffe hinsichtlich eines Materialvergleiches übertragen werden können. EVA wird dabei nicht weiter untersucht, da für dieses Material kein Wiederkehreffekt zu erwarten ist. Aus praxisrelevanter Sicht wird, wie bei den Wiederholversuchen erläutert, eine Pausendauer von ca. 24 h favorisiert, um eine täglich wiederkehrende Belastung nachbilden zu können. Bei der Festlegung der Belastungsdauer erfolgt eine Orientierung an der Ausfallzeit im Dauerversuch, wobei der 25 %-Wert der statistischen Verteilungsfunktion herangezogen wird. Demzufolge bedeutet das Erreichen des dritten Belastungsintervalls den Nachweis eines Wiederkehreffektes, da das Bestehen des zweiten Intervalls dem 50 %-Wert der Ausfallzeit entspricht. Für HTV A und LSR A werden bei Betrachtung der Verteilungsfunktionen bei 5 kV AC-Beanspruchung Belastungsdauern von 3 h festgelegt, bei HCEP eine Belastung von 1 h. Bei Beanspruchung von HCEP mit 3 h würden diese Proben bereits im ersten Intervall bis zum Hydrophobieverlust beansprucht werden (vgl. Bild 4-32). Die Ergebnisse dieser drei polymeren Isolierstoffe zeigen mit den gewählten Parametern einen signifikanten Wiederkehreffekt für die Silikonelastomere und tendenziell eine Wiederkehr für HCEP unter AC-Beanspruchung (**Bild 4-29**).



**Bild 4-29:** Hydrophobieverlust an HTV, LSR und HCEP bei 5 kV AC-Beanspruchung, Vergleich der Dauer- und Intervallbeanspruchung zum Nachweis eines Wiederkehrreffektes

Ein Vergleich der drei Isolierstoffe zeigt wie bei den Wiederholversuchen erwartungsgemäß einen schwächeren Wiederkehrreffekt für HCEP. Bei den Silikonelastomeren ist eine eindeutige Aussage nur eingeschränkt möglich, da LSR im Vergleich zu HTV A eine geringere Hydrophobiebeständigkeit, aber eine annähernd gleiche Ausfallzeit bei Intervallbeanspruchung und somit ein höheres Wiederkehrvermögen aufweist.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die Intervallbeanspruchung eine geeignete Prüfmethode zur Bewertung der Hydrophobiewiederkehr darstellt. Im Vergleich zu Wiederholversuchen kann eine definierte Beanspruchung der Isolierstoffe erfolgen und eine deutliche Reduzierung der Messwertstreuungen erreicht werden. Für AC-Beanspruchung wird eine Pausendauer von 24 h als angemessen angesehen.

### 4.3 Anwendungen des Prüfverfahrens für DC-Beanspruchung

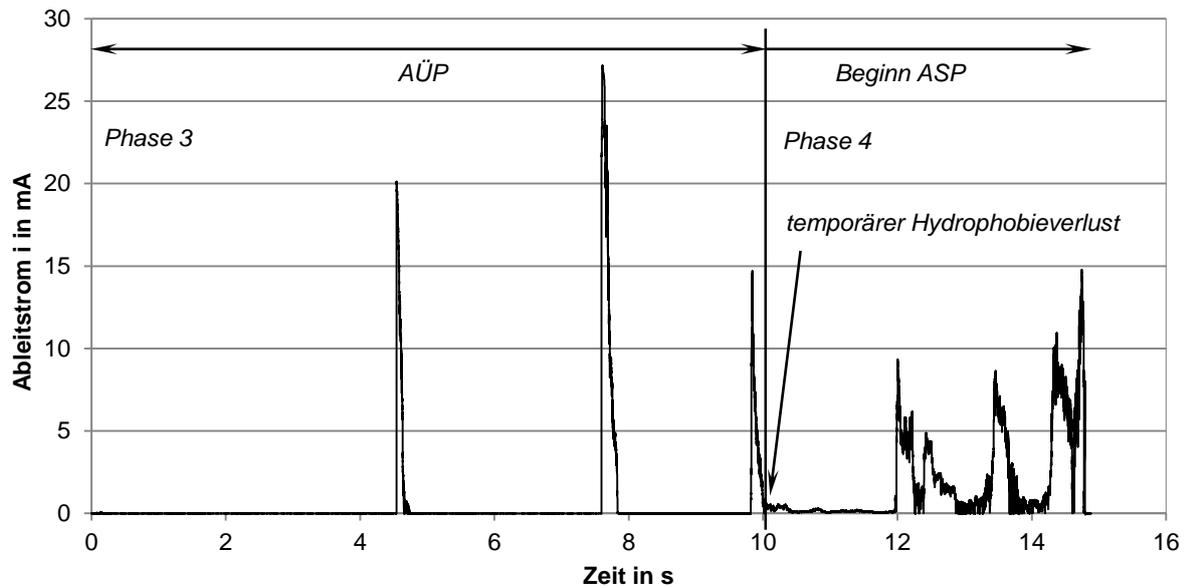
#### 4.3.1 Prüfparameter, Prüfbedingungen und Prüfkriterien für DC-Beanspruchung

Nachfolgend vorgestellte Untersuchungen haben das Ziel, die Anwendbarkeit der unter 50-Hz-Wechselspannungsbeanspruchung vorgeschlagenen Prüfparameter und Toleranzen für die Gleichspannungsbeanspruchung zu überprüfen.

##### 4.3.1.1 Ableitstrom und Ausfallkriterium

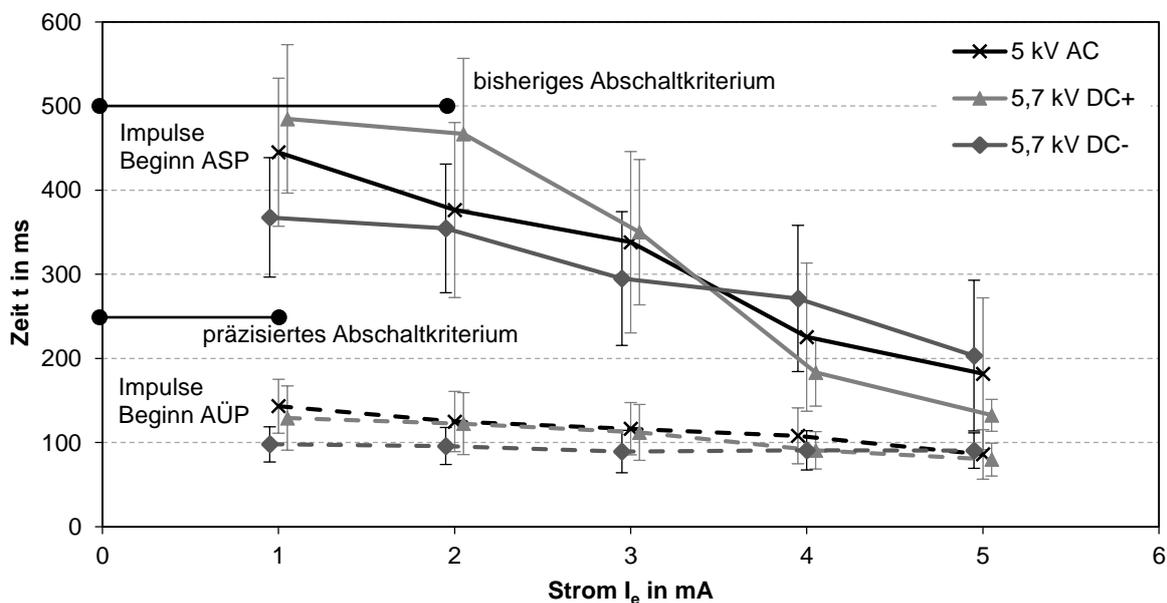
Unter DC-Beanspruchung können in Anlehnung an Tabelle 4-5 prinzipiell die gleichen Phänomene hinsichtlich Tropfenableitverhalten, Stromfluss und Entladungsaktivität beobachtet werden.

Beispielhaft ist der Ableitstromverlauf der AÜP bis zur automatischen Abschaltung durch das Grenzwertrelais dargestellt (**Bild 4-30**). Auch für Gleichspannungsbeanspruchung können hinsichtlich der Dauer der Übergangsphase und des Leistungsumsatzes in Abhängigkeit der Prüfspannungsart sowie des Isolierstoffeinflusses die prinzipiell gleichen Aussagen wie für Wechselspannungsbeanspruchung getroffen werden.



**Bild 4-30:** Ableitstromverlauf in der AÜP an HTV A bei 5,66 kV DC+

Ein Vergleich der Prüfspannungsarten zeigt, dass die Dauer der Übergangsphase und die maximalen Stromscheitelwerte sowie die zugeführte Leistung unter DC-Beanspruchung in einem ähnlichen Bereich wie unter AC-Beanspruchung (Effektivwert) liegen. Damit kann das in Kap. 4.1.10.3 vorgeschlagene präzisierte Abschaltkriterium auch bei DC-Beanspruchung Anwendung finden. Dies kann am Beispiel von HTV A für AC- und DC-Beanspruchung beider Polaritäten anhand der Analyse diskreter Stromimpulse bestätigt werden (**Bild 4-31**).



**Bild 4-31:** Impulsdauer beim Überschreiten diskreter Stromeffektivwerte zu Beginn der AÜP und bei Einsatz von Trockenbandentladungen an HTV A in Abhängigkeit von der Prüfspannungsart

#### 4.3.1.2 Polarität und Prüfspannungshöhe

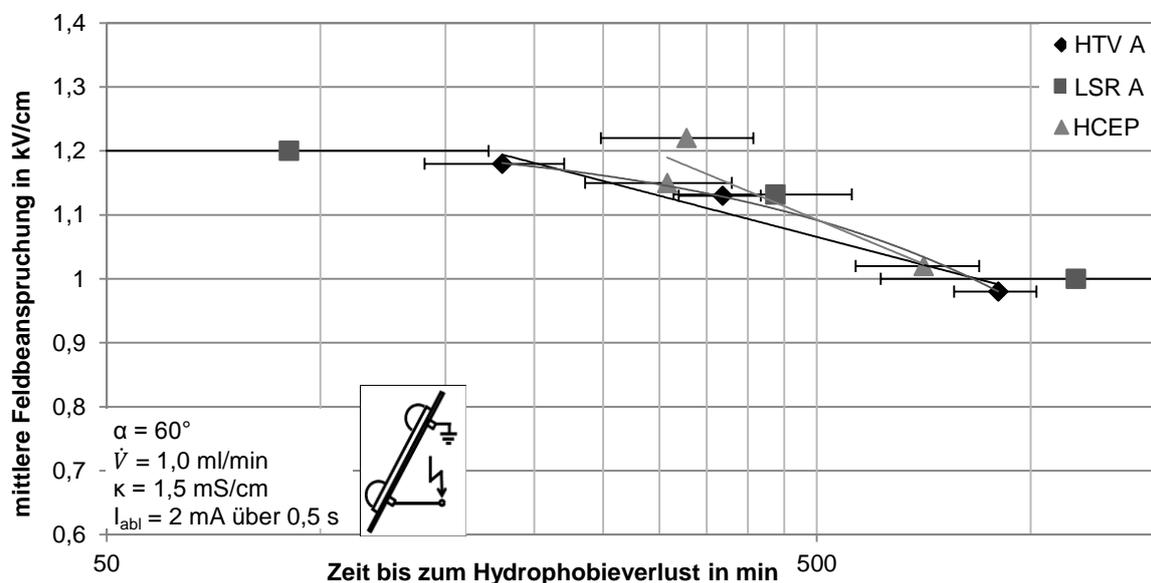
Bei DC-Beanspruchung wird zunächst der Polaritätseinfluss auf die Hydrophobiebeständigkeit an zwei ausgewählten polymeren Isolierstoffen untersucht. Dabei werden im Trend für beide Materialien geringere Ausfallzeiten bei Beanspruchung mit negativer Gleichspannung im Vergleich zur Beanspruchung mit positiver Gleichspannung ermittelt (**Tabelle 4-11**). Dies korreliert mit Untersuchungen in [25].

**Tabelle 4-11:** Einfluss der Polarität auf die Hydrophobiebeständigkeit an HTV und HCEP bei 5,66 kV DC; Reinigung ausschließlich mit destilliertem Wasser

Ausfallzeit in min	DC+	DC-
HTV A	217 ± 52	179 ± 41
HCEP	103 ± 52	96 ± 50

Da der Polaritätseffekt sich nicht signifikant auf die Hydrophobiebeständigkeit auswirkt, werden alle nachfolgenden Untersuchungen ausschließlich bei einer Polarität (DC+) durchgeführt.

Unter DC-Beanspruchung wird analog zur AC-Beanspruchung von intensiveren Mikroentladungen bei Steigerung der Prüfspannung ausgegangen. Es kann ebenfalls eine Zunahme der Tropfenlängen mit der Prüfspannung beobachtet werden, wobei sich nahezu identische Werte bei einem Vergleich mit dem Effektivwert der AC-Spannung ergeben. Im Gegensatz zur AC-Beanspruchung wird bei Gleichspannung eine nahezu konstante Tropfenfrequenz mit bei veränderlicher Prüfspannungshöhe beobachtet. Dadurch kann ein anderer Zeittraffungs-faktor für DC-Spannung begründet sein (**Bild 4-32**).

