

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Lehrstuhl für Hochspannungs- und Anlagentechnik

Einflussfaktoren auf die elektrische Feldverteilung in Isoliersystemen mit polymeren Isolierstoffen bei Gleichspannungsbelastung

Bernhard Lutz

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktor-Ingenieurs genehmigten Dissertation.

Vorsitzende: Univ.-Prof. Dr. rer.nat. D. Schmitt-Landsiedel
Prüfer der Dissertation: 1. Univ.- Prof. Dr.-Ing. J. S. Kindersberger
2. Hon.- Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. H.-H. Schramm,
Technische Universität Berlin

Die Dissertation wurde am 18.01.2011 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik am 04.04.2011 angenommen.

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum von 2007 bis 2010 während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter des Lehrstuhls für Hochspannungs- und Anlagentechnik der Technischen Universität München.

Ich möchte an dieser Stelle den Menschen danken, die maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Insbesondere danke ich Herrn Prof. Dr.-Ing. Josef S. Kindersberger, der das Thema anregte und mich stets unterstützte, förderte und forderte. An seinem Lehrstuhl fand ich ausgezeichnete Arbeitsbedingungen und durch ihn konnte ich zahlreiche internationale Kontakte knüpfen, die zu wichtigen Impulsen für meine Arbeit führten. Ferner danke ich Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. Heinz-H. Schramm für die Übernahme des Koreferats und sein Interesse an der Arbeit und Frau Prof. Dr. rer.nat. Doris Schmitt-Landsiedel für die Leitung der Prüfungskommission.

Ferner möchte ich mich bei der Siemens AG sowohl für die fachliche und finanzielle Unterstützung als auch für die Bereitstellung der Werkstoffprüflinge für diese Arbeit bedanken.

Darüber hinaus gebührt mein Dank allen ehemaligen und derzeitigen Mitarbeitern des Lehrstuhls, deren Erfahrung und Sachkenntnis mir bei der Durchführung dieser Arbeit geholfen haben. Insbesondere danke ich den immer hilfsbereiten Mitarbeitern der Werkstatt unter Leitung von Herrn Günther Recla. Mein Dank gebührt außerdem Herrn Martin Anglhuber für seine sehr ausführliche Durchsicht der Arbeit und seine hilfreichen Verbesserungsvorschläge. Ich danke zudem den Studenten, deren Studien- und Diplomarbeiten einen Teil zu dieser Arbeit beigetragen haben.

Felix, qui potuit rerum cognoscere causas

Vergil

Inhalt

1	Einleitung	1
2	Erkenntnisstand	2
2.1	Strukturmerkmale von polymeren Isolierstoffen	2
2.2	Dielektrische und elektrische Eigenschaften.....	7
2.2.1	Relative Permittivität von polymeren Isolierstoffen	7
2.2.2	Elektrische Leitfähigkeit von polymeren Isolierstoffen.....	12
2.3	Dielektrisches Verhalten im elektrischen Gleichfeld.....	16
2.3.1	Dielektrische Sprungantwort von polymeren Isolierstoffen	17
2.3.2	Elektrische Feldverteilung in Isoliersystemen	21
2.4	Phänomene bei Gleichspannungsbelastung	27
2.4.1	Veränderlicher spezifischer elektrischer Widerstand.....	27
2.4.2	Raumladungsakkumulation an Grenzflächen.....	36
2.4.3	Sonstige Effekte	41
2.5	Aufgabenstellung	43
3	Ladungstransportmechanismen in polymeren Isolierstoffen	44
3.1	Energiebändermodell	44
3.2	Ionenleitung.....	50
3.3	Poole-Frenkel Mechanismus	53
3.4	Haftstellenleitung (Hopping).....	56
3.5	Ladungsträgerinjektion aus den Elektroden.....	58
3.6	Mechanismus der raumladungsbegrenzten Stromdichte (SCLC)	64
3.7	Oberflächenleitung	66
3.8	Fazit.....	69
4	Physikalische Vorgänge an der Grenzfläche Gas - Isolierstoff.....	71
4.1	Adsorption von Gasmolekülen.....	71
4.2	Absorption von Wassermolekülen	76
4.3	Ladungsakkumulation und -abbau auf Isolierstoffoberflächen.....	82
4.3.1	Elektrische Leitung im Gas aufgrund natürlich erzeugter Ladungsträger	84

4.3.2	Elektrische Oberflächenleitung	85
4.3.3	Elektrische Volumenleitung im Isolierstoff	87
4.3.4	Sonstige Mechanismen und Effekte	89
5	Versuchsaufbau und –durchführung	91
5.1	Isolierstoffprüflinge	91
5.2	Bestimmung des Wasseraufnahmevermögens	92
5.3	Bestimmung der dielektrischen und elektrischen Eigenschaften	94
5.4	Messung des Ladungsabbaus auf Isolierstoffplatten	100
5.5	Messung der DC-Potentialverteilung an rohrförmigen Prüflingen	103
6	Einflussfaktoren auf den spezifischen elektrischen Widerstand	106
6.1	Einfluss der elektrischen Feldstärke	106
6.1.1	Dielektrische Sprungantwort	106
6.1.2	Spezifischer Durchgangswiderstand	114
6.1.3	Spezifischer Oberflächenwiderstand	117
6.2	Einfluss der Umgebungstemperatur	117
6.2.1	Dielektrische Sprungantwort	118
6.2.2	Spezifischer Durchgangswiderstand	121
6.2.3	Spezifischer Oberflächenwiderstand	125
6.3	Einfluss der Beanspruchungsdauer	128
6.4	Einfluss des Feuchtegehalts auf den spezifischen Durchgangswiderstand ...	132
6.4.1	Wasseraufnahmevermögen	132
6.4.2	Wasserabgabevermögen in trockener Atmosphäre	141
6.4.3	Spezifischer Durchgangswiderstand	143
6.4.4	Simulation der Widerstandsänderung durch Feuchteaufnahme	149
6.5	Spezifischer Oberflächenwiderstand in feuchter Atmosphäre	152
6.5.1	Zeitlicher Verlauf der Oberflächenströme	152
6.5.2	Einfluss der relativen Luftfeuchte	153
6.5.3	Einfluss der Oberflächenrauheit	156
6.5.4	Hysterese des spezifischen Oberflächenwiderstands	159
6.5.5	Erklärungsansatz mithilfe der Adsorptionstheorie	161

6.6	Fazit.....	163
7	Abbau von Oberflächenladungen auf Isolierstoffplatten.....	165
7.1	Einfluss der Umgebungstemperatur.....	165
7.1.1	Beitrag des Neutralisationsmechanismus durch Gasionen.....	165
7.1.2	Zeitlicher Abbau der Oberflächenpotentialverteilung.....	167
7.1.3	Verfahren zur Bestimmung des spezifischen Durchgangswiderstands.....	169
7.2	Einfluss der relativen Luftfeuchte.....	172
7.2.1	Simulation des Ladungsabbaus durch elektrische Oberflächenleitung.....	172
7.2.2	Zeitlicher Abbau der Oberflächenpotentialverteilung.....	175
7.3	Fazit.....	178
8	Potentialverteilung an Rohren bei Gleichspannungsbelastung.....	180
8.1	Programm zur Simulation des kapazitiv-resistiven Feldübergangs.....	180
8.1.1	Berechnungsgrundlagen und -modell.....	180
8.1.2	Iteratives Berechnungsverfahren.....	184
8.2	Simulationsergebnisse.....	185
8.2.1	Einfluss des spezifischen Durchgangswiderstands.....	185
8.2.2	Einfluss der relativen Permittivität.....	193
8.2.3	Einfluss der natürlichen Ionenpaarerzeugungsrate.....	194
8.2.4	Einfluss der dielektrischen Sprungantwort.....	195
8.2.5	Zusammenfassung.....	196
8.3	Messung bei verschiedenen Umgebungstemperaturen.....	197
8.4	Messung bei verschiedenen relativen Umgebungsfeuchten.....	206
8.5	Fazit.....	212
9	Zusammenfassung.....	213
10	Literaturverzeichnis.....	216
11	Abkürzungs- und Formelverzeichnis.....	234

1 Einleitung

Systeme zur Übertragung von großen elektrischen Leistungen mithilfe von hohen Gleichspannungen (HGÜ = Hochspannungsgleichstromübertragung) stellen für den Fall von sehr langen Übertragungsstrecken technisch und wirtschaftlich sinnvolle Alternativen zur konventionellen Drehstromübertragung dar. Der insbesondere in Ländern wie China und Indien rapide steigende elektrische Energiebedarf erfordert die Entwicklung von HGÜ-Systemen mit Betriebsspannungen größer als 600 kV, welche bisher als die höchste, technisch erprobte Spannungsebene galt.

Die Entwicklung und Dimensionierung von elektrischen Betriebsmitteln wie z.B. Hochspannungsschaltgeräten oder gasisolierten Anlagen für hohe Gleichspannungen stellt eine große technische Herausforderung dar. Phänomene wie die Akkumulation von Oberflächenladungen auf Isolierstoffoberflächen, sich verändernde Werkstoffeigenschaften während des Betriebs oder Alterungsmechanismen können hierbei zu kaum prognostizierbaren und schwer beherrschbaren elektrischen Beanspruchungen führen. In diesem Zusammenhang stellt sich die Frage, welchen Einfluss die zur Dimensionierung von Betriebsmitteln gewählten Werkstoffe auf diese Phänomene besitzen. Das umfassende Angebot an unterschiedlichen polymeren Isolierstoffen mit verschiedenen elektrischen Eigenschaften ermöglicht hierbei zahlreiche Gestaltungsvarianten von hochspannungstechnischen Betriebsmitteln bei Gleichspannungsbelastung. Um eine sinnvolle Auswahl an polymeren Isolierstoffen für solche Isoliersysteme treffen zu können, muss jedoch der Zusammenhang zwischen dem Auftreten der genannten Phänomene und dem jeweiligen Isolierstoff bekannt sein. In der vorliegenden Arbeit soll dieser Zusammenhang am Beispiel von typischen polymeren Werkstoffen für den Einsatz in Hochspannungsschaltgeräten untersucht werden.

In Kapitel 2 wird einführend der allgemeine Zusammenhang zwischen der chemischen und morphologischen Struktur von polymeren Isolierstoffen mit deren dielektrischen und elektrischen Eigenschaften erläutert. Zudem wird ein Überblick über die bisher aus der Literatur bekannten Phänomene bei Gleichspannungsbeanspruchung gegeben. Ein besonderes Augenmerk wird hierbei auf verschiedene Einflussfaktoren auf die elektrische Leitfähigkeit von Werkstoffen gelegt, da durch diese maßgeblich der elektrische Feldverlauf in Isoliersystemen bei Gleichspannungsbeanspruchung bestimmt wird. Eine Einführung in die bekanntesten Modellvorstellungen zur Beschreibung des Ladungstransports in polymeren Isolierstoffen erfolgt dann in Kapitel 3. Die Grenzfläche zwischen Feststoff und Gas ist eine für Hochspannungsschaltgeräte typische Isolieranordnung, weshalb in Kapitel 4 grundsätzliche physikalische Vorgänge an solchen Grenzflächen beleuchtet werden. Einer Beschreibung der Versuchsdurchführung und der verwendeten Geräte in Kapitel 5 folgt schließlich die Diskussion der Versuchsergebnisse in den Kapiteln 6 bis 9.

2 Erkenntnisstand

2.1 Strukturmerkmale von polymeren Isolierstoffen

Die chemische und morphologische Struktur von polymeren Isolierstoffen beeinflusst maßgeblich ihre mechanischen, thermischen, dielektrischen und elektrischen Eigenschaften. Bei bekanntem strukturellen Aufbau eines Polymerwerkstoffs kann bereits eine Abschätzung der zu erwartenden mechanischen Werkstoffeigenschaften erfolgen, die zumeist mit den in dieser Arbeit zu bestimmenden elektrischen und dielektrischen Werkstoffeigenschaften in direkter Verbindung stehen. Aus diesem Grund sollen zunächst die wesentlichen Strukturmerkmale von verschiedenen polymeren Werkstoffgruppen und deren Auswirkungen auf die Werkstoffeigenschaften näher erläutert werden.

Chemische Struktur

Der Begriff *Polymer* steht im Allgemeinen für Werkstoffe, die aus makromolekularen organischen Verbindungen bestehen [EHR-99]. Ein Makromolekül setzt sich wiederum aus vielen, meist kettenförmig aneinander gereihten und häufig wiederkehrenden Monomereinheiten zusammen. Als einfaches Beispiel soll im Folgenden die Bildung von Polyethylen (PE) gezeigt werden, das durch Polymerisation des Monomers Ethylen entsteht:

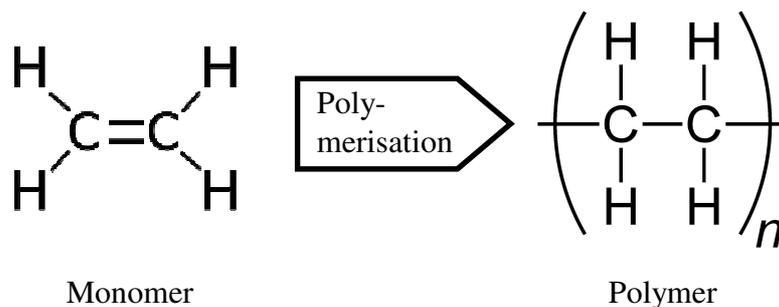


Abbildung 2-1: Polymerbildungsvorgang am Beispiel von Polyethylen

Der Index n gibt an, wie viele Monomereinheiten C_2H_4 zu einem Makromolekül zusammengefasst sind und ist gleichbedeutend dem *Polymerisationsgrad*. Bei polymeren Isolierwerkstoffen liegt der Polymerisationsgrad typischerweise in einem Bereich von $10^3 < n < 10^5$ [DIS-92]. Eine Erhöhung des Polymerisationsgrads entspricht einer Erhöhung der Molmasse des Polymerwerkstoffs und geht im Allgemeinen mit einem schlechteren Fließverhalten bei hohen Temperaturen (verringerte Kettenbeweglichkeit) bei gleichzeitig erhöhter Zerreißfestigkeit einher [SAE-07]. Die Kettenbeweglichkeit von Polymeren beeinflusst außerdem die Intensität von Relaxationsvorgängen unter der Wirkung eines

elektrischen Feldes [LEW-02], so dass der Polymerisationsgrad n bereits einen Hinweis auf die dielektrischen Eigenschaften eines Werkstoffs geben kann.

Makromoleküle entstehen durch verschiedene Polymerbildungsreaktionen, deren Ablauf durch die Wahl von geeigneten Reaktionsbedingungen und der Zugabe von aktivierenden oder hemmenden Strukturreglern (z.B. Katalysatoren, Beschleuniger) gesteuert werden kann. Die dominierende Bindungsart zwischen Atomen innerhalb eines Makromoleküls ist die kovalente Elektronenpaarbindung mit Bindungsenergien, die abhängig von den gebundenen Atomen und deren Elektronegativität in einem Bereich von 40 – 800 kJ / mol liegen [EHR-99]. Bei der Polymerbildung treten unterschiedliche kovalente Grundstrukturen der Makromoleküle auf, die von der Bindigkeit der Monomere abhängen [SAE-07]:

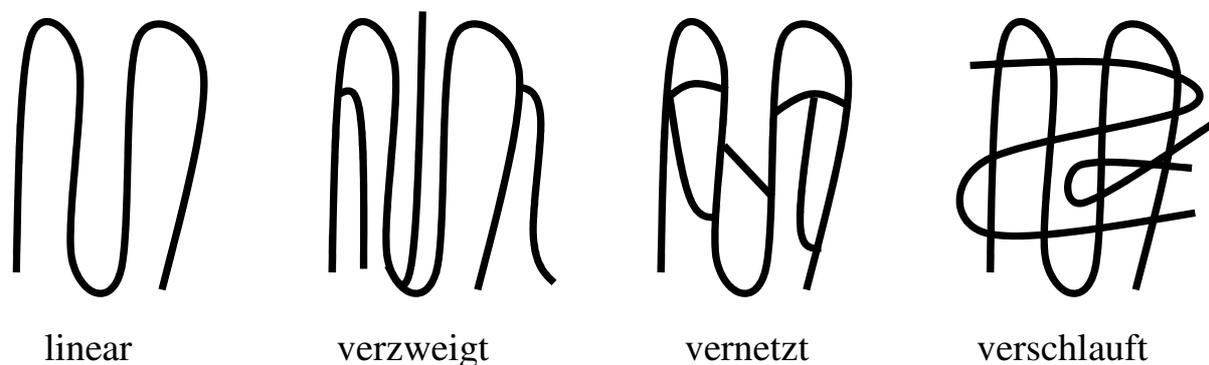


Abbildung 2-2: Kovalente Grundstrukturen von Makromolekülen [SAE-07]

Die kovalente Grundstruktur ist maßgeblich dafür verantwortlich, dass Polymere kristalline und amorphe Phasen aufweisen. Kovalent vernetzte Strukturen und Gebiete mit Kettenverschlaufungen bilden meist amorphe Phasen, denen jegliche durchgängige Fernordnung fehlt (z.B. Duroplaste, Elastomere). Lineare Makromoleküle sind aufgrund ihres „schlanken“ Aufbaus zur Kristallbildung besonders geeignet (z.B. PTFE), wohingegen eine zur Kristallbildung benötigte Annäherung zwischen verzweigten Makromolekülen oder zwischen Makromolekülen mit hochmolekularen Substituenten (z.B. PMMA) behindert wird.

Die chemische Struktur von Makromolekülen ist eindeutig beschreibbar durch deren *Konstitution*, *Konfiguration* und *Konformation* [EHR-99]. Unter der Konstitution eines Makromoleküls versteht man das chemische Aufbauprinzip ohne Berücksichtigung der räumlichen Molekülanordnung. Die Konstitution ist demzufolge durch die Art und Anzahl der Verbindungen, der Endgruppen und Substituenten, das Molekulargewicht oder durch die Art und Länge der Verzweigungen bestimmt.

Die (sterische) Konfiguration beschreibt die räumliche Anordnung der Atome und Atomgruppen im Molekül. In diesem Zusammenhang ist die Taktizität der Substituenten X eines beispielsweise durch Polymerisation entstandenen Makromoleküls (Abbildung 2-3) ein Strukturmerkmal, durch welches der Kristallisationsgrad (prozentualer Volumenanteil von

kristallinen Phasen) des resultierenden polymeren Werkstoffs beeinflusst werden kann [DOM-05]. Ein anschauliches Beispiel zum Einfluss der Taktizität auf die morphologische Struktur ist Polypropylen ($X = \text{CH}_3$ -Gruppe), das in ataktischer, syndiotaktischer und isotaktischer Konfiguration Kristallisationsgrade von 0%, 30%...40% und 70...80% aufweist [EHR-99]. Das Relaxationsverhalten von Werkstoffen im elektrischen Feld ist ebenfalls durch die Taktizität bestimmt, da das elektrische Dipolmoment eines Kettenmoleküls unter anderem von der Lage der Substituenten zueinander abhängt (siehe Kapitel 2.2.1).

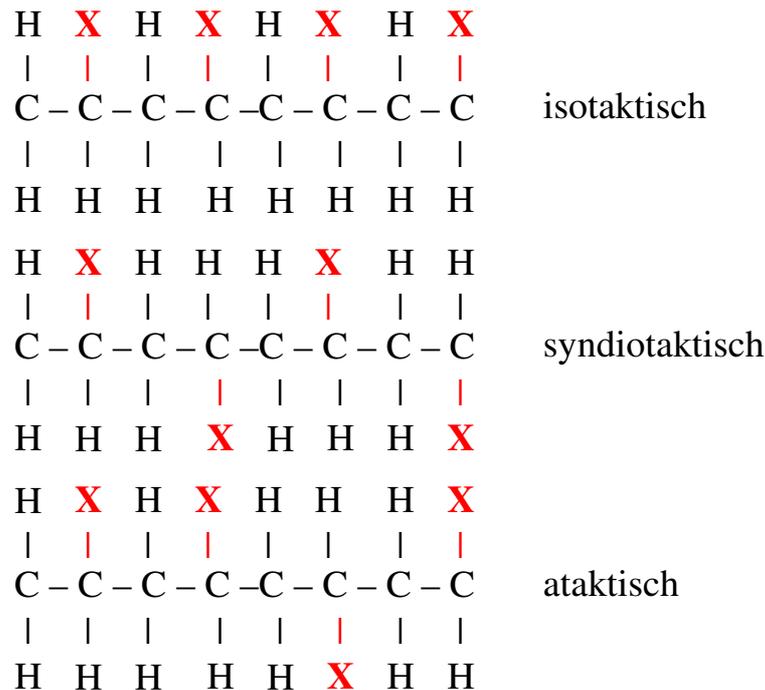


Abbildung 2-3: Sterische Konfigurationsmöglichkeiten von Makromolekülen [DIS-92]

Die Konformation eines Makromoleküls beschreibt die räumliche Gestalt, die Makromoleküle mit gleicher Konfiguration durch z.B. Faltung von Kettensegmenten oder Rotation um drehbare C-C Bindungsachsen annehmen können. Charakteristisch für die Gestalt eines Makromoleküls sind hierbei die Bindungswinkel, welche die Bindungsachsen zueinander einnehmen können. Die energetisch günstigste Konformation eines Makromoleküls ist abhängig von der Größe der Substituenten, so dass beispielsweise ein Polyethylen-Molekül (Substituent = H-Atom) eine Zick-Zack-Gestalt einnimmt, wohingegen das PTFE-Molekül (Substituent = F-Atom) eine Zick-Zack-Gestalt mit leicht gegeneinander verdrehten Substituenten bildet (Helix). Bei der Herstellung von polymeren Werkstoffen stellt sich zwischen den Makromolekülen entweder ein Zustand hoher Ordnung (minimale innere Energie durch Kristallbildung) oder ein sehr ungeordneter Zustand ein (maximale Entropie durch Bildung von amorphen Knäueln). Welche endgültige Gestalt die Makromoleküle in polymeren Werkstoffen erreichen, hängt neben den sterischen Bewegungsmöglichkeiten stark vom Herstellungsverfahren und den dabei eingestellten äußeren Bedingungen ab [SAE-07].

Eine Änderung der Konformation in lokalen Bereichen in einem Werkstoff (z.B. durch Rotation von Kettensegmenten) kann durch mechanische, thermische oder elektrische Belastung hervorgerufen werden und führt in der Regel zu mechanischen oder dielektrischen Relaxationserscheinungen [BOY-07].

Morphologische Struktur

Die chemische Struktur von Makomolekülen bestimmt maßgeblich deren wechselseitiges Anlagerungs- und Bindungsverhalten. Makromoleküle mit einer gleichmäßigen Konstitution und einer regelmäßigen Konfiguration können sich folglich gegenseitig stark annähern und eine physikalische Bindung eingehen [DOM-05]. Die dabei wirkenden Anziehungskräfte werden als zwischenmolekulare Kräfte (ZMK) oder auch als van der Waalsche Kräfte bezeichnet. Die Bindungsenergie einer physikalischen Bindung ist abhängig vom Kettenabstand und kann zwischen polaren Makromolekülen bis zu 20 kJmol^{-1} betragen [EHR-99]. Auf diese Weise entstehen Gebiete mit hoher Moleküldichte und einer durchgängigen Fernordnung (hoher Ordnungszustand mit geringer innerer Energie), die als Kristallite bezeichnet werden. Für Polymerwerkstoffe typische kristalline Strukturen sind in Abbildung 2-4 aufgeführt:

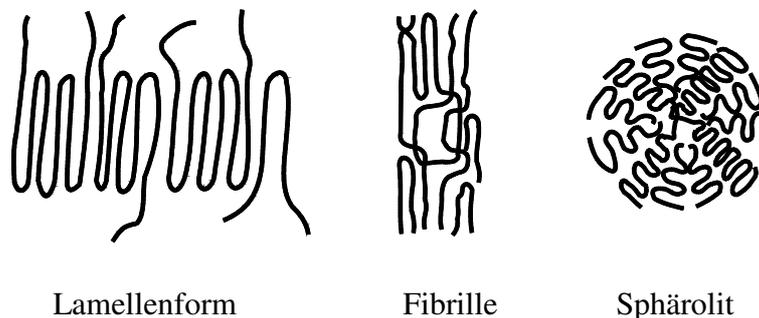


Abbildung 2-4: Typische kristalline Strukturen von Polymerwerkstoffen [SAE-07]

Die Kettenbeweglichkeit ist in kristallinen Phasen stark reduziert, so dass polymere Werkstoffe mit hohem Kristallisationsgrad eine hohe Dichte und Härte bei geringer Löslichkeit in Flüssigkeiten besitzen [SAE-07]. Mechanische und dielektrische Relaxationsmechanismen können in kristallinen Phasen nur in begrenztem Maße stattfinden, sofern keine Auflösung der Kristallstruktur infolge einer mechanischen, thermischen oder elektrischen Beanspruchung erfolgt. Der Kristallisationsgrad, der den prozentualen Volumenanteil von kristallinen Phasen in Werkstoffen angibt, liegt bei leicht kristallisierenden polymeren Werkstoffen, wie z.B. Polyethylen, zwischen 60% und 80% und kann über die Abkühlgeschwindigkeit bei der Herstellung oder durch Zugabe von Nukleierungsmitteln als Keimbildner gesteuert werden [DIS-92]. Eine vollständige Kristallisation ist jedoch mit wirtschaftlich sinnvollen Herstellverfahren nicht möglich. Aufgrund der Vielfalt an Makromolekülkonformationen und dem gleichzeitigen Bestreben

der Makromoleküle einen Zustand maximaler Entropie anzunehmen, sind allenfalls teilkristalline Strukturen technisch realisierbar. Hinzu kommt, dass während des Herstellungsvorgangs nicht in allen Bereichen des Werkstoffs das thermodynamische Gleichgewicht erreicht wird, was zu einer inhomogenen Phasenstruktur und zur Bildung von *freiem Volumen* führt. Das freie Volumen ist beispielsweise dafür verantwortlich, dass Flüssigkeiten oder Gase infolge von statistischen Platzwechselfvorgängen durch polymere Werkstoffe diffundieren können. Teilkristalline Polymere weisen örtlich verteilte kristalline Phasen auf, die durch ungeordnete, amorphe Strukturen voneinander abgetrennt sind (Abbildung 2-5 rechts). Die wahrscheinlichste ungeordnete Struktur ist ein amorphes Knäuel, in welchem jegliche durchgängige Fernordnung fehlt (Abbildung 2-5 links).

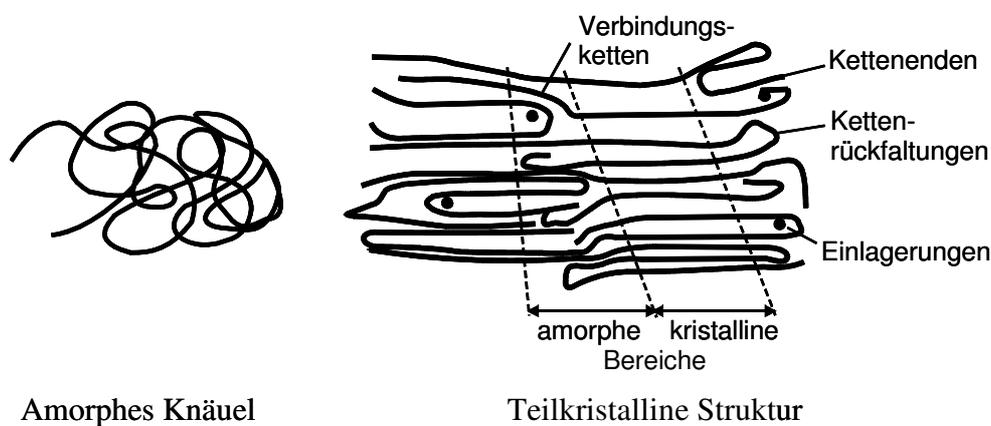


Abbildung 2-5: Amorphe und teilkristalline Strukturen [SAE-07], [SCH-96]

Vernetzte Polymere weisen stets eine amorphe Struktur auf, da die Vernetzungsstellen als Störstellen für einen höheren Ordnungszustand gelten [SAE-07]. Das Verhältnis von kristallinen zu amorphen Phasen in polymeren Isolierstoffen bestimmt maßgeblich die elektrische Leitfähigkeit. Dies liegt vorwiegend darin begründet, dass die Anzahl an frei beweglichen Ladungsträgern, die zum Ladungstransport beitragen können, in beiden Phasen unterschiedlich ist und sich die Ladungstransportmechanismen grundsätzlich unterscheiden (siehe Kapitel 2.2.2 und Kapitel 3). Die Kettenbeweglichkeit ist in amorphen Phasen aufgrund der schwach ausgeprägten zwischenmolekularen Kräfte höher als in kristallinen Phasen, so dass Relaxationsvorgänge durch beispielsweise Konformationsänderungen bei mechanischer oder elektrischer Beanspruchung dort begünstigt stattfinden können. Im Bereich der Glasübergangstemperatur von polymeren Werkstoffen, in welchem ein Übergang vom glasartigen zum elastischen Zustand erfolgt, findet deshalb auch eine Änderung des Relaxationsverhaltens und damit auch der dielektrischen Eigenschaften statt [BLY-05].

2.2 Dielektrische und elektrische Eigenschaften

Die dielektrischen und elektrischen Eigenschaften von polymeren Isolierstoffen sind maßgeblich für die elektrische Feldverteilung in Isoliersystemen bei Wechsel- und Gleichspannungsbeanspruchung verantwortlich. Im Folgenden sollen einige theoretische Modellvorstellungen aufgezeigt werden, die den Zusammenhang zwischen der chemischen und morphologischen Struktur von Polymeren mit ihrer relativen Permittivität und ihrer elektrischen Leitfähigkeit behandeln. Durch die Betrachtung der mikroskopischen Eigenschaften von verschiedenen polymeren Isolierstoffgruppen kann eine Aussage über die zu erwartenden makroskopischen Eigenschaften getroffen werden, deren Bestimmung ein Ziel dieser Arbeit ist.

2.2.1 Relative Permittivität von polymeren Isolierstoffen

Befindet sich ein polymerer Isolierstoff zwischen den Platten eines Plattenkondensators (Dicke d), der zum Zeitpunkt $t = 0$ mit einem Spannungssprung der Höhe U (elektrische Feldstärke $E = U/d$) beaufschlagt wird, dann akkumuliert an den Elektroden eine Ladungsdichte $q(t)$ (in Cm^{-2}), die mit zunehmender Ladezeit einem Endwert q_P entgegenstrebt. Wird der gleiche Plattenkondensator mit Vakuum anstatt des Isolierstoffs zwischen den Platten geladen, liegt im Gleichgewichtszustand die Ladungsdichte $q_0 = q_P - P$ auf den Platten vor, die um den elektrischen Polarisationsanteil P (in Cm^{-2}) verringert ist. Die relative Permittivität ε_r des Isolierstoffs ist dann wie folgt definiert [BLY-05]:

$$\varepsilon_r = \frac{q_0 + P}{q_0} = \frac{\varepsilon_0 E + P}{\varepsilon_0 E} = 1 + \frac{P}{\varepsilon_0 E} = 1 + \chi \quad \text{Gl. 1}$$

ε_0 : elektrische Feldkonstante des Vakuums (in $\text{CV}^{-1}\text{m}^{-1}$)

Die elektrische Suszeptibilität χ ist proportional zur elektrischen Polarisation P und stellt ein Maß für die Polarisierbarkeit eines Werkstoffs dar. Die elektrische Polarisation P resultiert aus der durch das elektrische Feld induzierten lokalen Verschiebung von Ladungen im Werkstoff. Die Ladungsverschiebung kann hierbei auf atomarer Ebene (Elektronen- bzw. Atompolarisation), auf molekularer Ebene (Orientierungspolarisation) und durch Ladungsträgerbewegung (Grenzflächenpolarisation) geschehen. Im Folgenden werden nur örtlich begrenzte Verschiebungen von Ladungen behandelt, so dass der Beitrag der Grenzflächenpolarisation, die einen Transport von Ladungsträgern beinhaltet, zunächst vernachlässigt wird (siehe Kapitel 2.3.2).

Elektronen- und Atompolarisation

Die *Elektronenpolarisation* resultiert aus einer Verschiebung der Elektronenwolke innerhalb von Atomen gegenüber dem positiven Kern, wohingegen die *Atompolarisation* (auch: *Ionenpolarisation*) durch eine Verschiebung von Atomen oder Ionen zustande kommt. Atompolarisation resultiert in polymeren Isolierstoffen aus einer elektrisch induzierten Änderung des Bindungsabstands oder des Bindungswinkels zwischen Atomen und Molekülen [BAR-83]. Das in einem Atom oder Molekül durch das lokale elektrische Feld E^L induzierte elektrische Dipolmoment m_p (in Cm) ergibt sich zu:

$$m_p = \alpha_V E^L \quad \text{Gl. 2}$$

Die molekulare Polarisierbarkeit α_V (in Fm^2 , Index V steht für Verschiebungspolarisation) ist hierbei ein Maß für das in einem Atom oder Molekül maximal induzierbare Dipolmoment. Atome mit großem Durchmesser $\varnothing = 2r$ sind leichter polarisierbar als kleine Atome ($\alpha_V \sim r^3$), da das elektrische Feld des Kerns durch die größere Anzahl an Elektronen abgeschirmt wird und die äußeren Valenzelektronen beweglicher sind. Die Polarisierbarkeit durch Atompolarisation beträgt etwa 10% der Polarisierbarkeit durch Elektronenpolarisation, so dass bei unpolaren Molekülen die Elektronenpolarisation dominiert [BLY-05]. Die Elektronenpolarisation unterliegt zugleich einer sehr geringen Trägheit und kann einem elektrischen Wechselfeld mit Frequenzen bis in den ultravioletten Bereich ($\sim 10^{15}\text{Hz}$) folgen. Die Atompolarisation weist eine größere Trägheit auf und findet bei Frequenzen oberhalb des Infrarotbereichs ($\sim 10^{13}\text{Hz}$) nicht mehr statt.

Orientierungspolarisation

Während die Elektronen- und Atompolarisation bei allen Werkstoffen auftreten, kann Orientierungspolarisation lediglich bei Werkstoffen mit polaren Molekülen stattfinden. Ein Molekül wird als polar bezeichnet, wenn aufgrund der unterschiedlichen Elektronegativitäten der gebundenen Atome eine permanente Trennung des positiven und negativen Ladungsschwerpunkts vorliegt. Polare Moleküle besitzen folglich ein permanentes elektrisches Dipolmoment μ , auch wenn kein externes Feld anliegt. Der Einfluss der Elektronegativität wird besonders deutlich, wenn man die Dipolmomente einer C-F Gruppe ($\mu = 6,3 \cdot 10^{-30}\text{Cm}$) mit einer C-CH₃ Gruppe ($\mu \approx 0$) eines aliphatischen Werkstoffs vergleicht [BLY-05]. Neben der Elektronegativität der Bindungspartner ist das resultierende molekulare Dipolmoment auch durch die Konfiguration und Konformation der Moleküle bestimmt (vgl. Kapitel 2.1). Polytetrafluorethylen (PTFE) weist beispielsweise trotz sehr elektronegativer Substituenten (Fluor) nahezu kein Dipolmoment auf, da sich die einzelnen Dipolmomente der polaren Gruppen in der Zick-Zack-Anordnung gegenseitig kompensieren (Abbildung 2-6 oben). Bei Polyvinylchlorid (PVC) kommt es bei gleicher Konformation, jedoch mit isotaktischer Konfiguration (Substituent = Chlor), zu einer Addition der Dipolmomente der

polaren C-Cl Gruppen, woraus ein hohes Dipolmoment des gesamten Makromoleküls resultiert (Abbildung 2-6 unten).

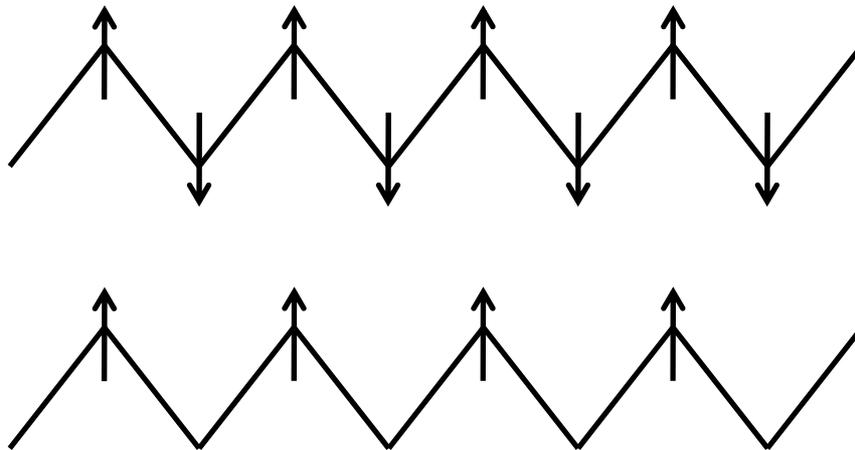


Abbildung 2-6: Schematische Anordnung von polaren Substituenten in einem Makromolekül in Zick-Zack-Gestalt, Aufhebung (oben z.B. PTFE) und Verstärkung (unten z.B. PVC) der Dipolmomente [BLY-05]

Peter Debye hat Anfang des 20. Jahrhunderts als Erster einen Ausdruck für die molekulare Polarisierbarkeit α_o (Index o steht für Orientierungspolarisation) in polaren Gasen unter Berücksichtigung des molekularen Dipolmoments μ (in Cm) gefunden [DEB-29]:

$$\alpha_o = \frac{\mu^2}{3kT} \quad \text{Gl. 3}$$

k : Boltzmann-Konstante (in JK^{-1})

T : absolute Temperatur (in K)

Die molekulare Polarisierbarkeit α_o ist nach Debye direkt proportional zum Quadrat des permanenten elektrischen Dipolmoments μ eines Moleküls und nimmt mit zunehmender Temperatur ab, da die verstärkte thermische Bewegung die gerichtete Orientierung von Molekülen erschwert. Die für einen Relaxationsvorgang benötigte Relaxationszeit τ hängt nach Debye vom Molekülvolumen V , der absoluten Temperatur T und der Viskosität η des umgebenden Mediums ab [DEB-29]:

$$\tau = \frac{3V\eta}{kT} \quad \text{Gl. 4}$$

Debye geht bei seinen Betrachtungen von einem steifen und kugelförmigen Molekül in einem viskosen Medium aus, das in diesem nahezu ungehindert rotieren kann. Da aber vor allem in festen Werkstoffen, abhängig von der chemischen und morphologischen Struktur, nicht jedes Molekül in gleichem Maße beweglich ist, kann die für eine Orientierung benötigte Relaxationszeit stark variieren. Die bei polymeren Werkstoffen zu erwartenden Relaxationszeiten liegen deshalb in einem großen Bereich von $10^{-6}s$ bis 10^6s [KAH-88].

Eine Änderung der Intensität der Orientierungspolarisation in polymeren Isolierstoffen geht meist mit einer Änderung der chemischen oder morphologischen Struktur einher. Zur Bestimmung des Relaxationsverhaltens von Werkstoffen ist deshalb unter anderem die Messung des Verlustfaktors $\tan \delta$ (Verhältnis von Wirk- zu Blindleistung) in Abhängigkeit von der Temperatur üblich. Bei verschiedenen, für den jeweiligen Werkstoff charakteristischen Temperaturen (z.B. Glasübergangs- oder Schmelztemperatur) treten Verlustfaktormaxima auf, die je nach Intensität sogenannten α -, β - oder γ -Prozessen zugeordnet werden [MCC-67]. Das Verlustfaktormaximum, die Relaxationszeit und die für eine strukturelle Änderung erforderliche Aktivierungsenergie sind bei α -Prozessen am größten. In teilkristallinen Isolierstoffen geht mit dem α -Prozess meist eine strukturelle Änderung in den kristallinen Phasen (Erhöhung der Kettenbeweglichkeit) oder ein Übergang vom glasartigen in den elastischen Zustand (Glasübergangstemperatur T_g) einher, wohingegen β - und γ -Prozesse Relaxationsvorgängen in amorphen Phasen zugeschrieben werden, die zu geringen strukturellen Änderungen führen [LEW-02]. Aufgrund der hohen benötigten Aktivierungsenergien (z.B. 1,1 eV bei PE [LEW-02]) tragen die kristallinen Phasen bei niedrigen Temperaturen nur in geringem Maße zur Orientierungspolarisation bei, welche dann vorwiegend in den amorphen Phasen abläuft. In polymeren Isolierstoffen findet Orientierungspolarisation durch Rotation von polaren Seitengruppen um die Hauptkette, durch lokale Bewegung von Kettensegmenten („crankshaft“ rotation) oder durch Bewegung der gesamten Kette statt [BLY-05]. Für eine ausführliche Übersicht über mechanische und dielektrische Relaxationsmechanismen in verschiedenen polymeren Isolierstoffen soll an dieser Stelle auf einschlägige Literaturstellen verwiesen werden (z.B. [MCC-67], [BOY-07], [KRE-03]).

Das lokale elektrische Feld E^L

Unter Berücksichtigung der Verschiebungs- und Orientierungspolarisation ergibt sich in isotropen und homogenen Werkstoffen gemäß dem Superpositionsprinzip die resultierende elektrische Polarisation P wie folgt [BAR-83]:

$$P = \sum_{j=1}^n N_j \left(\alpha_{v,j} + \frac{\mu_j^2}{3kT} \right) E_j^L \quad \text{Gl. 5}$$

N_j : Moleküldichte im j -ten Volumenelement (in m^{-3})

E_j^L : lokale elektrische Feldstärke im j -ten Volumenelement (in Vm^{-1})

Das lokale elektrische Feld E^L entspricht nur in Gasen mit geringer intermolekularer Wechselwirkung dem äußeren Feld $E = U / d$. In Feststoffen und Flüssigkeiten mit geringem intermolekularem Abstand kann der Einfluss des elektrischen Feldes der in Nachbarmolekülen induzierten oder permanenten Dipole nicht mehr vernachlässigt werden. Raumladungen, die in Haftstellen verweilen, können ebenfalls zum lokalen elektrischen Feld beitragen. Ein früher

Ansatz zur Beschreibung des lokalen, auf ein Molekül einwirkenden elektrischen Feldes in Abhängigkeit vom äußeren Feld E wurde von Clausius [CLA-79] und Mosotti [MOS-50] entwickelt. In ihren Überlegungen stellen sie auf der Basis eines punktförmigen Moleküls, das sich in einem Medium mit der relativen Permittivität ε_r befindet, den folgenden Zusammenhang her:

$$E^L = \frac{\varepsilon_r + 2}{3} E \quad \text{Gl. 6}$$

Für ein beliebiges Volumenelement mit der Moleküldichte N ergibt sich dann durch Einsetzen von Gl. 6 und Gl. 5 in Gl. 1 eine Bestimmungsgleichung für die relative Permittivität ε_r :

$$\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} = \frac{N}{3\varepsilon_0} \left(\alpha_V + \frac{\mu^2}{3kT} \right) = \frac{N_A \rho}{3\varepsilon_0 M_W} \left(\alpha_V + \frac{\mu^2}{3kT} \right) \quad \text{Gl. 7}$$

N_A : Avogadro-Konstante (mol^{-1})

ρ : Dichte (in kgm^{-3})

M_W : molare Masse (in gmol^{-1})

Die obige Gleichung ist als Debye-Gleichung bekannt, welche unter Vernachlässigung des Orientierungspolarisationsanteils bei hohen Frequenzen in die Clausius-Mosotti Gleichung übergeht [BAR-83]. Zur Bestimmung der Polarisierbarkeit bei hohen Frequenzen (sichtbares Licht: $f \approx 10^{14} \text{Hz}$) kann der Brechungsindex n_B herangezogen werden, der nach Maxwell in nicht magnetischen Medien wie folgt mit der relativen Permittivität ε_{rHF} (Hochfrequenzwert für $f \rightarrow \infty$) korreliert:

$$\varepsilon_{rHF} = n_B^2 \quad \text{Gl. 8}$$

Die der Elektronenpolarisation zugeordnete molekulare Polarisierbarkeit α_V eines homogenen und isotropen Werkstoffs kann folglich durch Messung der Dichte ρ und des Brechungsindex n_B anhand von Gl. 7 grob abgeschätzt werden. Typische Werte für die molekulare Polarisierbarkeit von Molekülen α_V liegen im Bereich von 10^{-38}Fm^2 bis 10^{-40}Fm^2 und sind in der einschlägigen Literatur zu finden [HAK-06]. Die relative Permittivität von nahezu unpolaren Werkstoffen wie z.B. Polytetrafluorethylen (PTFE: Literaturwert bei 100 Hz: $\varepsilon_r = 2,1$ [SAE-07]) kann auch sehr einfach über den Brechungsindex $n_B = 1,44$ [BLY-05] einer C-F Gruppe zu $\varepsilon_r \approx 1,44^2 = 2,07$ abgeschätzt werden (siehe Gl. 8). Die gute Übereinstimmung des geschätzten Werts mit dem Literaturwert verdeutlicht, dass bei PTFE selbst bei vergleichsweise niedrigen Frequenzen von 100 Hz fast ausschließlich Elektronenpolarisation stattfindet.

Die Permittivität von polaren Werkstoffen steigt bei günstiger Konformation in grober Näherung quadratisch mit dem permanenten Dipolmoment μ der polaren Seitengruppen an

(vgl. Gl. 7), so dass ein Vergleich der Permittivität von verschiedenen Werkstoffen anhand ihrer chemischen Struktur möglich ist. Epoxidharzformstoffe ($\epsilon_r \approx 4$) mit polaren OH-Gruppen ($\mu = 5,7 \cdot 10^{-30}$ Cm [BLY-05]) weisen deshalb eine höhere relative Permittivität auf als beispielsweise Silikonelastomere ($\epsilon_r \approx 3$), die zwar in der Hauptkette polare Si-O Bindungen, jedoch unpolare CH₃-Seitengruppen ($\mu = 0$) besitzen [SAE-07].

Für eine genauere Beschreibung der relativen Permittivität von polaren polymeren Werkstoffen, die eine nicht vernachlässigbare Wechselwirkung mit Nachbarmolekülen aufweisen, ist die Debye-Gleichung dennoch nicht geeignet. Hierfür wurden einige komplexere Modelle entwickelt, von welchen das Modell von Herbert Fröhlich hier kurz erwähnt werden soll. Fröhlich legt kugelförmige Moleküle zugrunde und berücksichtigt sowohl das elektrische Feld zwischen benachbarten Molekülen als auch die durch permanente Dipole im umgebenden Medium bewirkte Polarisation [FRÖ-58]:

$$\frac{(\epsilon_{rs} - \epsilon_{rHF})(2\epsilon_{rs} + \epsilon_{rHF})}{\epsilon_{rs}(\epsilon_{rHF} + 2)^2} = \frac{\rho N_A \mu^2 g(\theta_j)}{M_W 9 \epsilon_0 k T} \quad \text{Gl. 9}$$

$\epsilon_{rs}, \epsilon_{rHF}$: statische ($f \rightarrow 0$) und hochfrequente ($f \rightarrow \infty$) relative Permittivität
 $g(\theta_j)$: Korrelationsfunktion

Die Korrelationsfunktion $g(\theta_j)$ berücksichtigt die Lage der Moleküle zueinander und hängt folglich von den Bindungswinkeln θ_j ab. Welche Bindungswinkel vorliegen, hängt in polymeren Werkstoffen stark von möglichen sterischen Hinderungen zwischen benachbarten Molekülen sowie der Intensität der Dipol-Dipol-Wechselwirkungen entlang der Hauptketten und zwischen benachbarten Molekülen ab [BLY-05].

Für eine genaue Abschätzung der relativen Permittivität müssen also letztlich Konstitution, Konfiguration und Konformation der Makromoleküle komplett berücksichtigt werden. Es wird deutlich, dass eine genaue Berechnung der relativen Permittivität von polymeren Werkstoffen sehr aufwändig und vor allem bei amorphen Werkstoffen aufgrund der fehlenden Fernordnung kaum möglich ist. Dennoch erlauben die auf der Basis der chemischen Struktur geschätzten Werte einen einfachen Vergleich der zu erwartenden relativen Permittivitäten von verschiedenen polymeren Isolierstoffen.

2.2.2 Elektrische Leitfähigkeit von polymeren Isolierstoffen

Polymere Isolierstoffe besitzen meist sehr gute isolierende Eigenschaften. Mit der stetig fortschreitenden Entwicklung von intrinsisch leitfähigen Polymeren oder Kompositwerkstoffen mit leitenden Füllstoffen sind dennoch elektrische Leitfähigkeiten in einem sehr großen Wertebereich realisierbar (bis zu 20 Größenordnungen [BLY-05]). Ein weiterer Grund für den weiten Bereich der elektrischen Leitfähigkeit von polymeren Isolierstoffen ist ihre inhomogene, meist sehr ungeordnete morphologische Struktur. Zur

Beschreibung von Leitungsvorgängen muss deshalb, analog zur Beschreibung der relativen Permittivität, die Konstitution, Konfiguration und Konformation der Makromoleküle berücksichtigt werden [SEA-82].

Die spezifische elektrische Leitfähigkeit κ eines Werkstoffs ist im Allgemeinen bestimmt durch die Dichte der transportierbaren Ladungsträger n_i (in cm^{-3}) und deren Beweglichkeit μ_i (in $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$):

$$\kappa = \sum_i n_i \mu_i e = n_E \mu_E e + n_L \mu_L e + n_I \mu_I (Z_W e) \quad \text{Gl. 10}$$

e : Elementarladung (in As)

Z_W : Wertigkeit der Ionen

Zum Ladungstransport in polymeren Werkstoffen können entweder Elektronen (Index E), Löcher (Index L) oder Ionen (Index I) beitragen. Sowohl deren Dichte als auch deren Beweglichkeit im Werkstoff sind stark abhängig von der Umgebungstemperatur, der elektrischen Feldstärke, vom Herstellungsverfahren und von der Vorbehandlung der Werkstoffprüflinge (z.B. mechanische oder elektrische Vorbehandlung, Reinigung).