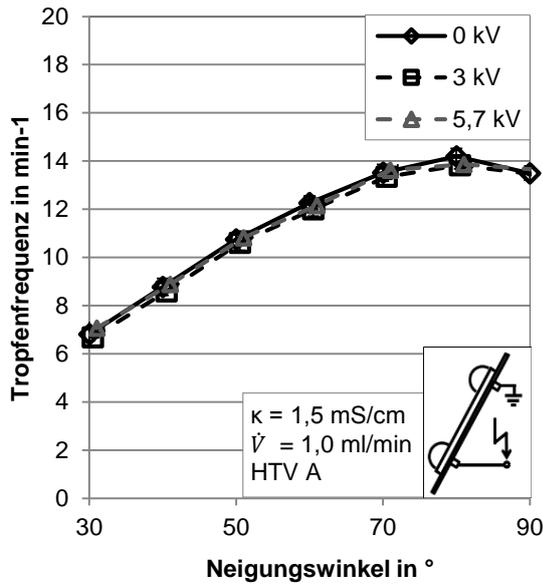
**Bild 4-32:** Einfluss der Prüfspannungshöhe auf den temporären Hydrophobieverlust unter DC-Beanspruchung an HTV A, LSR A und HCEP (Normalverteilung,  $n = 12$ )

Im Vergleich zur AC-Beanspruchung werden deutlich höhere Lebensdauerexponenten von  $n = (5 \text{ bis } 15)$  ermittelt. Damit wird für DC-Beanspruchung eine deutlich stärkere Abhängigkeit der Ausfallzeiten von der Prüfspannungshöhe ermittelt.

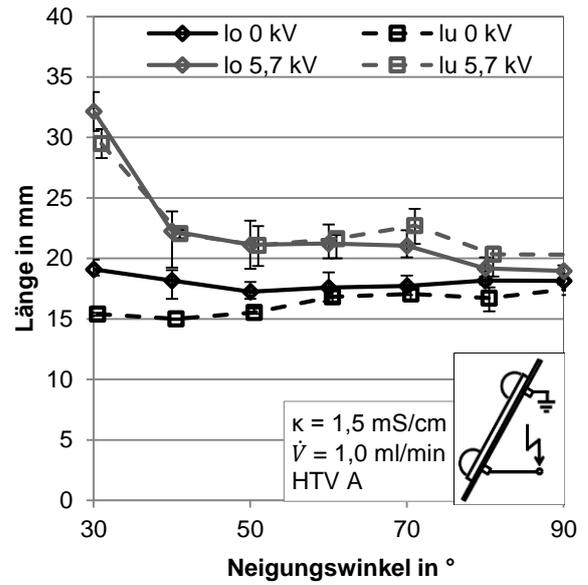
Für die untersuchten Isolierstoffe ist für DC-Beanspruchung eine Prüfspannung von  $U_e = 5 \text{ kV} - 6 \text{ kV DC}$  für eine Isolierstoffskalierung empfehlenswert.

#### 4.3.1.3 Neigungswinkel der Grundanordnung unter DC-Beanspruchung

Unter DC-Beanspruchung wird ein im Vergleich zur 50-Hz-Wechselspannungsbeanspruchung anderes Abgleitverhalten des Tropfens beobachtet. Hier werden am Beispiel einer in Richtung zur Hangabtriebskraft gerichteten elektrostatischen Kraft konstante Tropfenabgleitvolumina bzw. -frequenzen aber zunehmend höhere Tropfenlängen mit steigender Prüfgleichspannung ermittelt (**Bild 4-33**, **Bild 4-34**).



**Bild 4-33:** Tropfenfrequenz an HTV A bei positiver Gleichspannung (Mittelwerte und Spannweiten bei n = 5)

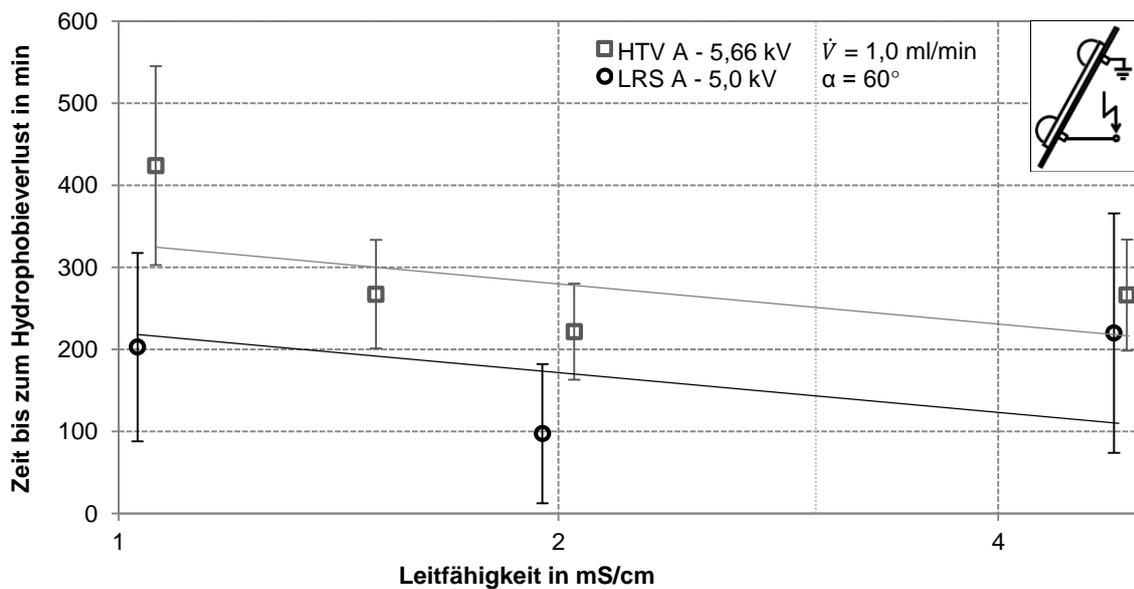


**Bild 4-34:** obere und untere Tropfenlänge an HTV A bei positiver Gleichspannung (Mittelwerte und Spannweiten bei n = 5)

Dadurch ist auch unter Gleichspannungsbeanspruchung bei Erhöhung des Neigungswinkels von einer zunehmend geringeren Hydrophobiebeständigkeit auszugehen, was die Ergebnisse an HTV-SIR bestätigen. Im Vergleich zur 50-Hz-Wechselspannung zeigt sich trotz anderer elektrohydrodynamischer Effekte unter Gleichspannungsbeanspruchung der gleiche Zeitraffungsfaktor auf. Damit ist der Parameterwert von 60° auch für DC-Beanspruchung empfehlenswert.

#### 4.3.1.4 Elektrolyt

Zur Evaluierung der Elektrolytparameter auf den Hydrophobieverlust werden auch unter DC-Beanspruchung der Einfluss der Durchflussmenge und der Volumenleitfähigkeit untersucht. Der Einfluss der Durchflussmenge auf die Ausfallzeit weist unter DC-Beanspruchung den gleichen Trend wie unter 50-Hz-Wechselspannung auf, ist für das untersuchte Silikonelastomer allerdings schwächer ausgeprägt [12].



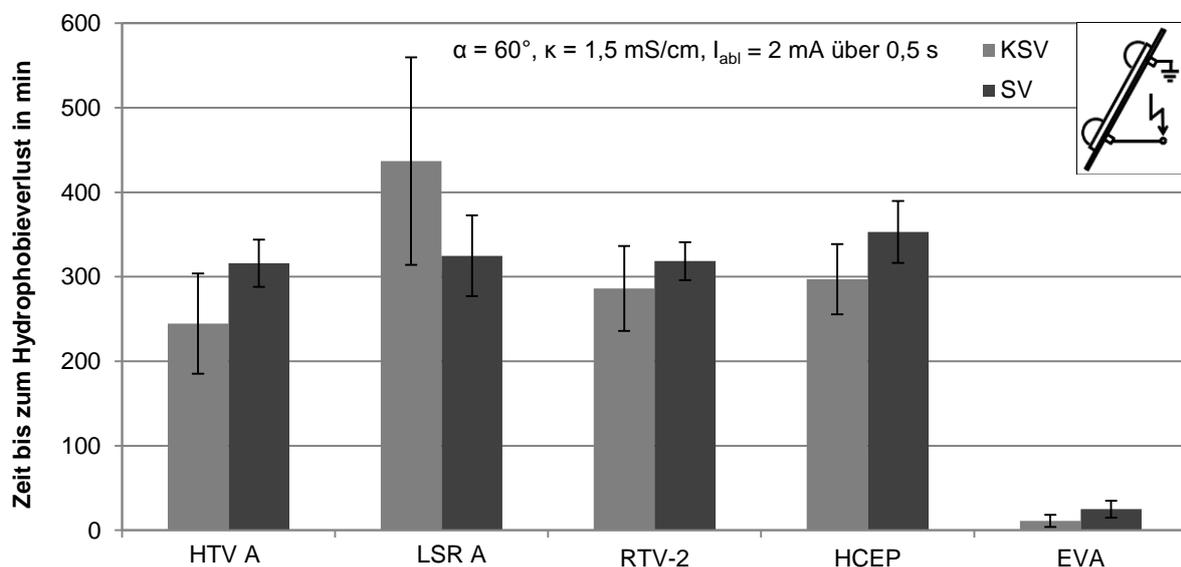
**Bild 4-35:** temporärer Hydrophobieverlust in Abhängigkeit von der Leitfähigkeit unter DC+-Beanspruchung an HTV A und LSR A (Normalverteilung, n = 12)

Die Volumenleitfähigkeit der Prüflösung zeigt unter DC-Beanspruchung die gleiche Tendenz wie für AC-Beanspruchung auf. Mit steigender Volumenleitfähigkeit werden zunehmend geringere Ausfallzeiten ermittelt (**Bild 4-35**). Die Tendenz ist allerdings schwächer als für AC-Beanspruchung ausgeprägt.

Der Einfluss der „nichtelektrischen“ Parameter Neigungswinkel, Durchflussrate und Volumenleitfähigkeit der Prüflösung auf die Hydrophobiebeständigkeit zeigt bei Gleichspannungsbeanspruchung den gleichen Trend wie bei 50-Hz-Wechselspannung auf bzw. ist teilweise schwächer ausgeprägt. Damit können die für AC-Beanspruchung empfohlenen Parameter und v. a. auch die Toleranzbereiche bei Gleichspannungsbeanspruchung Anwendung finden.

#### 4.3.2 Bewertung der Hydrophobiebeständigkeit unter DC-Beanspruchung

Für DC-Beanspruchung werden ebenfalls nach oben beschriebener Prüfmethode Konstantspannungs ( $U_P = 5,66 \text{ kV}$ ) sowie Steigerungsversuche (vgl. Tabelle 4-7) durchgeführt (**Bild 4-36**).



**Bild 4-36:** Hydrophobiebeständigkeit der untersuchten polymeren Isolierstoffe im Konstantspannungs- und Steigerungsversuch unter DC+-Beanspruchung

Die geringeren Unterschiede zwischen mit SV und KSV ermittelten Ausfallzeiten gegenüber den bei AC-Beanspruchung beobachteten Unterschieden, sind auf die höhere DC-Prüfspannung von  $5,66 \text{ kV}$  im Vergleich zu  $4 \text{ kV}$  bei Wechselspannung zurückzuführen.

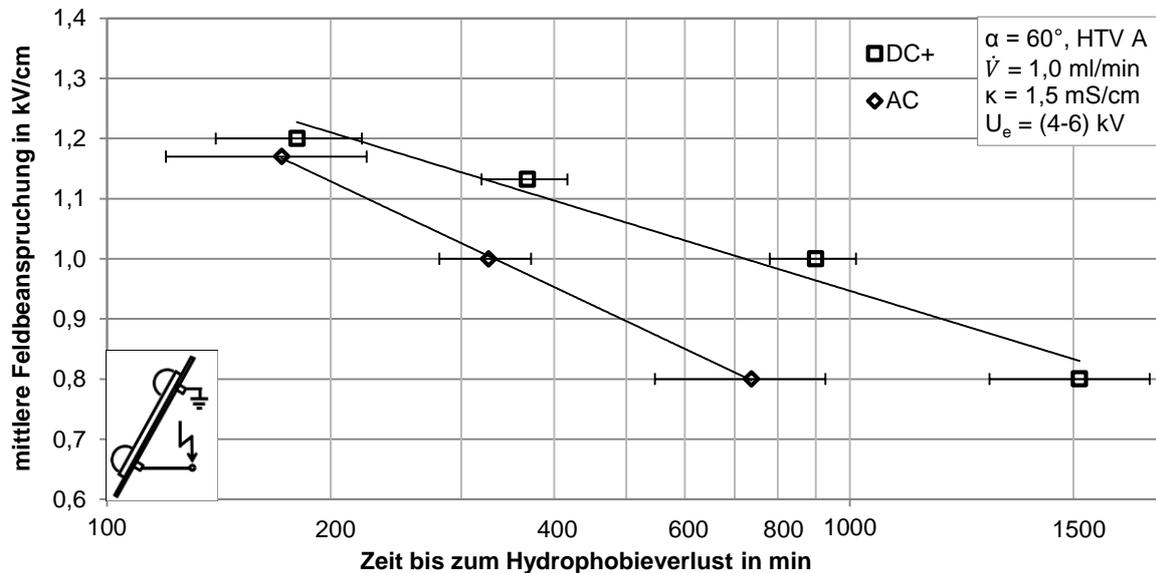
Die Ausfallzeiten der untersuchten Isolierstoffe unterscheiden sich mit Ausnahme von EVA weder im Konstantspannungs- noch im Steigerungsversuch signifikant voneinander, womit keine eindeutige Isolierstoffskalierung unter DC-Beanspruchung möglich ist. Für EVA bestätigt sich die für AC-Beanspruchung beobachtete schwächere Hydrophobiebeständigkeit auch bei DC-Beanspruchung.

Mit Hilfe der Steigerungsversuche ist auch für DC-Beanspruchung eine weitere Eingrenzung der Messwertstreuung möglich, wie die teilweise erheblich geringeren Varianzen der Verteilungsfunktionen bestätigen (**Tabelle 4-12**).

**Tabelle 4-12:** Vergleich der Varianz unter DC- Beanspruchung für die untersuchten Prüfmodi

Varianz	HTV A	LSR A	RTV-2	HCEP	EVA
5,66 kV Konstantspannung	0,32	0,37	0,40	0,56	1,00
Steigerungsversuch	0,15	0,25	0,12	0,09	0,80

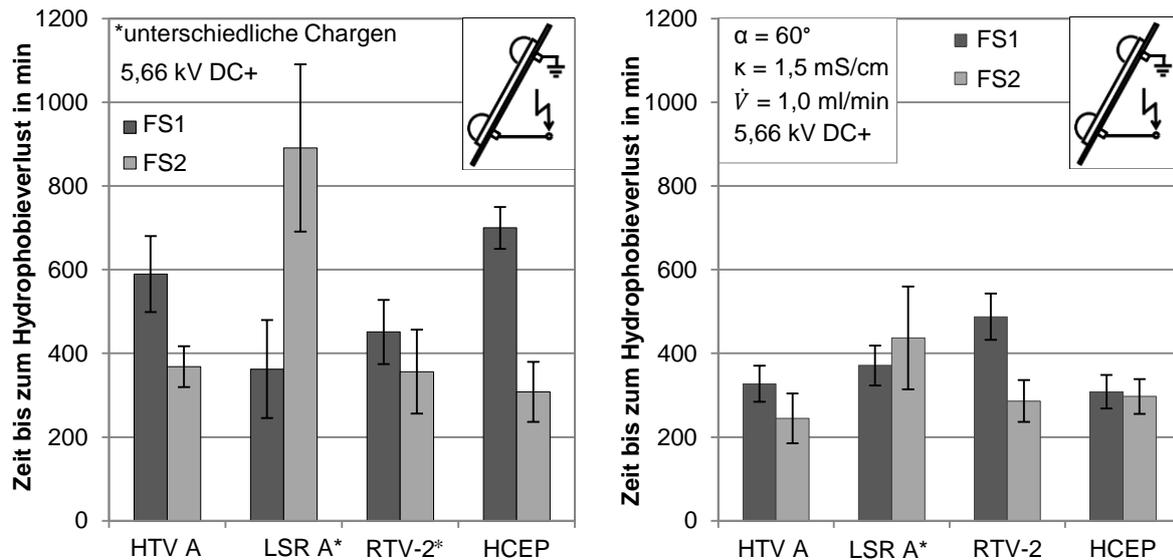
Bei einem Vergleich der Prüfspannungsarten wird damit ein unterschiedliches Isolierstofffranking beobachtet, weshalb Untersuchungen bei AC-Beanspruchung nach derzeitigem Erkenntnisstand nicht auf DC-Anwendung übertragbar sind. Ein direkter Vergleich der Prüfspannungsarten zeigt signifikant größere Ausfallzeiten unter DC-Beanspruchung (**Bild 4-37**), wenn als Vergleichsbasis der Effektivwert der AC-Spannung herangezogen wird. Dieser Effekt verstärkt sich für zunehmend kleinere mittlere Feldbeanspruchungen, weshalb die Gleichspannungsbeanspruchung bzgl. der Hydrophobiebeständigkeit als unkritischer einzustufen ist (größerer Lebensdauerexponent  $n$ ).



**Bild 4-37:** Einfluss der Prüfspannungsart auf die Hydrophobiebeständigkeit von HTV A bei unterschiedlichen mittleren Feldbeanspruchungen

Für eine Bewertung der Reproduzierbarkeit wurden vergleichende Untersuchungen an beiden Forschungsstellen im Konstant- und Steigerungsversuch durchgeführt.

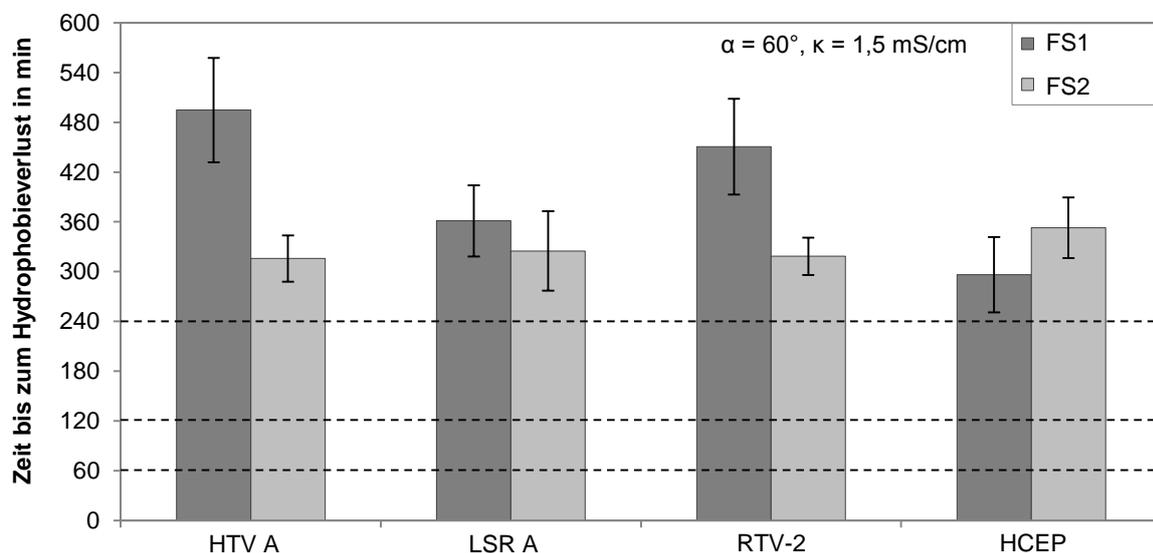
Im KSV können in Vorversuchen keine reproduzierbaren Ergebnisse erzielt werden (**Bild 4-38**, links), wobei für LSR und RTV-2 unterschiedliche Materialchargen zum Einsatz kommen. Mögliche Ursachen für Abweichungen werden in der manuellen Probenreinigung und der Probenkonditionierung gesehen, die subjektiven Charakter aufweist und zu einer undefinierten elektrostatischen Aufladung der Prüflingsoberfläche führen kann. Dies wird bei Untersuchungen unter DC-Beanspruchung als besonders kritisch angesehen.



**Bild 4-38:** Hydrophobieverlust ausgewählter polymerer Isolierstoffe einheitlicher Oberflächenstruktur unter positiver DC-Beanspruchung, Untersuchungen an FS1 und FS2 in Vorversuchen (links) mit teilweise unterschiedlichen Chargen und wiederholten Messreihen (rechts)

Nach Abstimmung der Reinigungs- und Lagerungsprozedur zeigen die wiederholten Messreihen eine deutlich bessere Übereinstimmung der Ergebnisse (Bild 4-38, rechts). Allerdings werden für RTV-2-Prüflinge ebenfalls signifikante Unterschiede ermittelt.

Mit dem SV kann an beiden Forschungsstellen eine deutliche Verringerung der Messwertstreuung erreicht werden (**Bild 4-39**). Allerdings werden auch mit dieser Prüfprozedur für DC-Beanspruchung nicht für alle Isolierstoffe übereinstimmende Hydrophobiebeständigkeiten ermittelt.



**Bild 4-39:** Hydrophobiebeständigkeit der untersuchten polymeren Isolierstoffe im Steigerungsversuch unter DC- Beanspruchung

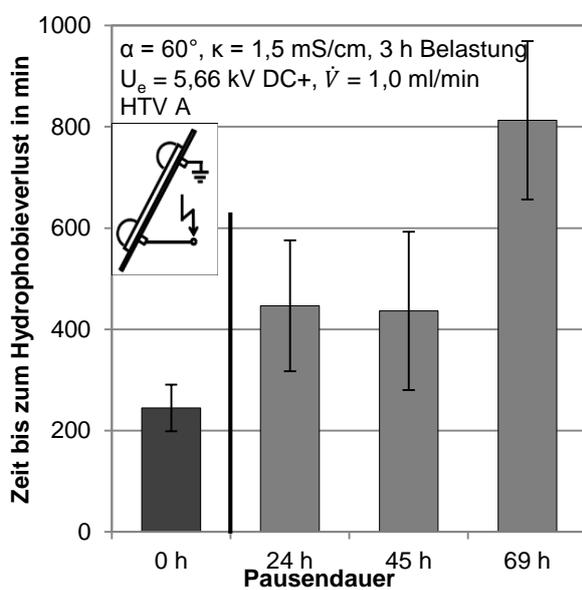
Für eine reproduzierbare Bewertung der Hydrophobiebeständigkeit unter DC-Beanspruchung sind weitere Untersuchungen erforderlich.

#### 4.3.3 Bewertung der Hydrophobiewiederkehr unter DC-Beanspruchung

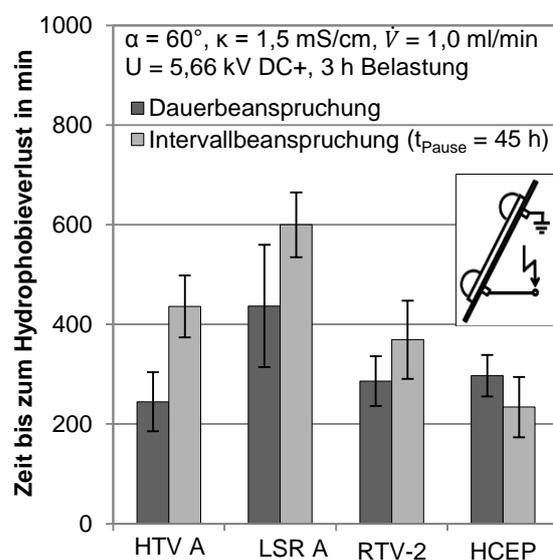
Für Intervallbeanspruchungen unter DC-Beanspruchung sollen zunächst ebenfalls Untersuchungen an HTV vorgestellt werden. Aufbauend auf den AC-Prüfungen finden Pausendau-

ern ab 24 h Anwendung (**Bild 4-40**). Die Ergebnisse zeigen prinzipiell den gleichen Trend wie unter AC-Beanspruchung auf.

Um aus versuchstechnischen Aspekten einen Intervallzyklus aus Beanspruchung und Pause innerhalb von 24 h zu realisieren, werden weitere Untersuchungen an LSR bei 3 h/ 21 h und 2 h/ 22 h durchgeführt. Dabei wird eine tendenzielle Hydrophobiewiederkehr beobachtet. Eine vergleichende Isolierstoffbewertung an den vorliegenden Materialien wird bei 3 h/ 45 h-Intervallbeanspruchung durchgeführt (**Bild 4-41**). Für die Silikonelastomere kann bei dem gewählten Prüfregime eine tendenzielle Hydrophobiewiederkehr detektiert werden. Dabei liegen alle Isolierstoffe wie bereits bei der Hydrophobiebeständigkeit in einem ähnlichen Bereich. Für HCEP ergibt sich eine signifikante Verringerung der Ausfallzeit. Dies könnte auf eine beanspruchende Anwesenheit von Ladungen auf der Oberfläche, die auch nach dem Abschalten fortwirken und oder eine in diesem Zusammenhang zusätzliche Belastung durch den Einschaltvorgang hinweisen. Eine Bestätigung dieser These sollte in fortführenden Untersuchungen erfolgen.