Ladungsträgerdichte n_i

Ionen entstehen in Polymeren meist durch Dissoziation von Verunreinigungsmolekülen, die als herstellungsbedingte chemische Reaktionsprodukte, absorbierte Gase und Flüssigkeiten, Ionen des Elektrodenmaterials oder als Folge von oxidativen Kettenspaltungen in Werkstoffen vorhanden sind [SEA-82]. Rückstände von Vernetzungsmitteln, Beschleunigern oder Härtern [TEY-05] und die Verwendung von Antistatika [MIZ-83] bei der Herstellung führen ebenfalls zu einer erhöhten Ionendichte im Werkstoff. Im Fall von gefüllten Epoxidharzformstoffen kann an den Füllstoffoberflächen ein durch Feuchtigkeit verursachter Ionenaustausch erfolgen [SEI-98]. Die Ionendichte n_i in polymeren Werkstoffen ist folglich schwer abschätzbar, so dass lediglich experimentelle Untersuchungen zum Leitungsverhalten Hinweise auf die Art und Anzahl der Ladungsträger geben können.

Elektronen sind aufgrund der vorwiegend kovalenten Bindungen innerhalb von Makromolekülen stark lokalisiert. Die Wahrscheinlichkeit, Elektronen mit so hoher Energie anzutreffen, dass diese zum Ladungstransport beitragen können, ist daher gering. Eine eindeutige quantenmechanische Beschreibung der Energieniveaus von Elektronen ist lediglich in ideal kristallinen Werkstoffen möglich, da dort ein regelmäßiger Abstand zwischen Molekülen vorherrscht und es zu einer geringen Überlappung der Elektronen-Wellenfunktionen kommt (siehe Kapitel 3.1). Polymere Isolierstoffe zeichnen sich hierbei durch einen großen Bandabstand ($W_g > 2 \text{ eV}$ [DIS-92]) zwischen Valenz- und Leitungsband aus. Unter der Annahme eines Stoffes mit 10^{23} Atomen pro cm^3 , mit einer exemplarischen Ladungsträgerbeweglichkeit $\mu = 10 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ und mit einem Bandabstand von 4 eV würde

sich nach dem Bändermodell bei einer Temperatur von 298 K eine intrinsische Elektronendichte im Leitungsband von $n_E = 4 \cdot 10^{-12} \text{cm}^{-3}$ ergeben, was einer sehr geringen intrinsischen elektrischen Leitfähigkeit $\kappa = 6 \cdot 10^{-30} \text{Scm}^{-1}$ entspricht (siehe Kapitel 3.1). Solch geringe Leitfähigkeiten treten jedoch bei teilkristallinen und amorphen polymeren Werkstoffen nicht auf, was auf die Anwesenheit von zusätzlichen Ladungsträgern (z.B. injizierte Elektronen, aus Haftstellen freigesetzte Elektronen, Ionen) hinweist, durch welche der Ladungstransport bestimmt wird. Ferner beeinflussen Energieniveaus innerhalb der Bandlücke, so genannte Haftstellen, den Ladungstransport in polymeren Isolierstoffen. Dies ist vorwiegend dadurch bedingt, dass sich in Haftstellen gefangene Ladungsträger im elektrischen Feld zwischen Haftstellen bewegen (Haftstellenleitung siehe Kapitel 3) und folglich im Vergleich zu haftstellenfreien Werkstoffen mehr Ladungsträger zum Ladungstransport beitragen können. Haftstellen sind beispielsweise durch Grenzgebiete zwischen amorphen und kristallinen Phasen gegeben, so dass der Kristallinitätsgrad eines Werkstoffs die elektrische Leitfähigkeit maßgeblich beeinflusst [TEY-05]. In der Regel führt ein größerer Kristallinitätsgrad zu einer verringerten elektrischen Leitfähigkeit, da die Haftstellendichte und damit auch die Dichte transportierbarer Elektronen in kristallinen Phasen geringer als in amorphen Phasen ist und Ionenleitung in kristallinen Phasen kaum stattfindet [DIS-92]. Ferner fungieren Konformations- und Konfigurationsänderungen entlang von Ketten, Kettenfaltungen, Verschlaufungen sowie polare Gruppen, freies Volumen oder Fremdmoleküle (z.B. Additive, herstellungsbedingte Nebenprodukte) als Haftstellen [LEW-02], [TEY-05]. Die ungleichmäßige chemische und morphologische Struktur von Polymeren verursacht folglich eine große Anzahl an Haftstellen mit verschiedenen Energieniveaus (Haftstellentiefe = energetischer Abstand zwischen Energiebändern und Haftstellenenergieniveaus), so dass in polymeren Werkstoffen von einer Verteilung von Haftstellen mit unterschiedlicher Haftstellentiefe auszugehen ist. Die zum Ladungstransport beitragende Ladungsträgerdichte n_E ist dann ebenfalls durch die Haftstellenverteilung bestimmt.

Durch thermische Anregung eines Elektrons des Valenzbandes in ein höheres Energieniveau entstehen dort vakante Stellen (Löcher), die ebenfalls durch den Werkstoff wandern und zur Leitfähigkeit beitragen können. Sofern die Generation von Elektronen allein durch thermische Anregung aus dem Valenzband geschieht (intrinsische Ladungsträgergeneration), ist die Lochdichte n_L identisch zur Elektronendichte n_E [SEA-82].

Ladungsträgerbeweglichkeit μ_i

Die Ladungsträgerbeweglichkeit in polymeren Werkstoffen liegt in einem Bereich von $\mu_E = 10^{-2} \dots 10^{-10} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ und kann stark mit der Temperatur und der elektrischen Feldstärke variieren [SEA-82]. Eine nach Werkstoffen geordnete Darstellung von Ladungsträgerbeweglichkeiten ist jedoch nicht sinnvoll, da die gemessenen Werte stark von der jeweiligen Messmethode abhängen und sich jeweils um mehrere Größenordnungen unterscheiden können [BAR-83]. Aus diesem Grund soll hier lediglich der grundsätzliche

Zusammenhang zwischen der Beweglichkeit und verschiedenen äußeren und strukturellen Einflussfaktoren gezeigt werden.

Kristalline Bereiche weisen in der Regel eine deutlich höhere Elektronenbeweglichkeit auf als amorphe Phasen. Am Beispiel von PET-Folien mit unterschiedlichem Kristallinitätsgrad wurde eine um mehr als 3 Größenordnungen höhere Beweglichkeit in kristallinen Phasen experimentell bestätigt [HAN-85]. Die von Elektronen bevorzugten Leitungspfade verlaufen bei lamellenförmig angeordneten Kristallen zwischen benachbarten Ketten (intermolekularer Charakter). An den als Haftstellen wirkenden Grenzgebieten zwischen kristallinen und amorphen Phasen können Elektronen dann entweder eingefangen werden oder in die amorphe Phase übergehen. Löcher bewegen sich bevorzugt innerhalb der lamellenförmig angeordneten Hauptketten (intramolekularer Charakter). Ein Übergang in die amorphe Phase gilt als unwahrscheinlich [LEW-02], [TEY-05].

Ionen können sich in kristallinen Phasen nur mäßig bewegen, so dass Ionenleitung vorwiegend in amorphen Phasen oder entlang von Grenzgebieten zwischen amorphen und kristallinen Phasen stattfindet [LEW-02]. Der Anteil an freiem Volumen stellt hierbei eine für Elektronen- und Ionenleitung maßgebende Struktureigenschaft dar. Die elektrische Leitfähigkeit sinkt folglich mit zunehmendem Molekulargewicht und Polymerisationsgrad, was mit einer Reduzierung des freien Volumens und stärker ausgeprägten zwischenmolekularen Kräften einhergeht [DAS-97]. Die Konzentration von Verunreinigungsmolekülen hat ebenfalls eine direkte Auswirkung auf die Haftstellendichte und damit auf die Ladungsträgerbeweglichkeit. Bei Messungen der Transitzeiten t_T von in dünne Werkstofffolien injizierten Ladungsträgerpaketen (t_T = Zeit bis Ladungsträger die Gegenelektrode erreichen) wurde der folgende prinzipielle Zusammenhang beobachtet [SEA-82]:

$$\mu \sim N_V^{-2/3} \cdot \exp(-\gamma N_V^{-1/3}) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta W}{kT}\right) \quad \text{Gl. 11}$$

N_V : Teilchendichte der Verunreinigungsmoleküle

γ : Parameter berücksichtigt den Abfall der Wellenfunktion mit dem Haftstellenabstand

ΔW : Energieunterschied zwischen zwei benachbarten Haftstellen

Bei höheren Temperaturen finden thermisch aktivierte Kettenschwingungen statt, so dass der Abstand a zwischen Haftstellen ($a \approx N_V^{-1/3}$), der die Wahrscheinlichkeit eines Ladungstransports beeinflusst, eine Funktion der Zeit ist und in direkter Verbindung mit der Frequenz der Kettenschwingungen steht. Die Ladungsträgerbeweglichkeit steigt folglich mit der Temperatur an. In gleicher Weise tragen mechanische oder dielektrische Relaxationsmechanismen zu einer Änderung der Abstände zwischen Haftstellen bei [LOW-90]. Die Ladungsträgerbeweglichkeit in polymeren Werkstoffen ist also eng mit der chemischen und morphologischen Struktur verknüpft, welche das Relaxationsvermögen und

das Temperaturverhalten des Werkstoffs bestimmen (vgl. Kapitel 2.2.1). Die Feldstärkeabhängigkeit der Beweglichkeit findet sich im Faktor ΔW wieder, da bei ausreichend hohen Feldstärken eine Erniedrigung der zu überwindenden Energiebarrieren erfolgt (vgl. Kapitel 3.3).

Im Fall von ionischen Ladungsträgern (Z_W : Wertigkeit der Ionen), niedrigen elektrischen Feldstärken und einem örtlichen Gradienten der Ladungsträgerdichte kann der Ladungstransport auch durch Diffusion von Ionen zwischen freien Volumina erfolgen. Die Ladungsträgerbeweglichkeit ist dann proportional zum Diffusionskoeffizienten D und kann näherungsweise mit der Nernst-Einstein-Gleichung beschrieben werden [SEA-82]:

$$\mu = DZ_W e / kT \quad \text{Gl. 12}$$

Die Nernst-Einstein Gleichung wurde bisher nur an wässrigen Ionenlösungen verifiziert. Ladungstransport durch Diffusion wird in festen polymeren Isolierstoffen meist vernachlässigt, da Art und Größe der beteiligten Ionen nicht immer bekannt sind, in der Regel keine großen örtlichen Konzentrationsunterschiede auftreten und die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Ionen und den Makromolekülen zu einer schwer abschätzbaren Beeinflussung des Diffusionsvorgangs führt [TEY-05]. Zudem ist die Annahme eines vernachlässigbaren Diffusionsanteils am Ladungstransport gerechtfertigt, wenn gilt: $U \gg kT/e$ (U : Prüfgleichspannung in Volt) [CRI-98]. Diese Bedingung ist in den Experimenten für diese Arbeit stets erfüllt, so dass der Diffusionsanteil für die weiteren Betrachtungen vernachlässigt wird.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die elektrische Leitfähigkeit von polymeren Isolierstoffen mit zunehmendem Kristallisationsgrad abnimmt. Insbesondere die bei niedrigen elektrischen Feldstärken maßgebende Ionenleitfähigkeit wird durch einen hohen kristallinen Volumenanteil verringert.

2.3 Dielektrisches Verhalten im elektrischen Gleichfeld

Das dielektrische Verhalten von polymeren Isolierstoffen bei Beanspruchung mit einem elektrischen Feld ist seit Beginn des 20. Jahrhunderts Gegenstand intensiver und interdisziplinärer Forschungsarbeit. Trotz zahlreicher Untersuchungen an vielen verschiedenen Werkstoffen ist keine allgemein gültige Aussage über das zu erwartende dielektrische Verhalten möglich, was die Notwendigkeit von experimentellen Untersuchungen verdeutlicht. Im Folgenden soll ein Überblick über häufig beobachtete dielektrische Sprungantwortfunktionen bei Gleichspannungsbeanspruchung gegeben werden. Ferner wird der zeitliche Verlauf in Isoliersystemen bei Gleichspannungsbeanspruchung am einfachen Beispiel eines Plattenkondensators mit zwei Dielektrika formelmäßig behandelt. Da in dieser Arbeit ausschließlich das dielektrische Verhalten von Isolierstoffen bei Gleichspannungs-

belastung im Zeitbereich untersucht werden soll, wird das sehr umfangreiche Gebiet der dielektrischen Spektroskopie im Frequenzbereich nicht diskutiert und auf einschlägige Literaturstellen verwiesen (z.B. [BOY-07], [MCC-67], [KRE-03]).

2.3.1 Dielektrische Sprungantwort von polymeren Isolierstoffen

Befindet sich ein Werkstoff zwischen den Elektroden eines Plattenkondensators, der ab dem Zeitpunkt $t = 0$ mit der elektrischen Feldstärke $E(t)$ beaufschlagt wird, dann stellt sich eine in den Zuleitungen messbare Stromdichte $J(t)$ ein [MAX-54]:

$$J(t) = \kappa E(t) + \frac{\partial D(t)}{\partial t} = \kappa E(t) + \varepsilon_0 \frac{\partial E(t)}{\partial t} + \frac{\partial P(t)}{\partial t} \quad \text{Gl. 13}$$

κ : elektrische Gleichstromleitfähigkeit (in Sm^{-1})

ε_0 : elektrische Feldkonstante des Vakuums (in $\text{AsV}^{-1}\text{m}^{-1}$)

Der erste Term in Gl. 13 entspricht dem aus der Gleichstromleitfähigkeit κ resultierenden Leitungsstrom (Diffusionsterm vernachlässigt, vgl. [DAS-97]). Die dielektrische Verschiebungsdichte $D(t)$ setzt sich aus einem Vakuum-Verschiebungsanteil $\varepsilon_0 E(t)$ und einem Polarisationsanteil $P(t)$ zusammen:

$$P(t) = \varepsilon_0 \chi(t) E(t) \quad \text{Gl. 14}$$

Aufgrund der in polymeren Werkstoffen unterschiedlichen Relaxationszeiten ist die elektrische Suszeptibilität $\chi(t)$, welche die Polarisierbarkeit der Makromoleküle repräsentiert (vgl. Kapitel 2.2.1), eine Funktion der Zeit. Wird ein Werkstoff ab dem Zeitpunkt t_0 sprungförmig mit der Feldstärke E_0 beaufschlagt, dann erfolgt ein zeitlicher Übergang von der „plötzlichen“ Polarisation $P(t_0) = P_{HF} = \varepsilon_0 \chi_{HF} E_0$ zur „statischen“ Polarisation $P(t \rightarrow \infty) = P_s = \varepsilon_0 \chi_s E_0$ (Index HF kennzeichnet den Hochfrequenz-Wert, Index S den statischen Wert mit $f = 0$). Der zeitliche Übergang ist durch eine dimensionslose, monoton steigende Funktion $g(t)$ charakterisiert [ZAE-03a]:

$$P(t) = \varepsilon_0 [\chi_{HF} + (\chi_s - \chi_{HF}) g(t - t_0)] E_0 \quad \text{Gl. 15}$$

Die „plötzliche“ elektrische Suszeptibilität $\chi_{HF} = \varepsilon_{rHF} - 1$ beinhaltet die sehr schnell ablaufende Elektronen- und Atompolarisation. Der statische Wert der elektrischen Suszeptibilität $\chi_s = \varepsilon_{rs} - 1$ liegt im vollständig polarisierten Zustand vor, wenn alle langsameren Polarisationsmechanismen (Orientierungs- und Grenzflächenpolarisation) abgeschlossen sind. Für den allgemeinen Fall einer zeitlich veränderlichen elektrischen Feldstärke $E(t)$ ergibt sich durch entsprechende Umformung von Gl. 15 folgendes Faltungintegral [ZAE-03a]:

$$\begin{aligned}
 P(t) &= \varepsilon_0 \chi_{HF} E(t) + \varepsilon_0 \int_{-\infty}^t (\chi_s - \chi_{HF}) \frac{\partial g(t-\tau)}{\partial t} E(\tau) d\tau \\
 &= \varepsilon_0 \chi_{HF} E(t) + \varepsilon_0 \int_{-\infty}^t f(t-\tau) E(\tau) d\tau
 \end{aligned}
 \tag{Gl. 16}$$

Die dielektrische Sprungantwort $f(t)$ (in s^{-1}) ist hierbei eine monoton fallende Funktion und charakterisiert das zeitliche Polarisationsverhalten eines Werkstoffs im elektrischen Feld. Durch Einsetzen von Gl. 16 in Gl. 13 und sprungförmiger Erregung mit einer Gleichspannung U_0 ergibt sich der in den Zuleitungen messbare Ladestrom $i_c(t)$ (auch: Polarisations- oder Absorptionsstrom) zu:

$$i_c(t) = C_0 U_0 \left[\frac{\kappa}{\varepsilon_0} + \varepsilon_{rHF} \delta(t) + f(t) \right] \tag{Gl. 17}$$

C_0 : geometrische Kapazität (in CV^{-1})

U_0 : Höhe des Spannungssprungs (in V)

$\delta(t)$: Dirac-Funktion (in s^{-1})

Der mittlere Term mit der Dirac-Funktion ist durch schnelle, im Zeitbereich nicht messbare Polarisationsmechanismen zum Zeitpunkt t_0 der Feldbeanspruchung bedingt. Der Ladestrom $i_c(t)$ strebt mit zunehmender Beanspruchungsdauer dem stationären Endwert $I_s = C_0 U_0 \kappa \varepsilon_0^{-1}$ entgegen. Wird nach einer Ladezeit Δt_c die elektrische Feldstärke zu Null gesetzt und der Werkstoff kurzgeschlossen, dann fließt gemäß dem Superpositionsprinzip in den Zuleitungen der Entladestrom $i_D(t)$ (auch Depolarisations- oder Desorptionsstrom):

$$i_D(t) = -C_0 U_0 [f(t) - f(t + \Delta t_c)] \tag{Gl. 18}$$

Bei ausreichend langer Ladezeit Δt_c gilt $f(t) \gg f(t + \Delta t_c)$ und die dielektrische Sprungantwort kann einfach durch Messung des Entladestroms $i_D(t) \sim f(t)$ bestimmt werden. Der prinzipielle Verlauf von Ladestrom $i_c(t)$ und Entladestrom $i_D(t)$ wird in Abbildung 2-7 gezeigt. Häufig beobachtete dielektrische Sprungantworten $f(t)$ von polymeren Isolierstoffen sind (Abbildung 2-8):

- Debye-Funktion $f(t) = \frac{\varepsilon_r s - \varepsilon_r \infty}{\tau} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$ [DEB-29]
- Curie-von Schweidler Funktion: $f(t) = A \cdot t^{-n}$ [SCH-07], [CUR-89a], [CUR-89b]
- „General Response Function“ $f(t) = \frac{A}{(t/\tau)^m + (t/\tau)^n}$ [JON-83], [JON-96]

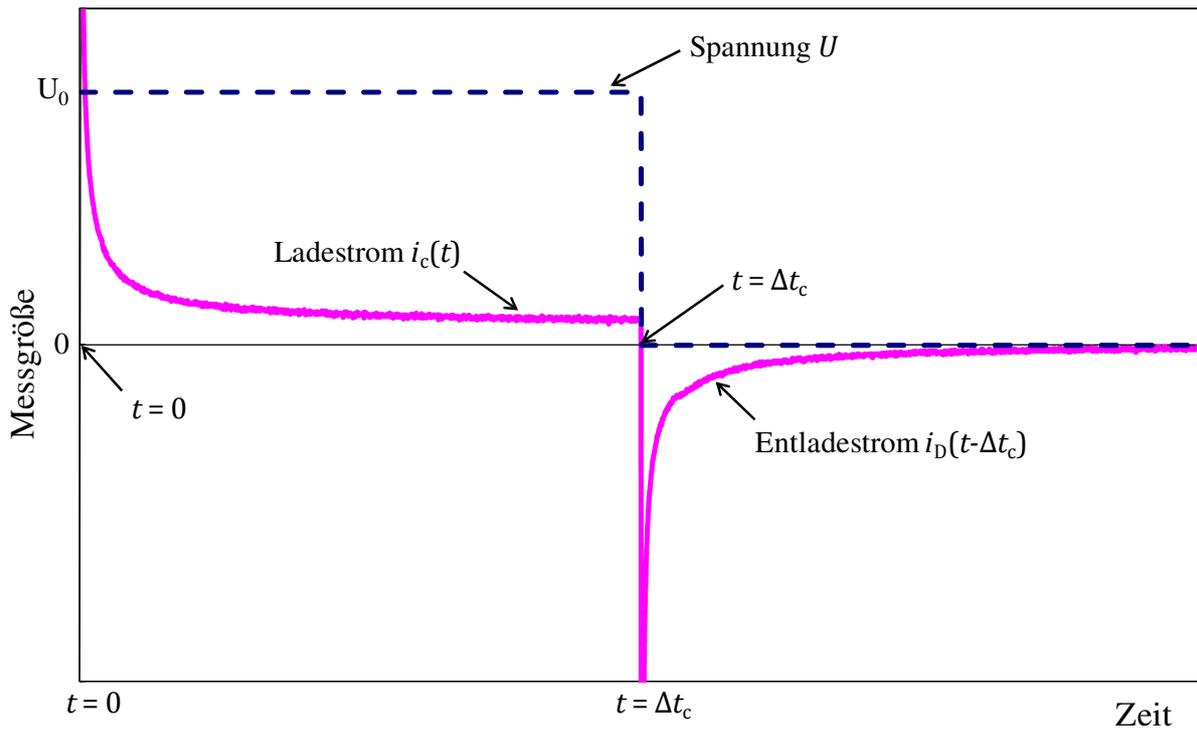


Abbildung 2-7: Prinzipieller Verlauf des Ladestroms $i_c(t)$, des Entladestroms $i_D(t)$ und der Spannung U

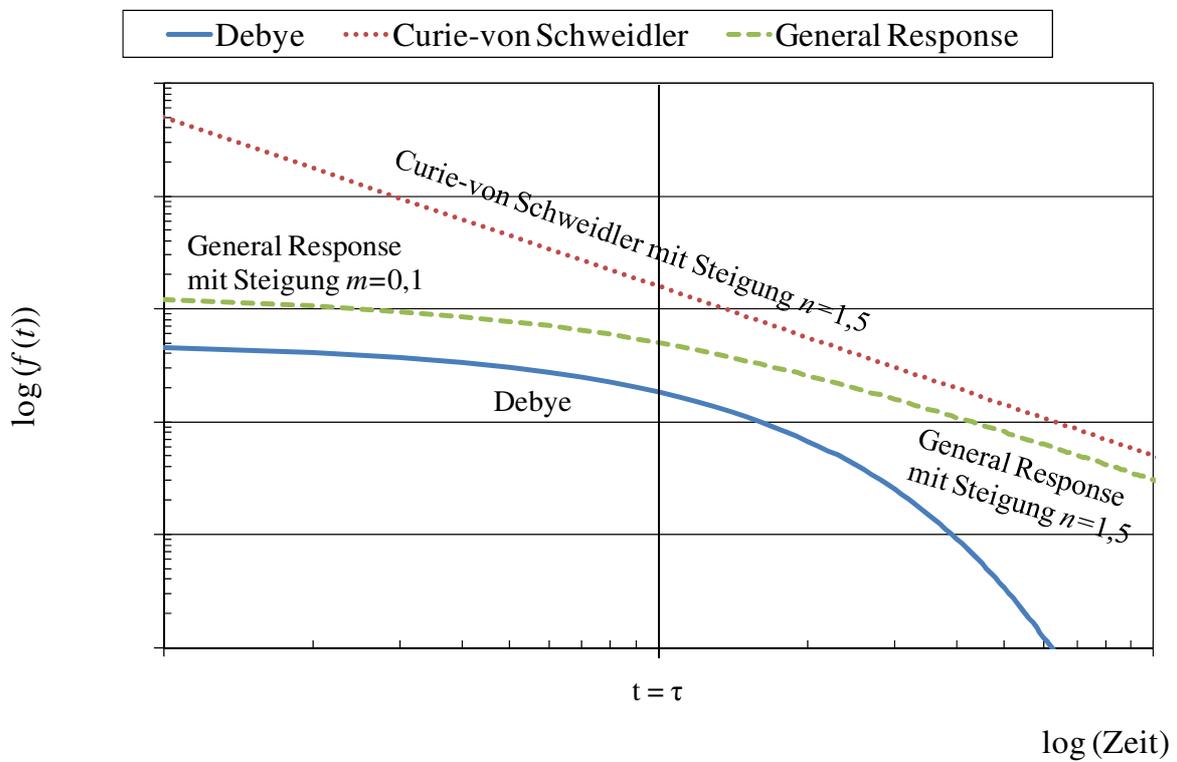


Abbildung 2-8: Typische dielektrische Sprungantwortfunktionen $f(t)$ von Isolierstoffen in doppelt logarithmischer Darstellung

Die Debye-Funktion mit einer einzigen Relaxationszeit ist charakteristisch für gasförmige und einige flüssige Isolierstoffe und wurde in dieser Form an festen Werkstoffen nicht beobachtet. Ladeströme in polymeren Werkstoffen folgen meist einem Potenzgesetz, wie es Egon von Schweidler bereits im Jahr 1907 beschrieben hat [SCH-07]. In Feststoffen mit starker intermolekularer Wechselwirkung (vgl. Kapitel 2.2) liegt eine Verteilung von Debye-Relaxationszeiten (DRT = distribution of relaxation times) vor und der Stromverlauf $i_c(t) \sim t^{-n}$ resultiert aus einer Überlagerung vieler verschiedener Relaxationszeiten (inklusive der Relaxationszeiten der Grenzflächenpolarisation siehe Kapitel 2.3.2). Die Curie-von Schweidler Funktion hat universellen Charakter [JON-83] und wurde an verschiedenen polymeren Werkstoffen beobachtet wie z.B. Epoxidharzformstoff [LOV-74] [GUI-06], PS, PMMA, PE [ADA-78] und PTFE [VLM-75]. Der Exponent n nimmt meist Werte kleiner zwei an. Ein neueres Modell zur Erklärung solcher Ladeströme geht von einem überlagerten Prozess aus dielektrischen Relaxationsmechanismen und Hopping-Transport (siehe Kapitel 3.4) von in Haftstellen gefangenen Ladungsträgern aus [LOW-90]. Dielektrische Relaxation bewirkt gemäß dieser theoretischen Vorstellung eine Änderung der Abstände zwischen den Makromolekülen und damit auch der Haftstellenabstände, wodurch der Ladungsträgertransport zwischen Haftstellen begünstigt wird. Der zeitlich veränderliche Ladestrom setzt sich folglich aus einem Verschiebungsanteil und einem Leitungsanteil zusammen, wobei sich Letzterer ebenfalls mit dem Polarisationszustand und damit auch mit der Belastungszeit ändert und erst im stationären Fall einen konstanten Wert annimmt.

Die „General Response Function“ ist eine „universelle“ Form einer möglichen Sprungantwort, welche das Curie-von Schweidler-Gesetz ebenfalls beinhaltet ($m = n$). Die Exponenten liegen oft in Bereichen von $0 < m < 1$ und $0 < n < 2$, wobei Isolierstoffe, deren Relaxationsverhalten durch Ladungsträgertransport dominiert wird, meist Werte von $n < 1$ besitzen. Exponenten in einem Bereich von $n > 1$ hingegen sind charakteristisch für polare Isolierstoffe, in welchen Orientierungspolarisation dominiert [JON-83]. Das theoretische Modell zur „General Response Function“ wurde ursprünglich von Dissado und Hill [DIS-79] [DIS-83] auf der Basis quantenmechanischer Überlegungen entwickelt und von Jonscher weiter verfolgt [JON-83], [JON-96]. Hierbei liegt ein theoretischer Ansatz zugrunde, der die Wechselwirkungen zwischen einzelnen Einheiten („Cluster Approach“ oder „Many-Body Interaction“) wie z.B. mehreren Atomen oder Molekülen berücksichtigt, die aus einer transienten elektrischen Erregung resultieren. Dieser Ansatz wird von Jonscher als universell gültig betrachtet, da er das Problem der zur Beschreibung von dielektrischen Relaxationserscheinungen benötigten, jedoch meist unbekanntem oder nur rein empirisch ermittelbaren Verteilung von Relaxationszeiten (DRT) umgeht.

Zur Charakterisierung des dielektrischen Verhaltens von polymeren Isolierstoffen ist also die experimentelle Bestimmung der dielektrischen Sprungantwort von Isolierstoffen durch beispielsweise Lade- und Entladestrommessungen unumgänglich. Ferner kann ein von einer bekannten dielektrischen Sprungantwort abweichendes Relaxationsverhalten von Werkstoffen

Informationen über ablaufende Alterungsmechanismen (z.B. Raumladungsakkumulation, Änderung der chemischen oder morphologischen Struktur, Feuchtaufnahme) geben, was beispielsweise für die Diagnostik von elektrischen Betriebsmitteln genutzt wird [ZAE-03b] [STE-99].

2.3.2 Elektrische Feldverteilung in Isoliersystemen

Im vorangehenden Kapitel wurde das zeitliche Verhalten eines Dielektrikums bei Gleichspannungsbeanspruchung gezeigt. In Isoliersystemen sind jedoch mehrere Dielektrika enthalten, so dass mindestens eine Grenzfläche zwischen verschiedenen Dielektrika vorliegt.

Zweischicht-Kondensator nach Maxwell-Wagner

Der Übergang von der kapazitiven zur resistiven Feldverteilung soll zunächst an einem einfachen Beispiel eines Plattenkondensators mit zwei Dielektrika (spezifische elektrische Leitfähigkeit κ_i und Permittivität ε_i [WAG-24]) hergeleitet werden (Abbildung 2-9). Randeffekte werden für die folgenden Betrachtungen vernachlässigt.

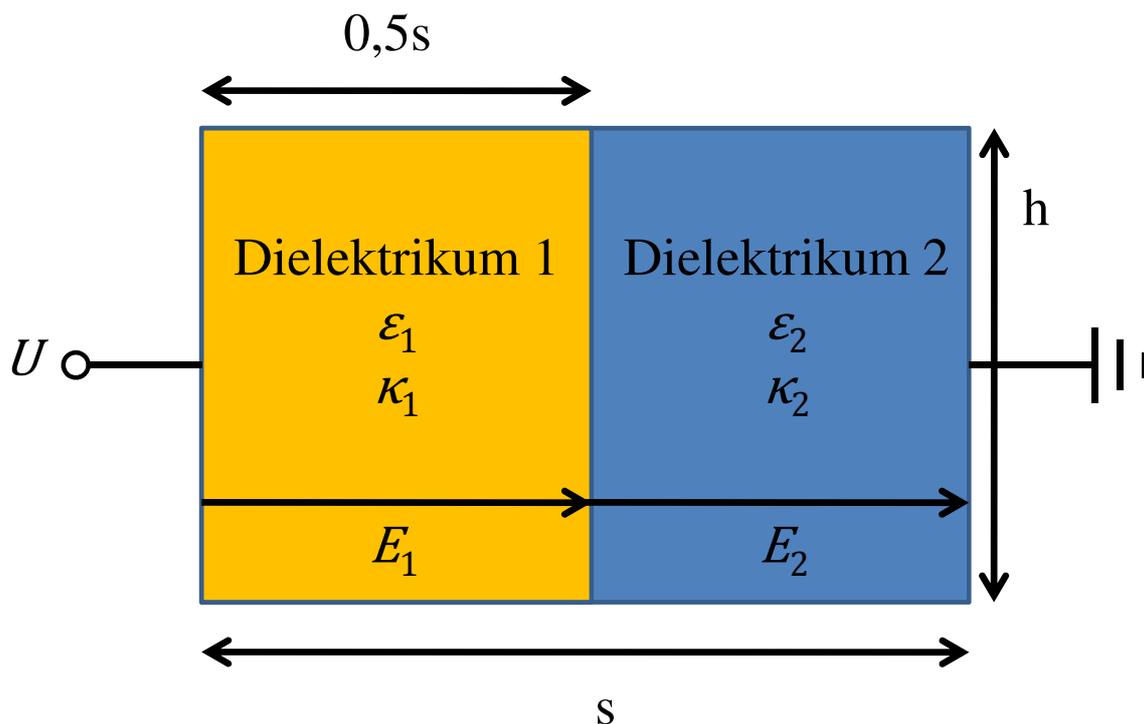


Abbildung 2-9: Plattenkondensator mit zwei Dielektrika

Wird der Zweischicht-Kondensator ab dem Zeitpunkt $t = 0$ mit einem Spannungssprung der Höhe U beansprucht, ergibt sich an der Grenzfläche zwischen den Dielektrika gemäß dem Kontinuitätsgesetz von Maxwell folgender Zusammenhang [MAX-54]:

$$\begin{aligned}\kappa_1 E_1(t) + \frac{\partial \varepsilon_0 E_1(t)}{\partial t} + \frac{\partial P_1(t)}{\partial t} \\ = \kappa_2 E_2(t) + \frac{\partial \varepsilon_0 E_2(t)}{\partial t} + \frac{\partial P_2(t)}{\partial t}\end{aligned}\quad \text{Gl. 19}$$

Werden die langsamen Polarisationsmechanismen und damit die Funktion $g(t - t_0)$ in Gl. 15 zunächst vernachlässigt (d.h. $\chi(t) = \chi_{HF} = \text{const}$ in Gl. 14), dann geht Gl. 19 über in:

$$\kappa_1 E_1(t) + \varepsilon_1 \frac{\partial E_1(t)}{\partial t} = \kappa_2 E_2(t) + \varepsilon_2 \frac{\partial E_2(t)}{\partial t}\quad \text{Gl. 20}$$

Ferner gilt für die anliegende Gleichspannung U folgender Zusammenhang:

$$\begin{aligned}U &= \int_0^s E(t) dx = E_1(t) \cdot 0,5s + E_2(t) \cdot 0,5s \\ &\rightarrow E_2(t) = \frac{U}{0,5s} - E_1(t)\end{aligned}\quad \text{Gl. 21}$$

Durch Einsetzen von $E_2(t)$ aus Gl. 21 in Gl. 20 erhält man schließlich eine Differentialgleichung 1. Ordnung,

$$\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{\kappa_1 + \kappa_2} \frac{\partial E_1(t)}{\partial t} + E_1(t) = \frac{\kappa_2}{\kappa_1 + \kappa_2} \cdot \frac{U}{0,5s}\quad \text{Gl. 22}$$

welche die folgende Lösung besitzt [WAG-24]:

$$E_1(t) = \frac{\kappa_2}{\kappa_1 + \kappa_2} \cdot \frac{U}{0,5s} + C \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right); \quad \tau = \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{\kappa_1 + \kappa_2}\quad \text{Gl. 23}$$

Unter der Annahme eines komplett ladungsfreien Zweischicht-Kondensators zum Zeitpunkt $t = 0$, kann die Konstante C mithilfe der Anfangsbedingung $E_1(t) = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \cdot \frac{U}{0,5s}$ (kapazitiver Spannungsteiler) bestimmt werden und Gl. 23 geht über in [HIP-54]:

$$E_1(t) = \frac{\kappa_2 U}{0,5s(\kappa_1 + \kappa_2)} \left[1 - \left(1 - \frac{\varepsilon_2(\kappa_1 + \kappa_2)}{\kappa_2(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)} \right) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right]\quad \text{Gl. 24}$$

In analoger Weise ergibt sich die Lösung für die elektrische Feldstärke $E_2(t)$ im Dielektrikum 2 zu:

$$E_2(t) = \frac{\kappa_1 U}{0,5s(\kappa_1 + \kappa_2)} \left[1 - \left(1 - \frac{\varepsilon_1(\kappa_1 + \kappa_2)}{\kappa_1(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)} \right) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right]\quad \text{Gl. 25}$$

Es wird deutlich, dass das Feldstärkeverhältnis direkt nach Spannungsbeanspruchung zum Zeitpunkt $t = 0$ und im Endzustand für $t \rightarrow \infty$ dem jeweils kapazitiven bzw. resistiven Verhältnis entspricht:

$$\frac{E_1(0)}{E_2(0)} = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} \quad \text{und} \quad \frac{E_1(\infty)}{E_2(\infty)} = \frac{\kappa_2}{\kappa_1} \quad \text{Gl. 26}$$

Der resistive Zustand zeichnet sich folglich durch Gleichheit der Stromdichten in beiden Dielektrika aus, d.h. $J_1(\infty) = \kappa_1 E_1(\infty) = \kappa_2 E_2(\infty) = J_2(\infty)$.

Flächenladungsdichte $\sigma(t)$ an der Grenzfläche Dielektrikum 1 – Dielektrikum 2

Im Fall von unterschiedlichen spezifischen Leitfähigkeiten und relativen Permittivitäten der Dielektrika 1 und 2 stellen sich nach dem Zuschalten der Spannung zunächst unterschiedliche Stromdichten $J_1(t) = \kappa_1 E_1(t) \neq J_2(t) = \kappa_2 E_2(t)$ ein, was zur Akkumulation von Ladungsträgern an der Grenzfläche zwischen beiden Dielektrika führt. Die resultierende Flächenladungsdichte $\sigma(t)$ ergibt sich folglich zu (Anfangsbedingung $\sigma(0) = 0$):

$$\sigma(t) = \int_0^{\infty} (\kappa_1 E_1(t) - \kappa_2 E_2(t)) dt = \frac{\kappa_2 U}{0,5s(\kappa_1 + \kappa_2)} \left(\frac{\varepsilon_1 \kappa_1}{\kappa_2} - \varepsilon_1 \right) \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right] \quad \text{Gl. 27}$$

Es wird deutlich, dass das Vorzeichen der resultierenden Flächenladungsdichte vom Verhältnis der spezifischen Leitfähigkeiten und Permittivitäten der beiden Dielektrika zueinander abhängt. Besitzt Dielektrikum 1 beispielsweise eine geringere Leitfähigkeit als Dielektrikum 2, so akkumulieren bei positiver Gleichspannung U (vgl. Abbildung 2-9) negative Ladungsträger an der Grenzfläche. Aus physikalischer Sichtweise kann dies dadurch erklärt werden, dass die vom leitfähigeren Dielektrikum 2 zur Grenzfläche transportierten negativen Ladungsträger nicht in gleichem Maße durch Dielektrikum 1 zur positiven Hochspannungselektrode abfließen können und folglich an der Grenzfläche akkumulieren. Die Ladungsakkumulation erfolgt solange, bis das von den Flächenladungen erzeugte elektrische Feld groß genug ist, um die resultierenden Feldstärken $E_1(t)$ und $E_2(t)$ derart zu verändern, damit an der Grenzfläche die Gleichheit der Stromdichten $J_1(t) = J_2(t)$ und damit der resistive Zustand „erzwungen“ werden. Keine Ladungsakkumulation tritt ausschließlich bei idealen Nichtleitern ($\kappa_1 = \kappa_2 = 0$) oder bei einem Verhältnis $\varepsilon_2 \kappa_1 = \varepsilon_1 \kappa_2$ auf.

Grenzflächenpolarisation

Der beschriebene Ladungsakkumulationsvorgang kann unter der Einwirkung eines externen elektrischen Feldes an beliebigen Grenzflächen zwischen unterschiedlichen Werkstoffen stattfinden und ist gleichbedeutend zum Mechanismus der Grenzflächenpolarisation („Maxwell-Wagner interfacial polarization“). Grenzflächenpolarisation verursacht elektrische

Verluste, was meist mit einem Anstieg des dielektrischen Verlustfaktors im Bereich niedriger Frequenzen einhergeht [KRE-03] und für diagnostische Zwecke genutzt werden kann.

Die einfache Modellvorstellung des Zweischicht-Kondensators nach Maxwell-Wagner ist prinzipiell anwendbar auf nahezu alle Arten von Grenzflächen wie z.B. Grenzflächen zwischen Elektroden und Werkstoffen oder auch mikroskopische Grenzflächen zwischen Füllstoff und Matrixmaterial. Sillars hat den Einfluss der Gestalt von verschiedenen dielektrischen Einschlüssen in festen Werkstoffen untersucht und basierend auf seinen Ergebnissen das Maxwell-Wagner Modell speziell für gefüllte Werkstoffe erweitert [SIL-37]. Unterschiedliche Relaxationszeiten in gefüllten Werkstoffen gehen demzufolge mit unterschiedlichen dielektrischen Einschlüssen oder gleichen Füllstoffen mit unterschiedlicher Gestalt und Ausrichtung einher (Annahme: keine Wechselwirkung zwischen Füllstoffpartikeln). Als weitere Grenzflächen in polymeren Werkstoffen können beispielsweise auch Korngrenzen, Gitterdefekte, amorph-kristalline Grenzgebiete oder ein schlechter Elektrodenkontakt (blockierende Elektrode) fungieren. Im Allgemeinen treten in Isoliersystemen mit hochohmigen Isolierstoffen sehr hohe Relaxationszeiten der Grenzflächenpolarisation auf, so dass sich der stationäre, resistive Zustand erst nach langen Beanspruchungsdauern einstellt (ein gefüllter Werkstoff ist demzufolge auch ein Isoliersystem). Im Fall von sehr kleinen Füllstoffen im nanoskaligen Bereich kann das einfache Maxwell-Wagner-Sillars Modell der Grenzflächenpolarisation jedoch nicht mehr angewendet werden, da die elektrischen Eigenschaften der Grenzflächen zwischen Füllstoff und Matrixmaterial das dielektrische Verhalten des gesamten Werkstoffs dominieren [MON-05], [LEW-04].

Berücksichtigung der dielektrischen Sprungantwort $f(t)$

Für die vorangehenden Betrachtungen wurde vereinfachend angenommen, dass der langsam veränderliche Anteil der elektrischen Polarisation $P(t)$, verursacht durch Orientierungs- und Grenzflächenpolarisation, vernachlässigbar ist. Für exakte Berechnungen des zeitlichen Verlaufs der elektrischen Feldstärke und der Flächenladungsdichte in Isoliersystemen muss jedoch die dielektrische Sprungantwort $f(t)$ in Gl. 16 berücksichtigt werden.

Für den Fall eines mit einem Spannungssprung der Höhe U beanspruchten Dielektrikums (d.h. $E(t) = E_0 = \text{konst}$ für $t > t_0$) ist das Faltungsintegral von $f(t)$ und $E(t)$ in Gl. 16 einfach lösbar und es kann ein einfacher Ausdruck für den resultierenden Ladestrom hergeleitet werden (vgl. Gl. 17). Im Fall des Zweischicht-Kondensators mit zeitlich veränderlichen Feldstärken $E_1(t)$ und $E_2(t)$ ist eine Faltung zwischen den jeweiligen dielektrischen Sprungantworten $f_i(t)$ und den elektrischen Feldstärken $E_i(t)$ notwendig und das Einsetzen von Gl. 16 in Gl. 19 führt zu einer im Allgemeinen analytisch nicht lösbaren Differentialgleichung:

$$\kappa_1 E_1 - \kappa_2 E_2 = \varepsilon_2 \frac{\partial E_2(t)}{\partial t} - \varepsilon_1 \frac{\partial E_1(t)}{\partial t} + \frac{\varepsilon_0 \partial}{\partial t} \int_{-\infty}^t [f_2(t - \tau) E_2(\tau) - f_1(t - \tau) E_1(\tau)] d\tau \quad \text{Gl. 28}$$

$$\text{mit } E_2(t) = \frac{U}{0,5s} - E_1(t)$$

Es sind folglich sehr aufwändige numerische Verfahren zur Lösung solcher Gleichungen notwendig (siehe z.B. [ROB-01] und [BER-03]). Als alternative Lösungsmöglichkeit bietet sich ein iteratives Berechnungsverfahren in Kombination mit einem numerischen Feldberechnungsprogramm an, dessen Entwicklung ein Ziel dieser Arbeit ist.

Inhomogene elektrische Feldverteilung

In Isoliersystemen mit inhomogenem Feldverlauf muss an Schräggrenzflächen ergänzend zu den Normalkomponenten des elektrischen Feldes E_{in} , die im vorher diskutierten Zweischicht-Kondensator den Beträgen der elektrischen Feldstärken E_i entsprechen, die Tangentialkomponente $E_t = E_{1t} = E_{2t}$ berücksichtigt werden. Die Herleitung der für solche Fälle zu lösenden Differentialgleichung (zweidimensionale Betrachtung) kann am Beispiel einer Schräggrenzfläche zwischen zwei Dielektrika, bestehend aus einer dünnen Grenzflächenschicht mit der Dicke h , der elektrischen Volumenleitfähigkeit κ_3 , und der Permittivität ε_3 erfolgen (Abbildung 2-10).

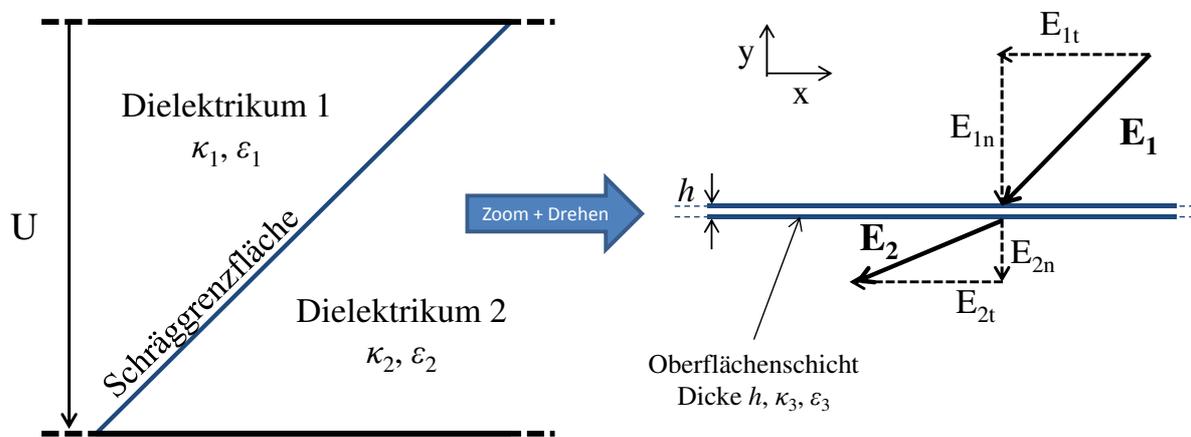


Abbildung 2-10: Feldstärkekomponenten an Schräggrenzflächen (kartesische Koordinaten)

Die Kontinuitätsgleichung innerhalb der Oberflächenschicht ergibt sich dann in Differentialform zu [SWA-90]:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\mathbf{J}) = \frac{\partial}{\partial t} [\text{div}(\mathbf{D})] + \text{div}(\mathbf{J}) = 0 \quad \text{Gl. 29}$$

ρ : Raumladungsdichte [Asm^{-3}]

\mathbf{D} : Vektor der dielektrischen Verschiebungsdichte [Asm^{-2}]

J: Vektor der Stromdichte [Am^{-2}]

Unter der Annahme, dass bei sehr geringer Schichtdicke $h \rightarrow 0$ innerhalb der Schicht in y -Richtung nahezu kein Potentialgradient auftritt (d.h. die Feldstärkekomponenten innerhalb der Grenzflächenschicht an den Grenzflächen zu Dielektrikum 1 und 2 sind nahezu identisch), kann die Divergenz der Vektoren der dielektrischen Verschiebungsdichte **D** und der Stromdichte **J** wie folgt berechnet werden [VOL-03]:

$$\text{div}(\mathbf{D}) = \rho = \frac{\partial}{\partial y}(\varepsilon_2 E_{2n} - \varepsilon_1 E_{1n}) + \frac{\partial}{\partial x} \varepsilon_3 E_t \quad \text{Gl. 30}$$

$$\text{div}(\mathbf{J}) = -\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial y}(\kappa_2 E_{2n} - \kappa_1 E_{1n}) + \frac{\partial}{\partial x} \kappa_3 E_t \quad \text{Gl. 31}$$

Integration von Gl. 30 und Gl. 31 über die Schichtdicke h führt zu:

$$\int_{-0,5h}^{0,5h} \text{div}(\mathbf{D}) \cdot dy = \sigma = \varepsilon_2 E_{2n} - \varepsilon_1 E_{1n} + h \cdot \frac{\partial}{\partial x} \varepsilon_3 E_t \quad \text{Gl. 32}$$

$$\int_{-0,5h}^{0,5h} \text{div}(\mathbf{J}) \cdot dy = -\frac{\partial \sigma}{\partial t} = \kappa_2 E_{2n} - \kappa_1 E_{1n} + h \cdot \frac{\partial}{\partial x} \kappa_3 E_t \quad \text{Gl. 33}$$

σ : Flächenladungsdichte [Cm^{-2}]

Durch Einsetzen von Gl. 32 in Gl. 33 ergibt sich dann die an jedem Punkt x auf der Grenzfläche zu lösende Differentialgleichung wie folgt:

$$\kappa_1 E_{1n} - \kappa_2 E_{2n} - h \cdot \frac{\partial}{\partial x} \kappa_3 E_t = \frac{\partial}{\partial t} \left[\varepsilon_2 E_{2n} - \varepsilon_1 E_{1n} + h \cdot \frac{\partial}{\partial x} \varepsilon_3 E_t \right] \quad \text{Gl. 34}$$

Der resistive Zustand bei inhomogenem Feldverlauf ist folglich erreicht, wenn gilt:

$$\kappa_1 E_{1n} - \kappa_2 E_{2n} - h \cdot \frac{\partial}{\partial x} \kappa_3 E_t = \kappa_1 E_{1n} - \kappa_2 E_{2n} - \frac{\partial}{\partial x} \kappa_S^* E_t = 0 \quad \text{Gl. 35}$$

$\kappa_S^* = h \cdot \kappa_3$: Schichtleitfähigkeit [Ω^{-1}]

Es wird ersichtlich, dass sowohl der kapazitiv-resistive Feldübergang als auch der endgültige resistive Zustand bei vernachlässigbarer Schichtleitfähigkeit κ_S^* (diese kann bei einer Schichtdicke $h \rightarrow 0$ als spezifische Oberflächenleitfähigkeit $\kappa_S = \rho_S^{-1}$ ausgedrückt werden, siehe Kapitel 2.4.1) oder bei gleichmäßiger tangentialer Feldbeanspruchung (d.h. $\frac{\partial}{\partial x} E_t \approx 0$) maßgeblich durch die spezifischen Volumenleitfähigkeiten der Dielektrika 1 und 2 bestimmt sind (analog zum homogenen Feldverlauf im Zweischicht-Kondensator). Liegt jedoch eine

sehr leitfähige Grenzflächenschicht oder eine ungleichmäßige Tangentialfeldstärke vor, dann kann es zu deutlichen örtlichen Unterschieden im elektrischen Feldverlauf kommen. Die Einflussfaktoren, welche zu einer erhöhten oder örtlich unterschiedlichen Schichtleitfähigkeit und damit auch zu einer lokal erhöhten elektrischen Beanspruchung führen können, müssen folglich entweder vorher bekannt sein oder durch experimentelle Untersuchungen bestimmt werden.

Im Fall von Isoliersystemen, die Isoliergase enthalten, ist die Lösung der obigen Differentialgleichung zudem schwierig, da die Feldstärke- und Geometrieabhängigkeit der Leitfähigkeit des Gases berücksichtigt werden muss [LED-08]. Die in der Literatur häufig anzutreffende Annahme einer konstanten Gasleitfähigkeit zur Berechnung des kapazitiv-resistiven Feldübergangs (z.B. [KUM-04]) kann deshalb zu Fehlern in den Berechnungsergebnissen führen. Genaue Berechnungen in Isoliersystemen mit gasförmigen Isolierstoffen erfordern folglich eine möglichst exakte Nachbildung der elektrischen Eigenschaften der Gase auf der Basis physikalischer Leitungsmechanismen.

2.4 Phänomene bei Gleichspannungsbelastung

In diesem Kapitel werden verschiedene Phänomene diskutiert, die in Isoliersystemen bei Gleichspannungsbelastung zu einer Verzerrung der elektrischen Feldverteilung oder zu Alterungseffekten führen können. Auf der Basis der bisher bekannten Phänomene erfolgt schließlich eine Auswahl der speziell für Hochspannungsschaltgeräte und gasisolierte Anlagen relevanten Mechanismen, deren Untersuchung ein Ziel dieser Arbeit ist.

2.4.1 Veränderlicher spezifischer elektrischer Widerstand

Der spezifische elektrische Widerstand von Isolierstoffen (d.h. der Kehrwert der spezifischen Gleichstromleitfähigkeit) ist in Isoliersystemen bei Gleichspannungsbelastung eine wesentliche Werkstoffeigenschaft, welche die transiente und stationäre elektrische Feldverteilung bestimmt (vgl. Kapitel 2.3.2). Hierbei muss zwischen dem spezifischen elektrischen Durchgangswiderstand ρ_D (in Ωcm) und dem spezifischen elektrischen Oberflächenwiderstand ρ_S (in Ω) eines Werkstoffs unterschieden werden, die gemäß der Norm VDE 0303-30 wie folgt definiert sind [VDE-93]:

Spezifischer Durchgangswiderstand ρ_D :

„Das Ergebnis der Division einer Gleichstrom-Feldstärke durch die stetige Stromdichte in einem isolierenden Werkstoff. In der Praxis ist es der auf ein kubisches Einheitsvolumen bezogene Durchgangswiderstand.“

Spezifischer Oberflächenwiderstand ρ_s :

„Das Ergebnis der Division einer Gleichstrom-Feldstärke durch die lineare Stromdichte in einer Oberflächenschicht eines isolierenden Werkstoffs. In der Praxis ist es der auf eine quadratische Fläche bezogene Oberflächenwiderstand.“

Der spezifische Durchgangs- und der Oberflächenwiderstand von polymeren Isolierstoffen stellen keine konstanten Größen dar. Vielmehr sind zahlreiche Einflussfaktoren vorhanden, die zu einer Änderung der Widerstandswerte um mehrere Größenordnungen und damit auch zu möglichen kritischen elektrischen Beanspruchungen in Isoliersystemen bei Gleichspannungsbelastung führen können (Abbildung 2-11). Ein prominentes Beispiel ist hierbei die in Gleichspannungskabeln beobachtete Feldinversion, bei welcher es aufgrund des Temperaturgradienten zwischen Innen- und Außenleiter zu einer elektrischen Entlastung des Bereichs nahe dem Innenleiter kommen kann [RIE-01]. Ferner wird in Durchführungen für HGÜ-Systeme ein deutlich verändertes Design erforderlich [HAM-92]. Für eine sinnvolle Auswahl von geeigneten polymeren Werkstoffen zur Dimensionierung von HGÜ-Betriebsmitteln müssen folglich die dominierenden Einflussfaktoren auf den spezifischen elektrischen Widerstand bekannt sein.

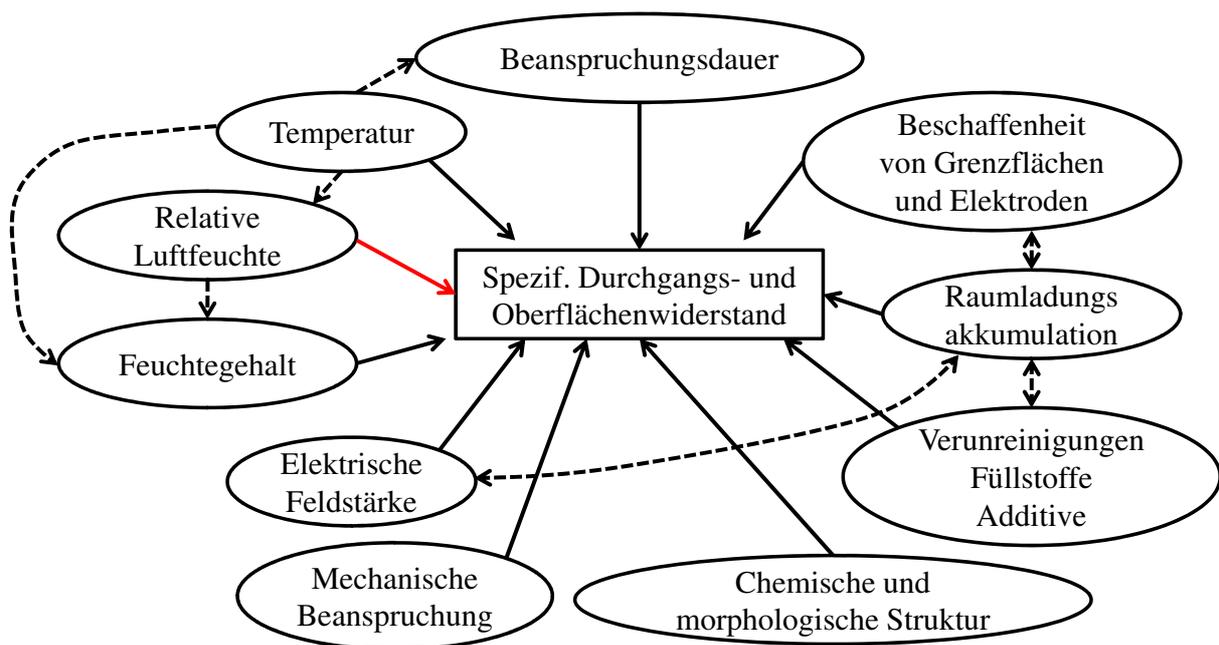


Abbildung 2-11: Einflussfaktoren auf den spezifischen elektrischen Durchgangs- und Oberflächenwiderstand (roter Pfeil = ausschließlich Einfluss auf Oberflächenwiderstand)

Beanspruchungsdauer

Die Stromdichte, die sich direkt nach der Beanspruchung mit einem elektrischen Gleichfeld in einem polymeren Isolierstoff einstellt, nimmt in der Regel aufgrund dielektrischer Relaxationserscheinungen mit zunehmender Beanspruchungsdauer ab (vgl. Kapitel 2.3). Dies führt zu einem fiktiven zeitlich veränderlichen spezifischen Durchgangswiderstand, welcher

seinen stationären Wert erst nach Beendigung aller langsam veränderlichen Polarisationsmechanismen erreicht. Zur Bestimmung des stationären spezifischen Durchgangswiderstands von verschiedenen Isolierstoffen sind deswegen je nach Polarisationsverhalten des zu untersuchenden Werkstoffs Beanspruchungsdauern von einigen Minuten bis zu einigen Wochen notwendig. Die Norm VDE-0303-30 empfiehlt für die Berechnung des spezifischen Durchgangswiderstands, entweder die nach 1 min, 2 min, 5 min, 10 min, 50 min oder 100 min gemessenen Durchgangsstromwerte zu verwenden [VDE-93]. Für den Fall eines nach 100 min noch nicht erreichten stationären Zustands soll der Durchgangswiderstand als Funktion der Zeit aufgeführt werden. Auch für die Bestimmung des spezifischen Oberflächenwiderstands wird eine sehr kurze Beanspruchungsdauer von 1 min empfohlen. Die nach den Empfehlungen der Norm bestimmten Widerstandswerte ermöglichen zwar einen Vergleich des isochronen spezifischen elektrischen Widerstands verschiedener Werkstoffe. Dennoch wird bei den meisten polymeren Werkstoffen der stationäre Zustand nach einer vergleichsweise kurzen Beanspruchungsdauer von 100 min nicht erreicht. Die in der Literatur zu findenden Widerstandswerte können demzufolge signifikant vom tatsächlichen, für den elektrischen Feldverlauf in Isoliersystemen bei Gleichspannungsbelastung maßgeblichen stationären spezifischen elektrischen Widerstand abweichen. Vor allem im Bereich niedriger Feldstärken kann die Abweichung der nach Norm bestimmten 100 min-Werte vom stationären Wert, aufgrund eines meist sehr langsam abfallenden Durchgangsstroms, mehrere Größenordnungen betragen (siehe. z.B. [HER-70], [ADA-78]).

Einfluss der Temperatur

Die Temperatur in und um elektrische Betriebsmittel kann abhängig von den Belastungsbedingungen und den klimatischen Verhältnissen in einem weiten Bereich variieren. Eine Erhöhung der Temperatur bewirkt bei polymeren Isolierstoffen eine größere Kettenbeweglichkeit. Ionen, die meist als dissoziierte Verunreinigungsmoleküle (z.B. Rückstände von Vernetzungsmitteln, chemische Reaktionsprodukte) im Werkstoff vorliegen, besitzen bei höheren Temperaturen eine erhöhte Beweglichkeit im Polymer [SEA-82]. Zudem können die verstärkten thermischen Kettenschwingungen eine Freisetzung von Ionen aus dem bestehenden Gitterverband bewirken [KAH-88]. Die Überlagerung dieser Effekte führt zu einer erhöhten Ionenleitung und es ist häufig ein exponentieller Zusammenhang zwischen dem spezifischen Durchgangswiderstand ρ_D und der absoluten Temperatur (in K) zu beobachten:

$$\rho_D \sim \exp\left(\frac{W_a}{kT}\right) \quad \text{Gl. 36}$$

W_a : Aktivierungsenergie [eV]

k : Boltzmann-Konstante [eVK⁻¹]

Der obige Zusammenhang wird auch als Arrhenius-Verhalten bezeichnet, wobei die Aktivierungsenergie W_a ein Maß für die Empfindlichkeit des Durchgangswiderstands gegenüber Temperaturänderungen ist. Je höher die Aktivierungsenergie W_a eines Werkstoffs ist, desto stärker ändert sich sein Widerstandswert mit der Temperatur. Einige in der Literatur zu findende Aktivierungsenergien für verschiedene Werkstoffe sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Es wird deutlich, dass sich die Aktivierungsenergien von verschiedenen Werkstoffen deutlich unterscheiden können und dass sich oberhalb der Glasübergangstemperatur T_g aufgrund der Änderung der morphologischen Struktur und des freien Volumens ein deutlich verändertes Temperaturverhalten des spezifischen Durchgangswiderstands einstellt (siehe z.B. PET). Es wurde auch von einer Feldstärkeabhängigkeit der Aktivierungsenergie W_a von PET und PE berichtet, wobei W_a bei hohen Feldstärken kleiner wird [TAY-71]. Das Temperaturverhalten kann vom Arrhenius-Verlauf abweichen, wenn sich bei höheren Feldstärken elektronische Leitungsprozesse überlagern oder lokale Feldverzerrungen aufgrund von Raumladungsakkumulation auftreten. Eine experimentelle Bestimmung der Temperaturabhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstands von polymeren Werkstoffen für spezielle Anwendungen ist also aufgrund zahlreicher möglicher Einflussfaktoren unumgänglich.

Werkstoff	W_a [eV]	Bemerkungen	Quelle
PTFE	0,45	$T < T_g$, $E = 10 \text{ kVmm}^{-1}$, 10 μm dicke Folien	[GON-03]
Silikon-elastomer	0,44 - 0,62	$423 \text{ K} > T > T_g$, $E = 30 \text{ Vmm}^{-1}$, 1mm dicke Platten	[YOK-84]
PE	1,0	$313 \text{ K} < T < 373 \text{ K}$, E und Dicke unbekannt	[ADA-78]
PMMA	1,7	$343 \text{ K} < T < 393 \text{ K}$, E und Dicke unbekannt	[ADA-78]
PET	1,4 2,6	$T < T_g$, $E = 0,5 \text{ kVmm}^{-1}$, 0,2 mm dicke Folie $T > T_g$, $E = 0,5 \text{ kVmm}^{-1}$, 0,2 mm dicke Folie	[HER-70]
Epoxidharz-formstoff	1,3 – 1,5	$T < T_g$, $E < 55 \text{ kVmm}^{-1}$, 0,13 mm dicke Folien (Araldit), gefüllt mit 1% Siliciumdioxid	[LOV-74]

Tabelle 1 Aktivierungsenergien des temperaturabhängigen spezifischen Durchgangswiderstands (stationärer Wert) von verschiedenen polymeren Werkstoffen

Über den Einfluss der Temperatur auf den spezifischen Oberflächenwiderstand von polymeren Isolierstoffen ist bisher wenig bekannt. Okabe [OKA-07] und Weedy [WEE-85] berichten von einem mit zunehmender Temperatur exponentiell abnehmenden Oberflächenwiderstand von zylindrischen, gefüllten Epoxidharzformstoffprüflingen in SF_6

(Arrhenius-Verhalten). Unklar ist hierbei, welchen Anteil das Werkstoffvolumen und Oberflächenverunreinigungen zum gemessenen Oberflächenstrom beitragen.

Elektrische Feldstärke

Der prinzipielle Verlauf des spezifischen Durchgangswiderstands über der elektrischen Feldstärke (konstante absolute Temperatur T) ist im Wesentlichen durch vier Bereiche charakterisiert (Abbildung 2-12):

- Bereich I: Ohmsches Verhalten, d.h. der Durchgangswiderstand ist unabhängig von der elektrischen Feldstärke (vorwiegend Ionenleitung)
- Bereich II: Elektronische Leitungsprozesse überlagern sich den Ionenleitungsprozessen und der Durchgangswiderstand nimmt mit der Feldstärke zu
- Bereich III: Durchgangswiderstand wird vorwiegend durch elektronische Leitungsprozesse dominiert und folgt einem Potenzgesetz $\rho_D \sim E^{-m}$ ($m > 0$)
- Bereich IV: Sättigung des Durchgangswiderstands aufgrund von Raumladungseffekten

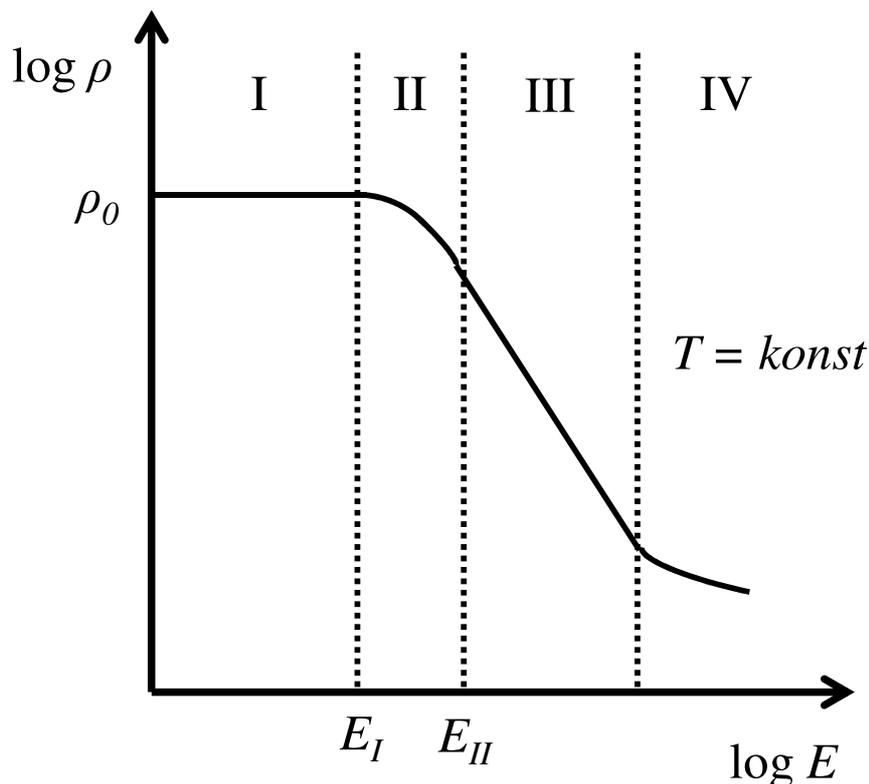


Abbildung 2-12: Prinzipieller Verlauf des spezifischen Durchgangswiderstands über der elektrischen Feldstärke (DC) [OLS-79], [BEY-86]

Ohmsches Verhalten tritt auf, wenn die stationäre Stromdichte in einem Werkstoff linear mit der elektrischen Feldstärke zunimmt. In diesem Fall liegen folglich eine konstante Ladungsträgerdichte n_i und eine konstante Ladungsträgerbeweglichkeit μ_i vor (vgl. Kapitel

2.2.2). Bei höheren elektrischen Feldstärken können zusätzliche aus den Elektroden injizierte Ladungsträger oder in Haftstellen gefangene Elektronen zum Ladungstransport beitragen und zu einer Reduzierung des spezifischen Durchgangswiderstands führen. Die Bereiche II und III sind nicht immer klar voneinander zu trennen, da je nach Werkstoff und Kontaktierungsart ein abrupter Übergang vom ohmschen in den durch Elektronenleitung dominierten Bereich erfolgen kann. Einige in der Literatur zu findende Feldstärkewerte E_I und E_{II} sind für verschiedene Werkstoffe in Tabelle 2 aufgeführt.

Werkstoff	E_I [kVmm ⁻¹]	E_{II} [kVmm ⁻¹]	Bemerkungen	Quelle
PTFE	< 10	10	Raumtemperatur, Cu- und Hg-Elektroden	[VLM-75]
Silikon-elastomer	> 20	> 20	$T = 293$ K, Al-Elekt. r.	[OES-95]
PE	2	10	$T = 308$ K, Al-Elekt. r.	[KRO-78]
PEN	$\approx 5 / 100$	$\approx 80 / 100$	$T = 298$ K, Al- / Au-El.	[IED-84]
PET	$20 > E_I > 10$	$20 > E_{II} > 10$	$373 \text{ K} \leq T \leq 413 \text{ K}$, Au-Elektroden	[MON-97]
Epoxidharzformstoff	17 (ungefüllt)	17 (ungefüllt)	$T = 328$ K, Al- Elektr.	[GUI-06]
	13 (gefüllt)	13 (gefüllt)	$T = 328$ K, Al- Elektr.	
	< 3	< 3	$T = 353$ K, Al- Elektr.	[LOV-74]
	≈ 5	30	$T = 294$ K, Ag- Elektr.	

Tabelle 2 Grenzfeldstärken des Übergangs vom ohmschen Verhalten zum durch elektronische Prozesse dominierten Verhalten von polymeren Werkstoffen

Auffällig ist, dass die Grenzfeldstärken zwischen den Bereichen I–III stark von der Temperatur und vom Elektrodenmaterial abhängen, was deren experimentelle Ermittlung für den Einzelfall erforderlich macht. Eine erhöhte Temperatur erleichtert in der Regel die Injektion von Ladungsträgern, was zu geringeren Grenzfeldstärken E_I und E_{II} führt (siehe z.B. Epoxidharzformstoff in Tabelle 2). Der im Bereich III vorliegende Exponent m nimmt Werte größer Null an, wobei der genaue Wert vom dominierenden Ladungstransportmechanismus abhängt (siehe Kapitel 3). Die Sättigung des spezifischen Durchgangswiderstands im Hochfeldbereich (Bereich IV) ist durch die Änderung des inneren elektrischen Feldes aufgrund eines „Überangebots“ an Ladungsträgern bedingt, die an Grenzflächen akkumuliert oder in Haftstellen gefangen vorliegen. Das lokal wirkende elektrische Feld im Isolierstoffinneren kann folglich deutlich vom externen elektrischen Feld abweichen, weshalb

keine deutliche Reduzierung des spezifischen Durchgangswiderstands mehr stattfindet [KRO-78]. Konkrete Modellvorstellungen zum Einfluss der Raumladungen auf den Ladungstransport in polymeren Isolierstoffen werden in Kapitel 3 diskutiert.

Über das Verhalten des spezifischen Oberflächenwiderstands von polymeren Isolierstoffen bei verschiedenen elektrischen Feldstärken ist bisher relativ wenig bekannt. Nakanishi [NAK-83], Okabe [OKA-07] und Weedy [WEE-85] haben auf Prüflingen aus Epoxidharzformstoff, die in SF₆ gelagert wurden, einen exponentiell mit der elektrischen Feldstärke abnehmenden spezifischen Oberflächenwiderstand beobachtet ($1 \text{ kVmm}^{-1} < E < 5 \text{ kVmm}^{-1}$). Bei relativen Luftfeuchten größer 50% wurden auf PE-Prüflingen Oberflächenströme gemessen, die bei elektrischen Feldstärken $E > 0,5 \text{ kVmm}^{-1}$ proportional zum Quadrat der Prüfgleichspannung zunehmen [SAW-71]. In dem für diese Arbeit zu untersuchenden Bereich mit niedrigen elektrischen Feldstärken $E < 0,5 \text{ kVmm}^{-1}$ wurde an einigen polymeren Isolierstoffen ohmsches Verhalten festgestellt [DAS-92]. Aufgrund zahlreicher möglicher Einflussfaktoren auf den spezifischen Oberflächenwiderstand (z.B. Oberflächenverschmutzung, Umgebungsbedingungen, Elektrodenform und -material) ist jedoch das Verhalten bei verschiedenen elektrischen Feldstärken für den Einzelfall experimentell zu bestimmen.

Relative Luftfeuchte und Feuchtegehalt

Polymere Isolierstoffe für Freiluftanwendungen sind verschiedenen relativen Luftfeuchten ausgesetzt, was sich direkt auf den spezifischen Oberflächenwiderstand auswirkt [DAS-92]. Häufig wurde bei hohen relativen Luftfeuchten eine signifikante Reduzierung des spezifischen Oberflächenwiderstands um mehrere Größenordnungen beobachtet, die bei verschiedenen Werkstoffen unterschiedlich stark ausgeprägt sein kann [AWA-72]. Eine weitgehend akzeptierte Erklärung für den Einbruch des Oberflächenwiderstands ist die Anreicherung der Isolierstoffoberfläche mit Wassermolekülen, welche maßgeblich zur elektrischen Oberflächenleitung beitragen können, sobald sich eine durchgängige, monomolekulare Schicht (Monolage) ausgebildet hat [DAS-92], [SAA-84]. Die zur Ausbildung einer solchen Monolage erforderliche relative Luftfeuchte hängt stark vom *Adsorptionsvermögen* des jeweiligen Werkstoffs ab, was eine werkstoffspezifische Eigenschaft darstellt und in Kapitel 4.1 genauer erläutert wird. Da eine Reduzierung des spezifischen Oberflächenwiderstands im Fall von Stützisolierungen auch mit einer Reduzierung der Überschlagspannung bei Gleichspannungsbelastung einhergeht [LIN-75], ist das Adsorptionsvermögen und die Empfindlichkeit des Oberflächenwiderstands verschiedener Isolierwerkstoffe in feuchter Umgebung für diese Arbeit von besonderem Interesse.

Wasserdampf aus der umgebenden Luft kann in polymere Werkstoffe mit ausgeprägtem Wasseraufnahmevermögen diffundieren, was insbesondere bei hohen relativen Umgebungsfeuchten zu einem hohen Feuchtegehalt führt. Ein erhöhter Feuchtegehalt in polymeren Isolierstoffen geht oft mit erhöhten dielektrischen Verlusten, einem erniedrigten spezifischen Durchgangswiderstand und einer Änderung der Werkstoffstruktur einher, was

bereits früh als ein wesentlicher Alterungseffekt von Isolierungen für die Freiluftanwendung erkannt wurde [LAN-66]. Untersuchungen an verschiedenen polymeren Werkstoffen wie z.B. gefülltem cycloaliphatischen Epoxidharzformstoff [STI-84], Polyvinylidenfluorid [DAS-88], Silikonelastomer [STI-84], glasfaserverstärktem Epoxidharzformstoff [COT-82] oder einem Glimmer-Glasfaser-Epoxidharz Kompositwerkstoff [GON-05] haben einen mit zunehmendem Feuchtegehalt um mehrere Größenordnungen abnehmenden spezifischen Durchgangswiderstand ergeben, was vorwiegend durch eine erhöhte Ionenleitung (d.h. erhöhte Dissoziation von Wasser- und Verschmutzungsmolekülen) erklärt wurde. Insbesondere bei gefüllten Werkstoffen sind sowohl die Wasseraufnahme als auch die Reduzierung des Durchgangswiderstands stark ausgeprägt, da Füllstoffoberflächen bevorzugte „Anlagerungsflächen“ für absorbierte Wassermoleküle darstellen können [SEI-98]. Die Füllstoffart und die Behandlung des Füllstoffs vor und während des Herstellungsprozesses besitzen deswegen einen wesentlichen Einfluss auf die Wasseraufnahmeeigenschaften und die damit verbundene Änderung der dielektrischen und elektrischen Eigenschaften von polymeren Isolierstoffen [LAN-66], [HUI-91]. Die signifikante Änderung des elektrischen Leitungsmechanismus eines nanoskalig gefüllten Epoxidharzformstoffs mit dem Feuchtegehalt wurde von Zou, Fothergill et al auf einen Perkulationsmechanismus zurückgeführt, bei welchem Füllstoffoberflächen von einer Wasserschicht („water shell“) überzogen werden, deren Dicke mit zunehmendem Feuchtegehalt wächst [ZOU-07]. Bei ausreichend hohem Feuchtegehalt kommt es zu einer Überlagerung der Wasserschichten zwischen verschiedenen Füllstoffpartikeln, so dass sich ein leitfähiger Pfad im Werkstoff ausbildet (Perkolation).

Es wird deutlich, dass das Wasseraufnahmevermögen und die damit einhergehende Änderung des spezifischen Durchgangswiderstands von polymeren Werkstoffen für den Einsatz in HGÜ-Betriebsmitteln entweder aus Herstellerangaben bekannt sein müssen oder für den Einzelfall experimentell zu bestimmen sind. Ferner bedarf es einer Methode zur Abschätzung des maximal zu erwartenden Feuchtegehalts im Isolierstoffvolumen und der zu erwartenden Widerstandsänderung in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer bei verschiedenen Umgebungsbedingungen, deren Entwicklung ein Ziel dieser Arbeit ist.

Mechanische Beanspruchung

Polymere Werkstoffe in gasisolierten Anlagen sind teilweise hohen Umgebungsdrücken und dadurch auch einer erhöhten mechanischen Belastung ausgesetzt. Untersuchungen an Plattenprüflingen aus PET, PVC und PCTFE haben einen mit steigendem Umgebungsluftdruck (Druckbereich 1...2000 bar) um bis zu 4 Größenordnungen zunehmenden spezifischen Durchgangswiderstand ergeben [SAI-68], was auf eine Reduzierung des freien Volumens und eine daraus resultierende Hemmung des Ionenleitungsmechanismus zurückgeführt wurde. Kommt der spezifische Durchgangswiderstand von Werkstoffen jedoch vorwiegend durch elektronische Leitungsprozesse

zustande, bewirkt ein erhöhter Umgebungsdruck eine Reduzierung des Widerstandswerts. Dieser Effekt ist durch die bei hohen Drücken erhöhte Dichte bedingt, wodurch die Elektronenbeweglichkeit im Werkstoff steigt (Wellenfunktionen der Elektronen „überlappen“ stärker [IED-84]). Durch Aufbringen von unterschiedlichen mechanischen Druckspannungen auf Epoxidharzprüflinge konnte im Bereich hoher elektrischer Feldstärken (Bereich III in Abbildung 2-12) ein flacherer Abfall des spezifischen Durchgangswiderstands erreicht werden [OLS-79]. Eine vergleichbar hohe mechanische Beanspruchung von polymeren Isolierstoffen wie in den gezeigten Experimenten ist jedoch in Hochspannungsschaltgeräten (Druck < 10 bar) nicht zu erwarten und wird in dieser Arbeit nicht weiter untersucht.

Beschaffenheit von Grenzflächen und Elektroden

Grenzflächen weisen im Vergleich zu den in Kontakt stehenden Werkstoffen signifikant unterschiedliche elektrische und dielektrische Eigenschaften auf. Ein wesentlicher Grund hierfür ist die Anwesenheit von Fremdmolekülen wie z.B. Wasser- oder Gasmolekülen, Verschmutzungspartikeln und Oxidschichten, die je nach Art der Bindung an die Oberfläche schwer zu entfernen sind und ein verändertes elektrisches Verhalten verursachen können. Ein prominentes Beispiel für veränderte Oberflächeneigenschaften ist die an Freiluftisolatoren sich ansammelnde Verschmutzungsschicht, die je nach chemischer Zusammensetzung (z.B. Anteil an löslichen und unlöslichen Bestandteilen) in Verbindung mit Feuchtigkeit leitend wird und zu einer Reduzierung der Überschlagspannung führen kann [KAH-88]. In diesem Zusammenhang ist die Hydrophobie der Werkstoffoberfläche eine wesentliche Eigenschaft, durch welche das elektrische Verhalten vor allem in feuchter Umgebung bestimmt wird (siehe Kapitel 4.1). In SF₆-isolierten Hochspannungsgeräten wurden deutlich veränderte elektrische Eigenschaften von mit SF₆ Spaltprodukten verunreinigten Isolierstoffoberflächen beobachtet [BRA-90]. Werden verschmutzte Isolierstoffoberflächen für die Messung des spezifischen Durchgangswiderstands mit verschmutzten, metallischen Elektroden kontaktiert, führt dies zu schlechtem elektrischen Kontakt (blockierende Elektroden) und zu einer Verfälschung der Messergebnisse. Im Gegensatz dazu können Oberflächenverschmutzungen abhängig von der Verschmutzungsart auch als zusätzliche „Ionenquellen“ fungieren, woraus eine erhöhte Ionenleitung resultiert [DIS-92], [WED-70].

Das Elektrodenmaterial und die Oberflächenbeschaffenheit der Elektroden (z.B. Oberflächenrauheit, Kapillarität) besitzen außerdem einen wesentlichen Einfluss auf das Verhalten des spezifischen Durchgangswiderstands bei hohen elektrischen Feldstärken (vgl. Tabelle 2). Im Fall von schlechtem elektrischen Kontakt (d.h. blockierende Elektroden siehe Kapitel 3.5) stellen die Elektroden Grenzflächen dar, an welchen Ladungsträgerakkumulation stattfindet (Elektrodenpolarisation [ADA-89]). Auf diese Weise kann es zu starken Verzerrungen des elektrischen Feldes an der Grenzfläche Elektrode - Werkstoff und zu einer Änderung des spezifischen Durchgangswiderstands kommen. Über den Einfluss der

Oberflächenrauheit auf den spezifischen Oberflächenwiderstand ist bisher relativ wenig bekannt. Nakanishi hat an unbehandelten und aufgerauten Plattenprüflingen aus Epoxidharzformstoff, die in SF₆ gelagert wurden ($E < 5 \text{ kVmm}^{-1}$), einen niedrigeren Oberflächenwiderstand der aufgerauten Prüflinge festgestellt [NAK-83]. Gleichzeitig wies der Oberflächenwiderstand der aufgerauten Prüflinge eine geringere Feldstärkeabhängigkeit auf.

Mechanische Schädigung oder eine chemische Modifizierung von Isolierstoffoberflächen sind weitere mögliche Gründe für die Änderung der elektrischen Grenzflächeneigenschaften. Van der Huir hat von einer durch Feuchteanlagerung verursachten Mikroriss-Bildung an mechanisch beanspruchten Oberflächen berichtet [HUI-91]. In Mikrorissen kann es wiederum durch den Kapillareffekt [ADN-97] zu einer verstärkten Ansammlung von Feuchtigkeit kommen, womit eine Änderung der elektrischen Eigenschaften einhergeht. Das-Gupta hat durch Gamma-Bestrahlung von PE-Prüflingen eine Änderung der chemischen und morphologischen Oberflächenstruktur erzeugt, woraus ein höherer spezifischer Oberflächenwiderstand resultiert, der zudem kaum mehr von der relativen Umgebungsfeuchte abhängt [DAS-92].

Es wird deutlich, dass die dielektrischen und elektrischen Eigenschaften von Grenzflächen zahlreichen Einflussfaktoren und Alterungsmechanismen unterliegen und deshalb Grenzflächen in Isoliersystemen bei Gleichspannungsbelastung als „elektrische Schwachstellen“ zu betrachten sind. In Hochspannungsschaltgeräten ist insbesondere die Grenzfläche Isolierstoff-Gas von übergeordnetem Interesse und wird deshalb in dieser Arbeit genauer betrachtet (siehe Kapitel 4).

2.4.2 Raumladungsakkumulation an Grenzflächen

Akkumulation von Raumladungen an Grenzflächen zwischen unterschiedlichen Isolierstoffen ist bei Gleichspannungsbelastung ein wesentlicher, den kapazitiv-resistiven Feldübergang bestimmender Prozess, der kaum zu vermeiden ist (vgl. Kapitel 2.3). Neben Ladungsakkumulation durch elektrische Leitungsprozesse (Grenzflächenpolarisation) können Grenzflächenladungen in gasisolierten Hochspannungsgeräten auch durch Kontaktaufladung, Lichtbogenprozesse, Injektionsprozesse, Elektronenemission aus der Kathode oder durch Koronaentladungen an Mikrospitzen und Schmutzpartikeln entstehen [LED-08].

Werden Isoliersysteme mit „ladungsbehafteten“ Grenzflächen mit transienten Prüfspannungen beansprucht, kann es zu einer deutlichen Änderung des Isoliervermögens im Vergleich zum ladungsfreien Zustand kommen. In zahlreichen Untersuchungen mit impulsförmigen Prüfspannungen an verschiedenen Stützisolatoren für SF₆-isolierte Anlagen wurde eine signifikante Reduzierung des Isoliervermögens beobachtet, wenn sich die Polarität der Prüfspannung und der akkumulierten Oberflächenladungen („Heteroladungen“) unterscheidet (z.B. an PTFE [JUN-97], Epoxidharzformstoff [FUJ-89]). Liegen homopolare Oberflächenladungen vor, wird ein verbessertes Isoliervermögen erreicht. Ferner wurde eine

deutliche Reduzierung der Überschlagspannung bei Polaritätswechsel der anliegenden Prüfgleichspannung festgestellt, die ebenfalls auf eine Feldverzerrung durch akkumulierte Ladungen zurückzuführen ist (z.B. an Epoxidharzformstoff [NAK-83]). Über das Auftreten von kritischen elektrischen Beanspruchungen bei transientscher Spannungsbelastung aufgrund von akkumulierten Oberflächenladungen ist man sich folglich weitgehend einig. Unklarheit herrscht jedoch bei den Fragen, welche physikalischen Mechanismen den Ladungsakkumulationsprozess bei Gleichspannungsbelastung bestimmen und welcher zeitliche Akkumulationsverlauf mit welchen Zeitkonstanten in Abhängigkeit von den elektrischen und dielektrischen Eigenschaften der beteiligten polymeren Isolierstoffe zu erwarten ist.

Unter der Annahme, dass Ladungsakkumulation in Isoliersystemen mit gasförmigen Isolierstoffen rein durch elektrische Leitungsprozesse abläuft, kommen im Wesentlichen drei Mechanismen in Betracht:

- Akkumulation durch elektrische Volumenleitung im polymeren Werkstoff,
- Akkumulation durch elektrische Oberflächenleitung und
- Akkumulation durch Drift von Ionen des umgebenden Gases im elektrischen Feld

Wesentliche in der Literatur zu findende Aussagen zum dominierenden Akkumulationsmechanismus und zur beobachteten Zeit bis zum Erreichen des Sättigungszustands sind für verschiedene polymere Werkstoffe für gasisolierte Anlagen (Stütz- und Schottisolatoren in Luft oder SF₆) in Tabelle 3 zusammengefasst. Ladungsakkumulation durch Volumen- und Oberflächenleitung wird maßgeblich durch den spezifischen elektrischen Volumen- und Oberflächenwiderstand bestimmt und unterliegt folglich den im vorangehenden Kapitel geschilderten Einflussfaktoren (vgl. Abbildung 2-11). Akkumulation durch elektrische Volumenleitung im festen Isolierstoff wurde bisher als sehr langsamer und in gasisolierten Anlagen als selten maßgebender Akkumulationsmechanismus identifiziert (Zeitkonstanten größer 15 h [OKA-07]). Mangelsdorf und Cooke führten die an Stützisolatoren aus Epoxidharzformstoff in SF₆ beobachtete und nahezu gleichmäßig verteilte Ladungsdichteverteilung auf elektrische Volumenleitung mit einer nichtlinearen Volumenleitfähigkeit des Epoxidharzformstoffs zurück [MAN-78]. Gleichzeitig wurden ungleichmäßig verteilte, fleckenförmige Ladungsansammlungen mit zur Prüfgleichspannung entgegengesetzter Polarität gefunden, die durch Entladungen an leitfähigen Partikeln erklärt wurden (keine Angabe zur Zeitkonstante).

Nakanishi [NAK-83] und Kumada [KUM-04] berichten von ungleichmäßigen und bipolaren Oberflächenladungsdichteverteilungen an zylindrischen und kegeltumpfförmigen Stützisolatoren in SF₆ und in Luft, die durch elektrische Oberflächenleitung aufgrund eines scheinbar inhomogen verteilten Oberflächenwiderstands zustande kommen (Zeitkonstanten kleiner 5 h). Durch Aufrauen der Prüflingsoberfläche (Rautiefe 10-20 µm [NAK-83], 4-20 µm

[KUM-04]) konnte nach vergleichbaren Beanspruchungsdauern eine signifikant kleinere und homogen verteilte Oberflächenladungsdichte erreicht werden, was auf eine Vergleichmäßigung des spezifischen Oberflächenwiderstands zurückgeführt wurde (Zeitkonstanten größer 5 h). Dies steht im Widerspruch zu den Ergebnissen von Fujinami, der an aufgerauten Epoxidharzstützisolatoren (Rautiefe ~ 20µm) eine im Vergleich zu unbehandelten Prüflingen erhöhte Ladungsansammlung festgestellt und dies auf Mikroentladungen an Mikrospitzen zurückgeführt hat [FUJ-89].

Werkstoff	Spez. elektr. Widerstand	Dominierende Mechanismen	Zeit bis zur Sättigung	Quelle
PMMA, PTFE	$\rho_D > 10^{18} \Omega \text{cm}$ $\rho_S = 10^{15} \dots 10^{16} \Omega$	Oberflächenleitung + Gasionen (Mikroentladungen)	≈ 10 h (glatt), > 18 h (rau)	[KUM-04]
SiO ₂ -gefüllt Epoxidharz	$\rho_D = 10^{16} - 10^{17} \Omega \text{cm}$ $\rho_S = 10^{18} - 10^{20} \Omega$	Oberflächenleitung + Gasionen (Feldemission)	5 h (glatt) > 10 h (rau)	[NAK-83]
Al ₂ O ₃ - und SiO ₂ gef. Epoxidharz	unbekannt	Gasionen (Feldemission + Mikroentladungen an Staubpartikeln)	3 - 5 h	[FUJ-89]
Epoxidharz (Füllst.unb.)	unbekannt	Gasionen (Mikroentladungen)	≈ 30 min	[NIT-91]
Reines Epoxidharz	$\rho_D > 10^{19} \Omega \text{cm}$ $\rho_S > 10^{16} \Omega$	Gasionen (natürliche Ionenpaarerzeugung)	> 24 h	[KNE-84]
Al ₂ O ₃ -gef. Epoxidharz	unbekannt	Volumenleitung + Gas- ionen (leitende Partikel)	≈ 24 h	[MAN-78]

Tabelle 3 Zeit bis zum Erreichen des stationären Zustands (Sättigung) von verschiedenen Stütz- und Schottisolatoren bei Gleichspannungsbelastung in Abhängigkeit vom spezifischen elektrischen Widerstand

Neben elektrischer Oberflächenleitung wurde auch Ladungsakkumulation durch Ansammlung von Gasionen beobachtet, wobei eine erhöhte Ladungsdichte im Gas durch Feldemission aus der Kathode [NAK-83] [FUJ-89] oder Mikroentladungen an rauen Oberflächen [KUM-04] [NIT-91] und Schmutzpartikeln [FUJ-89] [MAN-78] entsteht. In der Regel geht Ladungsakkumulation durch diese Arten der Entladung mit sehr geringen Zeitkonstanten einher, da die so im Gas entstandenen freien Ladungsträger bei hohen elektrischen

Feldstärken sehr schnell naheliegende Isolierstoffoberflächen erreichen können. Gasionen, die durch natürliche Strahlung permanent entstehen, können ebenfalls durch Drift entlang der elektrischen Feldlinien zur Ladungsakkumulation beitragen [GAE-84], [LED-08]. Das Erreichen des Sättigungszustands ist bei diesem Akkumulationsmechanismus jedoch erst nach sehr langen Beanspruchungsdauern größer 24 h zu erwarten [KNE-84]. In welchem Maße Akkumulation durch Gasionen stattfindet, hängt folglich stark von der verfügbaren Ladungsdichte im Isoliergas ab. Die deutlichen Unterschiede zwischen den Zeiten bis zum Erreichen der Sättigungsladungsdichte in Tabelle 3 sind deshalb vermutlich durch eine unterschiedliche Oberflächenbeschaffenheit der verwendeten Elektroden und Prüflinge sowie durch eine unterschiedliche Konzentration an Schmutzpartikeln bedingt. Das Langzeitakkumulationsverhalten in teilentladungsfreien Isoliersystemen mit gasförmigen Isolierstoffen ($t > 24$ h) bei Gleichspannungsbelastung wurde bisher kaum erforscht. Ferner ist der quantitative Einfluss des spezifischen elektrischen Widerstands auf die Zeitkonstante des Ladungsakkumulationsvorgangs in Isoliersystemen mit gasförmigen Isolierstoffen unklar.

Zur Reduzierung von Ladungsakkumulation in gasisolierten Anlagen wurden einige Untersuchungen an Stützisolatoren mit unterschiedlichem Design durchgeführt. Durch Minimierung der Normalkomponente des elektrischen Feldes auf entsprechend geformten Stützisolatoren konnte eine deutliche Reduzierung der Ladungsansammlung erreicht werden [FUJ-89], [NAK-91]. Ferner nimmt die Anzahl an speziell entwickelter Software zur rechnergestützten Modellierung und Optimierung von Isolatoren für sehr hohe Gleichspannungen zu [VOL-04], [DEL-09]. Die Optimierung erfolgt hierbei hinsichtlich möglichst geringer Normalkomponenten der elektrischen Feldstärke und einer gleichmäßigen Tangentialfeldstärke. Als ein weiterer viel versprechender Ansatz zur Reduzierung von Ladungsakkumulation bei Gleichspannungsbelastung wurde das Aufbringen einer Beschichtung mit einem spezifischen Oberflächenwiderstand im Bereich von ca. 10^{11} - $10^{12}\Omega$ gefunden [MES-01], wobei die thermische und elektrische Langzeitbeständigkeit der Beschichtung deren Wirksamkeit maßgeblich bestimmt. Im Widerspruch zu den Ergebnissen in [MES-01] stehen die Erkenntnisse von Okabe, der an beschichteten Stützisolatoren (spezifischer Oberflächenwiderstand $10^{14}\Omega \dots 10^{15}\Omega$) eine erhöhte Ladungsansammlung beobachtet hat [OKA-07]. Volpov zweifelt zudem an der grundsätzlichen Wirksamkeit einer (halb-)leitenden dielektrischen Beschichtung [VOL-04]. Zwar können die Zeitkonstanten des kapazitiv-resistiven Übergangs durch ein leitendes „Coating“ deutlich reduziert werden, Ladungsakkumulation findet allerdings aufgrund eines vor allem an Tripelpunkten (= Grenzfläche zwischen Elektrode, Feststoff und Gas) vorliegenden örtlichen Gradienten der Tangentialfeldstärke dennoch statt (vgl. Gl. 35), was wiederum zu deutlichen Felderhöhungen führen kann. Um eine sinnvolle Auswahl von polymeren Werkstoffen für Isoliersysteme bei Gleichspannungsbelastung durchführen zu können, ist folglich neben dem Ladungsakkumulationsverhalten auch das Ladungsabbauverhalten in Abhängigkeit von den

elektrischen und dielektrischen Eigenschaften der Werkstoffe für diese Arbeit von besonderem Interesse (siehe Kapitel 4.3).

Raumladungsakkumulation findet auch innerhalb von festen Isolierstoffen statt, wenn ein örtlicher Gradient des spezifischen elektrischen Widerstands vorliegt (z.B. an Grenzflächen Matrix-Füllstoff, inhomogene Temperatur- und Feldstärkeverteilung). Die daraus resultierende Verzerrung des lokalen elektrischen Feldes kann beispielsweise in Kabeln zur Feldinversion führen [RIE-01] oder elektrische Alterungsmechanismen hervorrufen [DIS-97]. Eine lokale Feldverzerrung durch „überschüssige“ Raumladungen geht in festen, polymeren Isolierstoffen meist mit dem Einsatz von Injektionsprozessen aus den Elektroden einher („Threshold Field“) [MON-00], [DIS-05]. Die Qualität des elektrischen Kontakts zwischen polymeren Isolierstoffen und Metallen oder Halbleitern (z.B. in Kabeln [FAB-07]) spielt folglich eine wichtige Rolle für das Auftreten von Raumladungsakkumulation innerhalb von polymeren Werkstoffen und bestimmt die Langzeitbeständigkeit von elektrischen Betriebsmitteln. Die rapide Entwicklung von verschiedenen Methoden zum Messen von Raumladungen innerhalb von elektrisch beanspruchten Isolierstoffen [MOR-97] erlaubt neuerdings auch eine direkte Korrelation zwischen dem Auftreten von Raumladungen und dem spezifischen elektrischen Widerstand, wobei Raumladungen meist mit einem nichtlinearen Anstieg der Durchgangstromdichte mit der Prüfgleichspannung (vgl. SCLC in Kapitel 3.6) einhergehen [DIS-05]. Im Bereich niedriger elektrischer Feldstärken $E < 10 \text{ kVmm}^{-1}$ bei Raumtemperatur (d.h. ohmsches Verhalten des Durchgangswiderstands) konnte an LDPE-Prüflingen mit der PEA-Methode keine signifikante Ladungsakkumulation beobachtet werden (erreichbare Messunsicherheit $\sim 0,1 \text{ Cm}^{-3}$ [LAU-09]). In Kompositwerkstoffen [GAL-05], Mehrschichtdielektrika [DEL-08] und faserverstärkten Kunststoffen [TAN-07] wurde jedoch auch bei niedrigen Feldstärken $E \leq 10 \text{ kVmm}^{-1}$ Raumladungsakkumulation an Grenzflächen ähnlich dem Wagner-Maxwell Modell gemessen (vgl. Kapitel 2.3.2). Ein Polaritätswechsel der Prüfgleichspannung kann bei akkumulierten Raumladungen in festen Isolierstoffen je nach Polarität der Ladungsträger zu erhöhten elektrischen Feldbeanspruchungen führen und auf diese Weise Alterungsmechanismen auslösen oder beschleunigen [FU-08].

Akkumulierte Raumladungen können folglich sowohl innerhalb von Werkstoffen als auch auf Grenzflächen zwischen Isolierwerkstoffen zu kritischen elektrischen Beanspruchungen und elektrischen Alterungseffekten führen. Die Untersuchung der maßgebenden Ladungsakkumulations- und abbaumechanismen ist für den Einzelfall notwendig, um ein grundlegendes Verständnis der physikalischen Vorgänge zu entwickeln, welches in die Entwicklung von Betriebsmitteln bei Gleichspannungsbelastung mit eingebracht werden muss. In dieser Arbeit soll vorwiegend die Grenzfläche Gas-Isolierstoff näher betrachtet werden.

2.4.3 Sonstige Effekte

In diesem Kapitel wird auf weitere Phänomene hingewiesen, die in Isoliersystemen bei Gleichspannungsbelastung auftreten können, in dieser Arbeit jedoch nicht weiter untersucht werden.