**Bild 4-40:** Hydrophobieverlust an HTV A bei 5,66 kV DC+-Beanspruchung in Abhängigkeit der Pausendauer bei einheitlicher Beanspruchung von 3 h im Vergleich zur Dauerbeanspruchung (0 h Pause)



**Bild 4-41:** Hydrophobieverlust an HTV A, LSR A, RTV-2 und HCEP bei 5,66 kV DC-Beanspruchung, Vergleich der Dauer- und Intervallbeanspruchung zum Nachweis eines Wiederkehreffektes

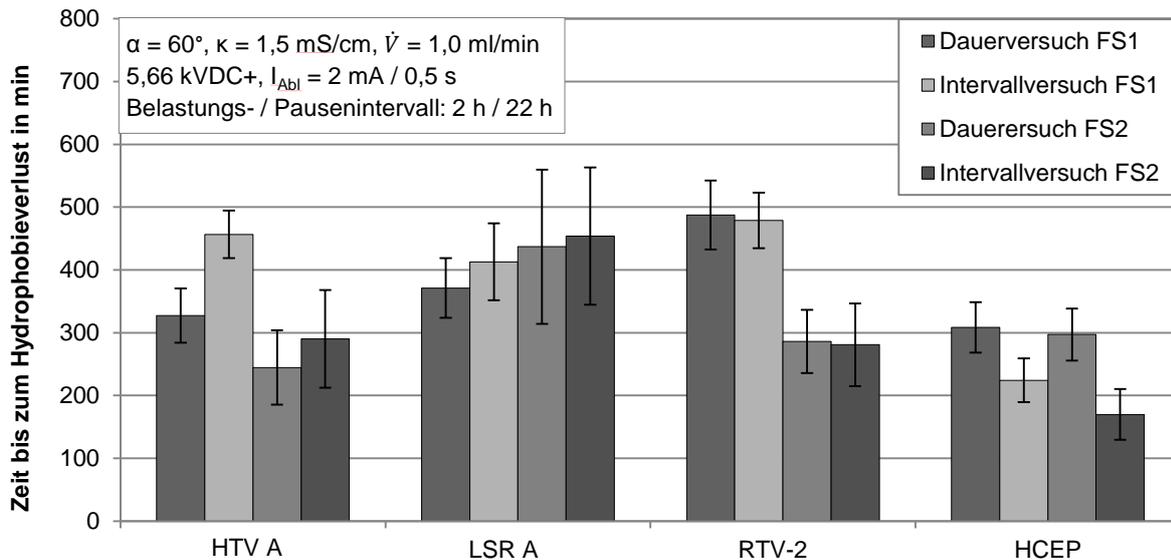
Die Varianz als Maß für die Messwertstreuung liegt für die Ausfallzeiten bei der Intervallbeanspruchung in einem ähnlichen Bereich wie bei der Dauerbeanspruchung (**Tabelle 4-13**), womit diese Prüfprozedur auch unter DC-Beanspruchung als geeignet eingestuft werden kann.

**Tabelle 4-13:** Vergleich der Varianz der Ausfallzeiten unter Dauer- und Intervallbeanspruchung bei 5,66 KV DC+ für die untersuchten polymeren Isolierstoffe

Varianz	HTV A	LSR A	RTV-2	HCEP
Dauerbeanspruchung	0,48	0,37	0,30	0,15
Intervall 3 h/ 45 h	0,24	0,32	0,37	0,37

Für eine Überprüfung der erzielten Ergebnisse wurden vergleichende Untersuchungen an beiden Forschungsstellen durchgeführt. Dabei wird eine Belastungs- und Pausendauer von 2 h bzw. 22 h festgelegt. Die Ergebnisse beider Prüflabore zeigen für alle untersuchten Isolierstoffe einer sehr gute Übereinstimmung (**Bild 4-42**). Während für HTV A und LSR A die gewählten Regenerationszeiten ausreichend sind, um eine tendenzielle Hydrophobiewiederkehr zu zeigen, ist keinerlei Wiederkehreffekt bei dem untersuchten RTV-2 erkennbar.

Für HCEP wird wie bei 45 h Erholdauer eine signifikante Verringerung in beiden Laboren gemessen.



**Bild 4-42:** Hydrophobieverlust an HTV A, LSR A, RTV-2 und HCEP bei 5,66 kV DC-Beanspruchung, Vergleich der Dauer- und Intervallbeanspruchung zum Nachweis eines Wiederkehreffektes

Bei einem Vergleich der Intervallversuche unter AC- und DC-Beanspruchung ist eine langsamere Hydrophobiewiederkehr unter DC-Beanspruchung zu beobachten. In [24] wird vermutet, dass der Hydrophobieabbau während der Beanspruchung im DTPV unter DC-Beanspruchung maßgeblich in der letzten Phase unmittelbar vor dem Erreichen des Hydrophobieverlustes erfolgt und daher in den Pausenintervallen die Zeit zur Regeneration der Hydrophobie ungenutzt bleibt, da die Proben noch vollständig hydrophob sind. Eine weitere Ursache wird in der Wirkung von Raum- und Flächenladungen gesehen, was in zukünftigen Untersuchungen weiter zu klären ist.

#### 4.4 Empfehlungen zur Bewertung der Hydrophobiebeständigkeit und -wiederkehr im DTPV

In den vorangegangenen Abschnitten wird auf wesentliche Prüfparameter und -bedingungen eingegangen, die Einfluss auf den Hydrophobieverlust im Dynamischen Tropfen-Prüfverfahren ausüben können. Daraus lassen sich Empfehlungen für den Versuchsaufbau und die -durchführung ableiten, die zu einer Erhöhung der Reproduzierbarkeit des Prüfverfahrens sowie einer Senkung der Messwertstreuung beitragen sollen.

Das Dynamische Tropfen-Prüfverfahren besteht aus folgenden Komponenten, für die folgende Empfehlungen für die Dimensionierung und Parameterfestlegung gegeben werden (**Tabelle 4-14**):

**Tabelle 4-14.** Komponenten und Erläuterungen des Dynamischen Tropfen-Prüfverfahrens

Komponente	Beschreibung/ Erläuterung
Isolierende Grundplatte	mechanisch tragfähig u. a. für Proben, Elektroden, Lichtschranken
Korrosionsbeständige Edelstahlelektroden	Material W1.4401, Verwendung halbzyklischer Elektroden für die rückseitige Kontaktierung der Zuleitungen
Pumpsystem für Elektrolytzuführung	z. B. Verwendung pulsationsfreier Peristaltikpumpen, Fördermengen von (0,1 – 2,0) ml/min, stufenweise in 0,01 ml/min - Schritten einstellbar
Elektrolyt inkl. Behälter	destilliertes/ entionisiertes Wasser unter Zugabe von NaCl; Behälter müssen geeignete Reinigung zur Vermeidung der Anlagerung biogener Beläge ermöglichen

Lichtschanke	metallfrei, zur Vermeidung von Feldbeeinflussungen, Anzeigeeinheit für Visualisierung und Speicherung der Tropfenfrequenz
Geerdetes Metallgehäuse	Mindestabstand von allseitig 200 mm zur Prüfanordnung
Hochspannungsquelle AC	$U_e = (0 - 6) \text{ kV AC}$ ,
Hochspannungsquelle DC	$U = (0 - 6) \text{ kV DC}\pm$ , Restwelligkeit nach DIN 40110-1 $w < 3 \%$ nach DIN EN 60060-1
Vorwiderstand	$R = 20 \text{ k}\Omega$
Hochspannungsrelais	optional bei Mehrkanalbetrieb des Prüfstandes, Schaltvermögen von mindestens 6 kV, 100 mA AC/DC $\pm$
Grenzwertrelais	automatische Detektion und Abschaltung bei Erreichen des Abschaltkriteriums, Einstellmöglichkeiten von (0 - 5) mA in 0,1 mA-Schritten und (0,1 - 5) s in 0,05 s-Schritten
Zeitmesssystem	Erfassung der Ausfallzeit vom Zuschalten der Prüfspannung bis zum Erreichen des Ausfallkriteriums

Die aufgelisteten Parameter sind für AC- und DC-Beanspruchung gleichermaßen anwendbar. Für den Versuchsaufbau sollen folgende weitere Aspekte Beachtung finden:

- Wegführen der Zuleitung senkrecht zur Elektrodenanordnung, Einhaltung eines Mindestabstandes zwischen Hochspannungs- und Erdleitung von 50 mm
- Einhaltung eines Mindestabstand zu benachbarten, geerdeten Teilen von 200 mm, auch für parallele Prüfkanäle

Zur Vorbereitung eines Versuches sind die Prüfkörper und die Edelstahl Elektroden jeweils im Ultraschallbad zu reinigen. Die Proben werden über 60 s mit Isopropanol gereinigt und im eingeschalteten Zustand des Ultraschallbades entnommen, um erneute Anlagerung gelöster Staubpartikel zu vermeiden. Anschließend sollen die Proben für mindestens 24 h staubgeschützt unter Laborklimabedingungen gelagert werden, wobei weitestgehend Kontakt mit der Prüflingsoberfläche zur Verminderung elektrostatischer Aufladung vermieden werden sollte. Die Elektroden werden über 10 min im Ultraschallbad unter Verwendung eines phosphorsäurehaltigen Reinigungstensids behandelt, mit destilliertem/ entionisiertem Wasser abgespült, getrocknet und ebenfalls mindestens 24 h vor Versuchsbeginn unter Laborklima gelagert.

Vor Versuchsbeginn sind das Pumpensystem auf einen korrekten Durchfluss zu überprüfen, die Proben unter Vermeidung elektrostatischer Aufladung in die Prüfvorrichtung einzulegen und über mindestens 5 min mit Elektrolyttropfen zu beanspruchen. Die Versuchsdurchführung erfolgt anhand folgender Parameter und ist für AC- und DC-Beanspruchung anwendbar (**Tabelle 4-15**):

**Tabelle 4-15:** empfohlene Prüfparameter des Dynamischen Tropfenprüfverfahrens im Vergleich zu bisherigen Festlegungen nach CIGRE TB 442

Parameter	Wert und zulässige Toleranz nach CIGRE TB 442	Empfehlung für Wert und Toleranz
Elektrodenabstand	50 mm	50 mm
Neigungswinkel	$\alpha = 60^\circ$	$\alpha = (60 \pm 3)^\circ$
Oberflächenstruktur der Proben		isotrop, $R_z = (3 - 8) \mu\text{m}$
Volumenleitfähigkeit der Prüflösung	$\kappa = (1500 \pm 200) \mu\text{S/cm}$	$\kappa = (1500 \pm 200) \mu\text{S/cm}$ bei $23 \text{ }^\circ\text{C} \pm 3 \text{ K}$
Durchflussmenge	$\dot{V} = (1,0 \pm 0,2) \text{ ml/min}$	$\dot{V} = (1,0 \pm 0,15) \text{ ml/min}$
Tropfenparameter	$f_T = (12 \pm 1) \text{ min}^{-1}$	$f_T = (12 \pm 0,2) \text{ min}^{-1}$ $V_T = (83 \pm 12) \mu\text{l}$
Prüfspannungshöhe	$U_e = (3 - 6) \text{ kV AC}$	$U_e = (3 - 5) \text{ kV AC}$ $U = (4 - 5,66) \text{ kV DC}$
Zuschalten der Prüfspannung		Spannungssteigerung mit ca. 1 kV/15 s

Potentialzuordnung der Prüfspannung	obere Elektrode an Hochspannung, untere Elektrode geerdet	Obere Elektrode geerdet, Untere Elektrode an Hochspannung
Abschaltkriterium	$I_A = (2 \pm 0,5) \text{ mA}$ über $4 \text{ s} \pm 0,5 \text{ s}$	$I_A = (1 \pm 0,2) \text{ mA}$ über $0,25 \text{ s} \pm 0,1 \text{ s}$
Laborbedingungen	-	$23 \text{ }^\circ\text{C} \pm 3 \text{ K}$ , $(50 \pm 10) \% \text{ r. H.}$
Stichprobenumfang, Statistische Auswertung	-	$n \geq 12$ , Normalverteilung, 95 % Konfidenzintervall

Nach erfolgter Prüfung sollen die Elektrolytbehälter und die Pumpenschläuche bei Mehrfachverwendung derart gereinigt werden, dass die Bildung biogener Fremdschichten vermieden wird, beispielsweise durch Spülen der Schläuche mit Isopropanol.

Die Bewertung der Hydrophobiebeständigkeit kann im Konstantspannungs- als auch im Steigerungsversuch nach Tabelle 4-7 erfolgen. Der Steigerungsversuch ist das bevorzugte Prüfregime.

Für eine Bewertung der Hydrophobiewiederkehr werden Intervallbeanspruchungen mit 1 h bis 3 h Beanspruchung im DTPV und anschließender Ruhephase empfohlen. Für AC-Beanspruchung sind Belastungen im 24 h-Rhythmus ausreichend, wohingegen unter DC-Beanspruchung längere Erholphasen im 48 h-Rhythmus gewährt werden sollten.

## 5 Bewertung einer möglichen Korrelation aller drei dynamischer Hydrophobieigenschaften

Die Zusammenschau der Transfer-, Beständigkeits- und Wiederkehruntersuchungen der hydrophoben polymeren Isolierstoffe für Hochspannungsfreiluftanwendungen zeigt deutliche Unterschiede sowohl innerhalb einer Werkstofffamilie, v.a. aber zwischen verschiedenen Werkstofffamilien (**Tabelle 5-1**). Gegenüber den anderen untersuchten Werkstofffamilien zeigen die Silikonelastomere ausgeprägte dynamische Hydrophobieigenschaften in allen drei Teilbereichen. Dahinter reihen sich das hydrophobe Epoxidharz und schließlich das Ethylvinylacetat ein. Innerhalb der Gruppe der Silikonelastomere können jedoch keine unumstrittenen Korrelationen zwischen den verschiedenen untersuchten Produkttypen festgestellt werden. Es gibt Werkstoffe, deren Transfervermögen überragend ist, aber deren Wiederkehrvermögen vergleichsweise schwach ausgeprägt ist und ebenso gibt es Stoffe bei denen es sich gerade anders herum verhält.