Ionenmigration

Ionenleitung in organischen und anorganischen Isolierstoffen geht mit einem Massetransport einher. Während einer langen Betriebsdauer von mehreren Jahrzehnten kann dies vor allem bei sehr alkalireichen Glaskappenisolatoren zu einer Änderung der mechanischen Eigenschaften führen. Zur Prüfung der durch Ionenmigration veränderten Eigenschaften empfiehlt die Norm VDE 0446 Teil 5 die Durchführung der Ionen-Migrationsprüfung [VDE-96]. Hierzu werden zu prüfende Isolatoren einer zu bestimmenden Prüfgleichspannung und einer erhöhten Temperatur ausgesetzt, woraus ein erniedrigter Isolationswiderstand und ein erhöhter Durchgangsstrom resultieren. Gleichzeitig erfolgt eine permanente Messung des Durchgangsstroms. Die Prüfung ist beendet wenn die in 50 Jahren zu erwartende Ladungsmenge Q_{50} durch den Isolator geflossen ist. Durch Messung der mechanischen Eigenschaften der Prüflinge vor und nach der Ionen-Migrationsprüfung kann schließlich eine Aussage über den Einfluss der Ionenmigration gemacht werden. Untersuchungen an Porzellanlangstabisolatoren [LI-07] und Kunststoff-Verbundisolatoren [ZHI-03] haben eine vernachlässigbare Migration von Alkali-Ionen und eine vernachlässigbare Änderung der Biege- und Zugfestigkeit ergeben.

Verschmutzungs- und Fremdschichtverhalten von HVDC-Isolatoren

Isolatoren unter Gleichspannungsbelastung zeigen ein anderes Verschmutzungsverhalten als Isolatoren für Wechselspannungsanlagen. Dies muss bei der Bemessung von Isolatoren berücksichtigt werden. Der natürliche Verschmutzungsprozess wird im Wesentlichen durch die Windverhältnisse, die Gravitationskraft und das elektrische Feld bestimmt [CIG-00]. Die bei Gleichspannungsbelastung wirkende elektrostatische Kraft kann hierbei zu erhöhter Schmutzansammlung auf Isolatoroberflächen führen, was in Gebieten mit geringer Windaktivität, die für HVAC-Isolatoren als nahezu „sauber“ eingestuft sind, in Langzeituntersuchungen mit HVDC-Isolatoren beobachtet wurde [WU-97]. Das Fremdschichtverhalten von verschmutzten HVDC-Isolatoren unterscheidet sich ebenfalls vom Verhalten bei Wechselspannungsbeanspruchung, was vorwiegend am fehlenden Nulldurchgang der Spannung liegt [CIG-00]. Auf diese Weise wird das Wachstum von Vorlichtbögen begünstigt und die Überslagspannung erniedrigt. HVDC-Porzellanisolatoren sollten deshalb mit einem im Vergleich zu HVAC-Isolatoren der gleichen Spannungsebene um 20%-30% längeren spezifischen Kriechweg (bezogen auf Effektivwert der Leiter-Erde-Spannung) ausgestattet werden [VER-83], [XAV-90]. HVDC-Verbundisolatoren zeigen

bisher im Vergleich zur Wechsellastbeanspruchung kein signifikant verschlechtertes Fremdschichtverhalten [FON-02].

Ein weiteres Phänomen bei Gleichspannungsbelastung ist die stark reduzierte Überschlagnspannung von horizontal montierten Wanddurchführungen bei ungleichmäßiger Oberflächenbefeuchtung („uneven wetting“). Hierbei können Trocken- und Feuchtzonen entstehen, woraus eine stark verzerrte Potentialverteilung resultiert. Bei ausreichend hoher Leitfähigkeit der Feuchtzonen fällt nahezu die gesamte Prüfspannung über der Trockenzone ab, was schließlich zum Überschlag führt [RIZ-91].

2.5 Aufgabenstellung

Ein wesentliches Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung verschiedener Einflussfaktoren auf den spezifischen elektrischen Widerstand von verschiedenen polymeren Isolierstoffen für den Einsatz innerhalb und außerhalb von Hochspannungsschaltgeräten für HGÜ-Systeme (siehe Abbildung 2-11). Nach Identifizierung und Quantifizierung der maßgebenden Einflussfaktoren, soll anschließend deren Auswirkung auf die Potentialverteilung entlang von in atmosphärischer Luft und bei verschiedenen Umgebungsbedingungen gelagerten Isolierstoffrohren experimentell untersucht werden. Ferner soll auf der Basis der experimentell bestimmten Isolierstoff-kennwerte ein Programm zur Simulation des kapazitiv-resistiven Feldübergangs unter Berücksichtigung elektrischer Leitungsprozesse in der umgebenden Luft entwickelt werden.

Für die Untersuchungen werden platten- und rohrförmige Prüflinge bestehend aus polymeren Isolierstoffen verwendet, die den für Hochspannungsschaltgeräte relevanten Werkstoffgruppen der Thermoplaste (Polytetrafluorethylen = PTFE), der Duroplaste (gefüllter und ungefüllter Epoxidharzformstoff) und der Elastomere (Silikonelastomer) angehören. Ferner wird ein rohrförmiger Prüfling aus faserverstärktem Verbundwerkstoff für die Untersuchungen herangezogen. Gemäß den Angaben eines Herstellers von Schaltgeräten wurde eine Tabelle mit realistischen Bereichen der relevanten Beanspruchungsgrößen erstellt, welche die Grundlage für die Auslegung der Experimente bildet (Tabelle 4).

Beanspruchungsgröße	Bereich	Bemerkung
Temperatur	$248 \text{ K} < T < 378 \text{ K}$	In Anlehnung an VDE 0670 Teil 1000 [VDE-02]
Elektrische Feldstärke	$E < 3 \text{ kVmm}^{-1}$	Richtwert für die Dimensionierung
Relative Luftfeuchte	0% ... 100%	Auch Isolierungen in gasisolierten Anlagen können während der Revision oder vor der Montage hohen relativen Umgebungsfeuchten ausgesetzt sein

Tabelle 4 Bereich der relevanten Beanspruchungsgrößen als Basis zur Auslegung der experimentellen Untersuchungen

Der Ladungsakkumulations- und abbauprozess soll für Beanspruchungsdauern größer als 24 Stunden und bei verschiedenen Umgebungsbedingungen experimentell untersucht werden. Hierbei ist von besonderem Interesse, welcher quantitative Zusammenhang zwischen dem spezifischen elektrischen Widerstand der verschiedenen Werkstoffe und den maßgebenden Ladungsakkumulations- und Ladungsabbaumechanismen besteht.

3 Ladungstransportmechanismen in polymeren Isolierstoffen

In diesem Kapitel werden die bekanntesten Modellvorstellungen zum Ladungstransport in polymeren Isolierstoffen im stationären Zustand vorgestellt, die meist zur Erklärung von experimentellen Ergebnissen herangezogen werden. Dazu soll zunächst das ursprünglich für anorganische Halbleiter entwickelte Energiebändermodell behandelt und dessen Anwendbarkeit speziell für polymere Isolierstoffe näher erläutert werden.

3.1 Energiebändermodell

Ladungstransport in polymeren Isolierstoffen kann durch Ionen, Elektronen und Löcher (fehlende Elektronen) erfolgen. Im Gegensatz zu den meist als dissoziierte Fremdmoleküle vorliegenden Ionen können Elektronen nur zum Ladungstransport beitragen, wenn sie sich in einem ausreichend hohen energetischen, delokalisierten Zustand befinden. Zur Beschreibung des energetischen Zustands von Elektronen in Atomen und Molekülen, in Abhängigkeit von Ort und Zeit, ist eine quantenmechanische Betrachtung notwendig (d.h. Berücksichtigung der Welleneigenschaften der Elektronen), da die Wellenlängen der Elektronen im Bereich der Abstände zwischen Molekülen liegen [HIP-54]. Hierfür muss für jedes vorhandene Elektron eine Lösung der Schrödinger-Gleichung gefunden werden, welche der Elektronen-Wellenfunktion entspricht [BLY-05]. Für bestimmte Energieniveaus nimmt die Wellenfunktion reelle Werte an. Diese Energieniveaus entsprechen erlaubten Zuständen von Elektronen und bilden bei mehreren, direkt benachbarten Molekülen „quasi-kontinuierliche“ Energiebänder [DIS-92], [SEA-82]. Je mehr Atome hierbei in direkter Wechselwirkung zueinander stehen, desto kontinuierlicher ist das resultierende Energieband (Abbildung 3-1). Nicht erlaubte Zustände sind hingegen Energieniveaus, die zu komplexen Werten der Wellenfunktion führen (verbotene Zone). Die Breite der Energiebänder wird von der Wechselwirkung zwischen verschiedenen Molekülen bestimmt. Je stärker die Wellenfunktionen der Elektronen überlappen (d.h. je stärker die Wechselwirkung), desto breiter ist das Energieband und desto beweglicher sind die Elektronen (weil ihre effektive Masse abnimmt [SEA-82]). In kristallinen Phasen eines polymeren Werkstoffs liegen, im Vergleich zu beispielsweise Metallen, schwache intermolekulare Wechselwirkungen und deshalb sehr schmale Energiebänder im Bereich von 0,1 – 0,5 eV [LEW-78] vor (Abbildung 3-2). In amorphen Phasen ist eine quantenmechanische Betrachtung nach dem Energiebändermodell aufgrund der fehlenden Fernordnung und der sehr schwachen Wechselwirkungen zwischen Makromolekülen kaum möglich. Amorphe Phasen werden deshalb näherungsweise durch dasselbe Bändermodell wie in kristallinen Phasen, jedoch mit einer erhöhten Haftstellendichte beschrieben (siehe Abbildung 3-3).

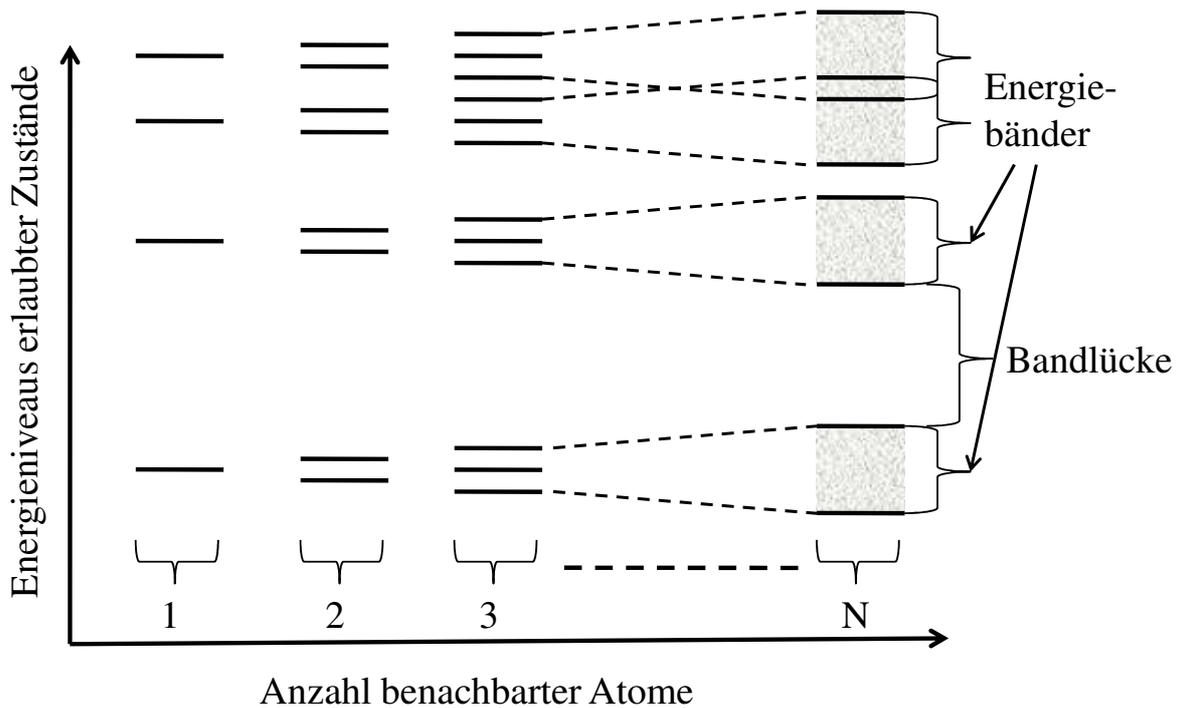


Abbildung 3-1: Entstehung von quasi-kontinuierlichen Energiebändern für Elektronen in Abhängigkeit von der Anzahl der benachbarten Atome [DIS-92]

Die Wahrscheinlichkeit $p(W, T)$, dass ein Zustand mit einem Energieniveau W bei einer absoluten Temperatur T (in K) mit einem Elektron besetzt ist, kann mit der Fermi-Dirac-Verteilung beschrieben werden [DIS-92]:

$$p(W, T) = \left(1 + \exp\left(\frac{W - W_f}{kT}\right) \right)^{-1} \quad \text{Gl. 37}$$

W_f : Fermi-Energie (in eV)

k : Boltzmann-Konstante (in JK^{-1})

Die Fermi-Energie entspricht hierbei dem Energieniveau, unterhalb welchem sich bei $T = 0 \text{ K}$ alle vorhandenen Elektronen befinden. Bei Temperaturen oberhalb des absoluten Nullpunktes besitzt ein Zustand mit dem Energieniveau $W = W_f$ eine 50-prozentige Wahrscheinlichkeit, dass er mit einem Elektron besetzt ist. Das am absoluten Nullpunkt $T = 0 \text{ K}$ energetisch am höchsten liegende, mit Elektronen besetzte Energieband wird als *Valenzband* W_V bezeichnet, wohingegen das am niedrigsten liegende, „leere“ Energieband das *Leitungsband* W_L bildet (Abbildung 3-2). Die Austrittsarbeit ϕ steht für die Energiedifferenz zwischen dem Fermi-Niveau und dem Vakuum-Niveau und gibt die zum Entfernen eines Elektrons aus einem neutralen Molekül aufzubringende Energie wieder. Die Elektronenaffinität W_{ea} ist als Differenz zwischen dem Vakuum-Niveau und dem unteren Rand des Leitungsbands W_L definiert und entspricht der frei werdenden Energiemenge, wenn sich ein Elektron an ein neutrales Molekül anlagert.

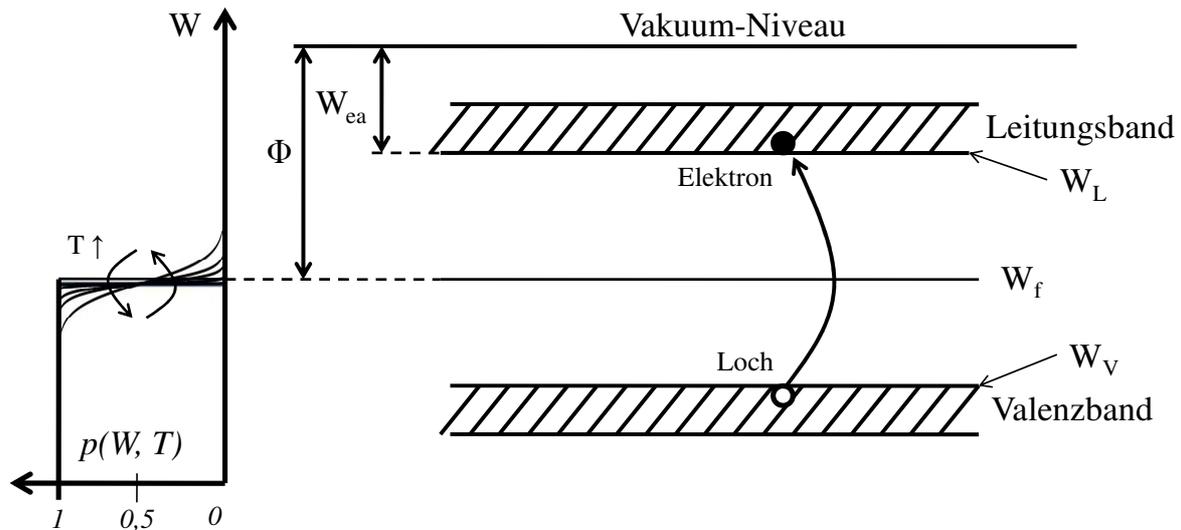


Abbildung 3-2: Idealisiertes Energiebändermodell für rein kristalline Werkstoffe [DIS-92]

Durch thermische oder photonische Anregung können Elektronen bei höheren Temperaturen $T > 0$ K aus dem Valenzband in das Leitungsband gehoben werden und zum Ladungstransport beitragen. Isolierende Werkstoffe zeichnen sich durch einen großen energetischen Bandabstand $W_g > 2$ eV zwischen Valenz- und Leitungsband aus [DIS-92], so dass bei niedrigen Temperaturen nur sehr wenige Elektronen im Leitungsband vorliegen (für $T = 293$ K siehe Tabelle 5). Sehr hohe Werte für den Bandabstand wurden an teilkristallinen Werkstoffen, wie z.B. Polyethylen mit $W_g = 8,8$ eV [TEY-05] und Polytetrafluorethylen mit $W_g = 8,4$ eV [IED-84], experimentell bestätigt. Die Elektronendichte n_E im Leitungsband kann näherungsweise mithilfe der Fermi-Dirac-Verteilung und mit der Zustandsdichte $N(W)$ (in $\text{m}^{-3}\text{eV}^{-1}$) im Energiebereich $W \geq W_L$ berechnet werden [DIS-92]:

$$n_E = \int_{W_L}^0 p(W, T) N(W) dW \approx N_{eff} \cdot p(W_L, T) \quad \text{Gl. 38}$$

In Tabelle 5 sind verschiedene Werte der Elektronendichte n_E bei verschiedenen Bandabständen gegeben. Die Werte wurden unter der Annahme einer effektiven Zustandsdichte $N_{eff} \approx 10^{23}\text{cm}^{-3}$ berechnet, was der ungefähren Atomdichte in einem kristallinen Werkstoff entspricht [DIS-92]. Zusätzlich sind die korrespondierenden Werte der elektrischen Leitfähigkeit κ angegeben, die gemäß Gl. 10 mit einer für rein ohmsch-leitende Werkstoffe typischen Elektronenbeweglichkeit $\mu = 10\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ unter Vernachlässigung des Ionen- und Löcheranteils berechnet wurden (Annahme: Fermi-Niveau W_f liegt in der Mitte der Bandlücke).

W_g [eV]	$p(W_L, T)$	n_E [cm ⁻³]	κ [Scm ⁻¹]	Bemerkung
0	1	10^{23}	$1,6 \cdot 10^5$	Typ: Leiter
1	$2,51 \cdot 10^{-9}$	$2,51 \cdot 10^{14}$	$4,02 \cdot 10^{-4}$	Typ: Halbleiter
2	$6,30 \cdot 10^{-18}$	$6,30 \cdot 10^5$	$1,01 \cdot 10^{-12}$	Typ: Isolator
4	$3,97 \cdot 10^{-35}$	$3,97 \cdot 10^{-12}$	$6,35 \cdot 10^{-30}$	Typ: Isolator
8,8	$2,08 \cdot 10^{-76}$	$2,08 \cdot 10^{-53}$	$3,32 \cdot 10^{-71}$	Polyethylen

Tabelle 5 Elektronendichte im Leitungsband und resultierende intrinsische elektrische Leitfähigkeit eines rein kristallinen Werkstoffs in Abhängigkeit vom Bandabstand W_g $T = 293$ K, Vernachlässigung von Ionen- und Löcherleitung $N_{eff} \approx 10^{23} \text{cm}^{-3}$

Die *intrinsische Leitfähigkeit* (auch: Eigenleitfähigkeit) von polymeren Isolierstoffen ist demzufolge vernachlässigbar (selbst hochkristalline Polymerwerkstoffe weisen elektrische Leitfähigkeiten $\kappa < 10^{-25} \text{Scm}^{-1}$ auf). Der Ladungstransport wird also maßgeblich durch extrinsische Ladungsträger, wie z.B. injizierte Elektronen und Löcher, dissoziierte Ionen oder aus Haftstellen oder Donatoren freigesetzte Elektronen dominiert.

Die für die obige Berechnung gewählte Elektronenbeweglichkeit μ resultiert nach dem ohmschen Leitungsmodell (d.h. ausschließlich Transport von freien Ladungsträgern über das Leitungs- oder Valenzband) aus folgendem Zusammenhang [DIS-92]:

$$\mu = e \cdot \tau_c / m^* \quad \text{Gl. 39}$$

e : Elementarladung (in As)

τ_c : mittlere Zeitdauer zwischen zwei Stößen (in s)

m^* : effektive Elektronenmasse (in kg)

Unter der Annahme, dass die effektive Elektronenmasse m^* der Elektronenruhemasse $m_e = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{kg}$ entspricht und die minimale mittlere Stoßzeit bei Raumtemperatur $\tau_c = l_c / v_{th} \approx 2 \cdot 10^{-15} \text{s}$ beträgt (minimale mittlere freie Weglänge $l_c \approx 0,2 \text{ nm}$, thermische Elektronengeschwindigkeit bei Raumtemperatur $v_{th} \approx 10^7 \text{cm s}^{-1}$ [DIS-92]), ergibt sich eine minimale Elektronenbeweglichkeit für rein ohmsche Leitung im Bereich von $\mu = 1 \dots 10 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$. Typische Werte für die Elektronenbeweglichkeit in polymeren Werkstoffen liegen jedoch deutlich unterhalb dieses Bereichs ($\mu = 10^{-2} \dots 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$), was auf die Existenz von beweglichkeitsmindernden „Haftstellen“, d.h. Energiezuständen in der verbotenen Zone, hindeutet (auch: Traps oder localized states). Die reduzierte Elektronenbeweglichkeit in haftstellenbehafteten Werkstoffen kann durch Multiplikation mit einem Korrekturfaktor θ berücksichtigt werden, der sich aus dem Verhältnis der

Ladungsträgerdichte im Leitungsband n_E und der Ladungsträgerdichte in Haftstellen n_H auf dem Energieniveau W_H wie folgt ergibt [DIS-92]:

$$\theta = \frac{n_E}{n_H} = \frac{N_{eff}}{N_H} \exp\left(-\frac{W_L - W_H}{kT}\right) = \frac{N_{eff}}{N_H} \exp\left(-\frac{\Delta W}{kT}\right) \quad \text{Gl. 40}$$

N_{eff} : effektive Zustandsdichte (in m^{-3})

N_H : Dichte der Haftstellen mit dem Energieniveau W_H (in m^{-3})

ΔW : Haftstellentiefe (in eV)

Es wird deutlich, dass die Elektronenbeweglichkeit bei rein ohmscher Elektronenleitung indirekt proportional zur Haftstellendichte N_H ist und in etwa exponentiell mit der Haftstellentiefe ΔW abnimmt. Je nach Werkstoff sind Korrekturfaktoren $\theta = 10^{-10} \dots 10^{-6}$ möglich, wodurch die große Diskrepanz zu dem oben berechneten Beweglichkeitsbereich $\mu = 1 \dots 10 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ von haftstellenfreien Werkstoffen erklärt werden kann [DIS-92].

Trotz der für ohmsche Leitung beweglichkeitsmindernden Wirkung, geht eine erhöhte Haftstellendichte in der Regel mit einer erhöhten elektrischen Leitfähigkeit einher, da im Vergleich zu haftstellenfreien Werkstoffen eine insgesamt größere Anzahl an Ladungsträgern, d.h. Elektronen und Löcher, durch Hüpf- oder Tunnelprozesse zum Ladungstransport beitragen können. Ferner nimmt die Beweglichkeit von Elektronen und Löchern für Hüpf- und Tunnelprozesse mit der Haftstellendichte zu [BLA-01]. Grundsätzlich ist zwischen zwei Arten von Haftstellen zu unterscheiden (Abbildung 3-3):

- *Flache Haftstellen* („shallow traps“) mit einer Haftstellentiefe $\Delta W < 0,3 \text{ eV}$ und
- *Tiefe Haftstellen* („deep traps“) mit einer Haftstellentiefe $\Delta W > 0,3 \text{ eV}$

Hierbei ist zu beachten, dass der Übergang von flachen zu tiefen Haftstellen fließend ist und verschiedene Autoren unterschiedliche Grenzwerte für die Haftstellentiefe ΔW angeben. Entscheidend für den Ladungstransport in polymeren Isolierstoffen ist jedoch weniger die Festlegung auf einen Grenzwert ΔW , sondern die Verweildauer t_H von Ladungsträgern in Haftstellen, die wiederum stark von der Temperatur und der Haftstellendichte abhängt (siehe Kapitel 3.4). Je kürzer die Verweildauer t_H , desto höher ist die resultierende elektrische Leitfähigkeit. Bei hohen Temperaturen tragen beispielsweise auch tiefere Haftstellen zum Ladungstransport bei, was die Schwierigkeit der Festlegung eines Grenzwerts für ΔW verdeutlicht. In dieser Arbeit wird die Einteilung der Haftstellen in Anlehnung an den Übersichtsbeitrag von Gilbert Teyssèdre durchgeführt [TEY-05].

Flache Haftstellen sind beispielsweise durch lokale Konformationsunterschiede, eine ungleichmäßige Molmasseverteilung oder freies Volumen gegeben (vgl. Kapitel 2.2.2). Die Haftstellendichte ist folglich in amorphen Gebieten höher als in kristallinen Phasen (bei amorphem PE typischerweise 10^{21} cm^{-3} [TEY-05]). Ferner können Elektronen und Löcher in flachen Haftstellen nahe dem Leitungs- und Valenzband zum Ladungstransport beitragen,

indem diese entweder durch thermische Anregung in das Leitungsband gehoben werden oder sich durch einen thermisch aktivierten Hüpfprozess, durch einen Tunnelprozess oder durch eine Kombination aus Beidem von Haftstelle zu Haftstelle bewegen. Aufgrund der geringen Haftstellentiefe liegt die mittlere Verweildauer von Ladungsträgern in flachen Haftstellen bei Raumtemperatur in einem niedrigen Bereich von 10^{-13} s bis 10^{-11} s [TEY-05].

Verunreinigungsmoleküle, oxidative Spaltprodukte, Verzweigungen, polare Substituenten oder ungesättigte kovalente Bindungen gelten in polymeren Werkstoffen als tiefe Haftstellen [TEY-05]. Zudem stellen Grenzgebiete zwischen amorphen und kristallinen Phasen tiefe Haftstellen dar (Haftstellentiefe ca. 0,6 eV in PE [TEY-05]). Aufgrund der hohen zu überwindenden Energiebarriere und der geringeren Dichte (ca. 10^{15} - 10^{19} cm⁻³), tragen tiefe Haftstellen kaum zum Ladungstransport bei, sondern bestimmen vielmehr das Ladungsakkumulationsverhalten innerhalb des Werkstoffs. Die Verweildauer eines Ladungsträgers in tiefen Haftstellen kann abhängig von der Haftstellentiefe im Bereich von einige Sekunden bis hin zu mehreren Stunden und Tagen liegen (z.B. $t_H \approx 500$ s bei $\Delta W = 1$ eV [MEU-00]).

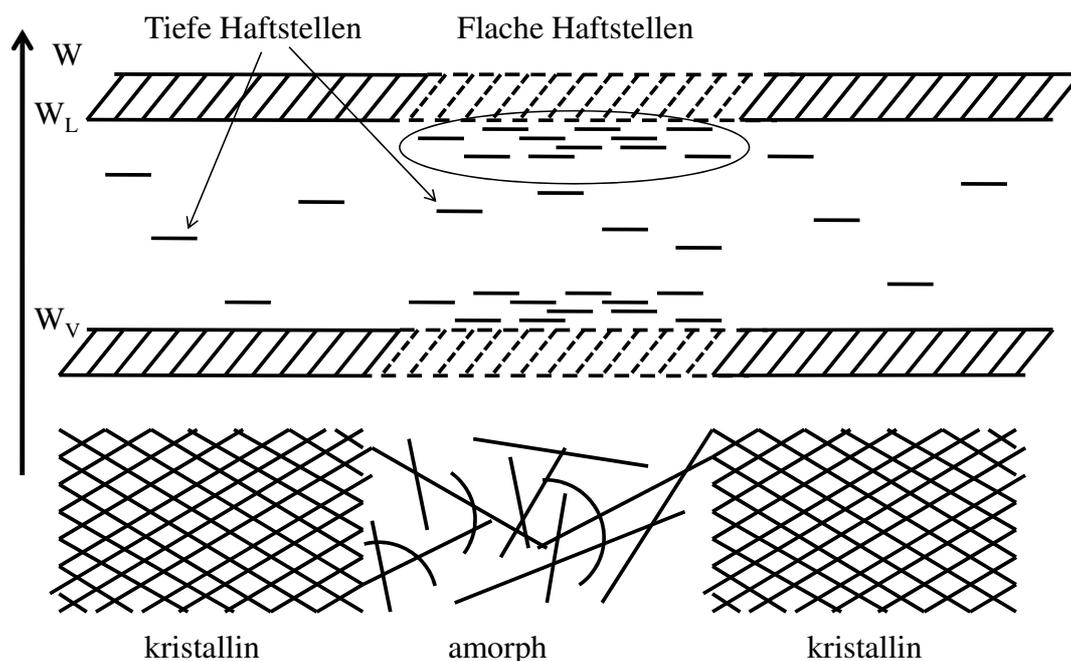


Abbildung 3-3: Energiebändermodell in Grenzgebieten zwischen amorphen und kristallinen Phasen [SEA-82]

Zur quantitativen Beschreibung des Ladungstransports durch polymere Werkstoffe ist folglich die Kenntnis der Haftstellendichte und der Verteilung der Haftstellentiefe unabdingbar. Da diese Größen jedoch meist unbekannt oder nur sehr aufwändig zu bestimmen sind, werden zur Simulation der Durchgangsströme bei Gleichspannungsbelastung oft vereinfachende Annahmen, wie z.B. Haftstellen mit nur einer Haftstellentiefe [LAU-09] oder eine exponentielle Verteilung der Haftstellentiefe [BOU-05], gemacht.

3.2 Ionenleitung

In polymeren Isolierstoffen tritt insbesondere bei niedrigen elektrischen Feldstärken fast ausschließlich Ionenleitung auf, da eine Generation von Elektronen und Löchern durch beispielsweise Injektionsprozesse oder Elektronenfreisetzung aus Fehlstellen (Poole-Frenkel-Effekt) noch nicht stattfindet [KAH-88], [ODW-73]. Ein wesentliches Merkmal der resultierenden Ionenleitfähigkeit κ ist eine Temperaturabhängigkeit, die dem Arrhenius-Gesetz folgt:

$$\kappa = \kappa_0 \cdot \exp\left(-\frac{W_a}{kT}\right) \quad \text{Gl. 41}$$

W_a : Aktivierungsenergie [eV]

κ_0 : Stoffkonstante [Scm^{-1}]

k : Boltzmann-Konstante [eVK^{-1}]

Die Werte der Aktivierungsenergie W_a und der Stoffkonstante κ_0 werden meist experimentell ermittelt und charakterisieren die Temperaturabhängigkeit der Ionenleitfähigkeit eines Werkstoffs (vgl. Kapitel 2.4.1). Das zugrunde liegende Leitungsmodell geht von einem thermisch stimulierten Ionentransport zwischen geeigneten Gitterplätzen oder freien Volumina aus. Die theoretische Herleitung erfolgt am einfachen Beispiel eines regelmäßigen Kristallgitters (Abstand a zwischen Gitterplätzen), in dessen Zentrum sich eine Vakanz V befindet, welche durch benachbarte Anionen oder Kationen aufgefüllt werden kann. Die Vakanz wandert auf diese Weise durch das Kristallgitter und muss dafür den Potentialwall zu einem benachbarten Anion oder Kation überwinden (die Betrachtung kann auch aus Sichtweise eines Kations oder Anions umgeben von Vakanz erfolgen). Dies geschieht erst durch thermische Anregung der Vakanz mit der Gibbs-Energie ΔG , die sich aus der Differenz zwischen der Enthalpie ΔH und dem Produkt aus absoluter Temperatur T und Entropie S ergibt [ODW-73]. Das externe elektrische Feld E bewirkt nun in Feldrichtung eine Absenkung und entgegen der Feldrichtung eine Erhöhung der zu überwindenden Potentialbarriere um den Betrag $0,5eEa$ (Abbildung 3-4). Die Wahrscheinlichkeit $p_I(+a)$ bzw. $p_I(-a)$, dass die Vakanz V im Zeitintervall dt einen benachbarten Gitterplatz in Feldrichtung $(+a)$ bzw. entgegen der Feldrichtung $(-a)$ einnimmt, ist dann gegeben durch [MOT-48], [ODW-73], [DIS-92]:

$$p_I(+a) = v_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G - 0,5eEa}{kT}\right) dt$$

$$p_I(-a) = v_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G + 0,5eEa}{kT}\right) dt$$

Gl. 42

v_0 : Escape-Frequenz (in Hz)

ΔG : Gibbs-Energie (in eV)

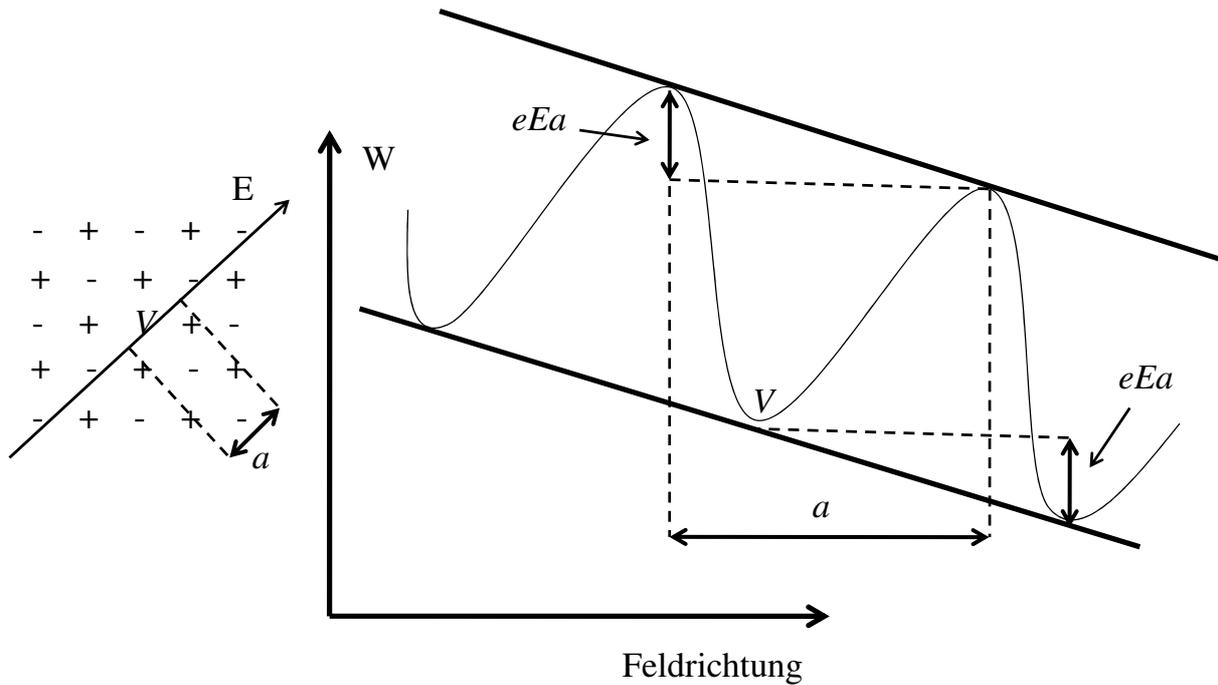


Abbildung 3-4: Links: Vakanz im Zentrum eines regelmäßigen Kristallgitters, Rechts: Wirkung eines elektrischen Feldes mit der Feldstärke E auf die Potentialbarriere zwischen Gitterplätzen mit dem Abstand a [DIS-92]

Die Escape-Frequenz ν_0 ist indirekt proportional zum Quadrat der Frequenz der Kristallgitterschwingungen ν in der Umgebung der Vakanz und kann näherungsweise durch folgenden Zusammenhang abgeschätzt werden [DIS-92]:

$$\nu_0 \approx \left(\frac{kT}{h}\right)^3 \frac{1}{f\nu^2} \quad \text{Gl. 43}$$

- ν : Frequenz der Gitterschwingungen in direkter Umgebung der Vakanz (in Hz)
- h : Planck-Konstante (in eVs)
- f : Freiheitsgrad (Anzahl an Richtungen, in die sich die Vakanz bewegen kann)

Bei Raumtemperatur liegt die Escape-Frequenz ν_0 meist im Bereich von 10^{12} Hz bis 10^{13} Hz. Die Wahrscheinlichkeit einer Bewegung zum benachbarten Gitterplatz in Feldrichtung ist folglich durch die Differenz $p_I(+a) - p_I(-a)$ gegeben. Die mittlere Driftgeschwindigkeit v_d beim Anlegen eines elektrischen Feldes kann dann wie folgt ermittelt werden [MOT-48]:

$$v_d = \frac{a}{dt} \cdot (p_I(+a) - p_I(-a)) = a\nu_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right) \cdot 2 \sinh\left(-\frac{eEa}{2kT}\right) \quad \text{Gl. 44}$$

Die Driftgeschwindigkeit $v_d = \mu E$ ist direkt proportional zur Stromdichte $J \sim \mu E \sim \kappa E$ durch einen Werkstoff und gibt somit Auskunft über die Temperatur- und Feldstärkeabhängigkeit der Ionenleitfähigkeit. Bei niedrigen elektrischen Feldstärken gilt $eEa \ll kT$, so dass der

Sinus Hyperbolicus näherungsweise seinem Argument entspricht ($\sinh(x) \approx x$). Die Ionenbeweglichkeit μ_I ist dann bei niedrigen elektrischen Feldstärken durch folgenden Zusammenhang bestimmt:

$$\mu_I = \frac{ea^2}{kT} \cdot v_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right) \quad \text{Gl. 45}$$

Die obige Gleichung für die Ionenbeweglichkeit gilt näherungsweise auch in polymeren Werkstoffen, wobei der mittlere Abstand a zwischen Vakanzen vor allem in amorphen Gebieten örtlich stark variiert. Es wird deutlich, dass das freie Volumen in polymeren Werkstoffen und der mittlere Abstand zwischen lokalen freien Teilvolumina (diese wirken wie Vakanzen) maßgeblich die Ionenleitfähigkeit bestimmen [BLY-05]. Der allgemeine Zusammenhang für die Leitfähigkeit in Gl. 41 kann unter der Annahme einer vorwiegend thermisch generierten Ionendichte $n_I(T)$ hergestellt werden [DIS-92]:

$$n_I(T) = N_I \cdot \exp\left(-\frac{W_I}{kT}\right) \quad \text{Gl. 46}$$

N_I : Dichte ionisierbarer Atome und Moleküle (in m^{-3})

W_I : Ionisierungsenergie (in eV)

Die tatsächliche Ionendichte $n_I(T)$ in polymeren Werkstoffen hängt jedoch stark von der Konzentration an Fremdmolekülen ab und ist generell kaum zu bestimmen. Die Entstehung von ionischen Ladungsträgern durch Dissoziationsvorgänge ist ein sehr wahrscheinlicher Prozess (W_D : Dissoziationsenergie), der in direktem Zusammenhang mit der relativen Permittivität ϵ_r des Werkstoffs steht [KAH-88], [BLY-05]:

$$n_I(T) = N_I \cdot \exp\left(-\frac{W_D}{2\epsilon_r kT}\right) \quad \text{Gl. 47}$$

Da die Coulomb-Kraft zwischen und innerhalb von Molekülen indirekt proportional zur relativen Permittivität ϵ_r ist, muss für den Dissoziationsprozess in polaren Werkstoffen weniger Energie zugeführt werden als in gering polaren Werkstoffen. Absorbierte polare Fremdmoleküle, wie z.B. Wassermoleküle [STI-84], führen in der Regel zu einer Erhöhung der relativen Permittivität des gesamten Werkstoffs und damit auch zu einer erhöhten Dissoziationsrate. Ferner wird der Dissoziationsprozess bei hohen elektrischen Feldstärken durch den *Onsager-Mechanismus* begünstigt (siehe Kapitel 3.3).

Unter Zuhilfenahme von Gl. 45 bis Gl. 47 ergibt sich die Ionenleitfähigkeit dann in der allgemein bekannten Form wie folgt:

$$\kappa = \frac{e^2 a^2 N_I}{kT} \cdot v_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G + 0,5W_D \epsilon_r^{-1}}{kT}\right) = \kappa_0(T) \cdot \exp\left(-\frac{W_a}{kT}\right) \quad \text{Gl. 48}$$

3.3 Poole-Frenkel Mechanismus

Die Bereitstellung von Elektronen und Löchern für den Ladungstransport kann durch rein thermische Anregung von Elektronen aus dem Valenzband (intrinsisch), durch Injektion von Ladungsträgern aus den Elektroden (siehe Kapitel 3.5) oder durch den Poole-Frenkel Mechanismus erfolgen. Da intrinsische Ladungsträgergeneration aufgrund des hohen Bandabstands in polymeren Isolierstoffen vernachlässigbar ist (vgl. Kapitel 3.1), werden Elektronen und Löcher vorwiegend von so genannten Donatoren und Akzeptoren, d.h. von ionisierbaren Zuständen mit Energieniveaus innerhalb der verbotenen Zone, zur Verfügung gestellt. Donatoren befinden sich nahe dem Leitungsband und können folglich durch thermisch stimulierte Ionisierung Elektronen an dieses abgeben, wohingegen Akzeptoren aufgrund ihrer Nähe zum Valenzband bevorzugt Elektronen aufnehmen (Generation von Löchern). Die theoretische Herleitung des Poole-Frenkel-Mechanismus erfolgt vereinfachend am Beispiel eines Isolierstoffs, der ausschließlich Donatoren beinhaltet [DIS-92], [ODW-73], [FRE-38].

Unter der Annahme, dass keine thermisch aus dem Valenzband generierten Elektronen vorliegen, wird die Elektronendichte n_E im Leitungsband ausschließlich durch die gesamte Donatoren-Dichte N_D und die Dichte an neutralen (d.h. noch nicht ionisierten) Donatoren n_D bestimmt:

$$n_E = N_D - n_D \quad \text{Gl. 49}$$

Wird ein Donator ionisiert, wirkt zwischen dem ionisierten Donator und dem „befreiten“ Elektron die Coulomb-Kraft. Die potentielle Energie $V(r)$ des Elektrons hängt dann vom Abstand r zum ionisierten Donator ab und kann wie folgt beschrieben werden:

$$V(r) = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r} \quad \text{Gl. 50}$$

Durch Einwirkung eines homogenen elektrischen Feldes der Feldstärke E erfolgt eine Reduzierung der potentiellen Energie in Feldrichtung um den Faktor $-eEr$. Das örtliche Maximum der potentiellen Energie kann über die örtliche Ableitung $\frac{\partial V(r)}{\partial r} = 0$ bestimmt werden und tritt im Abstand r_M zum ionisierten Donator auf (Abbildung 3-5):

$$r_M = \left(\frac{e}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r E} \right)^{0,5} \quad \text{Gl. 51}$$

Die Höhe des Energiemaximums wird folglich in Richtung des anliegenden Feldes um den Faktor ΔV_M reduziert:

$$\Delta V_M = -2 \left(\frac{e^3 E}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \right)^{0,5} \quad \text{Gl. 52}$$

Die Rate an Elektronen, die durch thermisch stimulierte Ionisierung von Donatoren in das Leitungsband gelangen, kann dann wie folgt dargestellt werden:

$$n_D v_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta\phi + \Delta V_M}{kT}\right) = n_D v_0 \cdot \exp\left(-\frac{\phi_{eff}}{kT}\right) \quad \text{Gl. 53}$$

$\Delta\phi$: Ionisierungsenergie des Donators (in eV)

v_0 : Escape-Frequenz (in Hz)

ϕ_{eff} : effektive Ionisierungsenergie, die dem Donator zugeführt werden muss (in eV)

Unter der Annahme, dass im thermodynamischen Gleichgewichtszustand die Rate der in das Leitungsband gelangten Elektronen gleich der Rate der in ionisierten Donatoren eingefangenen Elektronen ($\sim n_E^2$) entspricht, ergibt sich nach einigen Umformungen für die Elektronendichte im Leitungsband folgender Zusammenhang [DIS-92]:

$$n_E = (N_{eff} N_D)^{0,5} \cdot \exp\left(-\frac{\phi_{eff}}{2kT}\right) \quad \text{Gl. 54}$$

N_{eff} : effektive Zustandsdichte im Leitungsband (in m^{-3})

N_D : Donatoren-Dichte (in m^{-3})

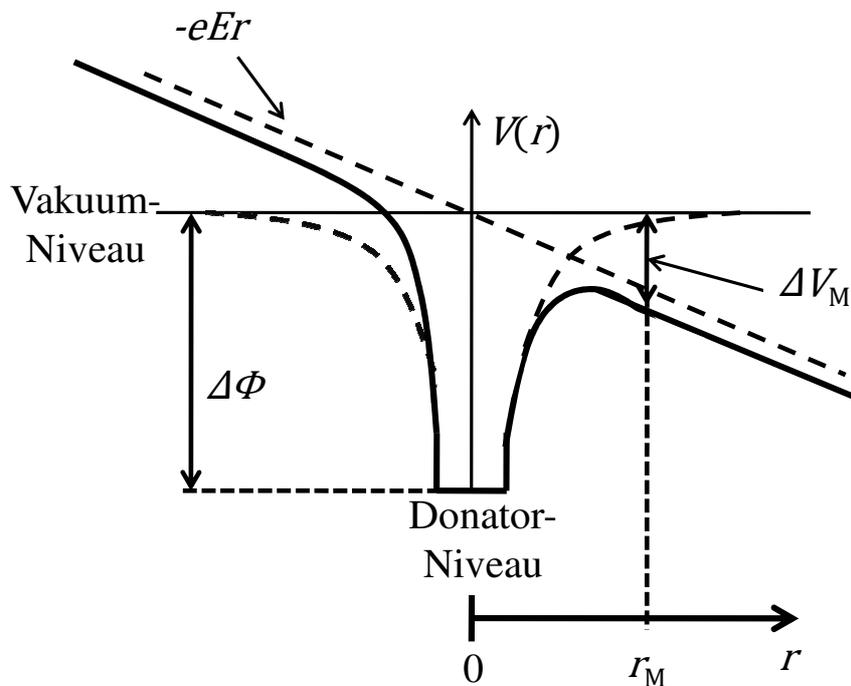


Abbildung 3-5: Änderung der potentiellen Energie eines Elektrons in der Umgebung eines ionisierten Donators unter dem Einfluss der elektrischen Feldstärke E [DIS-92]

Die aus dem Poole-Frenkel Mechanismus resultierende elektrische Leitfähigkeit ist folglich gegeben durch:

$$\kappa = e\mu \cdot (N_{eff}N_D)^{0,5} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta\phi}{2kT}\right) \cdot \exp\left(\frac{e^{1,5}E^{0,5}}{(4\pi\epsilon_0\epsilon_r)^{0,5}kT}\right) \quad \text{Gl. 55}$$

Die obige Gleichung gilt unter der Annahme eines ausschließlichen Elektronentransports über das Leitungsband und kann in gleicher Weise auch für den Lochtransport (inkl. Akzeptoren) hergeleitet werden. Die Ladungsträgerbeweglichkeit im Leitungsband ohne Haftstellen liegt näherungsweise im Bereich von $\mu = 1 \dots 10 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, kann aber in haftstellenbehafteten Werkstoffen um mehrere Größenordnungen kleiner sein (vgl. Kapitel 3.1). Ferner ist denkbar, dass der Transport von Elektronen und Löchern aus Donatoren und Akzeptoren über Hüpf- und Tunnelprozesse zwischen flachen Haftstellen geschieht. In diesem Fall wäre die Beweglichkeit μ in Gl. 55 durch einen Ausdruck gemäß Gl. 59 zu ersetzen (siehe Kapitel 3.4). Der Poole-Frenkel Mechanismus wird häufig zur Erklärung von experimentellen Ergebnissen herangezogen und in diesem Zusammenhang sind einige weitere Modifizierungen des zugrundeliegenden Modells entstanden [ODW-73], [PAI-75b]. Dennoch wird die Gültigkeit des Poole-Frenkel-Modells für die Nachbildung des Ladungstransports in polymeren Werkstoffen zunehmend in Frage gestellt [TEY-05], da generell Unklarheit über Art und Anzahl von geeigneten Donatoren und Akzeptoren herrscht und vor allem im Bereich niedriger Feldstärken keine gute Übereinstimmung mit gemessenen Leitfähigkeiten erzielt wird. Ferner wird der Abstand r_M zum Maximalwert der potentiellen Energie als groß betrachtet, so dass von einer Anregung oder Abschwächung von Elektronen durch thermische Gitterschwingungen auszugehen ist, bevor diese die Potentialbarriere überwinden [TEY-05]. Als geeignete und physikalisch sinnvollere Alternative zum Poole-Frenkel Effekt gilt der Onsager-Mechanismus. Lars Onsager hat bereits 1934 zur Erklärung des nicht ohmschen Leitungsverhaltens von Elektrolyten im Hochfeldbereich Berechnungen zur elektrolytischen Dissoziation angestellt, welche den Einfluss der elektrischen Feldstärke, der Brownschen Molekularbewegung und der elektrostatischen Kraftwirkung berücksichtigen [ONS-34]. Weiterführende Überlegungen auf der Basis des Onsager-Mechanismus wurden auch für isotrope, feste Isolierstoffe durchgeführt [PAI-75b]. Die elektrische Leitfähigkeit κ nach dem Onsager-Mechanismus ist demnach gegeben durch:

$$\kappa \sim \left(\frac{J_1(\alpha)}{0,5\alpha}\right)^{0,5} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta\phi}{2kT}\right) \quad \text{mit } \alpha = \frac{e^{1,5}E^{0,5}}{(\pi\epsilon_0\epsilon_r)^{0,5}kT} \quad \text{Gl. 56}$$

$J_1(\alpha)$: Bessel-Funktion 1. Ordnung

Das Onsager-Modell konnte durch Experimente am Beispiel von amorphem Selen verifiziert werden [PAI-75a]. Schließlich kann festgestellt werden, dass hohe elektrische Feldstärken Ionisations- und Dissoziationsprozesse in festen polymeren Werkstoffen begünstigen und auf diese Weise sowohl die Elektronen- als auch die Ionenleitfähigkeit erhöhen.

3.4 Haftstellenleitung (Hopping)

In Kapitel 3.1 wurde erläutert, dass in teilkristallinen und amorphen polymeren Isolierstoffen von einer hohen Anzahl an tiefen und insbesondere flachen Haftstellen auszugehen ist. Ist eine Haftstelle beispielsweise mit einem Elektron besetzt, dann muss diesem eine gewisse Energie W zugeführt werden, damit es entweder in das Leitungsband gehoben wird oder den Potentialwall zu einer benachbarten Haftstelle überwindet. Ferner können Elektronen oder Löcher auch über einen Tunnelprozess eine benachbarte Haftstelle erreichen und auf diese Weise zum Ladungstransport beitragen. Der Tunnelprozess ist jedoch aufgrund der exponentiell mit der Distanz abfallenden Elektronen-Wellenfunktion örtlich stark begrenzt (wirksam bei Abständen kleiner 1 nm [DIS-92]). Als wahrscheinlichster Mechanismus für den Ladungstransport gilt die Kombination aus thermischer Anregung eines Elektrons auf ein bestimmtes Energieniveau mit anschließendem Tunneln durch die Potentialbarriere zur benachbarten Haftstelle (thermisch stimulierter Tunnelprozess = Hopping). Die Wahrscheinlichkeit p_h für einen solchen Hopping-Prozess ist proportional zum Produkt der Wahrscheinlichkeiten des thermischen Anregungsprozesses und des Tunnelprozesses [SEA-82], [DIS-92]:

$$p_h \sim \frac{1}{t_H} \sim \exp\left(-\frac{\Delta W_h(a)}{kT}\right) \cdot \exp(-2\gamma a) \quad \text{Gl. 57}$$

- t_H : Verweildauer eines Ladungsträgers in einer Haftstelle (in s)
 $\Delta W_h(a)$: Energiedifferenz zwischen benachbarten Haftstellen (in eV)
 γ : Faktor berücksichtigt den Abfall der Wellenfunktion mit dem Abstand (m^{-1})
 a : Abstand zur besetzten Haftstelle (in m)

Je kleiner der Faktor γ , desto größer ist die örtliche Ausdehnung der Elektronen-Wellenfunktionen und desto wahrscheinlicher tritt eine für den Tunnelprozess notwendige Überlappung der Wellenfunktionen auf [BLA-01]. Die Energiedifferenz $\Delta W_h(a)$ zwischen benachbarten Haftstellen in einem beliebigen Volumenelement ist abhängig von der Anzahl an vorhandenen Haftstellen und somit auch vom Abstand a zur besetzten Haftstelle. Wird ein kugelförmiges Volumenelement betrachtet, kann die ortsabhängige Energiedifferenz $\Delta W_h(a)$ zwischen der besetzten Haftstelle und einer durch Hopping erreichbaren, benachbarten Haftstelle wie folgt dargestellt werden [DIS-92]:

$$\Delta W_h(a) = \left(\frac{4\pi}{3} a^3 N_H(W)\right)^{-1} \quad \text{Gl. 58}$$

- $N_H(W)$: energiebezogene Haftstellendichte (in $\text{m}^{-3}\text{eV}^{-1}$)

Die Wahrscheinlichkeit, dass zwei geeignete Haftstellen mit geringer Energiedifferenz $\Delta W_h(a)$ für den Hopping-Prozess vorhanden sind, nimmt mit zunehmender energiebezogener

Haftstellendichte $N_H(W)$ und zunehmendem Abstand a von der besetzten Haftstelle zu. Im Gegensatz dazu nimmt die Tunnel-Wahrscheinlichkeit exponentiell mit dem Abstand a ab.

Gemäß der Nernst-Einstein Gleichung (vgl. Gl. 12) und mithilfe der für isotrope Medien geltenden Gleichung für den Diffusionskoeffizienten $D = a^2/6t_H$ ergibt sich die Ladungsträgerbeweglichkeit μ_h des Hopping-Mechanismus zu [BLA-01]:

$$\mu_h = \frac{ea^2}{6kT} \cdot \Gamma \cdot v_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta W_h(a)}{kT} - 2\gamma a\right) \quad \text{Gl. 59}$$

v_0 : Escape-Frequenz (in Hz)

Γ : Anzahl an benachbarten, leeren Haftstellen

Die Escape-Frequenz $v_0 \approx kT/h$ (Planck-Konstante $h = 4,13 \cdot 10^{-15} \text{eVs}$ [MON-05]) entspricht hierbei der Frequenz der molekularen Bewegung (Gitterschwingungen), welche die Entleerung der Haftstellen bewirkt und liegt bei Raumtemperatur im Bereich von 10^{12}Hz bis 10^{13}Hz . Die Tunnel-Wahrscheinlichkeit nimmt im Fall von Werkstoffen mit sehr hoher Dichte an flachen Haftstellen Werte nahe 1 an (d.h. $2\gamma a \ll 1$), so dass die Ladungsträgerbeweglichkeit nahezu ausschließlich durch die Temperatur T und den Term $\Delta W_h(a)$ bestimmt ist [BLA-01]. Auffallend ist, dass die Beweglichkeit gemäß Gl. 59 keinen feldstärkeabhängigen Anteil enthält, sondern lediglich durch die Temperatur und durch die Haftstellentiefe und -dichte bestimmt wird (siehe Gl. 58). Die Feldstärkeabhängigkeit findet sich dennoch im Term $\Delta W_h(a)$ wieder, der bei hohen elektrischen Feldstärken abnimmt, da es zu einer Abflachung der Potentialwälle zwischen benachbarten Haftstellen kommt. Die Wahrscheinlichkeit für einen rein thermisch stimulierten Transport zwischen Haftstellen nimmt folglich bei hohen Feldstärken zu, was durch Multiplikation von Gl. 59 mit einem zusätzlichen Term $\sinh(c \cdot E/kT)$ berücksichtigt werden kann (c : Konstante), dessen Herkunft in Kapitel 3.2 näher erläutert wurde (dies gilt, wenn Haftstellen im unbesetzten Zustand elektrisch neutral sind). Zusätzlich ist eine Feldstärkeabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit ähnlich dem Poole-Frenkel Effekt möglich (siehe Kapitel 3.3), wodurch es zu einer bei hohen Feldstärken begünstigten Freisetzung von Elektronen und Löchern aus Haftstellen kommt (dies gilt, wenn Haftstellen im unbesetzten Zustand negativ oder positiv geladen sind).

Die ungeordnete chemische und morphologische Struktur von polymeren Isolierstoffen führt zu einer Vielzahl an Haftstellen mit unterschiedlicher Haftstellentiefe ΔW und stark variierendem Abstand a zueinander. Die Brownsche Molekularbewegung führt zudem zu einer zeitlichen Änderung der zu überwindenden Haftstellenabstände. Ladungsträger bewegen sich folglich unter der Einwirkung eines elektrischen Feldes mit einer örtlich stark variierenden Driftgeschwindigkeit durch den Werkstoff, was einer orts- und zeitabhängigen Ladungsträgerbeweglichkeit μ_h gleichkommt [SEA-82]. Die von injizierten oder photonisch generierten Ladungsträgern benötigten Transitzeiten t_T (= Zeit bis zum Erreichen der

Gegenelektrode im elektrischen Feld) weisen deswegen eine starke Streuung auf, was von Scher und Montroll genauer untersucht wurde [SHR-75]. In ihren Betrachtungen gehen Scher und Montroll von einer Verteilung $\Psi(t) \sim t^{-(1+\alpha)}$ an Verweilzeiten t_H aus, was zu folgendem zeitlichen Stromverlauf $i(t)$ führt:

$$\begin{aligned} i(t) &\sim t^{-(1-\alpha)} \quad (t < t_T) \\ i(t) &\sim t^{-(1+\alpha)} \quad (t > t_T) \end{aligned} \quad \text{Gl. 60}$$

Die Konstante α nimmt Werte zwischen 0 und 1 an und wird als Maß für die Unordnung des entsprechenden Werkstoffs betrachtet, wobei mehr Unordnung mit einem kleineren Wert für α einhergeht. Ferner kann ein Zusammenhang für die Beweglichkeit in amorphen Werkstoffen abgeleitet werden [SEA-82]:

$$\mu_h(E) \sim L^{-1/\alpha} \cdot \sinh\left(\frac{eaE^{1/\alpha}}{2kT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta W_h(a)}{kT}\right) \quad \text{Gl. 61}$$

L : Dicke des plattenförmigen Prüflings (in m)

An dieser Stelle soll die theoretische Vorstellung des Polaron-Transports ergänzend erwähnt werden [KUP-63], [ODW-73]. Unter einem Polaron versteht man ein vergleichsweise langsames Elektron oder Loch, das sich in einem Zustand zwischen frei beweglich und gebunden befindet. Dieser Zustand resultiert aus der elektrischen Polarisierung, welche der transportierte Ladungsträger aufgrund seiner elektrostatischen Kraftwirkung in seiner Umgebung induziert. Dies bewirkt eine stärkere Lokalisierung des Ladungsträgers, was gleichbedeutend mit einer Erhöhung der für den Ladungstransport aufzubringenden Energiemenge ist (d.h. Erhöhung von $\Delta W_h(a)$). Der Polaron-Effekt ist folglich in polarisierbaren Werkstoffen besonders stark ausgeprägt und führt generell zu einer verminderten Ladungsträgerbeweglichkeit in haftstellenbehafteten polymeren Werkstoffen. Für eine genauere Beschreibung der Polaron-Theorie soll hier auf entsprechende Fachliteratur verwiesen werden (z.B. [KUP-63], [ODW-73], [HIP-54]).

3.5 Ladungsträgerinjektion aus den Elektroden

Die Grenzfläche zwischen polymeren Isolierstoffen und metallischen Elektroden bestimmt maßgeblich die Möglichkeiten zur Injektion und Extraktion von transportierbaren Ladungsträgern und damit auch die elektrische Leitfähigkeit der Werkstoffe. Aufgrund zahlreicher Einflussgrößen, wie z.B. Oberflächenrauheit, ungleichmäßige Kontaktierung, Oberflächenverunreinigungen oder die Dichte von oberflächennahen Haftstellen (Oberflächenhaftstellen oder „surface states“), ist die theoretische Behandlung der Grenzfläche Metall-Polymer nach dem Bändermodell schwierig und nur für den Spezialfall

eines idealen Kontakts durchführbar. Zur Beschreibung der Ladungsträgerbereitstellung im elektrischen Feld durch Injektionsprozesse wurden am Beispiel eines idealen Kontakts zwischen Metall und Polymer zwei wesentliche Modellvorstellungen entwickelt: Ladungsträgerinjektion nach dem *Schottky-Mechanismus* und nach dem *Nordheim-Fowler-Mechanismus*. Auch ohne externes elektrisches Feld findet ein Ladungsträgerübergang zwischen Metall und Polymer statt, welcher dem Phänomen der *Kontaktaufladung* zuzuschreiben ist. Ladungsträgeremission aus den Elektroden durch photonische Anregung (*Photoemission*) ist ein weiterer Mechanismus zur Ladungsträgerbereitstellung, der aber im Folgenden nicht näher erläutert wird.

Schottky-Mechanismus

Der Schottky-Mechanismus beschreibt einen thermisch stimulierten Ionisierungsprozess (auch: Thermoemission) an der Grenzfläche Elektrode-Polymer und basiert auf derselben theoretischen Modellvorstellung wie der Poole-Frenkel-Mechanismus. Demnach ist die potentielle Energie $V(x)$ eines injizierten Elektrons im Abstand x zur Grenzfläche durch folgenden Zusammenhang beschreibbar (Abbildung 3-6):

$$V(x) = \frac{-e^2}{16\pi\epsilon_0\epsilon_r x} \quad \text{Gl. 62}$$

Es wird deutlich, dass sich der Verlauf der potentiellen Energie nahe der Grenzfläche durch den Faktor $\frac{1}{4}$ von dem Verlauf nahe eines ionisierten Donators unterscheidet (vgl. Gl. 50). Der Faktor $\frac{1}{4}$ ist durch die Berücksichtigung der positiven Spiegelladung im Metall bedingt (Coulomb-Kraft ist proportional zu $(2x)^{-2}$), die im Fall eines ionisierten Donators keine Rolle spielt [DIS-92]. An der Grenzfläche zur Elektrode ($x = 0$) beträgt der energetische Abstand zum Vakuum-Niveau ϕ_m (= Austrittsarbeit des Metalls), was durch einen zusätzlichen Term im Nenner berücksichtigt werden muss:

$$V(x) = \frac{-e^2}{16\pi\epsilon_0\epsilon_r x + (e^2/\phi_m)} \quad \text{Gl. 63}$$

ϕ_m : Austrittsarbeit der metallischen Elektrode (in eV)

Die potentielle Energie wird durch Beanspruchung mit einem elektrischen Feld mit der Feldstärke E in Feldrichtung um den Betrag $-eEx$ vermindert. Das Maximum der potentiellen Energie befindet sich im Abstand x_M zur Grenzfläche (ermittelbar durch $\partial V(x)/\partial x = 0$ und $16\pi\epsilon_0\epsilon_r x \gg e^2/\phi_m$) und wird um den Betrag ΔV_M reduziert (Abbildung 3-6):

$$x_M = \left(\frac{e}{16\pi\epsilon_0\epsilon_r E} \right)^{0,5} \quad \Delta V_M = - \left(\frac{e^3 E}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \right)^{0,5} \quad \text{Gl. 64}$$

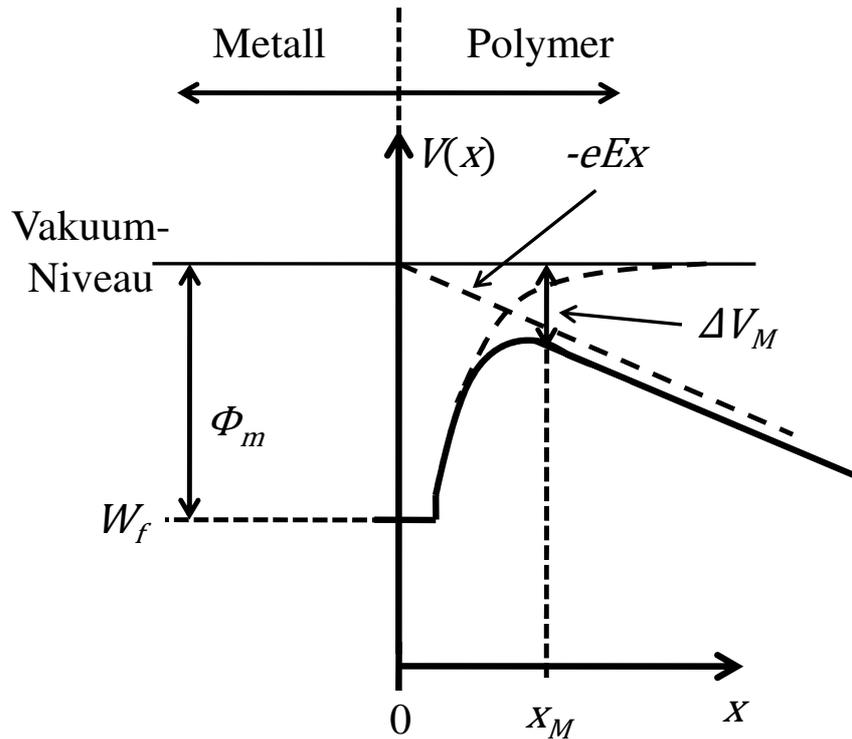


Abbildung 3-6: Änderung der potentiellen Energie in der Umgebung der Metall-Polymer Grenzfläche bei Beanspruchung mit einer elektrischen Feldstärke E [DIS-92]

Die zur Bereitstellung eines Elektrons aus der Elektrode aufzubringende Energie beträgt folglich $\phi_{eff} = \phi_m + \Delta V_M$. Die Dichte an Elektronen $N(W)dW$ im Metall, die genügend kinetische Energie $W = 0,5mv^2$ (Elektronengeschwindigkeit v) zur Überwindung der Energiebarriere aufweisen und sich in einem Energiebereich $W + dW$ und damit in einem Geschwindigkeitsbereich $v + dv$ befinden, ergibt sich mithilfe der Fermi-Dirac-Verteilung zu [DIS-92]:

$$N(W)dW \sim N(v)dv = \frac{2m^2}{h^3} \cdot \frac{dv_x dv_y dv_z}{1 + \exp\left(\frac{W - W_f}{kT}\right)} \quad \text{Gl. 65}$$

$dv_x dv_y dv_z$: Richtungskomponenten der Elektronengeschwindigkeit (in ms^{-1})

h : Planck-Konstante (in eVs)

m : Elektronenruhemasse (in kg)

Lediglich nicht an der Elektrode reflektierte Elektronen mit einer Geschwindigkeitskomponente v_x in x-Richtung können die Energiebarriere überwinden. Die resultierende Stromdichte J ergibt sich folglich durch Integration von Gl. 65 zu:

$$J = \frac{2(1-R)em^2}{h^3} \cdot \int_{v_x'}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{v_x dv_x dv_y dv_z}{1 + \exp\left(\frac{W - W_f}{kT}\right)} \quad \text{Gl. 66}$$

R: Reflexionskoeffizient ($R = 0 \dots 1$)

Unter der Annahme, dass $W - W_f \gg kT$ und der Faktor 1 im Nenner vernachlässigbar ist, kann mithilfe der Substitution $u = v(m/2kT)^{0,5}$ der Ausdruck für die Injektionsstromdichte gemäß dem Schottky-Mechanismus formuliert werden [DIS-92]:

$$J = \frac{4\pi em^2(1-R)k^2 T^2}{h^3} \cdot \exp\left(-\frac{\phi_m}{kT}\right) \cdot \exp\left(\frac{1}{kT} \left(\frac{e^3 E}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r}\right)^{0,5}\right) \quad \text{Gl. 67}$$

Ein Teil des ersten Faktors stellt eine Konstante $A = 4\pi em^2 k^2 / h^3 = 1,2 \cdot 10^6 \text{ Am}^{-2} \text{ K}^{-1}$ dar, die auch als Richardson-Konstante bezeichnet wird. Zur Überprüfung der Gültigkeit des Schottky-Mechanismus können experimentelle Ergebnisse in einer $\ln(J/T^2)$ vs. $E^{0,5}$ Skala aufgetragen werden. Liegt in dieser Darstellung eine Gerade vor, entspricht deren Steigung dem Exponent der zweiten Exponentialfunktion in Gl. 67 und der Schnittpunkt mit der Ordinate dem Term $\ln(A(1-R) \cdot \exp(-\phi_m/kT))$. Letzter Term liegt meist um mehrere Größenordnungen unterhalb des theoretisch berechneten Werts (siehe z.B. [LOV-74]), was auf einen nicht idealen Kontakt zwischen Elektrode und Prüfling während des Experiments zurückzuführen ist (z.B. aufgrund einer Oxidschicht auf der Metalloberfläche [DIS-92]). Der Schottky-Mechanismus ist folglich vorwiegend im Feldstärkebereich mit $E > 1 \text{ kVmm}^{-1}$ wirksam, wobei das Elektrodenmaterial, dessen Austrittsarbeit ϕ_m und der Elektrodenkontakt maßgeblich die Grenzfeldstärken E_I und E_{II} bestimmen, ab welchen Ladungsträgerinjektion nicht mehr vernachlässigbar ist (vgl. Tabelle 2 in Kapitel 2.4.1). Bei elektrischen Feldstärken kleiner E_I und bei niedrigen Temperaturen ist Ladungsträgerinjektion gemäß dem Schottky-Mechanismus zu vernachlässigen. Die elektrische Leitfähigkeit wird dann vielmehr durch die blockierenden bzw. ohmschen Eigenschaften der Metall-Polymer-Grenzfläche beeinflusst (siehe *Kontaktaufladung*).

Nordheim-Fowler-Mechanismus

Aus den vorangehenden Betrachtungen ist ersichtlich, dass der Abstand x_M der zu überwindenden Energiebarriere von der Elektrode indirekt proportional zur Wurzel der elektrischen Feldstärke $E^{0,5}$ ist (vgl. Gl. 64). Für sehr hohe elektrische Feldstärken $E > 100 \text{ kVmm}^{-1}$ kann der Abstand unterhalb 1 nm liegen und die Wahrscheinlichkeit, dass Elektronen aus den Elektroden die Energiebarriere „durchtunneln“ nimmt zu [DIS-92]. Ladungsträgerinjektion durch solche Tunnelprozesse wird allgemein als Nordheim-Fowler-Mechanismus bezeichnet (auch: Feldemission). Da dieser Mechanismus für die Experimente in dieser Arbeit mit niedrigen Feldstärken $E < 4 \text{ kVmm}^{-1}$ vernachlässigbar ist, wird auf eine

genauere Herleitung der resultierenden Stromdichte J an dieser Stelle verzichtet und auf einschlägige Literaturstellen verwiesen (z.B. [DIS-92], [ODW-73], [LAM-70]):

$$J = K(T) \frac{e^3 E^2}{8\pi h \phi_m t (\Delta V_M / \phi_m)^2} \cdot \exp\left(-\frac{4}{3} \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{0,5} \frac{\phi_m^{1,5}}{eE} v(\Delta V_M / \phi_m)\right) \quad \text{Gl. 68}$$

$K(T)$: temperaturabhängige Konstante

$t(\Delta V_M / \phi_m), v(\Delta V_M / \phi_m)$: Funktionen zur Berücksichtigung der feldstärkebedingten Reduzierung der Austrittsarbeit ϕ_m um ΔV_M

Kontaktaufladung

Wird eine metallische Elektrode mit einem polymeren Isolierstoff in Kontakt gebracht, findet ohne Anlegen eines elektrischen Feldes ein Austausch von Elektronen oder Ionen oder beidem statt. *Ionenaustausch* beinhaltet meist die Anwesenheit von Fremdmolekülen (z.B. adsorbiertes Wasser), welche bei der Herstellung des Kontakts dissoziieren und dadurch Ionen bereitstellen können. Ferner können Azidität und Basizität von oberflächennahen Makromolekülen den Austausch von H^+ - und OH^- -Ionen beeinflussen [NEM-03]. Unter der Annahme eines idealen Kontakts, hängt der *Elektronentransfer* vom Verhältnis der Austrittsarbeit des Metalls ϕ_m und des polymeren Isolierstoffs ϕ_p ab. Davies fand im Jahr 1969 als Erster einen prinzipiellen Zusammenhang für die nach dem Entfernen von metallischen Elektroden auf Isolierstoffoberflächen messbare Oberflächenladungsdichte σ (in Cm^{-2}) [DAV-69]:

$$\sigma = \frac{2\varepsilon_0\varepsilon_r}{x_s e} (\phi_m - \phi_p) \quad \text{Gl. 69}$$

x_s : maximale Dicke der Oberflächenschicht, in welche Elektronen injiziert werden (in m)

Durch Kontaktierung mit verschiedenen Metallen mit bekannter Austrittsarbeit ϕ_m konnte Davies zudem für eine Reihe verschiedener Isolierwerkstoffe die Austrittsarbeiten ermitteln, welche typischerweise im Bereich von 4...5 eV liegen (z.B. PTFE $\phi_p = 4,26 \text{ eV} \pm 0,05 \text{ eV}$ [DAV-69]). Die stationären Oberflächenladungsdichten gemäß Gl. 69 treten selbst bei sehr hochohmigen Werkstoffen nach vergleichsweise kurzen Kontaktierungsdauern auf, was der theoretischen Erwartung von großen Relaxationszeiten des Elektronentransfers widerspricht [NEM-03]. Ferner wurden in zahlreichen Untersuchungen deutliche Abweichungen vom prinzipiellen Zusammenhang gemäß Gl. 69 beobachtet [NEM-03], was auf den maßgeblichen Einfluss der Oberflächenhaftstellen im Isolierstoff zurückzuführen ist (d.h. Haftstellen nahe der Grenzfläche Metall-Isolierstoff). Im Fall von Werkstoffen mit einer energiebezogenen Oberflächenhaftstellendichte $N_{OH}(W) < 10^{15} \text{ m}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ steigt die stationäre Oberflächenladungsdichte σ in etwa linear mit $N_{OH}(W)$ an [NEM-03]. Für Isolierwerkstoffe mit großer

struktureller Unordnung und einer dementsprechend hohen Dichte an Oberflächenhaftstellen ($N_{OH}(W) > 10^{15} \text{m}^{-3} \text{eV}^{-1}$) nimmt die Oberflächenladungsdichte einen Sättigungswert an. Dieser Sättigungseffekt ist durch das von den elektrischen Oberflächenladungen erzeugte elektrische Gegenfeld bedingt, das im Sättigungszustand groß genug ist, um den Elektronentransfer in weitere leere Oberflächenhaftstellen zu behindern (Bandverbiegung tritt auf [NEM-03]). Der Elektronenübergang von Metall zu Polymer erfolgt in diesem Fall durch einen thermisch aktivierten Tunnelprozess von Elektronen in naheliegende Oberflächenhaftstellen [LEW-84]. Die Geschwindigkeit des Tunnelprozesses hängt hierbei stark vom Abstand von Elektroden zu Oberflächenhaftstellen, der Überlappung der Elektronenwellenfunktionen und der Höhe der zu überwindenden Energiebarriere ab (siehe Kapitel 3.4). Die Austrittsarbeit der Elektrode und des Polymers ist also für den Kontaktaufladungsprozess vernachlässigbar, wenn eine genügend hohe Dichte an Oberflächenhaftstellen vorliegt. Die gleichen Überlegungen sind auch für die aus der Kontaktaufladung resultierende Injektion von Löchern gültig [LEW-84].

Die Dichte der Oberflächenhaftstellen bestimmt ebenfalls maßgeblich den Leitungsprozess in polymeren Isolierstoffen bei niedrigen elektrischen Feldstärken. Dies ist vorwiegend dadurch begründet, dass bei hoher Oberflächenhaftstellendichte einerseits eine nahezu „unerschöpfliche“ Quelle an injizierten Ladungsträgern für den Leitungsprozess zur Verfügung stehen und andererseits Ladungsträger an der Gegenelektrode nur geringe Energiebarrieren vorfinden und leicht extrahiert (Elektronen, Löcher) oder neutralisiert (Ionen) werden können. Liegt in direkter Umgebung der Elektroden eine sehr hohe injizierte, stationäre Ladungsträgerdichte vor, weist der Kontakt zwischen Elektrode und Polymer ohmsches Verhalten auf (*ohmscher Kontakt* oder *ohmsche Elektroden* [LEW-84]), so dass Elektronen und Löcher nahezu ungehindert in den Isolierwerkstoff eintreten und ihn wieder verlassen können. In der Praxis sind elektrische Kontakte zu Elektroden jedoch mit Unregelmäßigkeiten versehen, so dass in Experimenten stets mit einer lokal blockierenden Wirkung zu rechnen ist (Elektrodenpolarisation).

Schließlich kann festgestellt werden, dass bei den für diese Arbeit relevanten niedrigen elektrischen Feldstärken $E < 4 \text{kVmm}^{-1}$ kein wesentlicher Beitrag von injizierten Ladungsträgern gemäß dem Schottky- und Nordheim-Fowler-Mechanismus zu erwarten ist. Die blockierende Wirkung der Elektroden wird durch eine bei technischen Isolierwerkstoffen zu erwartende hohe Dichte an Oberflächenhaftstellen [SEA-82] und durch adsorbierte Fremdmoleküle [WED-70] abgeschwächt, so dass bei niedrigen Feldstärken von einem rein durch das Isolierstoffvolumen bestimmten Leitungsprozess auszugehen ist. Diese These wird durch ein überzeugendes Experiment von Adamec und Calderwood gestützt [ADA-78], in welchem Strommessungen an einem plattenförmigen PMMA-Prüfling jeweils mit Elektrodenkontakt (Gold) und ohne Elektrodenkontakt (getrennt über zwei 0,85 mm breite Luftspalte) durchgeführt wurden ($E \leq 1 \text{kVmm}^{-1}$). Mit der Annahme, dass die elektrische Leitung durch die beiden Luftspalte vernachlässigbar ist, konnten an Prüflingen ohne

Elektrodenkontakt nahezu identische elektrische Leitfähigkeiten berechnet werden wie in der Anordnung mit direktem Elektrodenkontakt. Dieses Ergebnis stützt die These einer bei niedrigen Feldstärken $E \leq 1 \text{ kVmm}^{-1}$ vernachlässigbaren Ladungsträgererzeugung durch Injektionsprozesse.

3.6 Mechanismus der raumladungsbegrenzten Stromdichte (SCLC)

Der Mechanismus der raumladungsbegrenzten Stromdichte (Surface Charge Limited Current = SCLC) wurde in seiner im Folgenden diskutierten ursprünglichen Form vorwiegend an sehr dünnen Werkstofffolien beobachtet (Dicke von einigen $10 \mu\text{m}$). Der Mechanismus basiert auf der Annahme von ohmschem Kontakt an den Elektroden und berücksichtigt den Einfluss des elektrischen Feldes, das von homogen im Isolierstoff verteilten Ladungsträgern erzeugt wird. Die theoretische Herleitung erfolgt für den Fall von rein ohmscher Elektronenleitung (d.h. Leitung im Leitungsband) im homogenen elektrischen Feld (in x-Richtung) mithilfe der Poisson-Gleichung [DIS-92], [SEA-82], [MOT-48]:

$$\frac{\partial E}{\partial x} = \frac{en_E}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \quad \text{Gl. 70}$$

n_E : injizierte Elektronendichte im Isolierstoff (in m^{-3})

Durch Umstellen von Gl. 70 nach n_E und Einsetzen in Gl. 10 ergibt sich die resultierende Stromdichte zu:

$$J = \varepsilon_0 \varepsilon_r \theta \mu E \frac{\partial E}{\partial x} \quad \text{Gl. 71}$$

μ : Elektronenbeweglichkeit (in $\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)

θ : Faktor zur Berücksichtigung der durch Haftstellen reduzierten Beweglichkeit

Der Faktor θ nimmt Werte kleiner 1 an (haftstellenfreier Werkstoff $\theta = 1$) und berücksichtigt die Reduzierung der Elektronenbeweglichkeit im Leitungsband aufgrund von Haftstellen (vgl. Gl. 40 in Kapitel 3.1). Durch Trennung der Variablen in Gl. 71 und anschließende beidseitige Integration kann ein Ausdruck für die Feldstärke E gefunden werden:

$$E = \left(\frac{2J}{\varepsilon_0 \varepsilon_r \theta \mu} (x + x_0) \right)^{0,5} \quad \text{Gl. 72}$$

x_0 : Integrationskonstante (in m)

Für die am Isolierstoff anliegende Spannung gilt dann folgender Zusammenhang:

$$U = \int_0^d E dx = \int_0^d \left(\frac{2J}{\varepsilon_0 \varepsilon_r \theta \mu} (x + x_0) \right)^{0,5} dx = \frac{2}{3} \left(\frac{2J}{\varepsilon_0 \varepsilon_r \theta \mu} \right)^{0,5} ((d + x_0)^{1,5} - x_0^{1,5}) \quad \text{Gl. 73}$$

d : Dicke des plattenförmigen Isolierstoffs (in m)

Mit der Annahme $x_0 \ll d$ ergibt sich schließlich der Zusammenhang für die raumladungsbegrenzte Stromdichte zu [DAS-92]:

$$J = \frac{9\varepsilon_0 \varepsilon_r \theta \mu U^2}{8d^3} \quad \text{Gl. 74}$$

In gleicher Weise kann auch ein Ausdruck für die Lochleitung hergeleitet werden. Die Wirkung des Raumladungsfeldes auf den Ladungstransport wird erst wirksam, wenn die Dichte der injizierten Elektronen n_E die Dichte der ursprünglich vorhandenen freien Elektronen n_0 übersteigt (davor erfolgt rein ohmsche Leitung, d.h. $J = n_0 \mu U/d$). In diesem Fall befinden sich mehr Ladungsträger im Werkstoff als dieser transportieren kann und der Werkstoff weist ein nicht ohmsches Leitungsverhalten auf. Der Übergang vom ohmschen Leitungsbereich I (d.h. Steigung gleich 1 in Abbildung 3-7) in den raumladungsbestimmten Bereich II (d.h. Steigung gleich 2 in Abbildung 3-7) erfolgt bei einer Spannung U_I , welche durch Gleichsetzen der ohmschen Stromdichte $J = en_0 \mu U/d$ mit Gl. 74 ermittelt werden kann zu:

$$U_I = \frac{8en_0 d^2}{9\theta \varepsilon_0 \varepsilon_r} \quad \text{Gl. 75}$$

n_0 : Dichte ursprünglich vorhandener Elektronen (in m^{-3})

Durch eine weitere Erhöhung der Spannung U erfolgt im Fall von haftstellenbehafteten Werkstoffen mit $\theta < 1$ eine fortschreitende Besetzung von Haftstellen mit Elektronen. Sobald die Spannung U_{II} erreicht ist, sind alle Haftstellen mit Elektronen besetzt, was mit einem Sprung der Stromdichte um den Faktor $(\theta)^{-1}$ einhergeht (Bereich III). Die Spannung U_{II} ist näherungsweise proportional zur vorhandenen Haftstellendichte N_H [DIS-92]:

$$U_{II} = \frac{eN_H d^2}{2\varepsilon_0 \varepsilon_r} \quad \text{Gl. 76}$$

Jede weitere Spannungssteigerung $U > U_{II}$ führt wiederum zu einem Anstieg der Stromdichte mit dem Quadrat der Spannung (Bereich IV). Es wird deutlich, dass die Bereiche II bis IV im Fall von haftstellenfreien Werkstoffen ($\theta = 1$) ineinander übergehen. In der Praxis ist ein sprunghafter Übergang von Bereich II zu Bereich III gemäß der idealisierten theoretischen Vorstellung kaum zu beobachten. Ferner wird Bereich IV bei polymeren Isolierstoffen nicht immer erreicht, da mit dem steilen Stromanstieg bereits der Durchschlag einhergehen kann [DIS-92]. Der Mechanismus der raumladungsbegrenzten Stromdichte wurde vorwiegend an

sehr dünnen Werkstofffolien (Dicke $\ll 1\text{mm}$) untersucht, in welchen die vereinfachende Annahme einer nahezu homogen verteilten Raumladungsdichte gerechtfertigt ist. In dickeren Isolierungen kann es jedoch zu deutlichen Abweichungen vom theoretischen Verlauf kommen. Als weitgehend wissenschaftlich erwiesen gilt aber die Aussage, dass der Übergang in den raumladungsbestimmten Leitungsbereich II mit dem Beginn von Injektionsprozessen aus den Elektroden einhergeht [MON-00], [DIS-05]. Ferner existieren weiterführende Modelle, welche den transienten Stromdichteverlauf nach Anlegen einer Gleichspannung unter Berücksichtigung von Raumladungsfeldern [MAN-62] und die feldverzerrende Wirkung von Raumladungen bei inhomogenem Feldverlauf (field limiting space charge model [DIS-92]) beschreiben.

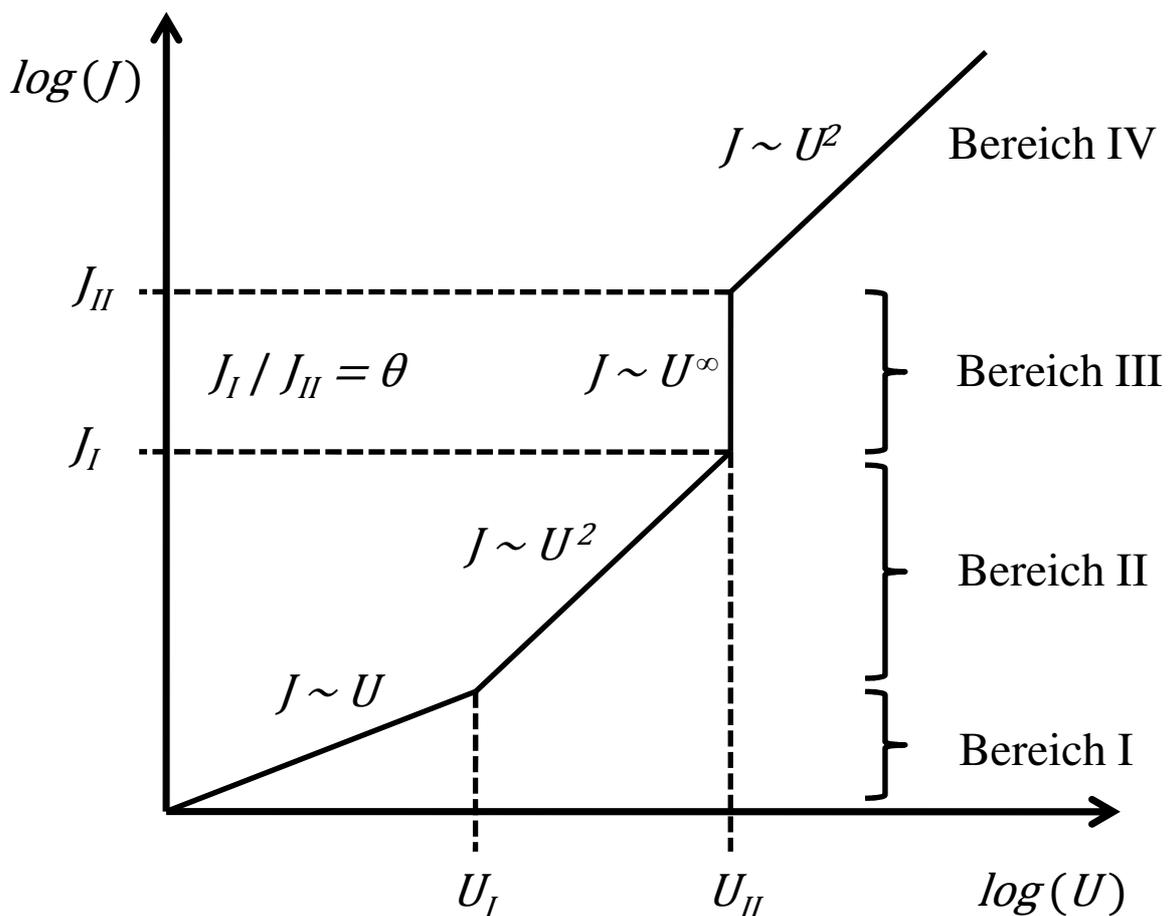


Abbildung 3-7: Prinzipieller Verlauf der Stromdichte J in Abhängigkeit von der Spannung U unter Berücksichtigung von Raumladungen im Werkstoff (SCLC) [DIS-92]

3.7 Oberflächenleitung

Elektrische Oberflächenleitung kann entlang von Isolierstoffoberflächen auftreten, die in tangentialer Richtung mit einem elektrischen Feld beansprucht werden. Hierbei ist zwischen intrinsischer und extrinsischer Oberflächenleitfähigkeit zu unterscheiden. Unter der Annahme

einer ideal reinen und homogenen Isolierstoffoberfläche, die in direktem Kontakt mit einer gasförmigen Atmosphäre steht (wird näherungsweise wie Kontakt zu Vakuum behandelt), kann die theoretische Herleitung der Oberflächenleitfähigkeit mithilfe des Energiebändermodells erfolgen. Ein zweites Leitungsband mit Energieniveau W'_L berücksichtigt hierbei den energetischen Zustand von extrinsischen Elektronen (Abbildung 3-8), die dem Polymer von der umgebenden Atmosphäre, z.B. von adsorbierten Gasmolekülen, zur Verfügung gestellt werden [LEW-78]. Im speziellen Fall eines rein kristallinen Polymers im Vakuum (d.h. nahezu keine Oberflächenhaftstellen) mit einer ideal reinen Oberfläche liegt eine vernachlässigbare intrinsische Oberflächenleitfähigkeit vor, da nur wenige Elektronen durch Haftstellenleitung zum Ladungstransport beitragen können [DAS-92].

Teilkristalline Polymere mit einem hohen amorphen Anteil nahe der Oberfläche besitzen jedoch eine hohe Dichte an lokalen Oberflächenhaftstellen im verbotenen Energieband, die unterhalb des Fermi-niveaus W_F mit Elektronen besetzt sind (Abbildung 3-8 oben). Unter der Annahme, dass nur die Oberflächenhaftstellen in einer Oberflächenschicht der Dicke $x_s < 30$ nm Elektronen beinhalten [LEW-78] [NEM-03], findet zur Herstellung der elektrischen Neutralität eine „Biegung“ des Valenz- und Leitungsbandes statt und positive „Gegenladungen“ bilden sich im Isolierstoffvolumen bei $x > x_s$ aus (Abbildung 3-8 unten). Auf diese Weise entsteht eine elektrische Doppelschicht, deren Ausprägung aufgrund der ungeordneten morphologischen und chemischen Struktur von Polymeren örtlich stark variieren kann. Intrinsische Oberflächenleitung findet nun bei Beanspruchung mit einem tangentialen elektrischen Feld durch einen thermisch aktivierten Tunnelprozess zwischen Oberflächenhaftstellen statt (vgl. Kapitel 3.4). Ein Beitrag der positiven Gegenladungen im Isolierstoffvolumen zum Leitungsstrom ist ebenfalls möglich [LEW-78]. Die resultierende intrinsische Oberflächenleitfähigkeit hängt folglich stark von der morphologischen und chemischen Struktur und damit von der Dichte der Oberflächenhaftstellen ab. Ferner sind aufgrund der geringen Anzahl an transportierbaren Ladungsträgern sehr geringe Werte für die intrinsische Oberflächenleitfähigkeit zu erwarten (vgl. Kapitel 3.1).

Ideal reine Oberflächen sind technisch kaum herstellbar, da bei direktem Kontakt zu einer gasförmigen Umgebung eine chemische und physikalische Bindung von Gasmolekülen an die Oberfläche zu erwarten ist (siehe Kapitel 4.1). Diese Fremdmoleküle können extrinsische Ladungsträger für die Oberflächenleitung bereitstellen und bei ausreichend hoher Konzentration sogar die Oberflächenleitfähigkeit dominieren (vgl. Kapitel 2.4.1). Oberflächenverschmutzungen, wie z.B. Salzanlagerungen oder Fett, verändern die chemische Zusammensetzung der Isolierstoffoberfläche und können zu einem im Vergleich zur sauberen Oberfläche komplett unterschiedlichen elektrischen Verhalten führen.

Es wird deutlich, dass die Oberflächenleitfähigkeit maßgeblich durch strukturelle und äußere Einflussfaktoren bestimmt wird. Zwischen gleichen Isolierstoffen ist bei experimentellen

Untersuchungen folglich eine hohe Streuung zu erwarten. Die reproduzierbare Art der Vorbehandlung von Prüflingen und die Herstellung von konstanten Umgebungsbedingungen während der Experimente sind deshalb entscheidend für die Generierung aussagekräftiger Versuchsergebnisse. Ferner besteht die Notwendigkeit, die physikalischen Vorgänge auf polymeren Isolierstoffoberflächen in gasförmiger Atmosphäre und deren Abhängigkeit von den dielektrischen (ϵ_r), mechanischen (Oberflächenrauheit) und chemischen (Hydrophobie, Diffusionskoeffizient) Isolierstoffeigenschaften genauer zu beleuchten (siehe Kapitel 4).

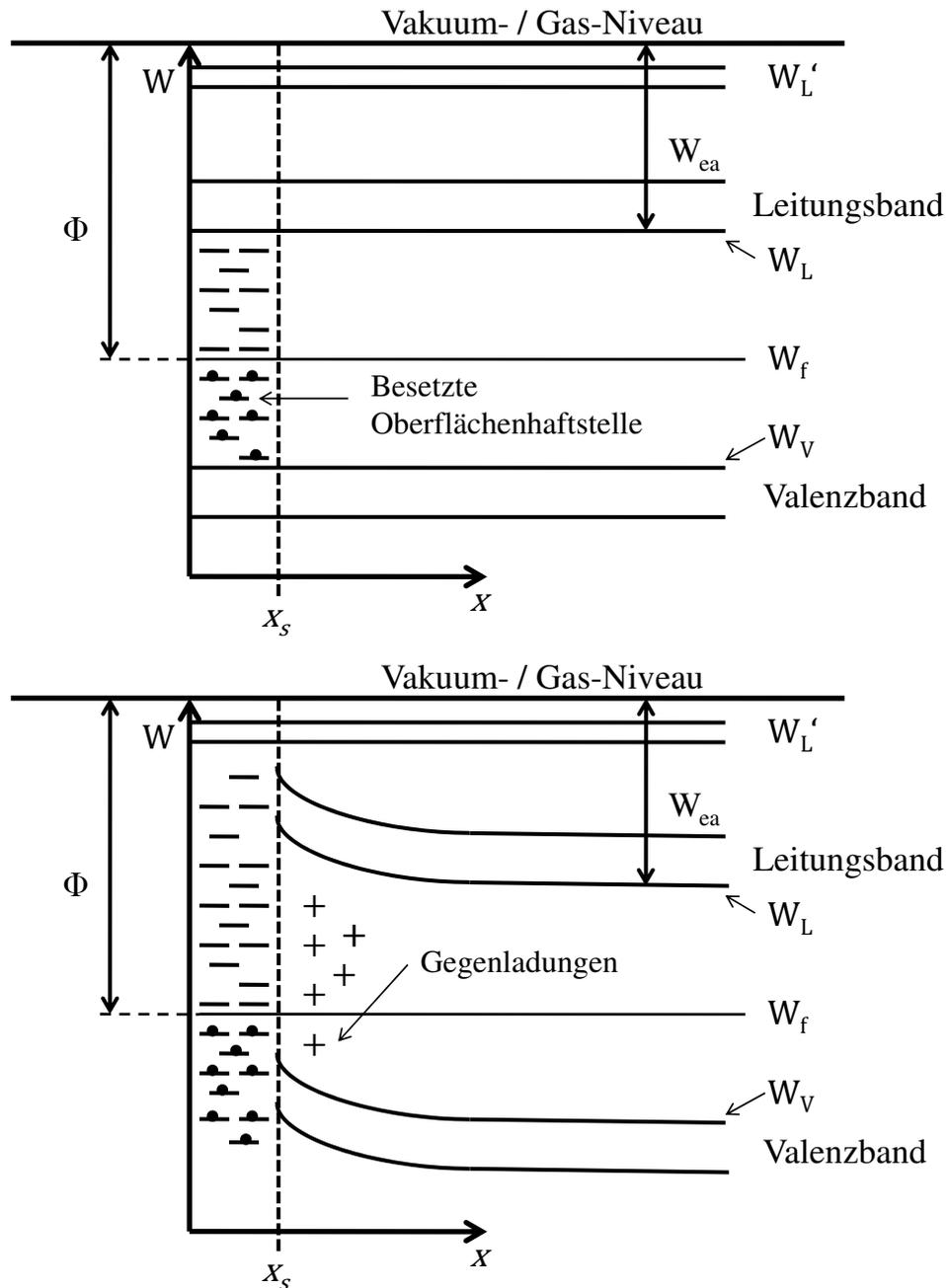


Abbildung 3-8: Energiebändermodell einer polymeren Isolierstoffoberfläche mit lokalen Oberflächenhaftstellen, oben: ohne Bandverzerrung, unten: mit Bandverzerrung und elektrischer Doppelschicht [LEW-78]

3.8 Fazit

Ladungstransport in polymeren Isolierstoffen kann durch verschiedene Transport- und Ladungsträgerbereitstellungsmechanismen erfolgen. Unter der Annahme eines dominierenden Transportmechanismus in einem Isolierstoff, kann dieser durch die charakteristische Feldstärke- und Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit κ oder der stationären Stromdichte J identifiziert werden. In manchen Fällen gibt auch der zeitliche Verlauf der Stromdichte direkt nach dem Anlegen der Gleichspannung einen Hinweis auf den dominierenden Transportmechanismus [DAS-97]. Als Hilfestellung zur Charakterisierung des Leitungsverhaltens von polymeren Isolierstoffen werden in Tabelle 6 die formelmäßigen Zusammenhänge zwischen der Stromdichte J bzw. der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit κ und verschiedenen Einflussfaktoren nochmals zusammengefasst. Ferner sind in der Tabelle geeignete Darstellungsarten von gemessenen Stromdichten und Leitfähigkeiten angegeben, mit welchen eine Identifizierung des jeweiligen Ladungstransportmechanismus möglich wird.

Für den in dieser Arbeit zu untersuchenden Feldstärke- und Temperaturbereich ($T \leq 373$ K, $E < 4$ kVmm⁻¹) ist nur ein geringer Beitrag von Ladungsträgerinjektionsmechanismen (d.h. Thermoemission nach Schottky und Feldemission nach Nordheim-Fowler) zum Ladungstransport in polymeren Isolierstoffen zu erwarten. Der Mechanismus der raumladungsbegrenzten Stromdichte (SCLC), der das Einsetzen von Ladungsträgerinjektionsmechanismen voraussetzt, sollte demnach ebenfalls nicht auftreten. Ferner ist bei den in Hochspannungsschaltgeräten auftretenden geringen elektrischen Feldstärken von einem vernachlässigbaren Feldstärkeeinfluss auf die spezifische elektrische Leitfähigkeit auszugehen (d.h. die Ladungsträgerfreisetzung durch den Poole-Frenkel-Mechanismus und eine feldbedingte Erhöhung der Ladungsträgerbeweglichkeit für den Hopping-Transport sind vernachlässigbar). Im Volumen der zu untersuchenden verschiedenen polymeren Isolierstoffen wird demzufolge ein vorwiegend durch ionische Ladungsträger bestimmter Ladungstransport erwartet, so dass die Umgebungstemperatur, die morphologische Struktur (z.B. freies Volumen), der Kontakt zur Elektrode, die Art des Füllstoffs und die Anwesenheit von herstellungsbedingten oder extrinsischen Fremdmolekülen (z.B. Wassermoleküle) die wesentlichen Einflussfaktoren auf die spezifische elektrische Volumenleitfähigkeit darstellen. Ferner ist anzunehmen, dass die spezifische Oberflächenleitfähigkeit der Werkstoffe maßgeblich durch die Anwesenheit von extrinsischen Fremdmolekülen beeinflusst wird. Die Experimente im Rahmen dieser Arbeit sind deshalb vorwiegend für die Untersuchung des Einflusses der genannten Größen auf die spezifische elektrische Volumen- und Oberflächenleitfähigkeit ausgelegt.