**Tabelle 5-1:** Zusammenfassung der Bewertungsergebnisse bezüglich der drei untersuchten dynamischen Hydrophobieigenschaften für die untersuchten Werkstoffvertreter; \* RTV-1 liegt als Coating auf einem Keramikträger vor und konnte daher nicht im DDT untersucht werden

Isolierwerkstoff	HTV	RTV-2	RTV-1*	LSR	HCEP	EVA
Beständigkeit DC	++	++	n/a	+++	++	0
Beständigkeit AC*	+++	++	n/a	++	+	0
Wiederkehr DC	+++	+	n/a	++	0	n/a
Wiederkehr AC	+	n/a	n/a	++	0	n/a
Transfer (HTPV)	+++	++	++	++	+	0

Welche der Werkstoffeigenschaften für den Einsatz von größter Bedeutung ist, muss der jeweilige Anwender in Anbetracht der speziellen Einsatzsituation entscheiden.

## 6 Innovativer Beitrag der erzielten Forschungsergebnisse

Mit den erzielten Ergebnissen ist eine verbesserte Grundlage für die Normungsfähigkeit der vorgestellten Prüfverfahren zur Bewertung des Hydrophobietransfers durch angelagerte Verschmutzungsschichten (Hydrophobietransfer-Prüfverfahren (HTPV)) und für die Bewertung der Hydrophobiebeständigkeit bzw. der Hydrophobiewiederkehr (Dynamisches Tropfen-Prüfverfahren (DTPV)) von polymeren Isolierstoffen geschaffen worden. Auf dieser Basis weiterentwickelter Isolierstoffprüfverfahren kann nun die bestehende Lücke für normungsfähige Verfahren für sog. „Schlüsseigenschaften“ polymerer Isolierstoffe zum Einsatz für Hochspannungs-Freiluftisolierungen geschlossen werden auf deren Basis in nachfolgenden praktischen Anwendungsbereichen erste Empfehlungen für praxismgerechte Mindestanforderungen an diese Eigenschaften abgeleitet werden können.

Für die Hersteller und Anwender dieser polymeren Isolierstoffe ergibt sich damit eine erweiterte und normgerechte Basis hinsichtlich der Optimierung bzw. Verbesserung und Auswahl der geeigneten Isolierstoffe für den Hochspannungs-Freilufteinsatz unter Berücksichtigung unterschiedlicher elektrischer Beanspruchungen (AC, DC) und Fremdschichtbelastungen.

Silikonelastomere und spezielle Epoxidharzformstoffe (HCEP) verfügen im Prinzip über nachhaltige unterschiedlich stark wasserabweisende Eigenschaften. Die Verwendung von Werkstoffen mit einer langen Nutzungsdauer des Hydrophobieeffekts ermöglicht gemäß der aktuellen IEC 60815 eine Reduzierung der Mindestkriechwege gegenüber Isolatoren mit konventionellen Isolierwerkstoffen aus Porzellan und Glas. Allgemein anerkannte, vorzugsweise international genormte Verfahren zur Bewertung der Hydrophobieigenschaften bilden damit eine Voraussetzung und schaffen das Potential für einen ressourcenschonenden Einsatz polymerer Isolierwerkstoffe.

Die Prüfverfahren können sowohl für bestehende Isolierwerkstoffe als auch für neue innovative Werkstoffe angewendet werden. Damit bieten die Verfahren auch ein wertvolles Bewertungskriterium für die Entwicklung neuer Werkstoffe und neuartiger Anwendungen, z.B. wasserabweisende Lacke oder Beschichtungen, und unterstützen so die Entwicklung innovativer Technologien.

## 7 Zusammenfassung und Ausblick

Im Fokus der vorgestellten Untersuchungen stand die Weiterentwicklung von Prüfverfahren zur Bewertung dynamischer Hydrophobieigenschaften polymerer Isolierstoffe für den Hochspannungs-Freiluft-Einsatz. Dabei wurde mit dem sogenannten Hydrophobietransfer Prüfverfahren (HTPV) für die Bewertung des Transfers in angelagerte Verschmutzungsschichten und mit dem Dynamischen Tropfen-Prüfverfahren (DTPV) für die Bewertung von Hydrophobiebeständigkeit und Hydrophobiewiederkehr gearbeitet.

### Hydrophobietransfer

Basierend auf der Methode beschrieben in CIGRE TB 442 wurde das HTPV hinsichtlich relevanter Einflussgrößen untersucht und mit den gewonnenen Ergebnissen parametrisiert und weiterentwickelt. Die Reinheit, das Nichtvorliegen einer Silanisierung und die Verwendung der spezifizierten Korngrößenverteilung des verwendeten Quarzmehles sind Voraussetzungen für einen reproduzierbaren Verschmutzungsschichtauftrag. Bei Einhaltung der spezifizierten Verschmutzungsschichtdicke von 0,36 mm hat die Prüfkörperrauheit keinen Einfluss auf das Transferergebnis. Die Schichtoberflächen nehmen nach Austrocknung  $Rz$ -Werte zwischen 4,5  $\mu\text{m}$  und 5,5  $\mu\text{m}$  an. Entscheidender als diese geringen lokalen Rauheitsunterschiede für die Streuung der auf diesen Oberflächen messbaren Randwinkel sind lokale Schichtdicken- und Topographieunterschiede, sowie Verunreinigungen der Oberfläche durch Staub oder andere Partikel. Mit zunehmender Reinwasserreinheit steigt die Transfergeschwindigkeit. Demineralisierung durch Ionentauscher-Harze bringt einheitlich schnellere Transferraten als Destillation des verwendeten Wassers. Wasser gleichartiger Aufbereitungsarten führen auch zu gleichartigem Transferverhalten der Verschmutzungsschicht. Die Verdunstung des Wassergehaltes der Verschmutzungsschicht ist maßgeblich durch die Luftströmung über die Prüfkörperoberfläche bestimmt. Es ist davon auszugehen, dass Streuungen im Trocknungsvorgang auch zu den Varianzen in den Transferergebnissen beitragen. Daher ist eine Lagerung der Prüfkörper in PE-Behältern mit perforierten Deckeln zur Vereinheitlichung der Luftströmung über den Prüfkörpern empfohlen. Lagerungsfeuchte und Lagerungstemperatur sind von entscheidender Bedeutung. Während es ausreichend ist die Lagerungsfeuchte auf  $40\% \pm 10\%$  genau einzustellen ist der Transfervorgang sehr empfindlich gegenüber Schwankungen in den Lagerungstemperaturen. Sofern Rückzugswinkel nach 168 h Transferzeit als Bewertungskriterium herangezogen werden, ist eine Regelung der Temperatur auf  $23^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$  ausreichend. Im dynamischen Anfangsbereich innerhalb der ersten 48 h kann auch der Einfluss von einer 1 K betragenden Temperaturerhöhung auf den Verlauf der statischen Randwinkel nachgewiesen werden. Ein Klimaschrank ist daher für die Durchführung des HTPV unabdingbar. Ebenso ist die Prüfkörperorientierung einheitlich zu gestalten und allen Prüfkörpern eine horizontale Ausrichtung mit einer nach oben gerichteten Verschmutzungsschicht zu geben. Die Ausgasung niedermolekularer PDMS-Ketten aus unbedeckten Silikonoberflächen und die darauf folgende Anlagerung dieser hydrophoben Ketten auf den untersuchten Verschmutzungsschichtoberflächen ist eine zweite Transferoute. In Abhängigkeit der untersuchten Silikonformulierung und der Lagerungstemperatur kann dieser Prozess die Ergebnisse maßgeblich beeinflussen. Es wird daher empfohlen, die Testprozedur nicht durch eine Erhöhung der Lagerungstemperatur zu beschleunigen, da die damit ermittelten Rankings möglicherweise von denen bei Betriebstemperatur ermittelten abweichen. Unter Standardbedingungen kann eine unbedeckte Silikonfläche eine signifikante Beeinflussung der Randwinkelmessungen auf den untersuchten SF600 Schichten erst nach ca. 1200 h bewirken. Eine dritte Transferoute kann in einer kriechenden oder spreitenden Ausbreitung der zum Teil ölartigen PDMS Ketten gesehen werden, auch wenn diese nur sehr schwer von der zweiten Route unterschieden werden kann. Die Robustheit des Prüfverfahrens gegenüber Schwankungen in den Einflussgrößen und gegenüber den Beiträgen durch die unterschiedlichen Transferoutes, ist vor allem von dem Bewertungskriterium abhängig. Es wird empfohlen, die Rückzugswinkel nach 168 h Transferzeit heranzuziehen. Zum einen sind diese weniger stark von den diversen Einflussgrößen abhängig, zum anderen korrelieren sie mit der elektrischen Kenngrößen hydrophobierter Verschmutzungsschichten [6], [31]. Mit der Zugabe von Salzen zur Verschmutzungs-

schicht kann der Grad der Verschmutzung erhöht werden. Ein stark verlangsamter Transfer, bei dem auf die Bewertung des Anstieges der statischen Randwinkel zurückgegriffen werden muss, veränderte Werkstoffrankings und bestenfalls gleichbleibende Differenzierbarkeit sind die Folge. Unter Berücksichtigung dieser Ergebnisse wird in Kapitel 3.2.3 eine optimierte Vorgehensweise für das HTPV vorgeschlagen. Mit einer relativen Bewertungsstrategie kann das HTPV zwischen selbst geringfügigen Unterschieden in der Werkstoffformulierung unterscheiden. Für eine absolute Einordnung polymerer Isolierstoffe hinsichtlich ihres Transfervermögens kann eine Einteilung in vier Hydrophobietransferklassen erfolgen (Kapitel 3.2). Die Möglichkeit der Bewertung von herstellungsspezifischen Werkstoffmodifikationen macht das HTPV zu einem Werkzeug der Isolierstoffentwicklung. Bei möglichst einheitlichen Formulierungen zeigt das peroxidisch vernetzte Silikon einen leicht verbesserten Hydrophobietransfer. Mit steigendem Vernetzungsgrad von hochtemperaturvernetztem Silikon sinkt hingegen die Transferfähigkeit nur tendenziell. Die Zugabe von niedermolekularen PDMS Ketten in ein LSR-System führte zu keinerlei Veränderung im Transferverhalten. Die Zugabe von kurzkettingsten MDM-Ketten in verschiedene LMW verarmte Elastomere hingegen zeigte die Wirksamkeit der MDM Ketten zur Beschleunigung des Anstieges der statischen Randwinkel und zugleich die Unwirksamkeit derselben zur Verbesserung der Rückzugswinkel. Einen deutlichen Einfluss auf den Rückzugswinkel hat hingegen der ATH-Füllstoffgehalt im HTV-SiR. Mit steigendem ATH-Gehalt sinkt das Transfervermögen.

### **Hydrophobiebeständigkeit und Hydrophobiewiederkehr**

Für eine Eingrenzung der Messwertstreuung und Erhöhung der Reproduzierbarkeit des Dynamischen Tropfen-Prüfverfahrens wurden Untersuchungen zur Festlegung geeigneter Prüfparameter und Prüfbedingungen durchgeführt und deren Einfluss auf das Prüfergebnis, d. h. die Ausfallzeit unter AC- und DC-Beanspruchung bewertet. Dabei haben sich die Tropfenfrequenz und die Prüfspannungshöhe als maßgebliche Parameter für die Zeitraffung des Prüfverfahrens erwiesen. Eine Erhöhung dieser Parameter geht mit einer häufigeren bzw. intensiveren Beanspruchung der Isolierstoffoberfläche mit Hydrophobie abbauenden Teilentladungen (Mikroentladungen) einher und resultiert in eine Abnahme der Ausfallzeiten (Erreichen des vollständigen Hydrophobieverlustes entlang der Tropfenabgleitbahn). Eine Zunahme der Tropfenfrequenz kann mit einer Erhöhung des Neigungswinkels oder einer Erhöhung der Durchflussrate erreicht werden. Der Einfluss der Volumenleitfähigkeit ist im untersuchten Parameterbereich als untergeordnet einzustufen, tendenziell werden mit zunehmender Volumenleitfähigkeit geringere Ausfallzeiten erreicht.

Für eine Festlegung geeigneter Prüfbedingungen wurde der Einfluss der anordnungsspezifischen Umgebung (geerdete Bauteile, Art der Spannungszuführung) auf die elektrische Feldverteilung untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass die Umgebung der Prüfanordnung maßgeblichen Einfluss auf die AC-Feldverteilung, auf die auf den Tropfen einwirkenden elektrischen Kräfte, die zündenden Mikroentladungen und damit auch auf die Ausfallzeit ausüben kann. Dieser Aspekt wird als eine wesentliche Ursache für die bisherig teilweise fehlende Reproduzierbarkeit der ermittelten Ausfallzeiten im Dynamischen Tropfen-Prüfverfahren angesehen. Demzufolge sind in einer Prüfvorschrift genaue Angaben über den Abstand geerdeter Bauteile wie bspw. Gehäuse aber auch die Leitungsführung erforderlich. Festlegungen zur Gestaltung der rückseitigen Kontaktelemente sind ebenfalls von Bedeutung.