Mechanismus	Temperatur- und Feldstärkeabhängigkeit von κ bzw. J	Abhängigkeit vom Elektrodenmaterial	Zeitabhängigkeit [DAS-97]	Darstellung der Ergebnisse
Schottky	$\sim T^2 \exp\left(\frac{c\sqrt{E}}{kT}\right)$ (vgl. Gl. 67)	$\sim \exp\left(-\frac{\phi_m}{kT}\right)$ (vgl. Gl. 67)	$\sim t^{-n}$ mit $0 \leq n \leq 1$	$\ln\left(\frac{J}{T^2}\right)$ vs. \sqrt{E}
Nordheim-Fowler	$\sim E^2 \exp\left(-\frac{c}{E}\right)$ (vgl. Gl. 68)	$\sim \exp(-\phi_m^{1,5})$ (vgl. Gl. 68)	$\sim t^{-n}$ mit $0 \leq n \leq 1$	$\ln\left(\frac{J}{E^2}\right)$ vs. $\frac{1}{E}$
Poole-Frenkel	$\sim \exp\left(-\frac{\Delta\phi}{2kT} + \frac{c\sqrt{E}}{kT}\right)$ (vgl. Gl. 55)	unabhängig	unbekannt	$\ln(\kappa)$ vs. \sqrt{E}
Hopping-Leitung	$\sim \exp\left(-\frac{\Delta W}{kT}\right) \cdot \sinh\left(\frac{cE^{\frac{1}{\alpha}}}{kT}\right)$ (vgl. Gl. 59 und Gl. 61)	unabhängig	$\sim t^{-n}$ mit $0 \leq n \leq 2$	$\ln(\kappa)$ vs. $\frac{1}{T}$
Ionenleitung	$\sim \exp\left(-\frac{W_A}{kT}\right) \cdot \sinh\left(\frac{cE}{kT}\right)$ (vgl. Gl. 44 und Gl. 48)	abhängig von Elektrodenkontakt	$\sim t^{-n}$ mit $0 \leq n \leq 2$	$\ln(\kappa)$ vs. $\frac{1}{T}$ J vs. $\sinh\left(\frac{cE}{kT}\right)$
SCLC	$\sim E^2$ (vgl. Gl. 74)	abhängig von Elektrodenkontakt	$\sim t^{-n}$ mit $0 \leq n \leq 2$	$\ln(J)$ vs. $\ln(U)$
Oberflächenleitung (intrinsisch)	$\sim \exp\left(-\frac{\Delta W}{kT}\right)$ (vgl. Hopping)	abhängig von Elektrodenkontakt	unbekannt	$\ln(\kappa)$ vs. $\frac{1}{T}$

Tabelle 6 Einflussfaktoren auf verschiedene Ladungstransportmechanismen

4 Physikalische Vorgänge an der Grenzfläche Gas - Isolierstoff

In gasisolierten Anlagen und Hochspannungsschaltgeräten ist das dielektrische und elektrische Verhalten der Grenzfläche zwischen festen polymeren Isolierstoffen und einer gasförmigen Atmosphäre maßgeblich für die dauerhafte Funktionsfähigkeit der Geräte verantwortlich. In diesem Kapitel wird ein Überblick über verschiedene physikalische Vorgänge auf Isolierstoff-Gas-Grenzflächen gegeben, die zu einer Änderung der Oberflächen- und Volumeneigenschaften des polymeren Werkstoffs und zu einer Änderung der elektrischen Feldverteilung führen können. Besonderes Augenmerk wird hierbei auf die für diese Arbeit relevante Grenzfläche Isolierstoff-Luft gelegt.

4.1 Adsorption von Gasmolekülen

Die Grenze zweier Stoffe, die sich in verschiedenen Aggregatzuständen befinden (z.B. Gas und Feststoff), ist eine sogenannte Phasengrenzfläche. Im Fall einer Isolierstoff-Gas-Grenzfläche kann sich Gas auf der festen Oberfläche des Isolierstoffs niederschlagen. Bei diesem Adsorptionsvorgang tritt nach einer bestimmten Zeit ein Gleichgewichtszustand an der Oberfläche ein, der von mehreren Parametern, wie z.B. der adsorbierten Stoffmenge je Oberflächeneinheit m , dem Dampfdruck der Gasphase p und der absoluten Temperatur T , abhängt [BRD-69]. Der Gleichgewichtszustand ist erreicht, wenn die Anzahl von adsorbierenden und desorbierenden Molekülen gleich ist. Im Allgemeinen sind zur Beschreibung von Adsorptionsvorgängen die folgenden Begriffe üblich [WED-70]:

Adsorbens + Adsorptiv \rightarrow Adsorbat

Im Falle einer Gas-Polymer-Grenzfläche entspricht das Gas dem Adsorptiv und der polymere Werkstoff dem Adsorbens. Die bereits gebundene Form des Adsorptivs wird als Adsorpt bezeichnet und kann andere Eigenschaften als das Adsorptiv selbst aufweisen. Das Ergebnis des Adsorptionsvorgangs, die Kombination aus Adsorpt und Adsorbens, wird als Adsorbat bezeichnet. Als Maß für die Menge an adsorbierten Molekülen wird die flächenbezogene Stoffmenge des Adsorpts, die Belegung $\theta_A = m/A$, verwendet (Stoffmenge des Adsorpts m in Molen, Oberfläche A).

Wechselwirkungskräfte

Die Kräfte, die für eine Bindung des Adsorptivs an das Adsorbens verantwortlich sind, können physikalischer oder chemischer Natur sein und werden im Folgenden genannt (sortiert nach der Intensität der Kraftwirkung, beginnend mit der Schwächsten) [WED-70]:

- **Dispersionskräfte:** treten zwischen *unpolaren* Atomen und Molekülen auf. Sie entstehen durch die spontane Polarisation innerhalb eines Atoms und dadurch induzierte Dipole in benachbarten Atomen (auch: London-Kräfte).
- **Dipol-Wechselwirkungen:** treten verstärkt auf, wenn Adsorptiv und Adsorbens *polar* sind. Die Wechselwirkungen treten auch auf, wenn ein schwach polares Adsorptiv und ein polares Adsorbens vorliegen. Hierbei wird durch den polaren Partner im schwach polaren Partner ein elektrisches Dipolmoment induziert.
- **Wasserstoffbrückenbindungen:** treten auf, wenn das Adsorptiv und die Oberfläche des Adsorbens z.B. OH-Gruppen besitzen.
- **Wechselwirkungskräfte zwischen Adsorptmolekülen:** treten bei hinreichend kleinem Abstand und starker Belegung des Adsorbens auf.
- **Abstoßungs- oder Repulsionskräfte:** treten bei starker Annäherung der Adsorptionspartner und bei Überlappung ihrer Elektronen-Wellenfunktionen auf.
- **Valenzkräfte:** treten bei Annäherung und Überlappung der Elektronen-Wellenfunktionen von Adsorptiv und Adsorbens in geeigneter Weise auf.

Grundsätzlich kann zwischen zwei Formen der Adsorption unterschieden werden, der Chemisorption (irreversibel, Aktivierungsenergie erforderlich) und der Physisorption (reversibel). Valenzkräfte sind vorwiegend bei der Chemisorption wirksam, wohingegen die Dipol-Wechselwirkungs- und Dispersionskräfte (auch van der Waals Kräfte genannt) bei der Physisorption auftreten. Die Bindung eines Gasmoleküls an das Adsorbens läuft in der Regel exotherm ab, wodurch die Adsorptionswärme E_a (auch: Adsorptionsenthalpie) frei wird. Die Höhe der Adsorptionswärme ist je nach Bindungsart unterschiedlich und beträgt für die Physisorption $E_a < 80 \text{ kJmol}^{-1}$ und für die Chemisorption bis zu $E_a \leq 630 \text{ kJmol}^{-1}$ [BRD-69]. Durch die Adsorptionswärme ist die mittlere Verweildauer t_A eines adsorbierten Moleküls auf einer Oberfläche und somit auch die Adsorptionsfähigkeit eines Adsorbens bestimmt. Es gilt der vereinfachte Zusammenhang [BOE-68]:

$$t_A = t_0 \cdot \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{Gl. 77}$$

t_0 : materialspezifische Konstante ($t_0 \approx 10^{-13} \text{ s}$)

R : molare Gaskonstante = $8,314 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Die exponentielle Abhängigkeit der Verweildauer von der Adsorptionswärme verdeutlicht, dass verschiedene Isolierstoffe abhängig von der Stärke der Wechselwirkungskräfte an der Oberfläche ein stark unterschiedliches Adsorptionsverhalten aufweisen können. Bei schwach polaren Werkstoffen und einem polaren Adsorptiv, wie z.B. Wasserdampf, liegen nur geringe Dipol-Wechselwirkungen zwischen der Oberfläche und einzelnen Wassermolekülen vor.

Hierdurch wird eine Bindung von Wassermolekülen und somit auch die Ausbildung einer mono- oder multimolekularen Oberflächenschicht gehemmt (vgl. Kapitel 2.4.1).

Ferner bestimmt die Summe der an einer Oberfläche wirkenden Wechselwirkungskräfte die für eine Oberflächenvergrößerung aufzubringende Kraft und damit auch die Grenzflächenspannung γ_S des Isolierwerkstoffs [ADN-97]. Hierbei gilt, je polarer die oberflächennahen Feststoffmoleküle, desto stärker sind die Wechselwirkungskräfte an der Oberfläche und desto höher ist die Grenzflächenspannung. Die Grenzflächenspannung γ_S ist wiederum eine Größe, die maßgeblich für die Benetzbarkeit von Werkstoffen mit Flüssigkeiten verantwortlich ist. Die Benetzbarkeit von Werkstoffen mit Wasser kann im Gleichgewichtszustand durch den Gleichgewichtsrandwinkel ϑ_G eines Wassertropfens auf der Werkstoffoberfläche quantifiziert werden, wobei nach Young für ideal glatte Oberflächen der folgende Zusammenhang gilt [ZIS-64], [YOU-05]:

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \cdot \cos \vartheta_G \quad \text{Gl. 78}$$

γ_{SV} : Grenzflächenspannung zwischen Werkstoff und Gas (in Nm^{-1})

γ_{SL} : Grenzflächenspannung zwischen Werkstoff und Flüssigkeit (in Nm^{-1})

γ_{LV} : Grenzflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Gas (in Nm^{-1})

Mit den Näherungen $\gamma_{SV} \approx \gamma_S$, $\gamma_{LV} \approx \gamma_L = 72,8 \cdot 10^{-3} \text{Nm}^{-1}$ (= Grenzflächenspannung von Wasser [LAM-01]) und $\gamma_{SL} = \text{konst}$ wird deutlich, dass der Gleichgewichtsrandwinkel ϑ_G mit abnehmender Grenzflächenspannung γ_S des festen Werkstoffs zunimmt. Werkstoffe mit geringen Grenzflächenspannungen weisen folglich sehr hydrophobe Oberflächen auf [HUI-91]. Geringe Grenzflächenspannungen γ_S gehen auf idealen Oberflächen mit geringen Wechselwirkungskräften einher, so dass die Hydrophobie eines Werkstoffs ebenfalls als Maß für dessen Adsorptionsfähigkeit gegenüber Wasserdampf angesehen werden kann. Diese These wird durch Berechnungen von Katz und Sheu gestützt, die einen quantitativen Zusammenhang zwischen dem Gleichgewichtsrandwinkel ϑ_G eines Wassertropfens auf ideal glatten Oberflächen, der Adsorptionskonstanten k_a (gibt Stärke der Wechselwirkung wieder $k_a \sim \exp(-E_a/RT)$ [BOE-68]) und dem für einen Kondensationsprozess benötigten Übersättigungsdampfdruck („critical supersaturation“) hergestellt haben [SHE-90], [SCH-92]. Es wurde gezeigt, dass sowohl k_a als auch der Übersättigungsdampfdruck mit dem Gleichgewichtsrandwinkel ansteigen, was gleichbedeutend ist zu einer Reduzierung der Wechselwirkungskräfte zwischen adsorbierten Wassermolekülen und der Feststoffoberfläche und zu einer Hemmung des Kondensationsprozesses.

Adsorptionsisothermen

Die Adsorptionsisothermen (AI) beschreiben den Zusammenhang zwischen der adsorbierten Stoffmenge m und dem Dampfdruck der Gasphase p bei konstanter Temperatur T . Mithilfe der Adsorptionsisothermen kann das Adsorptionsverhalten von verschiedenen Werkstoffen

charakterisiert werden. Im letzten Jahrhundert wurden auf den Grundlagen der Thermodynamik verschiedene Modelle zur mono- und multimolekularen Adsorption von Gasen auf Feststoffen entwickelt (Überblick siehe [WED-70]). Bei der monomolekularen Adsorption wird von der Bildung einer einzelnen Schicht aus mehreren benachbarten Gasmolekülen ausgegangen, wohingegen die Vorstellung der multimolekularen Adsorption auf der Bildung mehrerer, übereinander liegender Molekülschichten basiert.

Die bekannteste multimolekulare Adsorptionsisotherme ist die BET-Isotherme, benannt nach ihren Erfindern Brunauer, Emmett und Teller [BRU-38]. Sie basiert auf der monomolekularen Theorie von Langmuir [WED-70] und wurde speziell für eine mehrschichtige Anlagerung weiterentwickelt:

$$\frac{p}{m(p_0 - p)} = \frac{1}{m_m \cdot c} + \frac{c - 1}{m_m \cdot c} \cdot \frac{p}{p_0} \quad \text{Gl. 79}$$

m_m : adsorbierte Stoffmenge bei monomolekularer Belegung (in mol)

p_0 : Sättigungsdampfdruck (in Pa)

c : BET-Konstante

Wird anstatt der adsorbierten Menge m das adsorbierte Volumen V verwendet und für p_0 der Sättigungsdampfdruck von Wasserdampf eingesetzt, so entspricht p/p_0 der relativen Luftfeuchte H und Gl. 79 geht über in [LIN-75]:

$$z_m = \frac{m}{m_m} = \frac{V}{V_m} = \frac{H}{H^2 \left(\frac{1}{c} - 1\right) + H \left(1 - \frac{2}{c}\right) + \frac{1}{c}} \quad \text{Gl. 80}$$

z_m : Anzahl an adsorbierten Monolagen

V_m : adsorbiertes Volumen bei monomolekularer Belegung (in m³)

H : relative Luftfeuchte (in %)

Für die BET-Konstante c gilt der folgende Zusammenhang [WED-70]:

$$c = \exp\left(\frac{E_a - E_k}{RT}\right) \quad \text{Gl. 81}$$

E_a : Adsorptionswärme bei monomolekularer Adsorption (in Jmol⁻¹)

E_k : Kondensationswärme des Adsorptivs (in Jmol⁻¹)

Wird das Adsorptionsverhalten in Luft untersucht kann also mithilfe der BET-Isotherme die Anzahl an adsorbierten monomolekularen Wasserlagen z_m in Abhängigkeit von der relativen Umgebungsfeuchte H angegeben werden (Abbildung 4-1). Es wird deutlich, dass sich auf Werkstoffen mit niedrigen BET-Konstanten und damit schwach ausgeprägtem Adsorptionsvermögen (d.h. geringe Adsorptionswärme E_a wird frei) selbst im Bereich hoher relativer Feuchte noch keine monomolekulare Lage ($z_m = 1$) ausbilden kann.

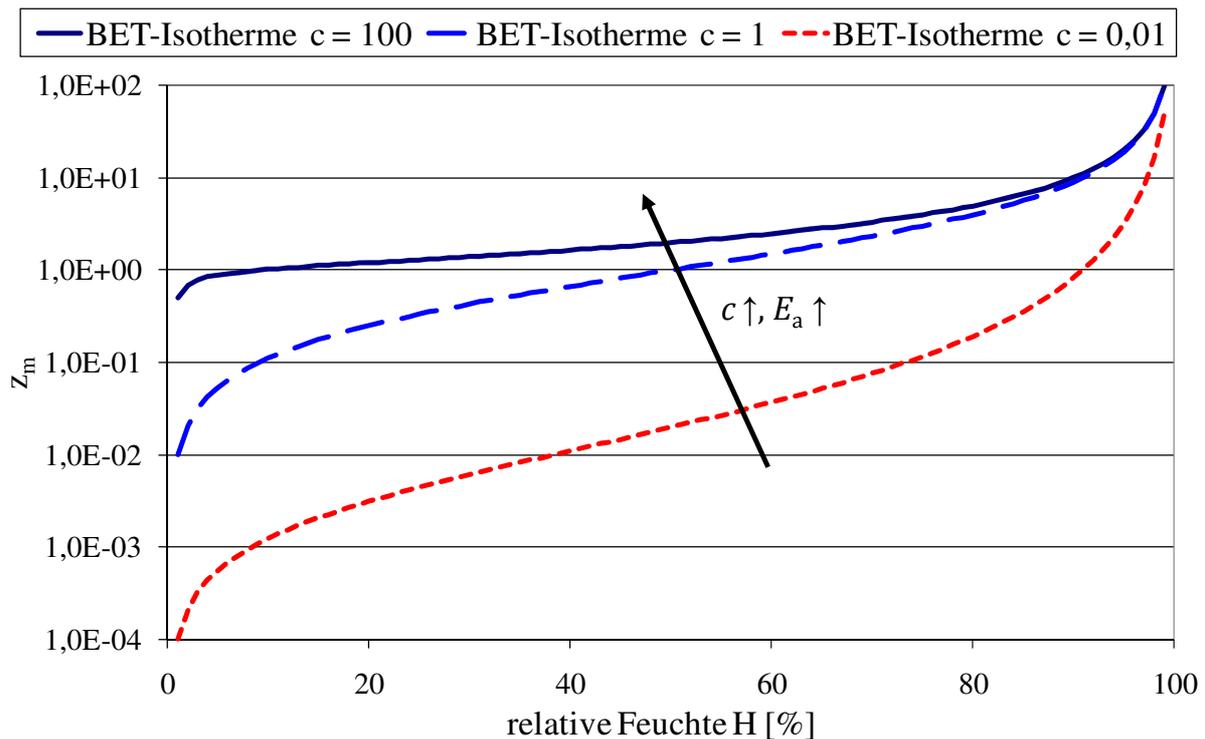


Abbildung 4-1: Adsorptionsisothermen nach der BET-Theorie mit verschiedenen BET-Konstanten c

Adsorption auf technischen Oberflächen

Technische Oberflächen weisen in der Regel herstellungsbedingte Rauheiten und eine gewisse Kapillarität auf. Ferner können herstellungsbedingte Verunreinigungen wie z.B. Rückstände von Formtrennmitteln zu einem inhomogenen Adsorptionsvermögen auf Isolierstoffoberflächen führen. Dies führt dazu, dass der idealisierte Verlauf gemäß der BET-Theorie (vgl. Abbildung 4-1) auf technischen Oberflächen nur annäherungsweise existiert.

In Kapillaren oder in Poren an der Oberfläche erfolgt eine verstärkte Adsorption und die Kondensation der Wasserdampfmoleküle wird dort begünstigt (Kapillarkondensation oder Kapillareffekt [ADN-97]). Dieser Effekt geht meist mit einer Sättigung der Anzahl an Monolagen z_m im Bereich hoher relativer Feuchten einher. Ferner kann es zu *Hysterese-Effekten* kommen, so dass ausgehend von $H = 100\%$ eine Erniedrigung der relativen Luftfeuchte zu einer veränderten Adsorptionsisotherme führt, die in Abbildung 4-1 links von der beim Erhöhen der Feuchte bestimmten Isotherme liegt [ADN-97]. Dies bedeutet, dass kondensiertes Wasser in Kapillaren „gefangen“ bleibt oder erst mit zeitlicher Verzögerung aus diesen entweichen kann.

Die Oberflächenrauheit auf technischen Isolierwerkstoffen ist meist sehr ungleichmäßig, so dass eine im Vergleich zu ideal glatten Werkstoffen größere tatsächliche Oberfläche vorliegt. Bei der Bestimmung der Hydrophobie-Eigenschaften von technischen Oberflächen ist deshalb lediglich der statische Randwinkel ϑ_s messbar, der sich vom Gleichgewichtsrandwinkel ϑ_G

unterscheiden kann. Von stark hydrophoben Werkstoffen mit Gleichgewichtsrandwinkeln $\vartheta_G > 90^\circ$ ist bekannt, dass eine Erhöhung der Oberflächenrauheit zu einer Vergrößerung des statischen Randwinkels ϑ_S führt [LAM-01]. Bei schwach hydrophoben Werkstoffen mit $\vartheta_G < 90^\circ$ tritt ein gegenläufiges Verhalten auf. Bisher ist unklar, ob der statische Randwinkel ϑ_S auf rauen Oberflächen ein Maß für die Adsorptionsfähigkeit eines Werkstoffs darstellt. Der Einfluss der Oberflächenrauheit auf die Adsorptionsfähigkeit von reinen Isolierstoffoberflächen in feuchter Atmosphäre und der Zusammenhang mit dem statischen Randwinkel sollen deshalb in dieser Arbeit experimentell untersucht werden.

Auf Isolierstoffoberflächen in Luft werden nicht nur Wasserdampfmoleküle sondern auch andere Luftbestandteile adsorbiert. Hierbei gilt die Chemiesorption von Sauerstoffatomen als wahrscheinlich [ADN-97] [LIN-75], an welche Wasserdampf wiederum physikalisch gebunden werden kann (Physisorption). Chemiesorption findet nur statt, wenn (chemisch) geeignete Plätze auf der Isolierstoffoberfläche vorhanden sind und das zu bindende Teilchen die benötigte Aktivierungsenergie aufbringen kann [WED-70]. Auf technischen Oberflächen ist folglich von einer örtlich stark unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung und damit auch von einem inhomogenen Adsorptionsvermögen auszugehen. Oberflächenverschmutzungen wie z.B. Fettschichten, herstellungsbedingte Rückstände, Reaktionsprodukte oder Salzanlagerungen tragen zusätzlich zur Inhomogenität der Oberfläche bei. Außerdem können Isolierstoffoberflächen bei Kontakt mit Fremdmolekülen altern, indem es beispielsweise bei direktem Kontakt mit flüssigem Wasser zu einer Umorientierung der oberflächennahen Moleküle oder zu einer chemischen Modifizierung durch Quellungs- oder Lösungsvorgänge kommt [LAM-01].

4.2 Absorption von Wassermolekülen

Im Folgenden wird ausschließlich der für die Experimente in dieser Arbeit relevante Fall der Absorption von Wassermolekülen betrachtet, der aber prinzipiell auch auf andere Gasmoleküle übertragbar ist. Befindet sich ein trockener Kunststoff in einer feuchten Luft-Atmosphäre oder in direktem Kontakt mit flüssigem Wasser und besteht zwischen ihm und der Umgebung ein Wasserdampfpartialdruckgefälle, dann dringen Wassermoleküle solange in den Werkstoff ein, bis sich ein Gleichgewichtszustand einstellt. Der Wassertransport kann durch mehrere Mechanismen geschehen: durch *Lösungsdiffusion*, *Wasserdampfdiffusion* oder durch den *Kapillareffekt* [KLO-74].

Der *Kapillareffekt* (auch: Kapillarkondensation) führt bei leicht benetzbaren Werkstoffen mit $\vartheta_G < 90^\circ$ [KLO-74] zu einer Füllung von Kapillaren oder Poren an der Oberfläche mit flüssigem Wasser. Innerhalb einer Kapillare besteht folglich ein erhöhter Wasserdampfpartialdruck, so dass Wasserabsorption dort begünstigt stattfindet. *Lösungsdiffusion* tritt auf, wenn polymere Werkstoffe in flüssigem Wasser oder feuchter Umgebung gelagert werden

und die Fähigkeit besitzen, Wassermoleküle in ihre molekulare Struktur mit einzubinden (d.h. Werkstoffe gehen in Lösung mit Wasser). Dieser Prozess kann insbesondere bei unvernetzten Polymeren mit Quellungerscheinungen einhergehen. Die Löslichkeit zweier Stoffe kann im Allgemeinen durch einen Vergleich ihrer Löslichkeitsparameter δ abgeschätzt werden, wobei δ näherungsweise direkt proportional zur relativen Permittivität ϵ_r des jeweiligen Werkstoffs ist [KRV-90]. Grundsätzlich gilt, je geringer der Unterschied zwischen den Löslichkeitsparametern, desto günstiger sind die Bedingungen für die Lösungsdiffusion (für Kunststoffe gilt typischerweise $\delta = 12 \dots 30 \text{ J}^{0,5} \text{ cm}^{-1,5}$ [STI-84], δ steigt mit der Anzahl polarer Gruppen [KRV-90]). Demzufolge kann Wasser ($\epsilon_r \approx 90$, $\delta = 47,9 \text{ J}^{0,5} \text{ cm}^{-1,5}$ [STI-84]) durch Lösungsdiffusion leichter in polare polymere Isolierstoffe (z.B. Epoxidharzformstoff) eindringen als in schwach polare Werkstoffe (z.B. PTFE). *Wasserdampfdiffusion* ist die Diffusion von Wassermolekülen der Dampfphase in den polymeren Werkstoff. Dieser Vorgang ist nur dann mathematisch beschreibbar, wenn sich die Luft im oberflächennahen Bereich in Ruhe befindet (keine Strömungen) und tritt deswegen vorwiegend in Oberflächen-Poren auf [KLO-74]. Der Transport von Wassermolekülen im Werkstoff findet jeweils aufgrund der Brownschen Molekularbewegung durch statistische Platzwechselfvorgänge statt.

Im Gegensatz zum Kapillareffekt können die Mechanismen Lösungs- und Wasserdampfdiffusion durch das 1. Ficksche Gesetz beschrieben werden [CRA-68], [CRA-75]:

$$J = -D \cdot \text{grad}(c) \quad \text{Gl. 82}$$

J : Teilchenstromdichte (in m^{-2})

D : Diffusionskoeffizient (in $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)

c : Teilchenkonzentration (in m^{-3})

Bei der Betrachtung eines differentiellen Volumenelements, in dem das 1. Ficksche Gesetz gilt, ist die zeitliche Konzentrationsänderung beschreibbar durch das 2. Ficksche Gesetz:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \text{div}(D \cdot \text{grad}(c)) \quad \text{Gl. 83}$$

Für diese Arbeit werden plattenförmige Isolierstoffprüflinge verwendet, deren Durchmesser viel größer als deren Dicke s ist. In diesem Fall darf unter Vernachlässigung von Randeffekten ein eindimensionaler Diffusionsprozess senkrecht zur Prüflingsoberfläche (in x -Richtung) angenommen werden, so dass Gl. 83 übergeht in:

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c(x, t)}{\partial^2 x} \quad \text{Gl. 84}$$

Zur Lösung der obigen Gleichung kann angenommen werden, dass die Anfangskonzentration im Trockenzustand ($t < 0$) im Inneren der Prüflinge vor Wasserlagerung gleich Null ist

(Anfangsbedingung 1). Des Weiteren soll gelten, dass sich sofort nach der Lagerung der Prüflinge bei kontrollierten Umgebungsbedingungen ($t \geq 0$) die Sättigungskonzentration c_s in einer dünnen Oberflächenschicht einstellt und konstant bleibt (Anfangsbedingung 2):

$$\text{Anfangsbedingung 1)} \quad c(x, t) = 0 \text{ für } 0 < x < s \text{ und } t < 0$$

$$\text{Anfangsbedingung 2)} \quad c(x, t) = c_s \text{ für } x = 0, x = s \text{ und } t \geq 0$$

Mit den obigen Anfangsbedingungen ergibt sich nach Trennung der Variablen (Separationsansatz von Bernoulli) eine Lösung von Gl. 84 zu [CRA-75], [STI-84]:

$$\frac{c(x, t)}{c_s} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{j=0}^{\infty} \left\{ \frac{1}{2j+1} \sin\left(\frac{(2j+1)\pi x}{s}\right) \exp\left(-\left(\frac{2j+1}{2}\right)^2 \cdot \pi \cdot \tau\right) \right\} \quad \text{Gl. 85}$$

s : Plattendicke (in m)

Durch Einführung des dimensionslosen Zeitparameters

$$\tau = \frac{4\pi Dt}{s^2} \quad \text{Gl. 86}$$

nach [KLO-74] lässt sich die theoretische Konzentrationsverteilung des Wassers in der Platte zu verschiedenen Zeitpunkten in normierter Form darstellen.

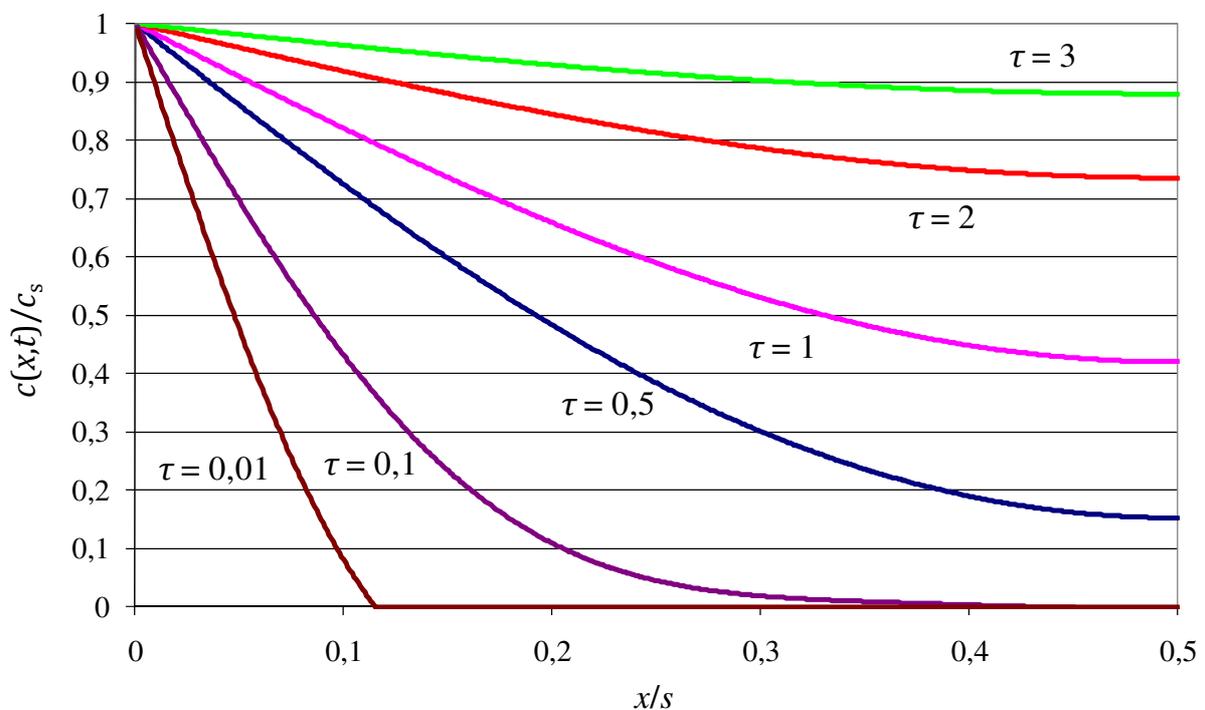


Abbildung 4-2: Normierte Darstellung der Konzentrationsverteilung des eindiffundierten Wassers in einer Platte für unterschiedliche Zeiten (2-seitige Diffusion)

Abbildung 4-2 zeigt die Konzentrationsverteilung für den Fall einer 2-seitigen Diffusion. Der Verlauf im Bereich $x/s > 0,5$ ist folglich durch Spiegelung an der Gerade $x/s = 0,5$ gegeben. Es wird deutlich, dass oberflächennahe Schichten schnell die Sättigungskonzentration c_s erreichen und mögliche wasseraufnahmebedingte Eigenschaftsänderungen nahe der Oberfläche früher auftreten als im Isolierstoffvolumen. Die experimentelle Bestimmung der lokalen Wasserkonzentration $c(x, t)$ ist allerdings ohne Zerstörung des Prüflings nicht möglich [STI-84], so dass im Rahmen dieser Arbeit die Bestimmung des Feuchtegehalts über die Gewichtsänderung erfolgt. Der gesamte zu einem bestimmten Zeitpunkt t aufgenommene Wassergehalt, ergibt sich folglich durch Integration von Gl. 85 über das Prüflingsvolumen zu [STI-84], [CRA-75]:

$$\frac{w(t)}{w_s} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{j=0}^{\infty} \left\{ \frac{1}{(2j+1)^2} \exp\left(-\left(\frac{2j+1}{2}\right)^2 \cdot \pi \cdot \tau\right) \right\} \quad \text{Gl. 87}$$

$w(t)$: zeitabhängiger Wassergehalt (in Gewichts-%)

w_s : Sättigungsmenge (in Gewichts-%)

In normierter Form entspricht Gl. 87 einer für Ficksche Diffusion typischen S-Kurve (Abbildung 4-3). Die halbe Sättigungsmenge wird demzufolge nach etwa $0,6 \tau$ und die volle Sättigung nach etwa 5τ erreicht.

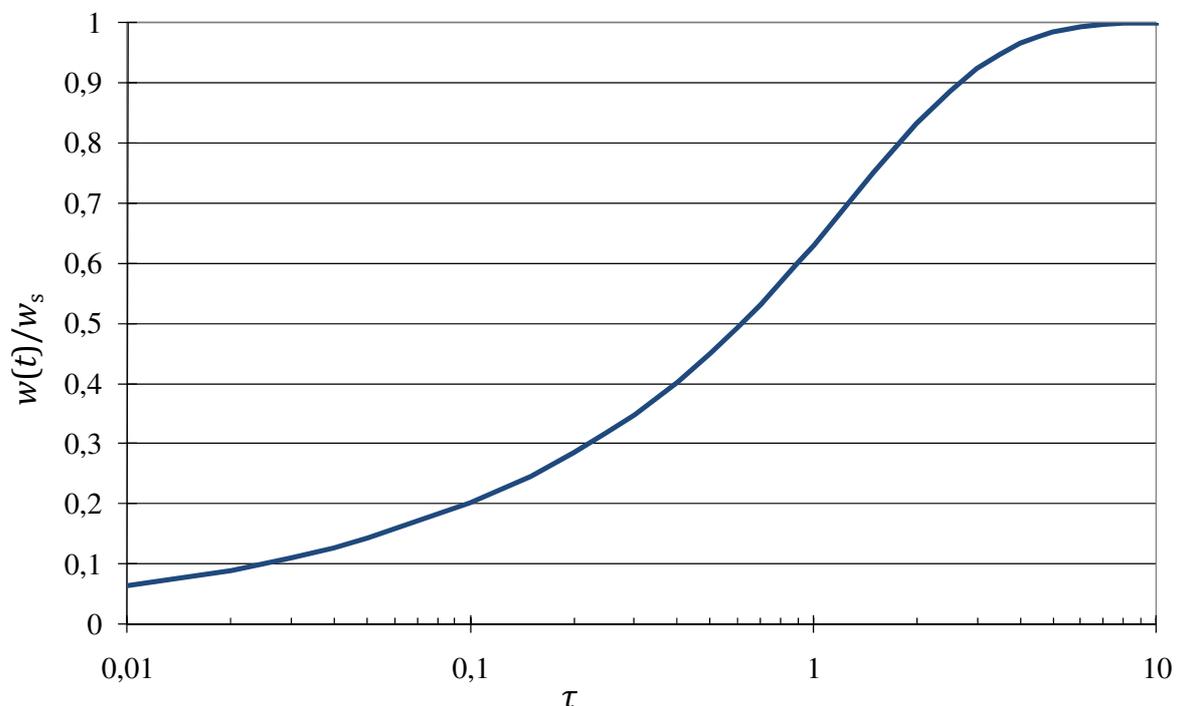


Abbildung 4-3: Theoretischer zeitlicher Verlauf des Wassergehalts nach dem 2. Fickschen Gesetz in normierter Darstellung (halblogarithmisch)

Weist ein Werkstoff Ficksches Diffusionsverhalten auf, dann kann sein Diffusionskoeffizient durch einen Vergleich seiner experimentell ermittelten Wasseraufnahmekurve mit Gl. 87 bestimmt werden. Im Bereich $w(t)/w_s < 0,5$ ist zudem folgende Vereinfachung zulässig [STI-84]:

$$\frac{w(t)}{w_s} = \sqrt{\frac{16D}{\pi} \cdot \frac{t}{s^2}} \quad \text{Gl. 88}$$

Wasseraufnahmekurven werden deshalb auch häufig über der Wurzel der Zeit aufgetragen, um schon im frühen Wasseraufnahmestadium Ficksches Verhalten zu erkennen. Außerdem ist eine grobe Abschätzung des Diffusionskoeffizienten mithilfe der Halbwertszeit $t_{0,5}$ möglich, das ist die Zeit, nach welcher die halbe Sättigungsmenge $0,5w_s$ erreicht ist [CRA-68], [STI-84]:

$$D = 0,049 \cdot \frac{s^2}{t_{0,5}} \quad \text{Gl. 89}$$

Bei konstantem und dickenunabhängigem Diffusionskoeffizient nimmt die Halbwertszeit $t_{0,5}$ folglich mit dem Quadrat der Plattendicke s zu. Tritt nur einseitige Diffusion auf, vervierfacht sich die Halbwertszeit [STI-84]. Der Diffusionskoeffizient ist ein Maß für die Geschwindigkeit des Wasseraufnahmeprozesses von polymeren Isolierstoffen und stark von deren morphologischen Struktur abhängig (freies Volumen). Eine Erhöhung der Temperatur bewirkt eine höhere Beweglichkeit der Kettenmoleküle und Platzwechsellvorgänge können beschleunigt ablaufen. Ähnlich zur Ionenleitfähigkeit (vgl. Kapitel 3.2) existiert bei polymeren Isolierstoffen ein exponentieller Zusammenhang zwischen der Temperatur T und dem Diffusionskoeffizient D [STI-84]:

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta W}{RT}\right) \quad \text{Gl. 90}$$

D_0 : stoffabhängige Konstante (in m^2s^{-1})

ΔW : Aktivierungsenergie (in Jmol^{-1})

R : molare Gaskonstante (in $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$)

Die Aktivierungsenergie ΔW muss einem diffundierenden Molekül zur Überwindung des Potentialwalles zwischen zwei besetzbaren Plätzen zugeführt werden. Die Entstehung von besetzbaren Plätzen wie z.B. molekularen Hohlräumen (freies Volumen) ist eng mit der thermischen Bewegung der Polymerketten verknüpft. Das heißt, dass die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten solcher Hohlräume und damit auch der Diffusionskoeffizient mit der Temperatur zunehmen. Mit steigender Temperatur entstehen zudem „größere“ Hohlräume im Isolierstoff, in die Wasser eindringen kann, so dass bei höheren Temperaturen auch größere

Sättigungsmengen erreicht werden können. Absorbiertes Wasser kann in polymeren Isolierstoffen eine Änderung der dielektrischen Eigenschaften aber auch der mechanischen und chemischen Eigenschaften verursachen. Tritt eine feuchtebedingte Quellung (möglich v.a. bei unvernetzten Polymeren) und damit eine Änderung der molekularen Struktur auf, dann kann der Wasseraufnahmeprozess deutlich vom Fickschen Verhalten abweichen [STI-84]. Abweichungen gemessener Wasseraufnahmekurven vom theoretischen Verlauf können auch durch einen nicht konstanten, konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten bedingt sein [CRA-68]. Inhomogene Werkstoffstrukturen, wie sie z.B. in faserverstärkten Kunststoffen auftreten, weisen meist einen stark richtungsabhängigen Diffusionskoeffizienten auf [STI-84]. Ferner können molekulare Bestandteile oder Füllstoffe bei direktem Wasserkontakt aus Werkstoffen „ausgewaschen“ werden und im Langzeitbereich eine Gewichtsreduzierung bewirken (z.B. bei Silikonelastomeren siehe [JAN-99]). Werden diffundierende Wassermoleküle durch physikalische oder chemische Wechselwirkungen lokal im Werkstoff gebunden, stehen diese kurzzeitig (physikalische Bindung) oder dauerhaft (chemische Bindung) nicht mehr für den Transport zur Verfügung. Hierdurch wird der Ficksche Diffusionsprozess gestört, was oft zu einer sehr langsamen Gewichtszunahme im Langzeitbereich ohne Erreichen eines Sättigungszustands führt [SCÜ-93]. Hierzu wurde von Carter und Kibler ein modifiziertes Diffusionsmodell entwickelt, welches durch Einführung des Bindungskoeffizienten α (in s^{-1}) und des Mobilisierungskoeffizienten β (in s^{-1}) die Wechselwirkungen zwischen Wasser- und Feststoffmolekülen berücksichtigt [CAR-78]. Wenn gilt $\alpha, \beta \ll \pi^2 D s^{-2}$, dann kann der bezogene Feuchtegehalt näherungsweise wie folgt ausgedrückt werden:

$$\frac{w(t)}{w_s} = \left[\frac{\beta}{\alpha + \beta} \exp(-\alpha t) (y(t) - 1) + \exp(-\beta t) \left(\frac{\beta}{\alpha + \beta} - 1 \right) + 1 \right] \quad \text{Gl. 91}$$

$$\text{mit } y(t) = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{j=0}^{\infty} \left\{ \frac{1}{(2j+1)^2} \exp \left(- \left(\frac{2j+1}{2} \right)^2 \cdot \pi^2 \cdot 4Dt s^{-2} \right) \right\}$$

Wenn keine Wechselwirkungen den Diffusionsvorgang beeinflussen, d.h. $\alpha = 0$, dann geht die obige Gleichung in Gl. 87 über und es findet rein Ficksche Diffusion statt. Das Verhältnis α/β bestimmt den Grad der Abweichung vom Fickschen Diffusionsverhalten, wobei ein größeres Verhältnis eine größere Abweichung verursacht (Abbildung 4-4). Im Langzeitbereich, d.h. wenn der rein Ficksche Diffusionsvorgang abgeschlossen ist ($y(t) = 1$ für $t > 5s^2/\pi D$), geht Gl. 91 über in:

$$\frac{w(t)}{w_s} = \left[1 - \frac{\alpha}{\alpha + \beta} \exp(-\beta t) \right] \quad \text{Gl. 92}$$

Der Diffusionskoeffizient hat folglich im Langzeitbereich keinen Einfluss mehr auf den Wasseraufnahmeprozess. Es wird deutlich, dass eine experimentelle Bestimmung des Wasseraufnahmevermögens aufgrund zahlreicher Einflüsse für den Einzelfall durchgeführt werden muss.

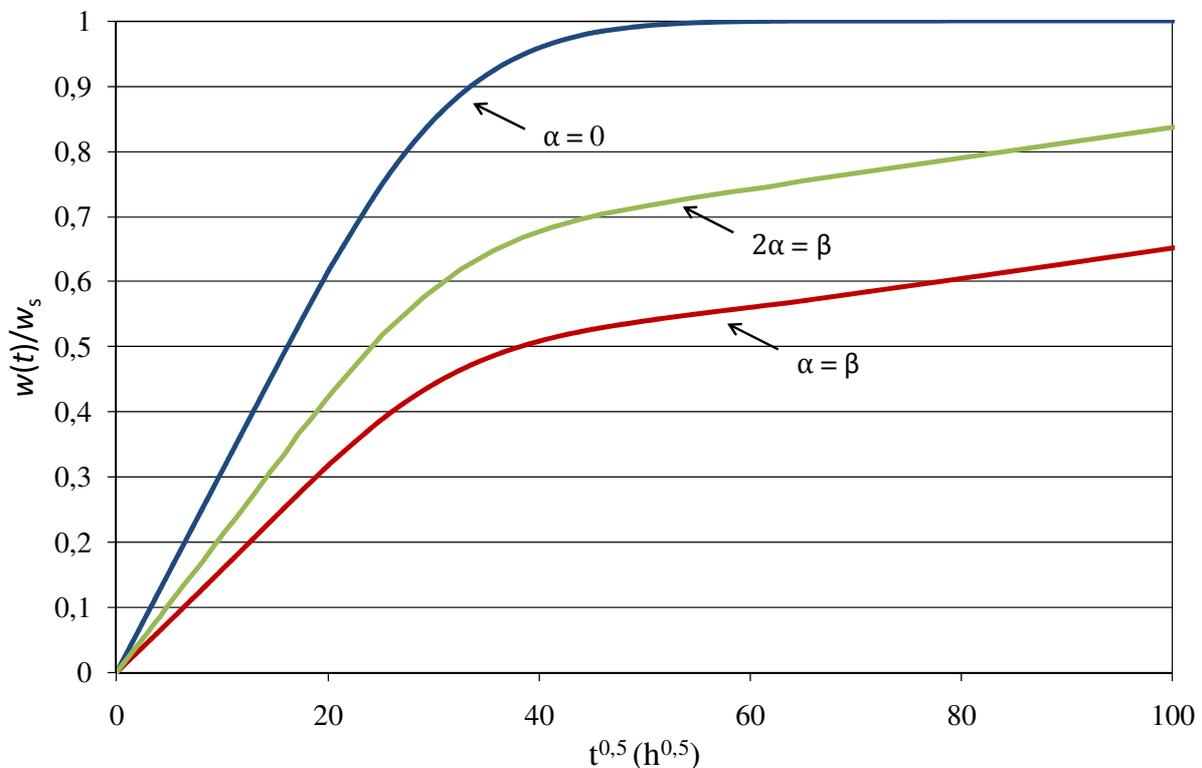


Abbildung 4-4: Bezogener Wassergehalt nach dem Fickschen Diffusionsmodell mit und ohne Berücksichtigung von Wechselwirkungen, (Berechnungsgrößen $D = 4,7 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $s = 3 \text{ cm}$, $\alpha = 10^{-8} \text{ s}^{-1}$)

4.3 Ladungsakkumulation und -abbau auf Isolierstoffoberflächen

In diesem Kapitel werden die formelmäßigen Grundlagen der Ladungsakkumulations- und Ladungsabbaumechanismen behandelt, die später für die Simulation dieser Prozesse verwendet werden. Ladungsabbau findet in Isoliersystemen mit Isolierstoff-Gas-Grenzflächen, genau wie Ladungsakkumulation (siehe Kapitel 2.4.2), im Wesentlichen durch elektrische Oberflächen- und Volumenleitung statt. Die elektrische Volumenleitfähigkeit von Gasen ist hierbei stark von der Geometrie des Isoliersystems, der Anzahl freier Ladungsträger und von der Verteilung des elektrischen Feldes abhängig und darf für detaillierte Berechnungen nicht als konstant angenommen werden [LED-08]. Grundlage für alle Berechnungen ist die Kontinuitätsgleichung nach Maxwell, die für jedes beliebige Volumenelement gültig sein muss [SWA-90]:

$$\frac{\partial}{\partial t} [\operatorname{div}(\mathbf{D})] + \operatorname{div}(\mathbf{J}) = 0 \quad \text{Gl. 93}$$

D: Vektor der dielektrischen Verschiebungsdichte

J: Vektor der Stromdichte

Ein wesentlicher Unterschied zwischen Ladungsakkumulation und Ladungsabbau liegt in der Regel darin, dass die skalaren Normalkomponenten der elektrischen Feldstärke an Grenzflächen E_{1n} und E_{2n} (Dielektrikum 1 und 2) entweder gleiche (Ladungsakkumulation) oder entgegengesetzte Vorzeichen (Ladungsabbau) aufweisen. Die Tangentialkomponente der elektrischen Feldstärke wird beim Ladungsabbau ebenfalls maßgeblich durch die vorhandene Flächenladungsdichte bestimmt. Mit der in Abbildung 4-5 gewählten Zählpfeilrichtung und bei zylindrischem Koordinatensystem gilt demzufolge für den Ladungsakkumulationsprozess $E_{1n}, E_{2n} < 0$ und für den Ladungsabbauprozess $E_{1n} > 0$ und $E_{2n} < 0$.

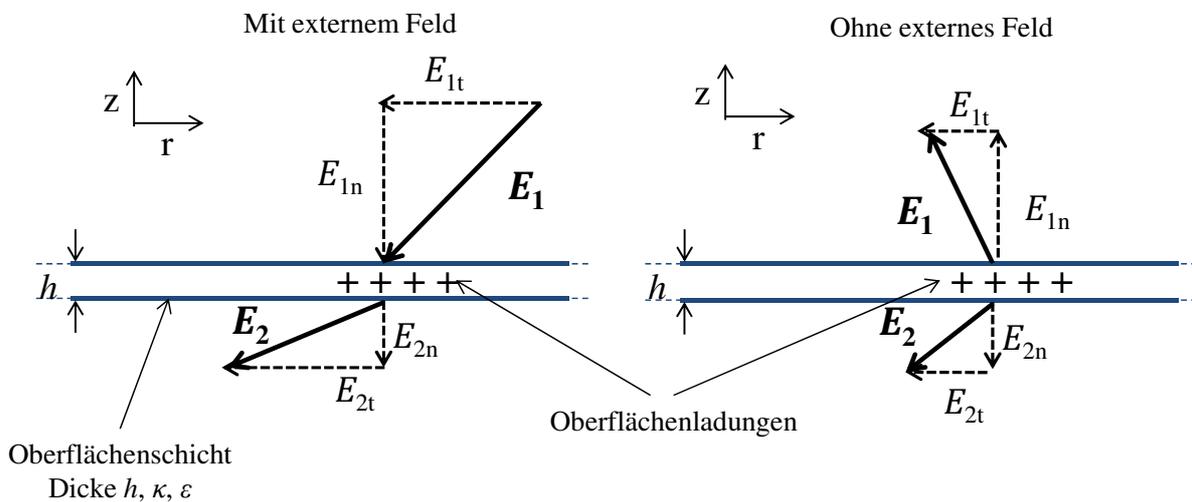


Abbildung 4-5: Schematischer Verlauf der Feldstärkekomponenten an Grenzflächen beim Ladungsakkumulations- (links) und Ladungsabbauprozess (rechts)

Für den Fall einer Isolierstoff-Gas-Grenzfläche kann die Wirkung einer Schicht mit der Dicke $h \rightarrow 0$ und der Volumenleitfähigkeit κ durch eine spezifische Oberflächenleitfähigkeit κ_s ausgedrückt werden (vgl. Kapitel 2.3.2). Unter der Annahme einer vernachlässigbaren Verschiebungsstromdichte entlang der Oberfläche [VOL-03] ergibt sich dann in zylindrischen Koordinaten der Zusammenhang (vgl. Gl. 34 in Kapitel 2.3.2, Gas entspricht Dielektrikum 1, Isolierstoff entspricht Dielektrikum 2):

$$\frac{\partial}{\partial t} [D_I(r, t) - D_G(r, t)] + [J_I(r, t) - J_G(r, t) + J_S(r, t)] = 0 \quad \text{Gl. 94}$$

Index I steht für den polymeren Isolierstoff, Index G für das Gas und Index S für die Oberfläche (Surface). Ob Ladungsakkumulation oder Ladungsabbau stattfindet, hängt von

den Vorzeichen der Stromdichtekomponenten ab. Im Folgenden sollen die einzelnen Stromdichtekomponenten in Gl. 94, die zum Ladungsabbau auf Isolierstoffoberflächen führen, am Beispiel einer ladungsbehafteten kreisförmigen Isolierstoffplatte mit der Dicke s genauer erläutert werden (Abbildung 4-6).