Die Reinigungsprozedur sowie die Oberflächenrauheit und -struktur der Isolierstoffproben üben ebenfalls Einfluss auf das Prüfergebnis aus. In dieser Arbeit wurden eine manuelle Reinigung sowie eine Reinigung der Proben im Ultraschallbad durchgeführt. Dabei werden für alle untersuchten Isolierstoffe mehrheitlich höhere Ausfallzeiten ermittelt, wenn diese vor der Prüfung im Ultraschallbad gereinigt wurden. Ursächlich werden eine gründlichere Reinigung im Vergleich zur manuellen Reinigung und eine Beseitigung elektrostatischer Aufladung vermutet. Für eine Bestätigung dieser Ergebnisse sind weiterführende Untersuchungen durchzuführen.

Der Hydrophobiezustand und auch der vollständige Hydrophobieverlust entlang der Tropfenabgleitbahn können anhand des Ableitstromes detektiert werden. Dieser kann für ein objektives, automatisierbares Abschaltkriterium herangezogen werden. Ableitstrom- und Temperaturanalysen der Alterungsübergangsphase resultieren in ein präzisiertes Abschaltkriterium durch eine Reduktion des Strom- und Zeitgrenzwertes, unter dessen Anwendung der Einsatz von Trockenbandentladungen und damit der Übergang in die sog. Alterungsspätphase weitestgehend vermieden werden kann. Der Isolierstoff übt keinen maßgeblichen Einfluss auf den Verlauf der Alterungsübergangsphase aus, womit das vorgeschlagene Kriterium auf alle untersuchten Isolierstoffe übertragen werden kann.

Für eine Bewertung der Hydrophobiebeständigkeit wurden Prüfungen mit Konstantspannung und in Steigerungsversuchen mit schrittweiser Erhöhung der Prüfspannung und der Durchflussrate durchgeführt. Bereits mit dem Konstantspannungsverfahren kann im Vergleich zu vorangegangenen Untersuchungen eine Eingrenzung der Messwertstreuung festgestellt werden. Eine weitere Reduzierung ist mit Hilfe der Steigerungsversuche möglich. Weitere Untersuchungen müssen zeigen, ob mit diesem Verfahren auch die Reproduzierbarkeit erhöht werden kann. Ein Vorteil der Steigerungsversuche ist, dass kein diskreter Prüfspannungslevel festgelegt werden muss, der u. a. zu einer eingeschränkten vergleichenden Bewertung verschiedener Isolierstoffe in unterschiedlichen Untersuchungen führen kann. Die vorgeschlagenen Stufen können bei einer zukünftig festzulegenden Klassifizierung polymerer Isolierstoffe als Hydrophobiebeständigkeitsklassen Anwendung finden.

Die im Forschungsprojekt untersuchten SiR-Varianten (HTV; LSR; RTV-2) weisen unter Anwendung des vorgeschlagenen, präzisierten DTPV (Konstantspannungsversuch mit AC-Beanspruchung) eine signifikant höhere Hydrophobiebeständigkeit im Vergleich zu den untersuchten HCEP- und EVA-Materialien nach. Bei Anwendung des Steigerungsversuches ist auch eine Differenzierung zwischen den SiR-Varianten hinsichtlich ihrer Hydrophobiebeständigkeit erkennbar. Ein signifikanter Einfluss des ATH-Gehaltes in einem SiR-HTV-Material konnte aber nicht nachgewiesen werden. Eine Übertragbarkeit der so ermittelten Skalierung der Materialien auf eine DC-Beanspruchung im DTPV ist allerdings nach dem derzeitigen Erkenntnisstand nicht möglich.

Untersuchungen zur Bewertung der Hydrophobiewiederkehr anhand zweier verschiedener Prüfmethode weisen eine prinzipielle Eignung des Dynamischen Tropfenprüfverfahrens für die Bewertung dieser Isolierstoffeigenschaft nach. Die Prüfprozedur mit Wiederholversuchen ist prinzipiell für eine qualitative Bewertung des Wiederkehrreffektes geeignet. Für eine Skalierung polymerer Isolierstoffe hinsichtlich ihrer Hydrophobiewiederkehr wird diese Methode aber infolge der hohen prozessbedingten Messwertstreuung als nicht empfehlenswert eingestuft. Im Vergleich zu Wiederholversuchen kann mit einer Intervallbeanspruchung eine definierte Beanspruchung der Isolierstoffe erfolgen und eine deutliche Reduzierung der Messwertstreuungen erreicht werden. Für AC-Beanspruchung wird eine Pausendauer von 24 h als angemessen angesehen, wohingegen für DC-Beanspruchung höhere Pausendauern von mindestens 69 h zu empfehlen sind. Es wird eingeschätzt, dass Intervallbeanspruchungen eine geeignete Prüfmethode zur Bewertung der Hydrophobiewiederkehr im DTPV darstellen. Die vorliegenden Ergebnisse mit dem Intervallversuch lassen ein deutlich stärkeres Hydrophobiewiederkehrvermögen der untersuchten SiR-Materialien im Vergleich zum verwendeten HCEP-Material nachweisen, auch eine Differenzierbarkeit zwischen den SiR-Varianten ist erkennbar. Bei Anwendung einer DC-Beanspruchung zeigen die Ergebnisse einer Intervallbeanspruchung einen geringeren Hydrophobiewiederkehrereffekt als bei AC-Beanspruchung.

## 8 Projektergebnisse nach Arbeitspaketen und Verwendung der Mittel

AP1: (FS1) Gesamtkoordination, Theoretische Einarbeitung und Schaffung versuchstechnischer Voraussetzungen für die Untersuchungen zum Hydrophobietransfer; Untersuchungen zum Hydrophobietransfer (Hauptarbeitsgebiet Forschungsstelle 1)

Ergebnisse	Für die Gesamtkoordination wurden in einem vorbereitenden Treffen der Leiter und der wissenschaftlichen Mitarbeiter der beiden Forschungsstellen am 13.08.2012 erste Schritte abgestimmt. Für die Untersuchungen zum Hydrophobietransfer wurde die Vielzahl an möglichen Varianten ausgehend vom Maskenverfahren diskutiert. Die Ergebnisse der genannten Untersuchungen beziehen sich auf die Durchführung und Bewertung möglicher Prüfverfahren zum Hydrophobietransfer. Von zentraler Bedeutung für die Durchführung des Prüfverfahrens sind die Wahl der Fremdschichtgrundsubstanz, die Wahl der Zusätze zur Grundsubstanz, die Art des Fremdschichtauftrags und die Schichtdicke. In diesem Zusammenhang wurden durch Auswahl und Anschaffung einer Klimakammer, der Modernisierung des Randwinkelmeßsystems und der Anschaffung geeigneter Fremdschichtsubstanzen und anderer Posten des Laborbedarfs die versuchstechnischen Voraussetzungen für die Arbeiten zum Hydrophobietransfer geschaffen.
Personaleinsatz	Wiss. Mitarbeiter FS1 und studentische Hilfskraft FS1 je 3 PM
Erfüllungsgrad	100%
Beschaffte Geräte	Zur Lagerung der Prüfkörper bei definierten klimatischen Bedingungen wurde ein Klimaschrank (Binder KMF 240, 13887,3 €) angeschafft. (bestehen aus folgenden Komponenten: Klimaschrank, Einschubgitter (Edelstahl), externes Wasserversorgungsset)

AP2: (FS1) Schaffung versuchstechnischer Voraussetzungen für die Untersuchungen zur Hydrophobiebeständigkeit. (Nebenarbeitsgebiet Forschungsstelle 1)

Ergebnisse	Ein berührungsgeschützter Versuchsstand zur Durchführung des Dynamischen Tropfen-Prüfverfahrens wurde entwickelt. Die Ergebnisse des Hauptarbeitsgebietes aus Forschungsstelle 2 konnten damit im Sinne eines kleinen Rundversuches auf Reproduzierbarkeit geprüft werden. Es wurden vergleichende Messreihen durchgeführt und die Funktionstüchtigkeit aller Komponenten bestätigt. Die mit dem Prüfstand gemessenen Ergebnisse standen in Einklang mit den bisherigen Erfahrungen.
Personaleinsatz	Wiss. Mitarbeiter FS1 für 2 PM
Erfüllungsgrad	100%
Beschaffte Geräte	Als Spannungsversorgung war ein Präzisions-Hochspannungsgerät (Gleichspannungsquelle) erforderlich: Heinzinger PNC 10000 – 20 ump, 4991,34 € (bestehend aus folgenden Komponenten: Hochspannungsnetzgerät, Umpolschaltung, digitale Schnittstelle, Ausgänge rückseitig, Anschluss für Interlock-Funktion)

AP3: (FS2) Untersuchungen zur Bewertung der Hydrophobiebeständigkeit und –wiederkehr (Hauptarbeitsgebiet Forschungsstelle 2): Theoretische Einarbeitung in das Themengebiet; Schaffung versuchstechnischer Voraussetzungen – Aufbau eines weiteren Dynamischen Tropfen-Prüfverfahrens (DTPV); Präzisierung der Prüfparameter und Prüfbedingungen im Dynamischen Tropfen-Prüfverfahren zur Bewertung der Hydrophobiebeständigkeit – Beginn im November 2012, voraussichtlich abgeschlossen bis April 2013

Ergebnisse	Entwicklung eines kompakten Prüfstandes zum Dynamischen Tropfen-Prüfverfahren unter Gleichspannung
Personaleinsatz	Wiss. Mitarbeiter FS2 für 2,5 PM
Erfüllungsgrad	100%
Beschaffte Geräte	Zur Schaffung versuchstechnischer Voraussetzungen wird eine DC-Quelle (Typ HCP 2800-20000, 18150,74 €, Hersteller: FuG Elektronik GmbH) angeschafft.

AP4: (FS2) Untersuchungen zur Bewertung des Hydrophobietransfers (Nebenarbeitsgebiet FS2):

Ergebnisse	Theoretische Einarbeitung in das Themengebiet, Schaffung versuchstechnischer Voraussetzungen
Personaleinsatz	Wiss. Mitarbeiter FS2 für 0,5 PM
Erfüllungsgrad	100%
Beschaffte Geräte	Zur Lagerung der Prüfkörper unter definierten Umgebungsbedingungen wurde eine Klimakammer ((10...180)°C; (10...98)% r. H.) Typ WKL 100/+10, 12575,00 €, Hersteller: Weiß Umwelttechnik GmbH angeschafft, die Lieferung erfolgte am 05.12.2012.

AP5: (FS1) Prüfverfahren zum Hydrophobietransfer: Präzisierung der Prüfparameter, Prüfbedingungen und Bewertungskriterien; Einfluss der Umgebungsbedingungen; Einfluss der Fremdschichten. (Hauptarbeitsgebiet Forschungsstelle 1)

Ergebnisse	Zur Weiterentwicklung des Prüfverfahrens zur Bewertung des Hydrophobietransfers polymerer Isolierstoffe wurden Einflüsse von Prüfparametern des Maskenverfahrens und daran angelehnten Vorgehensweisen ermittelt. Dabei wurden insbesondere der Einfluss der Umgebungsbedingungen während des Prüfprozesses sowie der Einfluss der Fremdschichten auf das Transferverhalten der untersuchten Stoffe bewertet.
Personaleinsatz	Wiss. Mitarbeiter FS1 für 9 PM und studentische Hilfskraft FS1 zu 7 PM
Erfüllungsgrad	100%
Beschaffte Geräte	Zur Lagerung der Prüfkörper bei definierten klimatischen Bedingungen wurde ein weiterer Klimaschrank (Binder KMF 240, 14111,02 €) angeschafft. (Da sich mit der Auswahl von drei Prüfvarianten statt einer, die experimentelle Arbeit umfangreicher gestaltet, als bei Beantragung des Projektes angenommen, war es notwendig durch eine Umwidmung der Sonstigen Ausgaben von FS 1 eine weitere Klimakammer zur Lagerung der Prüfkörper während des Experimentes zu beschaffen)

AP6: (FS1) Ergänzende Untersuchungen zur Hydrophobiebeständigkeit.