4.3.1 Elektrische Leitung im Gas aufgrund natürlich erzeugter Ladungsträger

Ladungsträger werden in Gasen aufgrund der natürlichen Strahlung (kosmische Höhenstrahlung, Strahlung der Erdrinde) permanent erzeugt, so dass technische Gase selbst in metallgekapselten Anlagen stets eine geringe Ladungsträgerdichte besitzen [KIN-86]. Im elektrischen Feld driften die freien Gasionen entlang der elektrischen Feldlinien. Wird das elektrische Feld von akkumulierten Oberflächenladungen erzeugt (d.h. die Linien der elektrischen Verschiebungsdichte entspringen an der Isolierstoffoberfläche), können auf die Oberfläche treffende Gasionen zur Ladungsneutralisation führen und dadurch zum Ladungsabbau beitragen.

Bei ausreichend hoher elektrischer Feldstärke $E \geq E_c$ im Gasraum nehmen alle vorhandenen Gasionen genügend kinetische Energie auf, um die geladene Isolierstoffoberfläche ohne Rekombinationsvorgänge zu erreichen. In [LED-08] wurde mithilfe der von Engel [ENG-65] gefundenen Formel mit 30 Vm^{-1} ein physikalisch sinnvoller Wert für die Einfanggrenzfeldstärke E_c definiert. Das Gas trägt quasi nur mit einem begrenzten Volumen V_c (effektives Einfangvolumen), in welchem die Einfanggrenzfeldstärke überschritten ist, zum Ladungstransport bei. Die auf der Isolierstoffoberfläche resultierende lokale Stromdichte (Abstand r zur z-Achse) ergibt sich dann zu (Abbildung 4-6):

$$J_G(r, t) = \frac{e}{A(r)} \int_{V_c(r, t)} \frac{dn_{IP}}{dt} dV \quad \text{Gl. 95}$$

e : Elementarladung (in As)

$A(r)$: Teilfläche zwischen zwei auf der Oberfläche „entspringenden“ Feldlinien (in m^2)

$\frac{dn_{IP}}{dt}$: natürliche Ionenpaarerzeugungsrate (in $\text{m}^{-3}\text{s}^{-1}$)

Bei konstanter Ionenpaarerzeugungsrate (in Luft üblicherweise $\frac{dn_{IP}}{dt} = 10^7 \text{ m}^{-3}\text{s}^{-1}$) wirkt das Gas wie eine Stromquelle mit einer lokalen Stromdichte $J_G(r, t) \sim \frac{dn_{IP}}{dt} \cdot V_c(r, t)$, so dass von einer linear mit der Zeit abnehmenden lokalen Oberflächenladungsdichte $\sigma(r, t)$ auszugehen ist. Die Feldstärke- und Geometrieabhängigkeit der Gas-Stromdichte $J_G(r, t)$ ist allein durch das effektive Einfangvolumen $V_c(r, t)$ gegeben, das sich zusätzlich noch während des Ladungsabbauvorgangs mit der Zeit ändern kann, weil das elektrische Feld der Oberflächenladungen durch den Abbau geschwächt wird. Lederle hat auf sehr hochohmigen

(d.h. $J_G(r, t) \gg [J_I(r, t) + J_S(r, t)]$) plattenförmigen Werkstoffen, wie z.B. PTFE und Epoxidharzformstoff, die durch DC-Korona aufgeladen wurden, eine deutliche Korrelation zwischen der Form und der Geschwindigkeit des Ladungsabbaus und dem umgebenden Luftvolumen festgestellt [LED-08]. Durch Verkleinerung des umgebenden Luftvolumens konnte hierbei der Beitrag der elektrischen Gasleitung zum Ladungsabbau minimiert werden, so dass keine für räumlich unbegrenzte Gasleitung typische kraterförmige Oberflächenladungsdichteverteilung mehr aufgetreten ist. Bei ausreichend großem Luftvolumen findet hingegen im Zentrum einer ursprünglich glockenförmigen Oberflächenladungsdichteverteilung ein beschleunigter Ladungsabbau statt (= Kraterbildung), der auf eine größere „Reichweite“ der elektrischen Feldlinien im Zentrum und damit auch auf ein größeres effektives Einfangvolumen zurückzuführen ist [LED-08]. Dieser Effekt wird im Rahmen dieser Arbeit für messtechnische Zwecke genutzt (siehe Kapitel 7). Die Feldstärke- und Geometrieabhängigkeit der Stromdichte durch das umgebende Gas gemäß Gl. 95 muss auch für den Ladungsakkumulationsprozess in Isoliersystemen mit Isolierstoff-Gas-Grenzflächen berücksichtigt werden. Ein im Rahmen dieser Arbeit entwickeltes Berechnungsverfahren wird in Kapitel 8 vorgestellt.

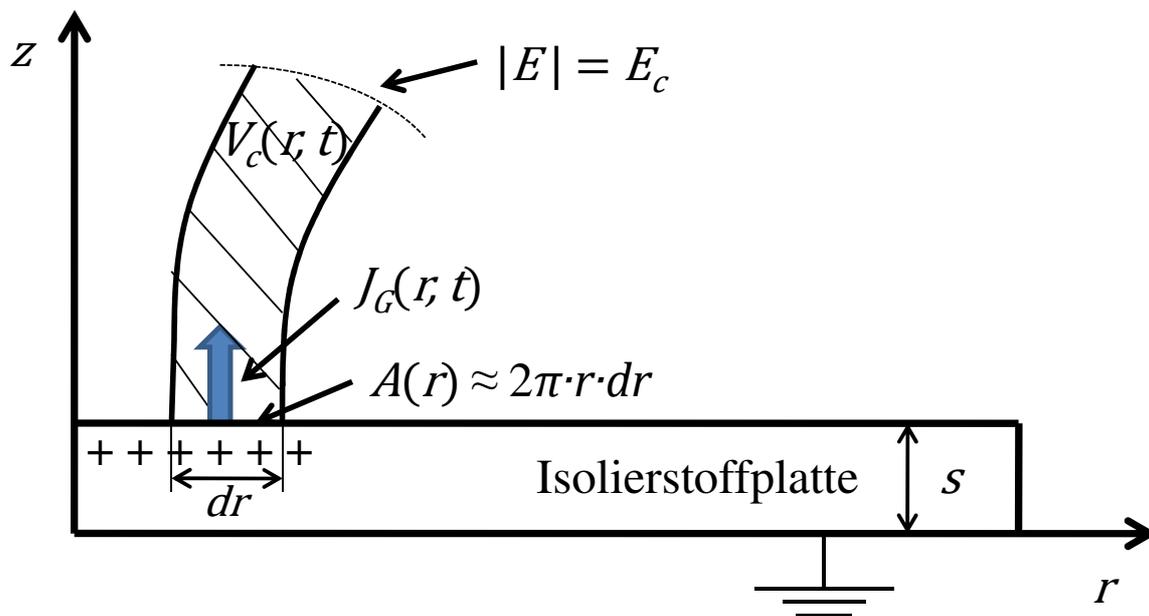


Abbildung 4-6: Schematische Darstellung der im Einfangvolumen $V_c(r, t)$ erzeugten Stromdichte $J_G(r, t)$ für einen rotationssymmetrischen plattenförmigen Isolierkörper [LED-08]

4.3.2 Elektrische Oberflächenleitung

Isolierstoffe mit sehr ungleichmäßiger Oberflächenladungsdichteverteilung weisen eine örtlich unterschiedliche Tangentialfeldstärke $E_S(r, t)$ auf. Besitzt die Isolierstoffoberfläche zudem eine ausreichend hohe spezifische Oberflächenleitfähigkeit κ_S (z.B. in feuchter

Umgebung), kann der Ladungsabbau durch elektrische Oberflächenleitung erfolgen (Zylinderkoordinaten):

$$J_S(r, t) = \kappa_S \cdot \frac{\partial[rE_S(r, t)]}{2\pi r \partial r} \quad \text{Gl. 96}$$

κ_S : spezifische Oberflächenleitfähigkeit (in Ω^{-1})

Unter Vernachlässigung der Leitungsstromdichten durch Gas und Isolierstoff [$J_I(r, t) - J_G(r, t)$] $\ll J_S(r, t)$ (d.h. hochohmiger Werkstoff und geringes Einfangvolumen) geht Gl. 94 über in:

$$\frac{\partial}{\partial t} [D_G(r, t) - D_I(r, t)] = \frac{\partial \sigma(r, t)}{\partial t} = J_S(r, t) \quad \text{Gl. 97}$$

$\sigma(r, t)$: lokale Oberflächenladungsdichte (in Asm^{-2})

Die lokale Oberflächenladungsdichte $\sigma(r, t)$ ist beim Ladungsabbauprozess durch die Summe der Verschiebungsdichten im Gas und im Isolierstoff gegeben. Für den zu betrachtenden Fall der ladungsbehafteten Isolierstoffplatte auf einer geerdeten Ebene (Abbildung 4-6) ist $D_G(r, t)$ in der Regel deutlich kleiner als $D_I(r, t)$ [CRI-98]. Das Oberflächenpotential wird im Rahmen dieser Arbeit mit einem elektrostatischen Voltmeter gemessen (siehe Kapitel 5.4), durch welches das elektrische Feld im Gasraum an der Messposition zu Null kompensiert wird (d.h. $D_G(r, t) = 0$). Die Oberflächenladungsdichte $\sigma(r, t)$ ist folglich proportional zur lokalen Normalkomponente $E_I(r, t) = \varphi(r, t)/s$ (Plattendicke s) und durch folgenden Zusammenhang mit dem Oberflächenpotential $\varphi(r, t)$ verknüpft:

$$\sigma(r, t) = \varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{\varphi(r, t)}{s} \quad \text{Gl. 98}$$

Die zur Beschreibung des Ladungsabbaus durch Oberflächenleitung zu lösende Differentialgleichung lautet dann ($E_S(r, t) = \text{grad}(\varphi(r, t)) = \frac{\partial \varphi(r, t)}{\partial r}$) [CRI-98]:

$$\frac{\partial \varphi(r, t)}{\partial t} = \frac{s}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \kappa_S \cdot \frac{\partial[rE_S(r, t)]}{2\pi r \partial r} = \frac{s}{2\pi \varepsilon_r \varepsilon_0} \kappa_S \cdot \left[\frac{\partial \varphi(r, t)}{r \partial r} + \frac{\partial^2 \varphi(r, t)}{\partial r^2} \right] \quad \text{Gl. 99}$$

Die obige Gleichung wurde von Crisci [CRI-98] mit einem komplizierten numerischen Verfahren gelöst. Der zeitliche Potentialabbau kann demzufolge durch eine geometrische Reihe des Produkts aus einer Exponentialfunktion und einer Bessel-Funktion beschrieben werden, wobei die spezifische Oberflächenleitfähigkeit κ_S und die Gestalt der Oberflächenladungsdichteverteilung maßgeblich die Abbaugeschwindigkeit bestimmen. Ferner geht elektrische Oberflächenleitung mit einem „Auseinanderfließen“ der Oberflächenladungen einher, was als wesentliches Merkmal für diesen Abbaumechanismus angesehen werden kann [LED-08]. Für diese Arbeit wird zur Simulation des Ladungsabbaus

durch elektrische Oberflächenleitung ein Programm verwendet, welches Gl. 97 mithilfe eines iterativen Verfahrens in Kombination mit numerischer Feldrechnung löst. Die Funktionsweise dieses Programms ist in [LED-08] ausführlich beschrieben und wird deswegen an dieser Stelle nur kurz erläutert. Grundlage ist die Unterteilung der geladenen Isolierstoffplatte in infinitesimale ringförmige Volumenelemente mit der Breite dr (siehe Abbildung 4-6) und mit konstanter Oberflächenladungsdichte $\sigma_i(r, t)$. Die Tangentialfeldstärke auf der Oberfläche zwischen zwei benachbarten Volumenelementen kann dann als nahezu konstant angenommen werden (d.h. $\frac{\partial^2 \varphi(r, t)}{\partial r^2} = 0$ und $\frac{\partial \varphi(r, t)}{r \partial r} \approx \frac{\varphi(r+dr, t) - \varphi(r, t)}{r dr}$ in Gl. 99) und wird mithilfe eines FEM-Programms berechnet. Mit den berechneten Feldstärkewerten wird anschließend pro Volumenelement die während eines iterativen Zeitschritts über die Oberfläche abgeflossene Ladungsmenge bestimmt. Im darauf folgenden Schritt erfolgt eine erneute Berechnung der Tangentialfeldstärken, die sich aufgrund der veränderten Oberflächenladungsdichteverteilung von den Werten des vorangehenden Schrittes unterscheiden. Das iterative Verfahren wird solange fortgeführt, bis nahezu keine Tangentialfeldstärke mehr vorhanden ist. Auf diese Weise kann das typische „Auseinanderfließen“ der Oberflächenladungsdichteverteilung in Abhängigkeit von der spezifischen Oberflächenleitfähigkeit κ_S und von der Verteilungsform simuliert werden (siehe Kapitel 7.2).

4.3.3 Elektrische Volumenleitung im Isolierstoff

Die zum Ladungsabbau beitragende Stromdichte $J_I(r, t)$ durch den Isolierstoff wird maßgeblich durch dessen elektrische Volumenleitfähigkeit κ_I und die von den Oberflächenladungen erzeugte lokale Normalfeldstärke $E_I(r, t)$ bestimmt:

$$J_I(r, t) = \kappa_I E_I(r, t) \quad \text{Gl. 100}$$

Für den Fall, dass die Stromdichte durch den Isolierstoff die Stromdichtekomponenten im Gas und entlang der Oberfläche überwiegt und die Verschiebungsdichte im Gas vernachlässigbar ist ($D_I(r, t) \gg D_G(r, t)$), geht Gl. 94 über in:

$$\frac{\partial D_I(r, t)}{\partial t} + \kappa_I E_I(r, t) = \varepsilon_0 \frac{\partial E_I(r, t)}{\partial t} + \frac{\partial P_I(r, t)}{\partial t} + \kappa_I E_I(r, t) = 0 \quad \text{Gl. 101}$$

$P_I(r, t)$: lokale elektrische Polarisierung (in Asm^{-2})

Gemäß Gl. 16 in Kapitel 2.3.1 kann die elektrische Polarisierung $P_I(r, t)$ durch ein Faltungsintegral ausgedrückt werden, das die dielektrische Sprungantwort $f(t)$ beinhaltet:

$$\varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{\partial E_I(r, t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial t} \varepsilon_0 \int_{-\infty}^t f(t - \tau) \cdot E_I(r, t) d\tau + \kappa_I E_I(r, t) = 0 \quad \text{Gl. 102}$$

Der mittlere Term in Gl. 102 kann vernachlässigt werden, wenn entweder kaum polarisierbare polymere Werkstoffe verwendet werden oder wenn nach einer ausreichend langen Ladungsabbaudauer t_R ein Großteil der langsamen Polarisationsmechanismen beendet sind (d.h. $f(t_R) \approx 0$). Im Fall eines homogenen Feldes $E_I(r, t) = \varphi(r, t)/s$ (wie z.B. bei der aufgeladenen Isolierstoffplatte in Abbildung 4-6) geht Gl. 102 in eine homogene Differentialgleichung erster Ordnung über

$$\varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{\partial \varphi(r, t)}{\partial t} + \kappa_I \varphi(r, t) = 0 \quad \text{Gl. 103}$$

mit der Lösung für das messbare Oberflächenpotential $\varphi(r, t)$:

$$\varphi(r, t) = \varphi_0(r) \cdot \exp\left(-\frac{t\kappa_I}{\varepsilon_r \varepsilon_0}\right) = \varphi_0(r) \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad \text{Gl. 104}$$

$\varphi_0(r)$: lokales Oberflächenpotential direkt nach Aufbringung der Oberflächenladung

Ein exponentielles Abklingen des Oberflächenpotentials mit der Zeit deutet folglich auf einen durch elektrische Volumenleitung dominierten Ladungsabbau hin. Ein weiteres Merkmal des Ladungsabbaus durch Volumenleitung ist ein überall auf der Oberfläche gleich schnelles Abklingen des Oberflächenpotentials und damit die Beibehaltung der Form der Oberflächenpotentialverteilung (Annahme: homogener Werkstoff [LED-08]).

Die Leitungsstromdichte $J_I(r, t)$ ist in hochohmigen polymeren Werkstoffen sehr gering, so dass der Oberflächenpotentialabbau insbesondere im Kurzzeitbereich, d.h. direkt nach der Aufbringung der Oberflächenladungen, durch Polarisationsmechanismen beeinflusst wird. Dieser Effekt führt zu einer Abweichung vom exponentiellen Potentialabbau. Unter Vernachlässigung der Stromdichte $J_I(r, t)$ in Gl. 102 ergibt sich:

$$\varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{\partial E_I(r, t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial t} \varepsilon_0 \int_{-\infty}^t f(t - \tau) \cdot E_I(r, t) d\tau \quad \text{Gl. 105}$$

Unter der Annahme, dass die zeitliche Änderung der elektrischen Feldstärke $E_I(r, t)$ gegenüber der zeitlichen Änderung der dielektrischen Sprungantwort $f(t)$ vernachlässigbar ist, kann $E_I(r, t)$ im Faltungsintegral näherungsweise als Sprung mit der Höhe $E_0(r) = \varphi_0(r)/s$ zum Zeitpunkt $t = 0$ definiert werden, so dass gilt [MOL-05], [MOL-95]:

$$\frac{\partial \varphi(r, t)}{\partial t} = -\frac{\varphi_0(r)}{\varepsilon_r} \frac{\partial}{\partial t} \int_0^t f(\xi) d\xi = -\frac{\varphi_0(r)}{\varepsilon_r} f(t) \quad \text{Gl. 106}$$

Die zeitliche Ableitung des Oberflächenpotentials ist demzufolge proportional zur dielektrischen Sprungantwort des Werkstoffs. Dieser Zusammenhang gilt jedoch

näherungsweise nur dann, wenn der Anteil der Leitungsstromdichte gegenüber dem Verschiebungsanteil vernachlässigbar ist. Sobald dies nicht mehr der Fall ist, tritt ein exponentiell mit der Zeit abklingendes Oberflächenpotential auf (vgl. Gl. 104).

4.3.4 Sonstige Mechanismen und Effekte

Neben den drei genannten Ladungsabbaumechanismen sind in der Literatur weitere Modelle zu finden, die hauptsächlich auf den Mechanismen Ladungsträgerinjektion, Haftstellenspeicherung und -leitung basieren (ein Überblick ist in [MOL-05] zu finden). Injektion von Oberflächenladungen in das Isolierstoffvolumen erfordert eine Mindestfeldstärke $E_I(r, t) \gg 1 \text{ kVmm}^{-1}$ und wurde vorwiegend bei Experimenten mit sehr dünnen Folien beobachtet [MOL-95]. Bei den für diese Arbeit verwendeten vergleichsweise dicken Isolierstoffplatten und elektrischen Feldstärken $E_I(r, t) < 5 \text{ kVmm}^{-1}$ ist folglich kein Ladungsabbau durch erhöhte Ladungsträgerinjektion zu erwarten.

Ferner hängt der Ladungsabbau von der verwendeten Methode der Ladungsaufbringung ab. Durch Korona-Entladungen in Luft treffen vorwiegend Luft-Ionen wie CO_2^- (negative Korona) bzw. H^+ , NO^+ und NO_2^+ (positive Korona) auf die Isolierstoffoberfläche und geben dort Elektronen ab bzw. nehmen dort Elektronen auf [LEW-78]. Ähnlich zum Effekt der Kontaktaufladung, bestimmt die Dichte der oberflächennahen Haftstellen maßgeblich die erreichbare Oberflächenladungsdichte. Bei sehr hoher Dichte an Oberflächenhaftstellen ist eine hohe Oberflächenladungsdichte erreichbar und die Ausgangssituation ist in etwa vergleichbar zu ohmschen Elektroden (vgl. Kapitel 3.5). Eine physikalische (Physisorption) oder chemische Bindung (Chemisorption) der Ionen an die Isolierstoffoberfläche ist ebenfalls möglich. Sehr energiereiche Gasionen, die durch Lichtbogenprozesse entstehen und auf Isolierstoffoberflächen treffen, können Elektronen und Löcher direkt in den Isolierstoff injizieren, wo diese in tiefen Haftstellen für längere Zeit gespeichert werden (vgl. Kapitel 3.4). Gleiches gilt für Ladungsakkumulation durch Gleitentladungen, Überschlag- und Durchschlagprozesse. In diesen Fällen findet der Ladungsabbau deutlich verlangsamt statt und wird durch Haftstellenleitung bestimmt.

Schließlich können Teilentladungen im umgebenden Gas sowohl zum Ladungsakkumulations- als auch zum Ladungsabbauprozess beitragen. Ladungsabbau findet statt, wenn die Einsetzfeldstärke auf Isolierstoffen mit ausreichend hoher Oberflächenladungsdichte im Gasraum überschritten wird. Geladene Isolierstoffoberflächen können mithilfe dieses Effekts z.B. durch Erniedrigung des Gasdrucks [WIN-03] oder durch Annäherung an geerdete Spitzen [LED-08] effektiv entladen werden. Andererseits kann die bipolare Ladungsakkumulation auf Isolierstoffplatten ohne Elektrodenkontakt und einseitiger Aufladung mittels Korona ebenfalls auf die Überschreitung der Einsetzfeldstärke auf der gegenüberliegenden Seite zurückgeführt werden [WIN-03]. Durch Teilentladungen an Mikrospitzen oder leitfähigen Partikeln werden zusätzliche Ladungsträger im Gasraum

erzeugt, was einer lokalen Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit des Gases gleichkommt. Die zusätzlich erzeugten Ladungsträger folgen den elektrischen Feldlinien und können zu einer lokal erhöhten Ladungsakkumulation führen [MES-01]. Entscheidend für die resultierende Ladungsträgerdichte im stationären Zustand ist auch hier die elektrische Feldverteilung und das resultierende effektive Einfangvolumen (vgl. Kapitel 4.3.1).

5 Versuchsaufbau und –durchführung

5.1 Isolierstoffprüflinge

Die Versuche im Rahmen dieser Arbeit wurden mit platten- (Dicke s) und rohrförmigen Prüflingen (Wanddicke h , Außendurchmesser \varnothing) aus verschiedenen polymeren Isolierstoffen durchgeführt, die den technisch relevanten Werkstoffgruppen der Thermoplaste, Duroplaste und Elastomere angehören (Tabelle 7). Ferner wurden Rohre aus einem Verbundwerkstoff verwendet.

Werkstoff- gruppe	Isolierstoff	Bezeich- nung	Maße		Bemerkungen
			Rohr	Platte	
Thermoplaste	Polytetrafluor- ethylen	PTFE	$\varnothing = 92$ mm $h = 8$ mm	$\varnothing = 95$; 200 mm $s = 0,3$; 1; 3 mm	kein Füllstoff
Duroplaste	Epoxidharz- formstoff auf Bisphenol-A- Basis	EP1	$\varnothing = 92$ mm $h = 8$ mm	$\varnothing = 95$; 200 mm $s = 0,3$; 1; 3 mm	mineralisch gefüllt
		EP2	$\varnothing = 92$ mm $h = 8$ mm	$\varnothing = 86$; 200 mm $s = 0,3$; 1; 3 mm	kein Füllstoff
Elastomere	RTV Silikon	RTV	$\varnothing = 92$ mm $h = 8$ mm	$\varnothing = 95$; 200 mm $s = 1,8$; 3 mm	Raumtemperatur- vernetzender Silikonkautschuk
	LSR Silikon	LSR	keine	$\varnothing = 95$ mm $s = 1$; 3 mm	Liquid Silicone Rubber
Verbund- werkstoff	EP2 + Fasergewebe	PFK	$\varnothing = 92$ mm $h = 8$ mm	keine	Gewebe aus Polyester- und Aramidfasern

Tabelle 7 Verwendete Isolierstoffprüflinge (Rohrlänge jeweils 170 mm)

Die PTFE-Plattenprüflinge wurden von Vollzylindern (Rohlinge), die aus hochmolekularem PTFE-Pulver in entsprechenden Formen durch Verdichtung bei hohen Drücken hergestellt wurden, mechanisch abgetrennt. Aus denselben PTFE-Rohlingen wurden in einer Drehbank

die rohrförmigen Prüflinge gefertigt. Auch die Epoxidharzprüflinge (EP1 und EP2) in Platten- und Rohrform wurden aus Vollzylindern gefertigt. Die Rohlinge wurden in metallischen Gussformen hergestellt, deren Oberfläche mit einem handelsüblichen Silikonöl (Trennmittel) besprüht waren. Mögliche Oberflächenrückstände wurden durch anschließendes Abdrehen der Rohlinge an der Oberfläche entfernt (ca. 2-3 mm wurden abgetragen). Die Rohre aus Verbundwerkstoff (EP2 + Fasergewebe) wurden im Trockenwickelverfahren hergestellt. Die plattenförmigen Prüflinge aus LSR und RTV und die rohrförmigen Prüflinge aus RTV Silikon wurden durch Gießen in entsprechenden Formen gefertigt. Die Vernetzung der RTV-Prüflinge erfolgte bei Raumtemperatur. Die Glasübergangstemperatur liegt mit Ausnahme der Silikonelastomere bei allen Prüflingen oberhalb der für die Experimente gewählten Maximaltemperatur von $T = 373 \text{ K}$.

5.2 Bestimmung des Wasseraufnahmevermögens

Die Änderung des Feuchtegehalts wurde in Anlehnung an DIN EN ISO 62 [DIN-99] an plattenförmigen Prüflingen mit unterschiedlichen Dicken ($s = 0,3 \text{ mm} \dots 3 \text{ mm}$, $\varnothing = 86 \text{ mm}$; 95 mm) durch regelmäßige Gewichtsmessungen untersucht (gravimetrische Messmethode). Zur Herstellung eines definierten Trockenzustands erfolgte vor Beginn der Versuche eine Trocknung der Prüflinge in einem Ofen bei einer Umgebungstemperatur von 348 K solange, bis keine signifikante Gewichtsänderung mehr auftrat. Dieser Trockenzustand wurde abhängig von der Plattendicke s nach einer Trocknungsdauer von 2 bis 7 Tagen erreicht. Nach dem Trocknungsprozess wurden die Prüflinge für eine Zeitdauer von 5 min bei Raumtemperatur abgekühlt, gewogen (d.h. Bestimmung des Trockengewichts m_0) und direkt im Anschluss entweder in ein Wasserbad oder in Kunststoffbehälter mit konstanter relativer Luftfeuchte eingelagert. Die Wägung der Prüflinge erfolgte mit einer elektronischen Analysewaage (KERN 770-14) mit einer Ablesbarkeit von $0,1 \text{ mg}$. Folgende Umgebungsbedingungen wurden für die Wasseraufnahmeversuche künstlich erzeugt:

- Lagerung in destilliertem Wasser bei absoluten Temperaturen von 348 K , 323 K und $294 \text{ K} \pm 2 \text{ K}$
- Lagerung bei konstanter relativer Luftfeuchte von 33% , 56% , 75% , 83% , 93% und 99% (Raumtemperatur $T = 294 \text{ K} \pm 2 \text{ K}$)

Für Lagerungsversuche in destilliertem Wasser wurde das temperierbare Wasserbad Julabo TW20 verwendet. Die Prüflinge wurden hierbei in einzelne wassergefüllte Glasbehälter (Volumen $\approx 3 \text{ Liter}$) gelegt, die wiederum im Wasserbad temperiert wurden. Gemäß den Empfehlungen in [DIN-99], wurden unterschiedliche Werkstoffe in unterschiedlichen Glasbehältern gelagert, um eine gegenseitige Beeinflussung zu vermeiden. Für die Versuchsreihen bei 348 K und 323 K erfolgte nach der regelmäßigen Entnahme aus den

temperierten Behältern jeweils eine 20-minütige Abkühlung in destilliertem Wasser und erst danach wurden die Prüflinge mit einem Papiertuch vorsichtig abgetupft und gewogen.

Die Lagerungsversuche bei konstanter relativer Luftfeuchte (kein direkter Kontakt mit Wasser) wurden mithilfe von wässrigen, gesättigten Salzlösungen in Anlehnung an DIN EN ISO 483 [DIN-06] durchgeführt. Die Prüflinge befanden sich hierbei auf Gittern aus Edelstahl (Maschenweite 10 mm), die in geschlossenen Kunststoffbehältern (Volumen 5...15 Liter) befestigt waren. Die Wägung erfolgte jeweils direkt nach der Entnahme aus den Behältern. Der Boden der Behälter war mit der jeweiligen gesättigten Salzlösung (Tabelle 8) in einer Höhe von 20...30 mm bedeckt. Die relative Luftfeuchte und die Temperatur wurden während den Versuchsreihen in jedem Behälter mit Datenloggern vom Typ Hygrofox Mini der Firma Scantronik gemessen.

Salz in Lösung	MgCl ₂	MgN ₂ O ₆	NaBr	NaCl	KCl	KNO ₃	H ₂ O (pur)
Rel. Feuchte bei 293 K	33	56	60	75	86	93	99...100

Tabelle 8 Salze zur Erzeugung konstanter relativer Luftfeuchte

Unter der Annahme, dass keine Quellungserscheinungen und kein Gewichtsverlust durch Auswaschungsprozesse auftreten, entspricht die relative Gewichtsänderung $w(t)$ während der Lagerungsversuche dem zeitlich veränderlichen Feuchtegehalt:

$$w(t) = \frac{m(t) - m_0}{m_0} \quad \text{Gl. 107}$$

$m(t)$: Prüflingsgewicht zum Zeitpunkt t nach Beginn des Lagerungsversuchs (in g)

m_0 : Trockengewicht des Prüflings (in g)

Zu jedem Zeitpunkt t werden jeweils 3 aufeinander folgende Wägungen durchgeführt, aus den 3 Gewichtswerten die Mediane ermittelt und diese zur Berechnung des Feuchtegehalts $w(t)$ gemäß Gl. 107 verwendet. Zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten D kann nun der experimentell bestimmte Feuchtegehalt $w(t)$ mit dem theoretischen Verlauf gemäß der Fickschen Diffusionstheorie (vgl. Gl. 87 in Kapitel 4.2) verglichen werden. Der Diffusionskoeffizient wurde hierbei auf zwei verschiedene Arten ermittelt, einmal mithilfe der Halbwertszeit $t_{0,5}$ gemäß Gl. 89 und einmal durch eine grafische Methode zur Abschätzung des Wertebereichs. Im letzten Fall erfolgt ein grafischer Vergleich des gemessenen zeitabhängigen Feuchtegehalts in normierter Darstellung mit dem theoretischen Verlauf gemäß dem Fickschen Gesetz mit zwei verschiedenen Diffusionskoeffizienten D_U und D_O (Abbildung 5-1). Die Werte D_U und D_O werden so vorgegeben, dass alle Messwerte im Bereich mit $w(t)/w_s < 0,7$ von beiden theoretischen Kurven eingeschlossen sind. Der mithilfe der Halbwertszeit bestimmte Diffusionskoeffizient $D_{0,5}$ liegt folglich zwischen den grafisch bestimmten Grenzwerten $D_U < D_{0,5} < D_O$.

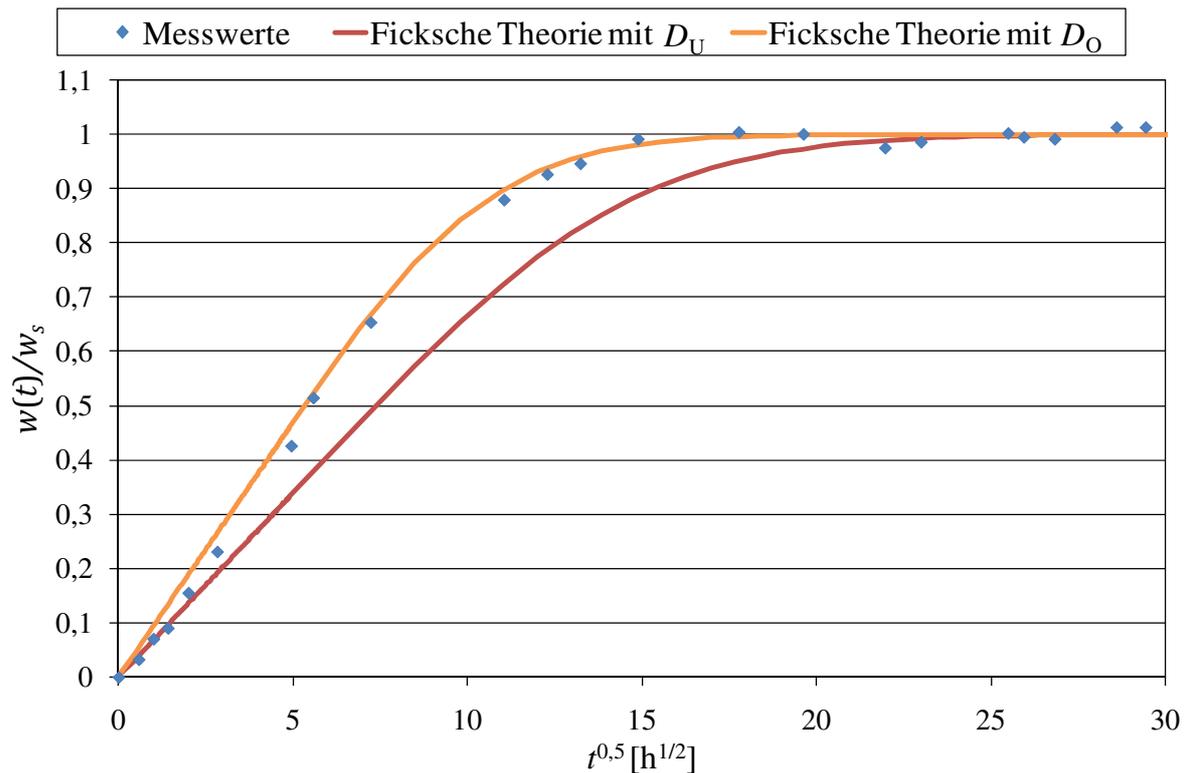


Abbildung 5-1: Grafische Bestimmung des Wertebereichs des Diffusionskoeffizienten

Zusätzlich zum Wasseraufnahmevermögen wurde auch das Wasserabgabevermögen von gesättigten Prüflingen (d.h. Prüflinge mit $w(t) = w_s$) in trockener Atmosphäre untersucht. Hierzu wurden gesättigte Prüflinge in Kunststoffbehälter (Volumen 1...3 Liter) mit handelsüblichem Trockenmittel (DESI PAK von Süd-Chemie) oder mit einem speziellen Filtermaterial für gasisolierte Anlagen gelagert. In den Trocknungsbehältern stellte sich eine konstante relative Luftfeuchte von ca. 3% ein, die mithilfe von Datenloggern überwacht wurde. Ähnlich zum Wasseraufnahmeversuch wurde bei der Trocknung in regelmäßigen Abständen das Prüflingsgewicht solange gemessen, bis sich ein stationäres Trockengewicht einstellte.

5.3 Bestimmung der dielektrischen und elektrischen Eigenschaften

Im Rahmen dieser Arbeit erfolgt die Bestimmung der relativen Permittivität und des spezifischen elektrischen Durchgangs- und Oberflächenwiderstands von platten- und rohrförmigen Isolierstoffprüflingen in Anlehnung an die Normen VDE-0303 Teil 30 [VDE-93] und VDE-0303 Teil 4 [VDE-69]. Ferner wird der Entladestrom gemessen, der sich nach bestimmten Beanspruchungsdauern mit der Prüfgleichspannung U direkt nach dem Abschalten der Prüfspannung einstellt.

Messung des spezifischen elektrischen Widerstands nach VDE-0303 Teil 30

Die Grundschaltungen zur Messung des spezifischen Durchgangs- und Oberflächenwiderstands mit plattenförmigen Isolierstoffen sind in Abbildung 5-2 dargestellt. Die Prüflinge befinden sich hierbei in einer konzentrischen Anordnung bestehend aus 3 Elektroden, die je nach Art der Messung unterschiedliche Funktionen haben. Elektrode Nr. 1 entspricht sowohl bei der Oberflächen- als auch bei der Durchgangswiderstandsmessung der *Messelektrode*, an welche das Strommessgerät angeschlossen ist. Im Rahmen dieser Arbeit erfolgte die Strommessung mit einem hochempfindlichen Elektrometer der Firma Keithley (Model 6517A), welches ohne externe Störungen geringe Ströme bis ca. 4 fA messen kann (ABER: Störpegel liegen je nach Messanordnung deutlich höher). Das Elektrometer beinhaltet ebenfalls eine Gleichspannungsquelle mit einer maximalen Ausgangsspannung von ± 1000 V DC, die für die Messung des Durchgangswiderstands an Elektrode Nr. 3 und für die Oberflächenwiderstandsmessung an Elektrode Nr. 2 angelegt wird. Die Elektroden Nr. 2 und Nr. 3 fungieren folglich entweder als *Hochspannungs-* oder als geerdete *Schutzelektroden*, wobei Letztere zur Gewährleistung definierter Feldverhältnisse und im Fall der Durchgangswiderstandsmessung zur Unterdrückung parasitärer Oberflächenströme dient. Die Aufnahme, Verarbeitung und Dokumentation der gemessenen Stromsignale erfolgte rechnergestützt (Software: Agilent Vee).

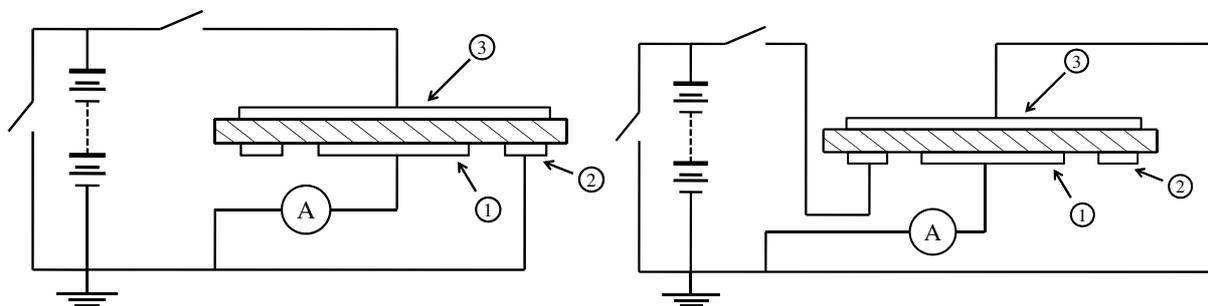


Abbildung 5-2: Grundschaltungen zur Messung des spezifischen elektrischen Widerstands links: Durchgangswiderstand, rechts: Oberflächenwiderstand [VDE-93]

Aufgrund der sehr geringen zu messenden Ströme bestand ein erhöhter Bedarf an Schirmungsmaßnahmen, welche durch die Verwendung einer geerdeten Widerstandsmesskammer der Firma Keithley (Resistivity Chamber Model 8009) gewährleistet wurde. Die Elektroden Nr. 1 ($d_1 = 50,8$ mm, $g = 3$ mm siehe Abbildung 5-3) und Nr. 3 in der Messkammer bestehen aus einem leitfähigen Gummi und sind federnd gelagert. Auf diese Weise wird ein guter elektrischer Kontakt mit konstantem Anpressdruck hergestellt. Elektrode Nr. 2 besteht ausschließlich aus Metall, ist starr gelagert und steht nach dem Schließen der Messkammer in direktem Kontakt zur Prüflingsoberfläche. Zur zusätzlichen Störungsminimierung erfolgte die Messung mit doppelt geschirmten Triax-Kabeln, wodurch ein Störpegel von ca. 50 fA erreicht werden konnte. Für Widerstandsmessungen bei Umgebungstemperaturen größer als 333 K ist die Verwendung

der Messkammer nicht zulässig und es wurde eine selbst gefertigte Anordnung mit nahezu gleichen Maßen ($d_1 = 50$ mm, Spaltbreite $g = 2$ mm) verwendet. Die Elektroden bestehen aus Edelstahl und sind federnd an einer isolierenden PTFE-Halterung montiert.

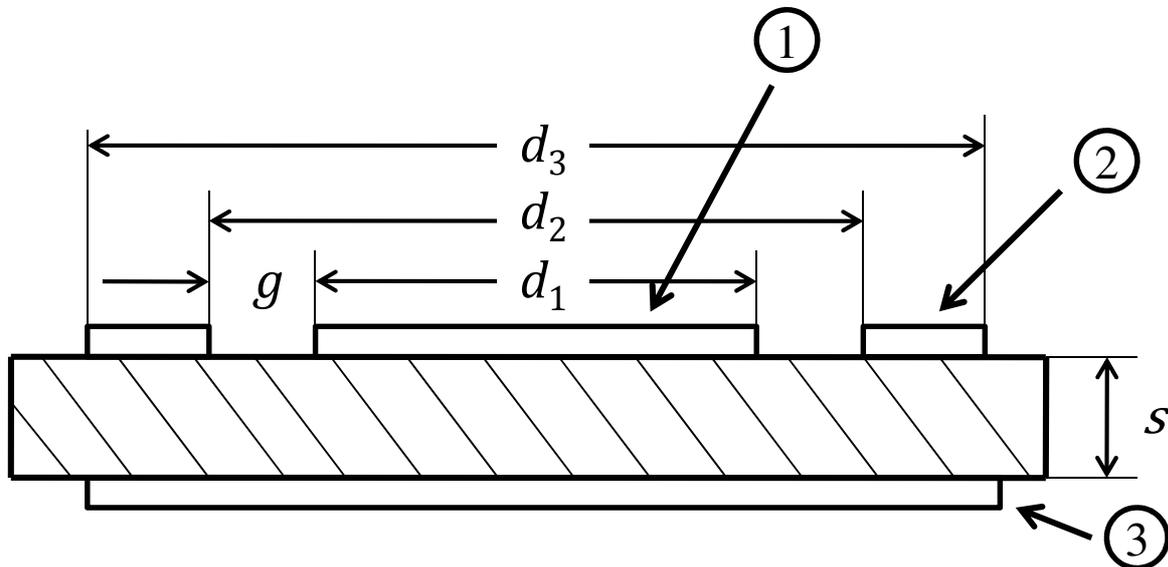


Abbildung 5-3: Konzentrische Dreielektrodenanordnung zur Widerstandsmessung an plattenförmigen Prüflingen [VDE-93]

Der spezifische Oberflächenwiderstand von plattenförmigen Prüflingen bei erhöhter Umgebungsfeuchte wurde nicht mit den oben beschriebenen Anordnungen bestimmt, da ein direkter Kontakt mit der umgebenden feuchten Luftatmosphäre ansonsten nicht gewährleistet wäre. Stattdessen wurde eine konzentrische Dreielektrodenanordnung auf die Prüflinge mit einem handelsüblichen Silberleitlack aufgebracht oder mithilfe einer Kupferfolie mit elektrisch leitfähigem Acrykleber aufgeklebt. Die Kontaktierung der geklebten bzw. gepinselten Elektroden erfolgte mit Aluminiumhohlzylindern, die jeweils eine passende Bohrung für eine Steckverbindung besitzen und auf die Elektroden Nr. 1 und Nr. 2 gestellt wurden. Die Prüflinge lagen während der Untersuchung auf einem geerdeten Aluminium-Sockel (Unterseite = Elektrode Nr. 3). Der Durchmesser der Messelektrode wurde zu $d_1 = 50$ mm gewählt und der Elektrodenabstand g abhängig von der Dicke des Prüflings eingestellt. Gemäß der Empfehlung der Norm [VDE-93] ist hierbei ein Abstand g einzuhalten, der größer oder gleich der doppelten Plattendicke s ist. Auf diese Weise soll der Beitrag des Isolierstoffvolumens zum zu messenden Oberflächenstrom gering gehalten werden. Der mit dieser Anordnung zur Messung des Oberflächenstroms erreichte Störpegel lag bei ca. 0,1 pA. Ein Großteil der Oberflächenwiderstandsmessungen wurde im Rahmen dieser Arbeit an 1 mm dicken Plattenprüflingen durchgeführt, so dass der Abstand g meist 2...3 mm betrug. Der geringe Elektrodenabstand wurde gewählt, um den Oberflächenstrom über einen möglichst homogenen Teil der Isolierstoffoberfläche messen zu können, da grundsätzlich von einem ortsabhängigen Adsorptionsvermögen auszugehen ist (vgl. Kapitel 4.1).

Die Messung des spezifischen Oberflächen- und Durchgangswiderstands der rohrförmigen Prüflinge erfolgte mit verschraubbaren Aluminiumhalbschalen (Elektroden Nr. 1 und Nr. 2) und einer zylinderförmigen Innenelektrode Nr. 3 (Abbildung 5-4). Zwischen den Elektroden und den Prüflingen befanden sich 2 mm dünne Matten aus einem elastischen, leitfähigen Silikonelastomer (Elastosil LR 3162), wodurch Oberflächenunebenheiten ausgeglichen und ein guter elektrischer Kontakt realisiert wurden. Der Abstand zwischen den äußeren Elektroden wurde zu $g = 20 \text{ mm}$ gewählt und die Länge der Messelektrode betrug $l_1 = 80 \text{ mm}$. Die Prüfspannung wurde für die Messung des Durchgangswiderstands zwischen die Elektroden 1 und 3 bzw. des Oberflächenwiderstands zwischen die Elektroden 1 und 2 angelegt und der resultierende Strom mit einem Elektrometer gemessen.

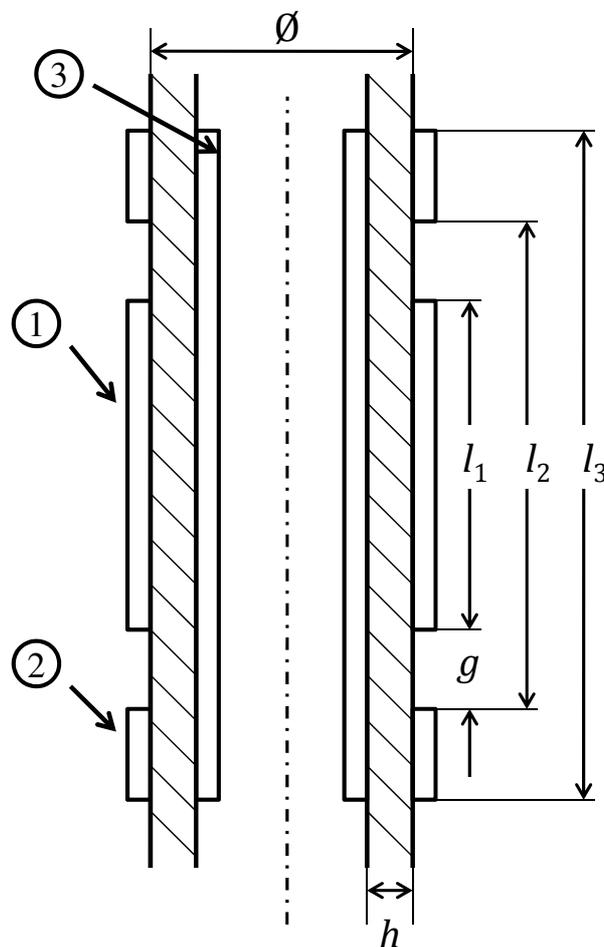


Abbildung 5-4: Zylindrische Dreielektrodenanordnung zur Widerstandsmessung an rohrförmigen Prüflingen [VDE-93]

Für alle Untersuchungen wurden die Prüflinge samt Anordnung in einer Klimaprüfkammer (WK3-180/40 Weiss Technik) platziert. Die Kabel wurden durch entsprechende Durchführungen in den Innenraum geführt. Im Innenraum wurde auf eine möglichst berührungsfreie Kabelführung geachtet, um triboelektrische Störeffekte aufgrund eines Kontakts mit vibrierenden Teilen der Klimaprüfkammer zu minimieren. Der prinzipielle

Prüfablauf war bei Oberflächen- und Durchgangswiderstandsmessungen, die zur Bestimmung des Verhaltens bei verschiedenen Temperaturen, elektrischen Feldstärken und relativen Feuchten durchgeführt wurden, wie folgt:

1. Trocknung der Prüflinge im Wärmeschrank bei einer Umgebungstemperatur von 348 K und anschließende Lagerung in trockener Atmosphäre (Behälter mit Trockenmittel)
2. Reinigung der Prüflinge mit Isopropanol
3. Einspannen der Plattenprüflinge in die jeweilige Anordnung bzw. Montage der zylindrischen Anordnung an den rohrförmigen Prüflingen
4. Konditionierung (d.h. Temperierung oder Einstellen eines Adsorptionsgleichgewichts) der Prüflinge in der Klimaprüfkammer bei gleichzeitiger Messung des Kurzschlussstroms
5. Anlegen der Prüfspannung, wenn kein Kurzschlussstrom bzw. nur mehr der Störpegel messbar ist
6. Abschalten der Prüfspannung, wenn sich ein zeitlich konstanter Strom einstellt oder nur mehr der Störpegel gemessen wird
7. Optional: Messung des negativen Entladestroms bei kurzgeschlossenem Prüfling, solange bis nur mehr der Störpegel gemessen wird

Durch die vorangehende Trocknung und Lagerung der Prüflinge in trockener Atmosphäre sollte gewährleistet werden, dass alle Prüflinge vor Beginn der Messung einen vergleichbar geringen Feuchtegehalt aufweisen. Für Widerstandsmessungen bei hohen Temperaturen bis zu 373 K musste eine Beeinflussung durch thermisch stimulierte Ströme vermieden werden, was durch Temperierungsdauern von mindestens 12 Stunden mit gleichzeitiger Kurzschlussstrommessung überprüft wurde. Die Dauer der Konditionierungsphase für Oberflächenwiderstandsmessungen bei konstanten relativen Luftfeuchten betrug mindestens 5 Minuten. Diese Konditionierungsdauer wurde als ausreichend lang definiert, da die Adsorption von Wassermolekülen als sehr schneller Prozess gilt (Zeitkonstante ca. 10^{-12} s auf Glas [BOE-68]). Diese Annahme wurde in vorangehenden Experimenten mit zeitlich veränderlicher relativer Luftfeuchte größer 50% verifiziert, in welchen der gemessene Oberflächenstrom der zeitlichen Feuchteänderung ohne Verzögerung folgen konnte. Sobald sich ein zeitlich annähernd konstanter Durchgangs- oder Oberflächenstrom I_G eingestellt hatte, wurde der jeweilige Stromwert zur Berechnung des stationären spezifischen Durchgangs- oder Oberflächenwiderstands gemäß VDE 0303-30 verwendet (Tabelle 9). Die Maße der platten- und rohrförmigen Prüflinge können Tabelle 7 entnommen werden. Die Messung des Entladestroms nach verschiedenen Beanspruchungsdauern wurde optional zur Bestimmung der dielektrischen Sprungantwort durchgeführt. Hierbei wurde die Prüfspannung abgeschaltet und der Prüfling über das Elektrometer kurzgeschlossen (vgl. Abbildung 5-2). Sowohl beim Zuschalten als auch beim Abschalten der Prüfspannung wurden die Prüflinge mit einem Spannungssprung belastet, der im Allgemeinen einen sehr schnell veränderlichen, transienten Strom im Prüfling hervorruft (vgl. Kapitel 2.3). Der transiente Strom konnte aufgrund der begrenzten zeitlichen Auflösung des Elektrometers nicht gemessen werden. Für die

Ergebnisdarstellung werden deswegen nur die Lade- und Entladeströme im für Gleichspannungsbetriebsmittel technisch relevanten Zeitbereich $t \geq 1$ min betrachtet. Ferner wurde für die Dokumentation der Stromverläufe über der Zeit ein Abtastintervall von 10 s eingestellt, um die bei Langzeitmessungen zu erfassende Datenmenge zu begrenzen.