Ergebnisse	Im Sinne eines kleinen Rundversuches wurden die Untersuchungen der Forschungsstelle 2 an der Forschungsstelle 1 in Teilen ebenfalls durchgeführt. Dabei wurden Messungen mit dem Dynamischen Tropfen-Prüfverfahren zur Bewertung der Hydrophobiebeständigkeit und der Hydrophobiewiederkehr durchgeführt und die Reproduzierbarkeit auszugsweise bestätigt.
Personaleinsatz	Wiss. Mitarbeiter FS1 und studentische Hilfskraft FS1 zu ja 3 PM
Erfüllungsgrad	100%
Beschaffte Geräte	-

AP7: (FS2) Untersuchungen zur Bewertung der Hydrophobiebeständigkeit und –wiederkehr; Präzisierung der Prüfparameter und Prüfbedingungen unter 50-Hz-Wechsel- und Gleichspannungsbeanspruchung

Ergebnisse	Die Untersuchungen zur Bewertung der Hydrophobiebeständigkeit führten über eine Reihe von Prozess- und Parameterstudien an ausgewählten Silikonelastomer-Varianten im Dynamischen Tropfen-Prüfverfahren (DTPV) zur Festlegung geeigneter Prüfparameter und –bedingungen mit entsprechenden Toleranzen sowie eines geeigneten Abschaltkriteriums unter 50-Hz-Wechsel- und Gleichspannungsbeanspruchung. Für Untersuchungen zur Hydrophobiewiederkehr wurden Pausenversuche im DTPV als geeignetes Bewertungserfahren definiert und erste orientierende Untersuchungen für ausgewählte Silikonelastomere unter Beanspruchung mit Gleich- und 50-Hz-Wechselspannung durchgeführt.
Personaleinsatz	Wiss. Mitarbeiter FS2 für 9 PM
Erfüllungsgrad	100%
Beschaffte Geräte	-

AP8: (FS2) Ergänzende Untersuchungen zur Bewertung des Hydrophobietransfers,

Ergebnisse	In Koordination mit Forschungsstelle 1 wurden ergänzende Untersuchungen zum Hydrophobietransfer hinsichtlich der Auswahl einer geeigneten Fremdschichtsubstanz und eventueller Zusätze sowie der Fremdschichtdicke mit dem favorisierten Maskenverfahren durchgeführt und damit die Ergebnisse aus FS1 bestätigt. Ferner wurden Untersuchungen mit Verschmutzungsschichten unter Zugabe verschiedener hygroskopischer Salze angestellt und damit die Möglichkeit der Einführung eines „Schweregrades“ bei der Bewertung des Hydrophobietransfers aufgezeigt.
Personaleinsatz	Wiss. Mitarbeiter FS2 für 3 PM und studentische Hilfskraft für 8 PM
Erfüllungsgrad	100%
Beschaffte Geräte	-

AP9: (FS1) Prüfverfahren zum Hydrophobietransfer: Auswahl eines favorisierten Verfahrens; Präzisierung der Bewertungskriterien; Untersuchung ausgewählter Isolierwerkstoffe; Klassifizierung der Wiederhol- und Reproduzierbarkeit; Korrelation zur anderen dynamischen Hydrophobieigenschaften

Ergebnisse	In diesem Projektabschnitt wurde ein favorisiertes Verfahren auf Basis einer Siliziumdioxid-Verschmutzungsschicht zur Bewertung des Hydrophobietransfers festgelegt. Die Präzisierung der dabei zu verwendenden Bewertungskriterien wurde abgeschlossen. Ausgewählte Isolierwerkstoffe der Hochspannungs-Freilufttechnik wurden bewertet. Die Verfahren wurden als Wiederhol- und der Reproduzierbarkeit klassifiziert. Die Untersuchung möglicher Korrelationen zur Hydrophobiebeständigkeit und Hydrophobiewiederkehr wurden durchgeführt. Es wurde eine Einflussgrößenmatrix erstellt, welche alle wesentlichen Einflussgrößen wiedergibt und Anhaltspunkte für notwendige Untersuchungen aufzeigt. Es wurden Hydrophobietransfer-Langzeitbeobachtungen aufgezeichnet. Der Hydrophobietransfer nach dynamischer Prüfkörper-Vorbelastung wurde betrachtet.
Personaleinsatz	Wiss. Mitarbeiter FS1 für 12 PM
Erfüllungsgrad	100%
Beschaffte Geräte	-

AP10: (FS2) Untersuchungen zur Bewertung der Hydrophobiebeständigkeit und –wiederkehr; Präzisierung der Prüfparameter und Prüfbedingungen unter 50-Hz-Wechsel- und Gleichspannungsbeanspruchung

Ergebnisse	<p>Die Untersuchungen zur Bewertung der Hydrophobiebeständigkeit umfassen eine Reihe von Prozess- und Parameterstudien an ausgewählten Silikonelastomer-Varianten im Dynamischen Tropfen-Prüfverfahren (DTPV) und resultierten in der Festlegung geeigneter Prüfparameter und –bedingungen mit entsprechenden Toleranzen sowie eines geeigneten Abschaltkriteriums unter 50-Hz-Wechsel- und Gleichspannungsbeanspruchung. Einzelne Ergebnisse waren:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Bestimmung des Einflusses des Neigungswinkels und der Durchflussmenge auf das Tropfenableitverhalten und die Hydrophobiebeständigkeit</li> <li>• Analyse der Strom-/Spannungsverläufe in der Alterungsübergangsphase an HTV-, LSR-, EVA- und HCEP-Proben</li> <li>• Vergleichende Untersuchungen zur Beständigkeit von 5 polymeren Isolierstoffen unter DC-Beanspruchung</li> <li>• Wiederhol- und Reproduzierbarkeit der Prüfergebnisse an beiden Forschungsstellen unter AC- und DC-Beanspruchung</li> <li>• Varianten des Prüfablaufs</li> <li>• Bewertung der Hydrophobiewiederkehr: Für Untersuchungen zur Hydrophobiewiederkehr werden Pausenversuche im DTPV durchgeführt. Bei geeigneter Beanspruchungs- und Pausendauer konnten höhere Ausfallzeiten bei den aufsummierten Teilbeanspruchungsphasen im Vergleich zur dauerhaften Beanspruchung (sogenannter Erstversuch) im DTPV ermittelt werden. Ein Erhol- bzw. Hydrophobiewiederkehr-Effekt wird mit dieser Methode nachweisbar.</li> </ul>
Personaleinsatz	Wiss. Mitarbeiter FS2 für 12 PM und studentische Hilfskraft für 4 PM
Erfüllungsgrad	100%
Beschaffte Geräte	-

Insgesamt wurden für Durchführung des Projektes die folgenden Personalaufwände benötigt:

	Wiss. Mitarbeiter	Hilfskräfte
Forschungsstelle 1 (TUM)	29 PM	13 PM
Forschungsstelle 2 (HSZG)	27 PM	12 PM
Gesamt	56 PM	25 PM

Die durchgeführten Arbeiten entsprachen im Wesentlichen den vorgesehenen Arbeitsschritten aus dem Projektantrag und können daher als erforderlich und angemessen angesehen werden.

## 9 Ergebnistransfer in die Wirtschaft

	Zeitraum	Maßnahme	Ziel/Bemerkungen
Während der Projektlaufzeit	halbjährlich	Beratung des Projektbegleitenden Ausschusses	Bericht über Projektfortschritt, ausführliche Diskussion der Ergebnisse, Festlegung des weiteren Vorgehens
	2012-2015	Publikationen der Zwischenergebnisse in Fachzeitschriften (z.B. ETG-Fachberichte)	Vorstellung der wissenschaftlichen Ergebnisse in einem größeren Kreis von Fachleuten, Diskussion der Ergebnisse, Aufgreifen eventueller Anregungen
	ab 2014	Seminar	Vermittlung der Grundlagen der Prüfverfahren sowie der Fähigkeit ihrer Anwendung im Rahmen von Seminaren
Nach der Projektlaufzeit	ab 2014	Akademische Ausbildung	Wissensvermittlung und Einbeziehung der neuen Verfahren und damit zusammenhängender Forschungsergebnisse in die Lehrveranstaltungen zur Hochspannungs-Isoliertechnik
	2016	Promotion der wissenschaftlichen Mitarbeiter der Forschungsstellen	Wissenschaftliche Qualifikation der Bearbeiter des Forschungsvorhabens
	2015-2017	Normung	Überführung der entwickelten Prüfverfahren in die Normung durch IEC

Die erzielten Zwischenergebnisse wurden auf folgenden nationalen und internationalen Tagungen veröffentlicht (Publikationsliste):

- C. Bär, R. Bärsch; A. Hergert, J. Kindersberger: Test methods for the evaluation of dynamic hydrophobicity properties of polymeric insulating materials for high-voltage application, Conference on Silicone Insulation Burghausen, Burghausen, , 6.-7. Juni 2013
- Hergert, A.; Kindersberger, J.; Bär, C.; Bärsch, R.: Stand und Entwicklung von Prüfverfahren zur Bewertung dynamischer Hydrophobieigenschaften polymerer Isolierstoffe für den Hochspannungseinsatz, ETG-Fachbericht 140, S. 9-14, VDE-Verlag Berlin-Offenbach 2013
- B. Süß, C. Bär, R. Bärsch: Analysis of Early Aging Period for Evaluating the Hydrophobicity of Polymeric Insulating Materials in the Dynamic Drop Test, Highvolt-Kolloquium, Radebeul, Deutschland, 7.-8. Mai 2015
- A. Hergert, J. Kindersberger, C. Bär, R. Bärsch: Bewertung der Hydrophobiewiederkehr polymerer Isolierwerkstoffe nach Gleichspannungsbeanspruchung, 6. RCC-Fachtagung, Berlin, Deutschland, 20.-21. Mai 2015
- C. Bär, R. Bärsch, A. Hergert, J. Kindersberger: Evaluation of Dynamic Hydrophobicity Properties with the Dynamic Drop Test under AC and DC stress and the Hydrophobicity Transfer Test, 19. International Symposium on High Voltage Engineering (ISH), Pilsen, Tschechische Republik, August 23-28, 2015
- C. Bär, R. Bärsch, A. Hergert, J. Kindersberger: Evaluation of the retention and recovery of hydrophobicity for insulating materials in high voltage outdoor applications under ac and dc stresses with the Dynamic Drop Test, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, (Beitrag angenommen)

Im Rahmen der VDE Seminarreihe „Seminare zur Energietechnik“ wurde in Juni 2015 ein Seminar zum Thema „Prüfverfahren für polymere Isolierwerkstoffe“ angeboten.

## **10 Nutzen und wirtschaftliche Bedeutung der angestrebten Forschungsergebnisse für KMU**

### **10.1 Nutzung der angestrebten Forschungsergebnisse in KMU**

Als Ergebnis des Forschungsprojekts stehen nun für die Bewertung der wasserabweisenden Eigenschaften (dynamische Hydrophobieeigenschaften) von polymeren Isolierstoffen für den Hochspannungseinsatz zwei Prüfverfahren zur Verfügung, die relativ geringen Aufwand bei der Beschaffung der Prüfgeräte sowie der Durchführung der Prüfung verursachen, einfach durchzuführen sind, die Beanspruchung von Isolierstoffen durch Fremdschichtbeläge und Feuchte repräsentativ wiedergeben und zu reproduzierbaren Ergebnissen führen. Damit sind die Prüfverfahren in jedem Fall auf betrieblicher Ebene standardisierbar und darüber hinaus sind auch die Voraussetzungen für die Normung der Prüfverfahren gegeben. Es wird erwartet, dass die Prüfverfahren unmittelbar bei den KMUs, welche mit der Herstellung, Verarbeitung und Anwendung von Isolierwerkstoffen für Hochspannungs-Freiluftanwendungen befasst sind, angewendet werden. Ebenso können die Prüfverfahren auch Orientierung für die Auswahl von Isolierstoffen für die Anwendung bei erschwerten klimatischen Innenraumbedingungen geben. Die Anwendung kann sowohl bei fertigungsbegleitenden und Qualitätsnachweisprüfungen als auch zur Zustandsbewertung von Betriebsmitteln nach langjährigem Einsatz erfolgen. Ebenso können die Prüfverfahren auch für neue innovative Werkstoffe angewendet werden. Damit bieten die Verfahren auch ein wertvolles Bewertungskriterium für die Entwicklung neuer Werkstoffe und neuartiger Anwendungen, z.B. wasserabweisende Lacke oder Beschichtungen für Freiluftisolierungen, und unterstützen so die Entwicklung innovativer Technologien.

### **10.2 Beitrag zur Steigerung der Wettbewerbsfähigkeit der KMU**

Mit der Verfügbarkeit von auf breiter Basis standardisierter oder gar genormter Prüfverfahren für eine wesentliche Eigenschaft von Isolierstoffen für Hochspannungsanwendungen entfallen bei den KMU aufwändige Untersuchungen zur Bewertung der dynamischen Hydrophobieeigenschaften. Die Verfügbarkeit standardisierter oder genormter Prüfverfahren ist eine der wesentlichen Voraussetzungen, um kleinere Firmen aus dem Bereich der KMU in die Lage zu versetzen, mit den großen Unternehmen „auf Augenhöhe“ zu diskutieren und zu verhandeln. Darüber hinaus bieten genormte Verfahren ein wertvolles Bewertungskriterium für die Entwicklung neuer Werkstoffe und neuartiger Anwendungen und unterstützen so die Entwicklung innovativer Technologien. Die Wettbewerbsfähigkeit der KMU wird durch die Verfügbarkeit der entwickelten Prüfverfahren gesteigert.

### **10.3 Aussagen zur voraussichtlichen industriellen Umsetzung der FuE-Ergebnisse nach Projektende**

Die industrielle Umsetzung der Forschungsverfahren im industriellen Umfeld besteht in der Anwendung der standardisierten bzw. eventuell auch genormten Prüfverfahren zur Bewertung der dynamischen Hydrophobieeigenschaften polymerer Isolierstoffe für den Einsatz in Hochspannungsisolierungen.

Die entwickelten Prüfverfahren können jetzt, nach Projektende, als standardisierte Prüfungen für die dynamischen Hydrophobieeigenschaften in Unternehmen eingesetzt werden. Darüber hinaus sollen die Prüfverfahren der Normung zugeführt werden. Dazu ist es erforderlich, dass ein Normungsantrag gestellt und dieser positiv beschieden wird. Da im einschlägigen IEC Schriftstück (IEC TR 62039) das Fehlen entsprechender Prüfverfahren dokumentiert ist, wird die Wahrscheinlichkeit dafür relativ hoch eingeschätzt. Die üblichen Entwicklungszeiten für Normen vorausgesetzt, ist zu erwarten, dass ca. 3 Jahre nach Projektabschluss die Prüfverfahren genormt sein werden und entsprechend von den Unternehmen eingesetzt werden können.

## 11 Literaturverzeichnis

- [1] H. Janssen, „Ursache und Lebensdauer der Hydrophobie polymerer Werkstoffe für Hochspannungs-Freiluftisolatoren,“ Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, Dissertation, 1999.
- [2] J. Kindersberger und M. Kuhl, „Effect of Hydrophobicity on Insulator Performance,“ in 6. *ISH, Beitrag 12.01*, New Orleans, LA, USA, 1989.
- [3] H. Jahn, „Zur Bewertung stofflicher und herstellungsbedingter Einflussgrößen auf das Hydrophobie- und Erosionsverhalten von Silikonelastomeroberflächen,“ Technische Universität Dresden, Dissertation, 2003.
- [4] F. Schmuck, „Zur zeitraffenden Alterungsprüfung von Silikongummi-Oberflächen unter Fremdschichtbelastung und simultaner 50-Hz- Spannungsbeanspruchung,“ Technische Hochschule Zittau, Dissertation, 1992.
- [5] R. Bärsch, J. Lambrecht und H.-J. Winter, „On the Valuation of the Early Period of Polymer Insulator Surfaces During Accelerated Aging Tests,“ in 9. *ISH, Beitrag 3023*, Graz, Österreich, 1995.
- [6] J. Lambrecht, „Über Verfahren zur Bewertung der Hydrophobieigenschaften von Silikonelastomer-Formstoffen,“ Technische Universität Dresden, Dissertation, 2001.
- [7] CIGRE TB 442, Evaluation of Dynamic Hydrophobicity Properties of Polymeric Materials for Non-Ceramic Outdoor Insulation - Retention and Transfer of Hydrophobicity, CIGRE WG D1.14, 2010.
- [8] R. Cervinka, R. Bärsch, F. Exl, J. Kindersberger und H.-J. Winter, „Untersuchungen zur Beständigkeit der Hydrophobie von polymeren Isolierstoffoberflächen und ihrer Wiederkehr mit dem Dynamischen Tropfen-Prüfverfahren,“ in *ETG- Fachbericht 112, Grenzflächen in elektrischen Isoliersystemen*, S. 55-62, VDE Verlag Berlin, 2008.
- [9] R. Cervinka, R. Bärsch und J. Seifert, „Einfluss der Prüfspannungsart auf das elektrische Oberflächenverhalten von polymeren Isolierstoffen unter elektrolytischen Fremdschichtbelastungen,“ in 3. *ETG-Fachtagung „Isoliersysteme bei Gleich- und Mischfeldbeanspruchung“*, *ETG-Fachbericht 125*, S. 69-76, 2010.
- [10] F. Exl, „Einflussfaktoren auf die Bewertung der Hydrophobieigenschaften von Isolierwerkstoffen,“ Technische Universität München, Dissertation, 2010.
- [11] A. Hergert und J. Kindersberger, „Retention of hydrophobicity under DC voltage stress; Evaluation with the dynamic drop test,“ *ELECTRA, Nr. 272*, S. 46 - 49, Februar 2014.
- [12] C. Bär, Bewertung dynamischer Hydrophobieigenschaften polymerer Isolierstoffe mit dem Dynamischen Tropfen-Prüfverfahren unter Wechsel- und Gleichspannungsbeanspruchung, Dissertation: Technische Universität München, 2016 (in Vorbereitung).
- [13] Y. Zhu, S. Yamashita, N. Anami, M. Otsulbo, C. Honda und Y. Hashimoto, „Corona Discharge Phenomenon and Behavior of Water Droplets on the Surface of Polymer in the AC Electric Field,“ in *Proceedings of the 7th International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials*, Nagoya, Japan, 2003.

- 
- [14] A. Hergert, „Retention and Recovery of Hydrophobicity – Results of the calibration RRT,“ in *CIGRE WG D1.58, Beitrag D1\_58\_022*, Peking, China, 2015.
- [15] S. Keim, „Optische Diagnose an singulären Tropfen auf polymeren Isolierstoffoberflächen im elektrischen Feld,“ Technische Universität Darmstadt, Dissertation, 2003.
- [16] C. Lederle, "Isoliervermögen SF6-isolierter Elektrodenanordnungen mit dielektrischer Beschichtung," Dissertation: Technische Universität München, 2008.
- [17] B. Lutz, „Einflussfaktoren auf die elektrische Feldverteilung in Isoliersystemen mit polymeren Isolierstoffen bei Gleichspannungsbelastung,“ Technische Universität München, Dissertation, 2011.
- [18] E. A. Bremus-Köbberling, "Strukturierung und Modifizierung von Polymeren mit UV-Laserstrahlung für Life Science Anwendungen," Dissertation: Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, 2004.
- [19] R. Bärsch, H. Gremmel, D. König und J. Pilling, „Veränderung des Isoliervermögens an Feststoff/Gas-Grenzflächen durch fremdschichtinitiierte Teilentladungen,“ in *ETG-Fachbericht 49, Isolationskoordination in Hoch- und Mittelspannungsanlagen*, VDE Verlag, Berlin Offenbach, S. 133-149, 1993.
- [20] Y. Kurimoto, Y. Tashiro, Y. Murakami, H. Homma und M. Nagao, „Variation of leakage current caused by hydrophobicity loss of silicone rubber in Dynamic Drop Test,“ in *International Symposium on Electrical Insulating Materials (ISEIM)*, S. 111-114, 2008.
- [21] F. Schmuck, „Übersicht zur Herstellung und Materialauswahl von Verbundisolatoren, Aspekte des Korona- und Lichtbogenschutzes und die Zustandsbewertung nach der Entnahme aus dem Netz,“ Technische Universität Dresden, Habilitation, 2012.
- [22] S. Ansorge, F. Schmuck und K. O. Papailiou, „Improved Silicone Rubbers for the Use as Housing Material in Composite Insulators,“ in *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation Vol. 19, Nr. 1*, 2012.
- [23] D. Shiibara, K. Haji, T. Sakoda und M. Otsubo, „Fundamental Research on Characteristics of Hydrophobicity Disappearance of Silicone Rubber Surface in Dynamic Drop Test,“ in *Proceedings of International Symposium on Electrical Insulating Materials, Beitrag MVP1-2-4*, S. 99 - 102, Yokkaichi, Mie, Japan, 2008.
- [24] A. Hergert, J. Kindersberger, C. Bär und R. Bärsch, „Bewertung der Hydrophobiewiederkehr polymerer Isolierwerkstoffe nach Gleichspannungsbeanspruchung,“ in *6. RCC Fachtagung*, Berlin, 2015.
- [25] M. Nagao, „Polarity Effect on DC Dynamic Drop Test of Silicone Rubber and Behavior of Droplet and Surface Potential,“ in *Treffen CIGRE WG D1.58, Beitrag D1\_58\_026*, Rio de Janeiro, Brasilien, 2015.
- [26] E. A. Cherney, R. S. Gorur, A. Krivda, S. H. Jayaram, S. M. Rowland, S. Li, M. Marzinotto, R. A. Ghunem und I. Ramirez, „DC Inclined-Plane Tracking and Erosion Test of Insulating Materials,“ in *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation Vol. 22, Nr. 1*, S. 211 - 217, 2015.
- [27] G. P. Bruce, S. M. Rowland und A. Krivda, „DC inclined-plane testing of silicone rubber formulations,“ in *Annual Report Conference on Electrical Insulation Dielectric Phenomena*, S. 196 - 199, 2008.

- 
- [28] Cigre WG 22.03, Service performance of composite insulators used on HVDC lines, *Electra* Nr. 161, 1995.
- [29] M. Nazemi und V. Hinrichsen, „Experimental Investigations on Water Droplet Oscillation and Partial Discharge Inception Voltage on Polymeric Insulating Surfaces under the Influence of AC Electric Field Stress,“ in *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, Volume 20, Nr. 2, S. 443 – 453, 2013.
- [30] K. Haji, D. Shiibara, Y. Arata, T. Sakoda und M. Otsubo, „Characteristics evaluation of the Partial Arc Discharge and the Silicone Rubber surface by Dynamic Drop Test,“ in *Annual Report Conference on Electrical Insulation Dielectric Phenomena, CEIPD*, S. 272 - 275, 2008.
- [31] J. Hofmann, „Elektrische TE- und Ableitstrommessungen mit Impulsspannung an polymeren Isolierstoffoberflächen mit Tropfenbelägen zur Diagnose des Oberflächenzustandes – am Beispiel von Elastomeren,“ Technische Hochschule Zittau, Dissertation, 1995.
- [32] D. Windmar, „Water Drop Initiated Discharges in Air,“ Uppsala University, PhD Thesis, 1994.
- [33] H. C. Hillborg, „Loss and Recovery of Hydrophobicity of Polydimethylsiloxane after Exposure to Electrical Discharges,“ Royal Institute of Technology, Stockholm, Schweden, PhD Thesis, 2001.
- [34] S. Feier-lova, „The Behaviour of Water Drops on Insulating Surfaces Stressed by Electric Field,“ Technische Universität Darmstadt, Dissertation, 2009.
- [35] O. Fuji, K. Honsali, Y. Mizuno und K. Naito, „Vibration of a water droplet on a polymeric insulating material subjected to AC voltage stress,“ *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, Volume: 17, Issue: 2, S. 566 – 571, 2010.
- [36] I. J. S. Lopes, „A Study of Partial Discharges from Water Droplets on a Silicone Rubber Insulating Surface,“ in *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, Vol. 8, 2001.
- [37] J. Knauel und A. Wagner, „Investigations on Droplet Initiated Discharges under Hybrid Field Stress,“ in *18. ISH, Beitrag OE4-05*, S. 1270 - 1274, Seoul, Südkorea, 2013.
- [38] R. Bärsch und R. Cervinka, „Oberflächenverhalten von Epoxidharz-Formstoffen unter Hochspannungsbeanspruchung und elektrolytischer Fremdschichtbelastung,“ in *Seminar „Epoxidharze in der Elektrotechnik“*, Technische Akademie Esslingen, 04.-05. Mai, 2010.
- [39] M. Nagao, Y. Murakami, Y. Kurimoto und R. Kim, „Dynamic Drop Test under AC and DC Voltage Application (Effect of Charging on Hydrophobicity Loss of Silicone Rubber),“ in *CIGRE WG D1.27, Beitrag D1-27\_056*, Paris, Frankreich, 2010.
- [40] A. Hergert, „Retention of Hydrophobicity under DC,“ in *Treffen CIGRE WG D1.27, Beitrag D1-27\_057*, Paris, Frankreich, 2010.
- [41] C. Bär, R. Cervinka, R. Bärsch, J. Seifert, J. Lambrecht und H.-J. Winter, „On a Comparative Evaluation of the Retention of the Hydrophobicity and the Tracking Resistance of Silicone Elastomers under AC and DC Stresses,“ in *17. ISH, Beitrag E-028*, Hannover, 2011.
- [42] A. Hergert, „Retention of Hydrophobicity under DC – The first Dynamic Drop - RRT,“ in *Treffen CIGRE WG D1.27, Beitrag D1-27\_092*, Kyoto, Japan, 2012.

- 
- [43] C. Bär, R. Bärsch, J. Lambrecht und G. Simson, „On the Influence of Selected Test Parameters on the Retention of Hydrophobicity of Silicone Elastomers in the Dynamic Drop Test under AC and DC Stress,“ in *18. ISH, Beitrag OE1-04*, S. 1160 - 1165, Seoul, Südkorea, 2013.
- [44] A. Hergert und J. Kindersberger, „Retention of hydrophobicity under DC voltage stress – Evaluation with the dynamic drop test,“ *ELECTRA*, Nr. 272, S. 46 - 49, Nr. 272, 2014.
- [45] J. Kindersberger und A. Hergert, „Retention of Hydrophobicity under DC – Preparations for the 2nd Dynamic Drop - RRT,“ in *Treffen CIGRE WG D1.27, Beitrag D1-27\_118*, Paris, Frankreich, 2012.
- [46] CIGRE TB 255, "Material properties for non-ceramic outdoor insulation – State of the art," CIGRE WG D1.14, 2004.
- [47] J. Kindersberger, R. Bärsch, "Grenzfläche Feststoff-Gas – Beanspruchungen, Wechselwirkungen, Design, Prüfverfahren, Lebensdauer," ETG-Fachbericht 99, S. 7-26, VDE-Verlag Berlin Offenbach 2005
- [48] A. Hergert, "Test methods for evaluating the dynamic properties of hydrophobicity of polymeric insulating materials," Dissertation, Technische Universität München, 2016 (eingereicht).
- [49] A. Bergner, "Charakterisierung der Mikrostruktur und der Permeationseigenschaften von Polysiloxan-Netzwerken", Dissertation, Würzburg, 2005.
- [50] J.W. Chang, R.S. Gorur, "Hydrophobicity of silicone rubber used for outdoor insulation," Proceedings of the 4<sup>th</sup> International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials, Vol. 1, pp. 266-269, Brisbane, 1994.
- [51] Quarzwerke GmbH – HPF – The Mineral Engineers, a division of Quarzwerke group. Product data on SIKRON® Quartz. Produkt-Datenblatt. Frechen, 2015.