Prüflings- geometrie	Spezifischer Durchgangswiderstand	Spezifischer Oberflächenwiderstand	Elektroden- anordnung
Platten	$\rho_D = \frac{U}{I_S} \cdot \frac{\pi(d_1 + g)^2}{4s}$	$\rho_s = \frac{U}{I_S} \cdot \frac{\pi(d_1 + g)}{g}$	$d_1 = 50; 50,8$ mm $g = 2 \dots 3$ mm
Rohre	$\rho_D = \frac{U}{I_S} \cdot \frac{\pi(\phi - h) \cdot (l_1 + g)}{h}$	$\rho_s = \frac{U}{I_S} \cdot \frac{2\pi\phi}{g}$	$l_1 = 80$ mm $g = 20$ mm

Tabelle 9 Berechnung des spezifischen Durchgangs- und Oberflächenwiderstands aus der angelegten Spannung U , dem gemessenen Strom I_S und der Prüflingsgeometrie

Messung der dielektrischen Eigenschaften nach VDE-0303 Teil 4

Die Bestimmung der relativen Permittivität und des Verlustfaktors $\tan \delta$ erfolgte in Anlehnung an die Norm VDE-0303-4 [VDE-69] mit denselben Dreielektrodenanordnungen wie zur Bestimmung des spezifischen elektrischen Widerstands (vgl. Abbildung 5-3 und Abbildung 5-4). Die Messungen wurden bei Raumtemperatur ($291 \text{ K} \leq T \leq 297 \text{ K}$) und unregelmäßiger Luftfeuchtigkeit im Bereich von 40% r. F. bis 50% r. F. durchgeführt. Die Verlustfaktormessung und die Messung der Prüflingskapazität erfolgten mit dem Universal Current Measuring System MI540 der Firma Mtronix unter Verwendung eines verlustfreien Pressgaskondensators als Referenzkapazität ($C_N = 96$ pF). Die relative Permittivität ϵ_r entspricht dann dem Quotienten aus dem gemessenen Kapazitätswert C_x und der geometrischen Kapazität C_0 des Prüflings (Tabelle 10). Die Prüfungen wurden mit einer Prüfwechselspannung ($f = 50$ Hz) im Bereich von 500 V bis 2 kV (Effektivwerte) durchgeführt, die von einem 100-kV-Prüftransformator bereitgestellt wurde.

Prüflings- geometrie	Geometrische Kapazität C_0	Außendurch- messer ϕ	Elektroden- anordnung	Dicke s bzw. Wandstärke h
Platten	$C_0 = \frac{\pi}{4} \epsilon_0 \cdot \frac{(d_1 + g)^2}{s}$	$\phi = 86$ mm; 95 mm	$d_1 = 50$ mm $g = 2$ mm	$s = 0,3 \dots 3$ mm
Rohre	$C_0 = \frac{2\pi\epsilon_0(l_1 + g)}{\ln\left(\frac{\phi}{\phi - 2h}\right)}$	$\phi = 92$ mm	$l_1 = 80$ mm $g = 20$ mm	$h = 8$ mm

Tabelle 10 Geometrische Kapazität C_0 der platten- und rohrförmigen Prüflinge

5.4 Messung des Ladungsabbaus auf Isolierstoffplatten

Zur Messung des Ladungsabbaus wurden kreisrunde Plattenprüflinge (Dicke = 3 mm, $\varnothing = 200$ mm) verwendet, die sich während den Messungen auf einer geerdeten Aluminiumplatte (260 mm x 260 mm) befanden (fixiert in einer 1 mm tiefen Nut). Die Messung des Oberflächenpotentials erfolgte mit einem elektrostatischen Voltmeter (Trek 341BH 20 kV), dessen Sensor an einem verfahrbaren Kreuztisch (ISEL C142-4 2-Achsen, Modul I) befestigt war (Abbildung 5-5). Der Abstand des Sensors zur Isolierstoffoberfläche wurde bei allen Messungen auf 2 mm eingestellt, wodurch laut Herstellerangaben eine örtliche Auflösung kleiner 9 mm (= Durchmesser einer Kreisfläche) mit einer maximalen Messunsicherheit von 5% erreicht wird. Das elektrostatische Voltmeter funktioniert nach dem Prinzip der Feldkompensation [TRE-02], wodurch das Sensorgehäuse auf das zu messende Oberflächenpotential gehoben wird und somit nur eine geringe Rückwirkung der Messung auf die Messgröße erreicht wird. Die Steuerung des Kreuztisches erfolgte rechnergestützt (Agilent Vee; Meilhaus A/D Wandler ME-RedJack PMD-1608FS), wobei das Oberflächenpotential auf einer maximalen Oberfläche von 120 mm x 120 mm gemessen werden konnte. Standardmäßig wurde eine mäanderförmige Abtastung (Schrittweite = 5 mm) der Oberfläche durchgeführt, so dass eine Messung über eine Oberfläche von 120 mm x 120 mm nach etwa 3 Minuten abgeschlossen war. Die gemessene Oberflächenpotentialverteilung wurde mit Matlab ausgewertet und visualisiert.

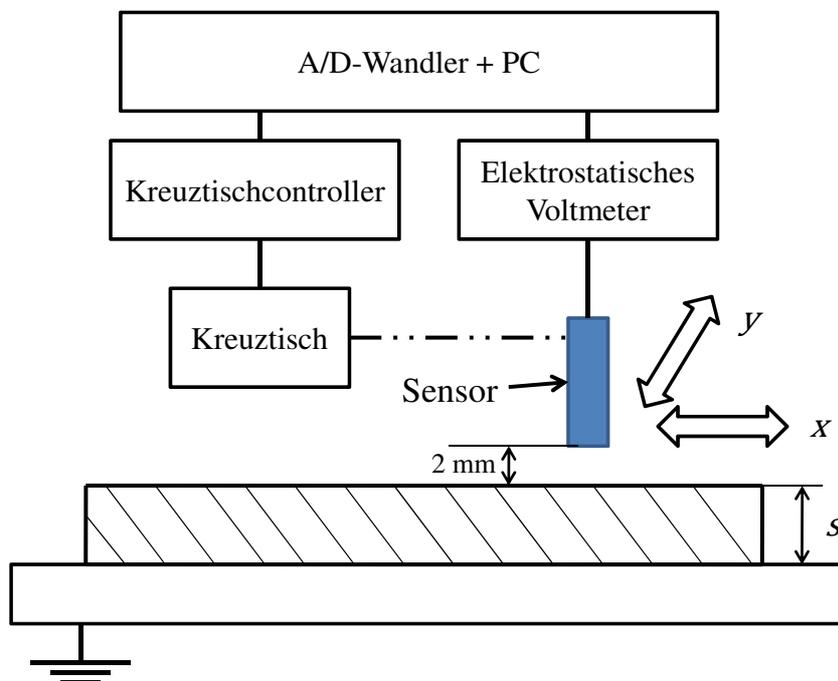


Abbildung 5-5: Automatisiertes System zur Messung des Oberflächenpotentials auf Isolierstoffplatten

Mit einer Spitze-Platte-Anordnung (Abstand Spitze-Platte = 6 mm) wurden die Plattenprüflinge mittels positiver Gleichspannungskorona (Prüfgleichspannung = 10,5 kV) eine Minute lang aufgeladen. Anschließend wurde die Spannung auf 5 kV verringert und der Abstand zwischen Spitze und Platte auf 30 mm erhöht. Erst dann konnte die Spannung abgeschaltet werden, so dass durch die ausreichend weit entfernte Spitze keine sofortige „Rückentladung“ der Isolierstoffoberfläche verursacht wurde. Vergleichsmessungen mit negativer Gleichspannungskorona hatten keinen Unterschied des Ladungsabbauverhaltens gezeigt [LED-08], so dass im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich positive Oberflächenladungen generiert wurden. Mit den oben beschriebenen Aufladeparametern wurde mit guter Reproduzierbarkeit eine „glockenförmige“ Oberflächenpotentialverteilung im Zentrum der Isolierstoffplatte erreicht (Abbildung 5-6), so dass an den Rändern der geladenen Platte kein Oberflächenpotential vorlag. Auf diese Weise konnten klare Randbedingungen für die Simulation des Ladungsabbaus geschaffen werden.

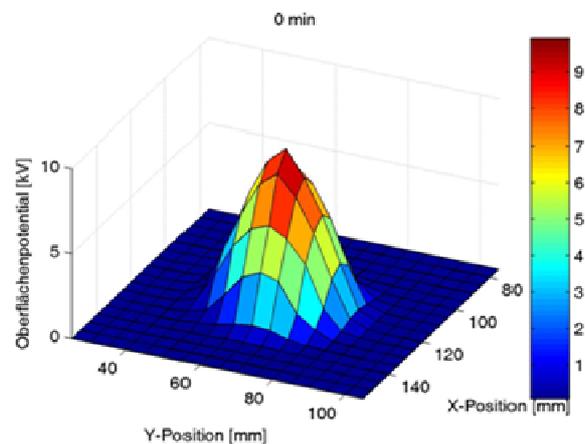


Abbildung 5-6: Typische „glockenförmige“ Oberflächenpotentialverteilung, die mithilfe einer Spitze-Platte-Anordnung erzeugt wird

Der Ladungsabbau sollte bei verschiedenen Umgebungstemperaturen und relativen Luftfeuchten untersucht werden, um jeweils den Beitrag der elektrischen Volumenleitung und der elektrischen Oberflächenleitung zu quantifizieren. Dazu musste der Beitrag der elektrischen Leitung im Gasraum minimiert werden, was durch Lagerung der Prüflinge in metallischen, geerdeten Gefäßen (Zylinder oder Behälter) mit geringem Volumen realisiert wurde (Abschätzung der Stromdichte in Luft siehe Kapitel 7.1.1).

Für die Untersuchungen zum *Einfluss der Umgebungstemperatur* auf den Ladungsabbau wurden die Plattenprüflinge in einem geschlossenen metallischen Zylinder ($\varnothing = 225$ mm, Höhe = 12 mm) mit einem Gasvolumen von 477 cm^3 gelagert (Abbildung 5-7 links). Der Abstand zwischen Isolierstoffoberfläche und Deckel betrug hierbei 10 mm (Prüfling war in einer 1 mm tiefen Nut fixiert). Verschiedene Umgebungstemperaturen von 313 K, 333 K, 348 K und 373 K wurden durch Lagerung des Zylinders in einem Wärmeschrank realisiert (relative Feuchte kleiner 10%).

Der *Einfluss der relativen Luftfeuchte* auf den Ladungsabbau wurde ebenfalls bei geringem Gasvolumen untersucht ($291\text{ K} \leq T \leq 297\text{ K}$), indem die Plattenprüflinge in geerdeten Behältern aus Edelstahl (300 mm x 300 mm, Höhe = 80 mm) mit einem Volumen von 7,2 l gelagert wurden. Am Boden der Behälter befanden sich jeweils zwei Kunststoff-Schalen mit verschiedenen gesättigten Salzlösungen zur Einstellung der entsprechenden relativen Umgebungsfeuchte. Es wurden dieselben Salze verwendet wie bei den Wasseraufnahmeversuchen (vgl. Tabelle 8 in Kapitel 5.2). Über den Schalen wurden am Rand der Behälter jeweils zwei Aluminiumwinkel angebracht, auf welchen eine Aluminiumplatte (1 mm tiefe Nut, 260 mm x 260 mm) mit dem Prüfling platziert wurde (Abbildung 5-7 rechts). Die Höhe der Aluminiumwinkel wurde so eingestellt, dass der Abstand zwischen Deckel und Prüflingsoberfläche 7 mm betrug. Die relative Umgebungsfeuchte und die Temperatur in den geschlossenen Behältern wurden permanent mithilfe eines Hygrofox Datenloggers gemessen. Hierbei wurde festgestellt, dass sich die relative Feuchte bei Werten größer 70% durch das zweimalige Öffnen des Behälters während einer Oberflächenpotentialmessung stark ändert. Die ursprüngliche relative Feuchte wurde meist innerhalb von 10 bis 15 Minuten nach Schließen des Deckels wieder erreicht. Kleinere Messintervalle als 20 Minuten waren somit bei hohen relativen Feuchten nicht durchführbar, da ansonsten der Ladungsabbau zu stark beeinflusst wurde.



Abbildung 5-7: Gefäße zur Lagerung der aufgeladenen Prüflinge bei verschiedenen Umgebungstemperaturen (links) und relativen Luftfeuchten (rechts)

Der *Prüfablauf* war bei den Untersuchungen zum Einfluss der Umgebungsbedingungen auf den Ladungsabbau wie folgt:

1. Trocknung der Prüflinge im Wärmeschrank bei $T = 348\text{ K}$ für mindestens 7 Tage
2. Reinigung der Prüflinge mit Isopropanol
3. Konditionierung (d.h. Temperierung oder Einstellen eines Adsorptionsgleichgewichts) der Prüflinge in den jeweiligen Gefäßen
4. Aufbringen der Oberflächenladungen mithilfe der Spitze-Platte Anordnung

5. Messen der Anfangspotentialverteilung und anschließende Einlagerung in die jeweiligen Gefäße mit erhöhter Umgebungstemperatur oder feuchter Atmosphäre
6. Regelmäßige Potentialmessung nach verschiedenen Zeitintervallen

Durch die anfängliche Trocknung bei $T = 348 \text{ K}$ sollte gewährleistet werden, dass die Prüflinge einen vergleichbar geringen Feuchtegehalt aufweisen. Für die Temperierung der Prüflinge auf die zu untersuchende Umgebungstemperatur wurde eine Zeitdauer von mindestens 12 Stunden eingehalten. Die Konditionierungsdauer für die Einstellung eines Adsorptionsgleichgewichts bei der jeweiligen relativen Luftfeuchte in den Edelstahlbehältern betrug mindestens 30 Minuten (Feuchteinbruch und langsames Einpendeln auf die Ausgangsfeuchte nach dem Öffnen der Behälter musste berücksichtigt werden). Das Aufsprühen der Ladungen im Anschluss an die Konditionierung erfolgte bei Raumtemperatur ($T = 294 \text{ K} \pm 3 \text{ K}$) und bei einer unregelmäßigen relativen Luftfeuchte im Bereich von 40% bis 50%. Die regelmäßigen Oberflächenpotentialmessungen (Dauer ca. 3 Minuten) fanden bei den gleichen unregelmäßigen Umgebungsbedingungen statt. Die gesamte Zeitdauer der Ladungsaufbringung und der Oberflächenpotentialmessungen ist jedoch im Vergleich zur Zeitdauer des gesamten Ladungsabbauprozesses von mehreren Stunden sehr kurz. Es ist deshalb davon auszugehen, dass der Ladungsabbau durch die kurzzeitige Abkühlung der Prüflinge bzw. durch die kurzzeitige Änderung der adsorbierten Wassermenge (und damit auch des Oberflächenwiderstands) während den Potentialmessungen kaum beeinflusst wurde.

5.5 Messung der DC-Potentialverteilung an rohrförmigen Prüflingen

Die Potentialverteilung sollte entlang von rohrförmigen Isolierstoffprüflingen (Maße siehe Tabelle 7) bei Gleichspannungsbelastung und bei verschiedenen Umgebungsbedingungen gemessen werden. Hierzu wurde im Rahmen dieser Arbeit ein automatisierter Versuchsaufbau entwickelt, der komplett in eine Klimaprüfkammer integriert war (Abbildung 5-8). An der Hochspannungsseite der rohrförmigen Isolierstoffprüflinge wurde eine Kopfelektrode aus Aluminium mit einer passenden Nut an der Unterseite aufgeschoben ($\varnothing = 92 \text{ mm}$, Tiefe = 5 mm). Die Kontaktierung erfolgte ohne zusätzliche Kontaktierungsmittel durch einfaches Einstecken der Rohre in die Nut. Die Kopfelektrode wurde nach dem Vorbild einer realen Schaltstangenarmatur gestaltet, besaß einen Außendurchmesser von 107 mm und war an der Unter- und Oberkante mit einem Radius von 5 mm abgerundet. Die rohrförmigen Prüflinge standen auf einer kreisrunden Aluminiumplatte ($\varnothing = 250 \text{ mm}$, Dicke = 42 mm, Kantenradius = 20 mm), die mithilfe von vier PTFE-Füßen (Höhe = 140 mm) und einer PTFE Grundplatte (Dicke = 13 mm) isoliert aufgestellt war und für eine stabile Befestigung der Rohre ebenfalls eine passende Nut enthielt. In der Aluminiumplatte befand sich eine weitere Nut (Länge = 78 mm, Breite = 14 mm, Tiefe = 22 mm), die als feldfreie Startposition für den Sensor des elektrostatischen Voltmeters diente (Trek 341BH 20 kV), welches für die Messung des Oberflächenpotentials entlang der rohrförmigen Prüflinge verwendet wurde.

Sowohl das Sensorkabel als auch der Sensor selbst sind für einen Temperaturbereich von 273 K bis 373 K und für eine maximale relative Feuchte von 90% (nicht kondensierend) ausgelegt. Um möglichst symmetrische Feldverhältnisse herstellen zu können, wurde der Prüfling samt Grundplatte und Armatur von einer geerdeten Aluminiumwand umhüllt ($\varnothing = 250$ mm), die in Abbildung 5-8 aus Gründen der besseren Übersicht nicht gezeigt wird. Auf der Seite des Sensors war die Umhüllung mit einem vertikal verschiebbaren Wandstück versehen, an welchem der Sensor isoliert fixiert war. Die Positionierung des Sensors entlang der Außenseite der rohrförmigen Prüflinge erfolgte über ein Spindelhubgetriebe, das für einen Temperaturbereich von 253 K bis 373 K und für maximale relative Feuchten von 90% ausgelegt ist (Dichtung mit Lubrifin Blaufett, Wellen und Trapezgewinde aus VA-Stahl, Laufmutter mit erhöhtem Flankenspiel). Hierzu wurde der Sensor mithilfe einer Klemmanordnung aus PTFE an der Laufmutter des Spindelhubgetriebes befestigt. Das Getriebe wurde über eine Welle aus PTFE mit einem steuerbaren Schrittmotor angetrieben (Trinamic PD4-140-42-SE), der sich außerhalb der Klimaprüfkammer befand. Der Sensor wurde in 5 mm Schritten entlang der Rohroberfläche nach oben bewegt. Die Verweildauer an jeweils einer Messposition betrug fünf Sekunden. Ein kompletter Messzyklus bestehend aus Hochfahren in 5 mm Schritten mit anschließendem Runterfahren in die Parkposition dauerte ca. vier Minuten. Die Aufnahme, Verarbeitung und Dokumentation der Messergebnisse erfolgte rechnergestützt (Software: Agilent Vee). Die Prüfgleichspannung wurde von einem Hochspannungs-Netzgerät bereitgestellt (FUG HCL 35 – 3500 max. Ausgangsspannung $\pm 3,5$ kV DC bei max. Strom 10 mA, Restwelligkeit kleiner 0,01% ss).

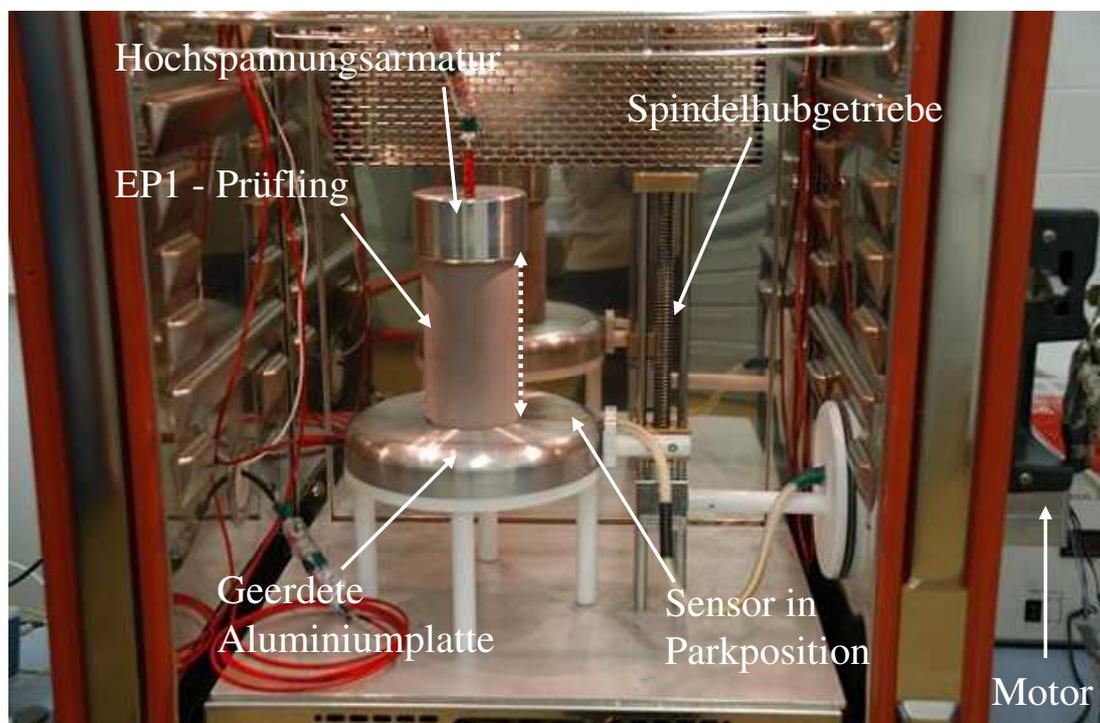


Abbildung 5-8: Versuchsaufbau zur Messung der DC-Potentialverteilung entlang von rohrförmigen Isolierstoffprüflingen bei verschiedenen Umgebungsbedingungen

Vor Beginn der Messreihen wurden die Prüflinge für mindestens eine Woche bei $T = 348 \text{ K}$ in einem Wärmeschrank getrocknet. Nach der Trocknung erfolgte die Einlagerung in Kunststoffgefäße, in welchen sich Filtermaterial befand (relative Feuchte $\leq 3\%$). Vor jeder Messung wurden die Prüflinge mit Isopropanol gereinigt, wodurch ebenfalls reproduzierbar eine weitgehend ladungsfreie Prüflingsoberfläche hergestellt werden konnte. Anschließend wurden die Rohre bei der jeweiligen relativen Feuchte ($3\% \leq r. F. \leq 80\%$) für mindestens 5 Minuten im Klimaprüfschrank gelagert (Konditionierung), damit sich an der Rohroberfläche ein Adsorptionsgleichgewicht einstellen konnte. Eine Konditionierungszeit von 5 min wurde hierfür als ausreichend lang erachtet, da aus vorangehenden Oberflächenwiderstandsmessungen bekannt war, dass das Adsorptionsgleichgewicht im Allgemeinen sehr schnell erreicht ist und der zu messende Oberflächenstrom Feuchteschwankungen ohne zeitliche Verzögerung folgen kann. Für Messungen bei erhöhter Umgebungstemperatur ($298 \text{ K} \leq T \leq 348 \text{ K}$) wurde eine Aufheizdauer von mindestens 12 Stunden eingehalten, um eine Beeinflussung der Messung durch thermisch stimulierte Ströme zu vermeiden. Nach der Konditionierung wurde die Rohroberfläche auf Ladungsfreiheit überprüft und erst dann die Prüfgleichspannung zugeschaltet.

Für ergänzende Messungen der DC-Potentialverteilung entlang des Umfangs der Prüflinge wurde ein modifizierter Versuchsaufbau mit gleichbleibender Geometrie entwickelt. Hierzu wurde ein drehbarer Sockel verwendet, auf welchem die Prüflinge durch eine einfache Steckverbindung in entsprechende Nuten befestigt waren. Die Drehbewegung des Sockels konnte von außerhalb der Klimaprüfkammer über eine Kurbelwelle und ein 90° Winkelgetriebe manuell erzeugt werden. Die Messung erfolgte an jeweils 4 Positionen entlang des Umfangs, wobei die Prüflinge auf jeder horizontalen Messposition des Sensors gedreht wurden. Die Verweildauer des Sensors auf einer Position wurde dementsprechend verlängert, so dass für eine Messung eine deutlich längere Zeitdauer von ca. 15 Minuten benötigt wurde. Die Vorbehandlung der Prüflinge war identisch zur Messung mit dem nicht drehbaren Versuchsaufbau.

6 Einflussfaktoren auf den spezifischen elektrischen Widerstand

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Widerstandsmessungen an platten- und rohrförmigen Isolierstoffprüflingen bei verschiedenen Umgebungsbedingungen diskutiert. Es wird der quantitative Einfluss der elektrischen Feldstärke, der Umgebungstemperatur, der Beanspruchungsdauer, des Feuchtegehalts und der relativen Umgebungfeuchte auf den spezifischen Durchgangs- und Oberflächenwiderstand gezeigt. Ferner wird ein grafisches Verfahren zur Charakterisierung des dielektrischen Relaxationsverhaltens der verwendeten Werkstoffe vorgestellt.

6.1 Einfluss der elektrischen Feldstärke

Der Einfluss der elektrischen Feldstärke auf den spezifischen Durchgangswiderstand wurde an Plattenprüflingen aus EP1, EP2, PTFE (Dicke 0,3 mm) und RTV (Dicke 2 mm) untersucht (jeweils ein Prüfling pro Werkstoff). Die Strommessungen fanden bei elektrischen Feldstärken von 0,03, 0,3 und 3,3 kVmm⁻¹ (Dicke 0,3 mm) bzw. 0,005, 0,05 und 0,5 kVmm⁻¹ (Dicke 2 mm) statt. Der Einfluss der Feldstärke wurde in einer Klimaprüfkammer bei einer relativen Luftfeuchte kleiner 10% und Umgebungstemperaturen von 298 K, 313 K, 333 K, 348 K und 373 K untersucht. Die Ladedauer Δt_c wurde ausreichend lang gewählt, so dass kurz vor dem Beanspruchungsende ein fast stationärer Ladestrom vorlag. Im Folgenden werden lediglich die Ergebnisse bei Temperaturen von 348 K und 373 K gezeigt, da bei $T < 348$ K ein rein ohmsches Verhalten und ein vernachlässigbarer Feldstärkeeinfluss beobachtet wurde. Der Einfluss der elektrischen Feldstärke auf den spezifischen Oberflächenwiderstand wurde an 1 mm dicken Prüflingen aus denselben Werkstoffen in trockener Atmosphäre ($< 10\%$ r. F.) bei $T = 298$ K untersucht. Hierfür wurden die Prüflinge mit mittleren Tangentialfeldstärken von 0,03 kVmm⁻¹, 0,08 kVmm⁻¹ und 0,17 kVmm⁻¹ beansprucht.

6.1.1 Dielektrische Sprungantwort

Wird ein plattenförmiger Prüfling einem homogenen elektrischen Feld ausgesetzt (Feldrichtung senkrecht zur Plattenoberfläche), fließt ein in den Zuleitungen messbarer Ladestrom $i_c(t)$, der mit zunehmender Beanspruchungsdauer bis zum Erreichen eines stationären Zustands kontinuierlich abnimmt. Das zeitliche Verhalten des Ladestroms $i_c(t)$ ist durch die dielektrische Sprungantwort $f(t)$ des Plattenwerkstoffs bestimmt und kann durch den folgenden Zusammenhang beschrieben werden (vgl. Gl. 17 in Kapitel 2.3.1):

$$i_c(t) = K \cdot f(t) + I_S \quad \text{Gl. 108}$$

$f(t)$: dielektrische Sprungantwort (in s^{-1} oder min^{-1})

I_S : stationärer Ladestrom (in A)

K : feldstärkeabhängige Konstante (in As oder Amin)

Zur Charakterisierung des dielektrischen Relaxationsverhaltens der verwendeten Plattenprüflinge wurden die gemessenen Stromverläufe im Zeitbereich $t \geq 1$ min zunächst unter Verwendung der Curie-von Schweidler Funktion nachgebildet (vgl. Abbildung 6-1):

$$i_c(t) = (I_0 - I_S) \cdot \left(\frac{t}{min}\right)^{-n} + I_S \quad \text{Gl. 109}$$

I_0 : Ladestrom nach einer Beanspruchungsdauer von einer Minute (in A)

Jeder gemessene Ladestromverlauf kann hierbei durch eine bestimmte Kombination des stationären Ladestroms I_S , des Exponenten n und des 1-Minuten-Stromwerts I_0 beschrieben werden, die für jede Messung grafisch zu bestimmen waren. Die grafische Kennwertermittlung erfolgte im Rahmen dieser Arbeit gemäß den folgenden Schritten:

1. Bestimmung des 1-Minuten-Stromwerts I_0 aus der Urliste der Messwerte
2. Bestimmung des Medians $\bar{I}_c(\Delta t_c)$ aus den während der letzten 5 min (= 30 Messwerte) vor Beanspruchungsende gemessenen Stromwerten der Urliste
3. **Vorläufige** Festlegung des stationären Ladestroms $I_S = \bar{I}_c(\Delta t_c)$ als Richtwert
4. Wahl des Exponenten n derart, dass die Steigungen des gemessenen und berechneten Stromverlaufs augenscheinlich gut übereinstimmen (= grafische Ermittlung)
5. Wahl des stationären Ladestroms $I_S < \bar{I}_c(\Delta t_c)$ derart, dass $i_c(\Delta t_c) = \bar{I}_c(\Delta t_c)$

Die Schritte 4 und 5 waren mehrfach auszuführen, da eine Änderung von I_S mit einer Änderung der Steigung der berechneten Kurve einhergeht bzw. eine Änderung von n eine Änderung von $i_c(\Delta t_c)$ bewirkt. Eine zusätzliche Überprüfung, ob die nach obigen Regeln ermittelten Kennwerte zur Beschreibung des zeitlichen Ladestroms richtig gewählt wurden, erfolgte durch die Messung des Entladestroms nach Beanspruchungsende. Gemäß dem Superpositionsprinzip stellt sich nach dem Beanspruchungsende ein in den Zuleitungen messbarer negativer Entladestrom $i_D(t)$ ein, der wie folgt beschrieben werden kann (vgl. Gl. 18 in Kapitel 2.3.1):

$$i_D(t) = -K \cdot [f(t) - f(t + \Delta t_c)] = -[i_c(t) - i_c(t + \Delta t_c)] \quad \text{Gl. 110}$$

Gilt das Superpositionsprinzip bei den verwendeten Plattenprüflingen mit Curie-von Schweidler Verhalten, dann ist der Betrag des Entladestroms im Zeitbereich $t \geq 1$ min durch folgenden Zusammenhang beschreibbar:

$$|i_D(t)| = i_c(t) - i_c(t + \Delta t_c) = (I_0 - I_S) \cdot \left[\left(\frac{t}{\min} \right)^{-n} - \left(\frac{t + \Delta t_c}{\min} \right)^{-n} \right] \quad \text{Gl. 111}$$

Die gemessenen und berechneten Lade- und Entladestromverläufe sind am Beispiel eines 0,3 mm dicken Plattenprüflings aus EP2 bei verschiedenen elektrischen Feldstärken in Abbildung 6-1 und Abbildung 6-2 dargestellt.

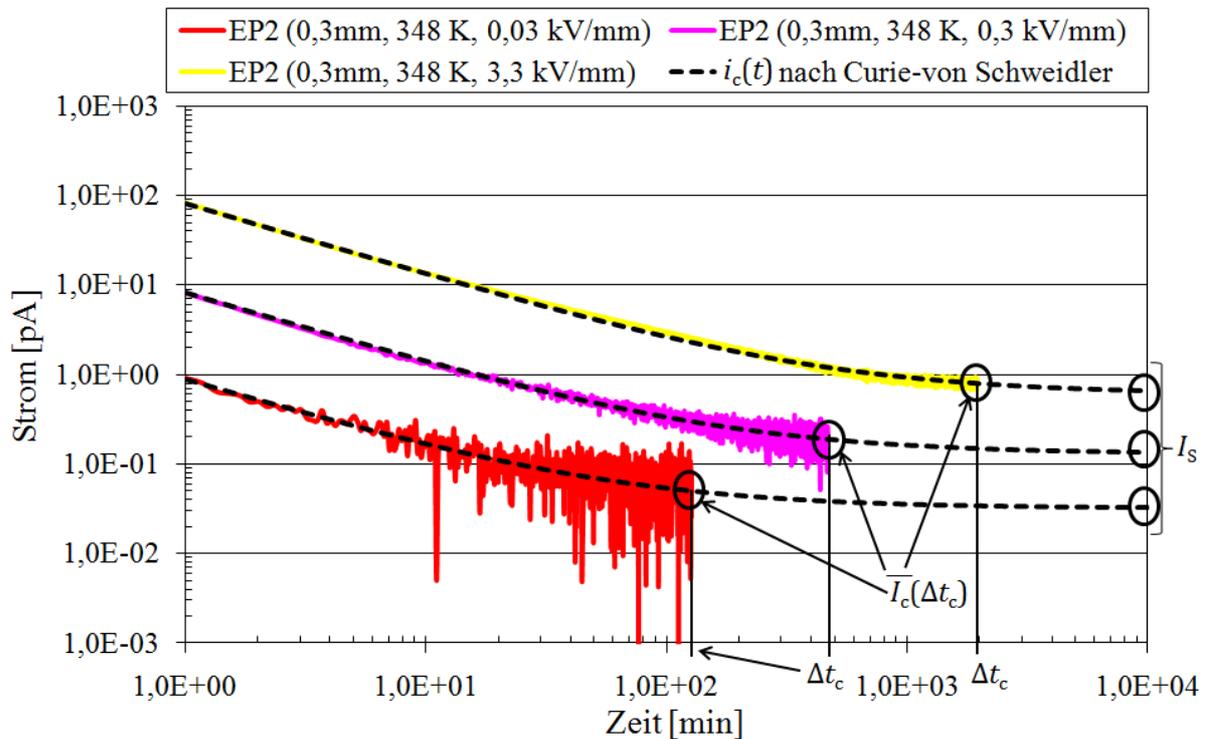


Abbildung 6-1: Verlauf der Ladeströme durch 0,3 mm dicke Plattenprüflinge aus EP2 bei verschiedenen elektrischen Feldstärken, $T = 348 \text{ K}$, $< 10\% \text{ r. F.}$

Es wird deutlich, dass mit den grafisch ermittelten Kennwerten (Übersicht siehe Tabelle 11) bei EP2 eine sehr gute Übereinstimmung mit den gemessenen Kurven erreicht wird. Die Mediane der gemessenen Stromwerte $\bar{I}_c(\Delta t_c)$ vor Beanspruchungsende sind hierbei nur geringfügig größer als die mit dem grafischen Auswerteverfahren ermittelten stationären Stromwerte I_S . Dies lässt den Schluss zu, dass jeweils zum Zeitpunkt $t = \Delta t_c$ vor Beanspruchungsende der stationäre Zustand nahezu erreicht war (Werte der Ladedauern Δt_c siehe Tabelle 11). Eine vergleichbar gute Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Lade- und Entladeströmen wird auch bei EP1 und PTFE erreicht (Tabelle 11). Mithilfe des grafischen Verfahrens zur Kennwertermittlung für die Beschreibung der Zeitabhängigkeit der Lade- und Entladeströme ist folglich eine Abschätzung des zu erwartenden stationären Durchgangstroms I_S möglich (dies kommt einer Extrapolation der Curie-von-Schweidler Funktion gleich). Die auf diese Weise geschätzten Stromwerte I_S werden im Folgenden jeweils zur Berechnung des stationären spezifischen Durchgangswiderstands verwendet.

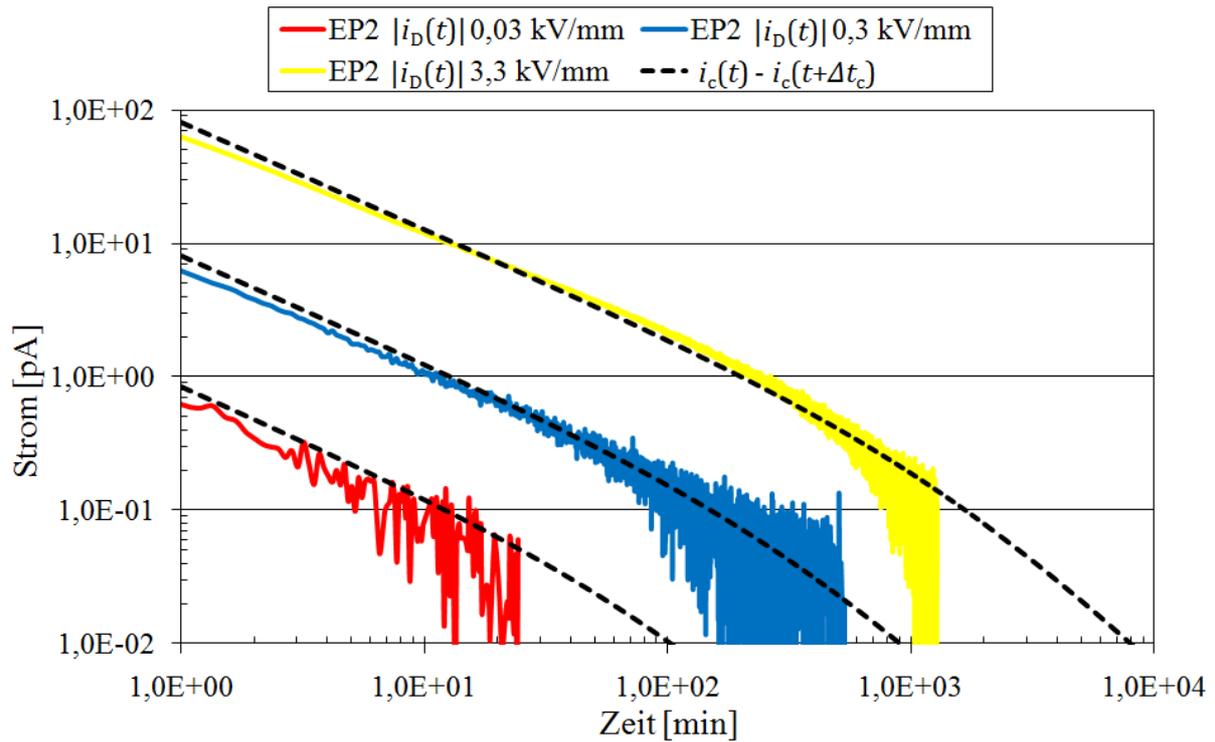


Abbildung 6-2: Verlauf des Betrags der Entladeströme durch 0,3 mm dicke Plattenprüflinge aus EP2 bei verschiedenen elektrischen Feldstärken; $T = 348 \text{ K}$, $< 10\% \text{ r. F.}$

Die Prüflinge aus EP1, EP2 und PTFE weisen im untersuchten Feldstärkebereich Curie-von-Schweidler-Verhalten auf. Die Exponenten n sind nahezu unabhängig von der elektrischen Feldstärke und liegen im erwarteten Bereich von 0,6 bis 0,8 (vgl. Kapitel 2.3.1). Der Plattenprüfling aus PTFE weist stets vor Beanspruchungsende sehr geringe Ladestromwerte $\bar{I}_c(\Delta t_c)$ auf, die unterhalb des Störpegels von 0,05 pA liegen und damit nicht mehr messbar sind. Solch geringe Stromwerte treten auch bei EP1 und einer Feldstärke von $0,03 \text{ kVmm}^{-1}$ auf. Die für diese Messungen angegebenen Exponenten n sind nur als grobe Schätzwerte zu betrachten, da die Nachbildung der gemessenen Stromkurven durch mehrere Kombinationen der Kennwerte I_S und n möglich ist (gekennzeichnet durch \approx in Tabelle 11).

Der RTV Prüfling zeigt bei Umgebungstemperaturen von 373 K und 348 K ein vom Curie-von-Schweidler Gesetz abweichendes Verhalten. Stattdessen können die Lade- und Entladestromverläufe mit der „General Response Function“ („GR“ in Tabelle 11) nachgebildet werden, so dass gilt:

$$i_c(t) = \frac{B}{\left(\frac{t}{\tau}\right)^n + \left(\frac{t}{\tau}\right)^m} + I_S \quad \text{Gl. 112}$$

$$|i_D(t)| = i_c(t) - i_c(t + \Delta t_c) = \frac{B}{\left(\frac{t}{\tau}\right)^n + \left(\frac{t}{\tau}\right)^m} - \frac{B}{\left(\frac{t + \Delta t_c}{\tau}\right)^n + \left(\frac{t + \Delta t_c}{\tau}\right)^m} \quad \text{Gl. 113}$$

B : Konstante (in A)

Werkstoff	Grafisch ermittelte Kennwerte	0,03 kVmm ⁻¹		0,3 kVmm ⁻¹		3,3 kVmm ⁻¹	
		348 K	373 K	348 K	373 K	348 K	373 K
EP1 (0,3 mm)	I_S (in pA)	< 0,05	1,71	0,41	5,35	1,65	15,0
	n	$\approx 0,73$	0,7	0,75	0,62	0,66	0,68
	I_0 (in pA)	1,49	6,6	15,2	47,5	161	314
	t_{2S} (in min)	-	4,5	117	28,0	1017	81,5
	Δt_c (in min)	200	70,2	1050	155	613	2170
	$\bar{I}_c(\Delta t_c)$ (in pA)	< 0,05	1,97	0,5	7,19	3,94	16,4
EP2 (0,3 mm)	I_S (in pA)	0,04	0,23	0,13	2,0	0,61	14,0
	n	0,8	0,75	0,8	0,8	0,8	0,8
	I_0 (in pA)	0,89	2,0	8,2	19,4	82,1	169
	t_{2S} (in min)	45,6	15,2	174	15,0	454	20,2
	Δt_c (in min)	127	302	472	1270	1960	4220
	$\bar{I}_c(\Delta t_c)$ (in pA)	0,05	0,25	0,19	2,4	0,8	15,7
PTFE (0,3 mm)	I_S (in pA)	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
	n	$\approx 0,8$	$\approx 0,8$	$\approx 0,8$	$\approx 0,8$	$\approx 0,7$	$\approx 0,7$
	I_0 (in pA)	< 0,05	0,04	0,22	0,29	2,42	4,6
	t_{2S} (in min)	-	-	-	-	-	-
	Δt_c (in min)	47,7	10,3	130	701	134	444
	$\bar{I}_c(\Delta t_c)$ (in pA)	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
		0,005 kVmm ⁻¹		0,05 kVmm ⁻¹		0,5 kVmm ⁻¹	
RTV (2 mm)	I_S (in pA)	„GR“	„GR“	„GR“	„GR“	„GR“	122
	n	„GR“	„GR“	„GR“	„GR“	„GR“	0,6
	I_0 (in pA)	„GR“	„GR“	„GR“	„GR“	„GR“	555
	t_{2S} (in min)	„GR“	„GR“	„GR“	„GR“	„GR“	8,3
	Δt_c (in min)	207	95,0	2420	61,7	2230	154
	$\bar{I}_c(\Delta t_c)$ (in pA)	0,07	0,05	0,78	1,5	27,1	143

Tabelle 11 Grafisch ermittelte Kennwerte nach dem Curie-von Schweidler Gesetz zur Beschreibung des Lade- und Entladestroms durch 0,3 mm dicke Plattenprüflinge aus verschiedenen Werkstoffen bei verschiedenen elektrischen Feldstärken; $T = 348 \text{ K}, 373 \text{ K}, < 10\% \text{ r. F.}$

Die zur Beschreibung der Ladeströme des RTV Prüflings notwendigen Kennwerte wurden wiederum grafisch ermittelt (Tabelle 12). Analog zu den anderen Werkstoffen mit Curie-von Schweidler Verhalten, ist das Superpositionsprinzip auch beim RTV Prüfling gültig und die gemessenen und berechneten Entladeströme stimmen gut überein (Abbildung 6-3). Die Ladeströme gehen nach Beanspruchungsdauern von wenigen 10 Minuten in einen Bereich mit

erhöhter Steigung über, um anschließend in einem weiteren Bereich mit sehr geringer Steigung dem stationären Stromwert entgegen zu streben. Dieses Verhalten ist vergleichbar mit dem Verhalten der Ladeströme von Isolierflüssigkeiten [KAH-88], [BEY-86]. Dabei kommt es zu einer fortschreitenden Verarmung von *freien Ladungsträgern* im Isolierstoffvolumen und einem damit verbundenen Absinken des Ladestroms, sobald die freien Ladungsträger die Elektroden erreichen. Die *Transitzeit* dieses Vorgangs ist näherungsweise proportional zum Elektrodenabstand und *indirekt proportional zur elektrischen Feldstärke* und zur Ladungsträgerbeweglichkeit [LEW-94]. An den Elektroden angelangt, können die Ladungsträger entweder neutralisiert werden (Ladungsträgerverarmung) oder dort akkumulieren (Elektrodenpolarisation), wobei letzter Effekt zum Aufbau eines Gegenfeldes führt und die elektrische Feldstärke im Isolierstoffvolumen und damit auch den Ladestrom herabsetzt. Im RTV Prüfling ist von einem Ladungsträgerverarmungsprozess auszugehen, der lediglich bei Temperaturen größer 333 K (d.h. erhöhte Anzahl an thermisch generierten freien Ladungsträgern) und den gewählten sehr geringen Feldstärken (d.h. hohe Transitzeiten) identifizierbar ist. Diese These wird dadurch gestützt, dass die grafisch ermittelten Zeitwerte τ der General Response Function, die als Maß für die Transitzeiten des RTV Prüflings interpretiert werden können, mit zunehmender elektrischer Feldstärke abnehmen. Die Transitzeit von RTV bei 373 K und einer Feldstärke von $0,5 \text{ kVmm}^{-1}$ ist demzufolge nicht mehr identifizierbar ($\tau \leq 1 \text{ min}$) und der Ladestrom weist reines Curie-von-Schweidler Verhalten auf (vgl. Tabelle 11). Obwohl die Transitzeit gemäß der obigen Modellvorstellung mit abnehmender Temperatur (d. h. abnehmende Ladungsträgerbeweglichkeit) zunimmt, ist bei Temperaturen kleiner 348 K bei RTV ausschließlich Curie-von-Schweidler Verhalten zu beobachten (siehe Tabelle 13). Dies deutet darauf hin, dass bei solch niedrigen Temperaturen deutlich weniger freie Ladungsträger für den Verarmungsprozess zur Verfügung stehen und dieser deshalb nicht messbar ist.

	Kennwerte		B (in pA)	I_S (in pA)	I_0 (in pA)	n	m	τ (in min)	t_{2S} (in min)
	RTV (Dicke 2 mm)	348 K	$0,005 \text{ kVmm}^{-1}$	0,4	0,01	1,1	0,22	1,9	90
	$0,05 \text{ kVmm}^{-1}$		10,3	0,76	18,0	0,15	1,4	34	219
	$0,5 \text{ kVmm}^{-1}$		35,6	26,5	97,1	0,2	2	30	34,8
	373 K	$0,005 \text{ kVmm}^{-1}$	2,35	0,05	6,6	0,45	2,5	10	46,6
		$0,05 \text{ kVmm}^{-1}$	25,5	1,3	62,1	0,4	2,5	9	29,6

Tabelle 12 Grafisch ermittelte Kennwerte zur Beschreibung des zeitlichen Verlaufs des Lade- und Entladestroms durch 2 mm dicke Plattenprüflinge aus RTV gemäß der „General Response Function“ bei verschiedenen Temperaturen und Feldstärken

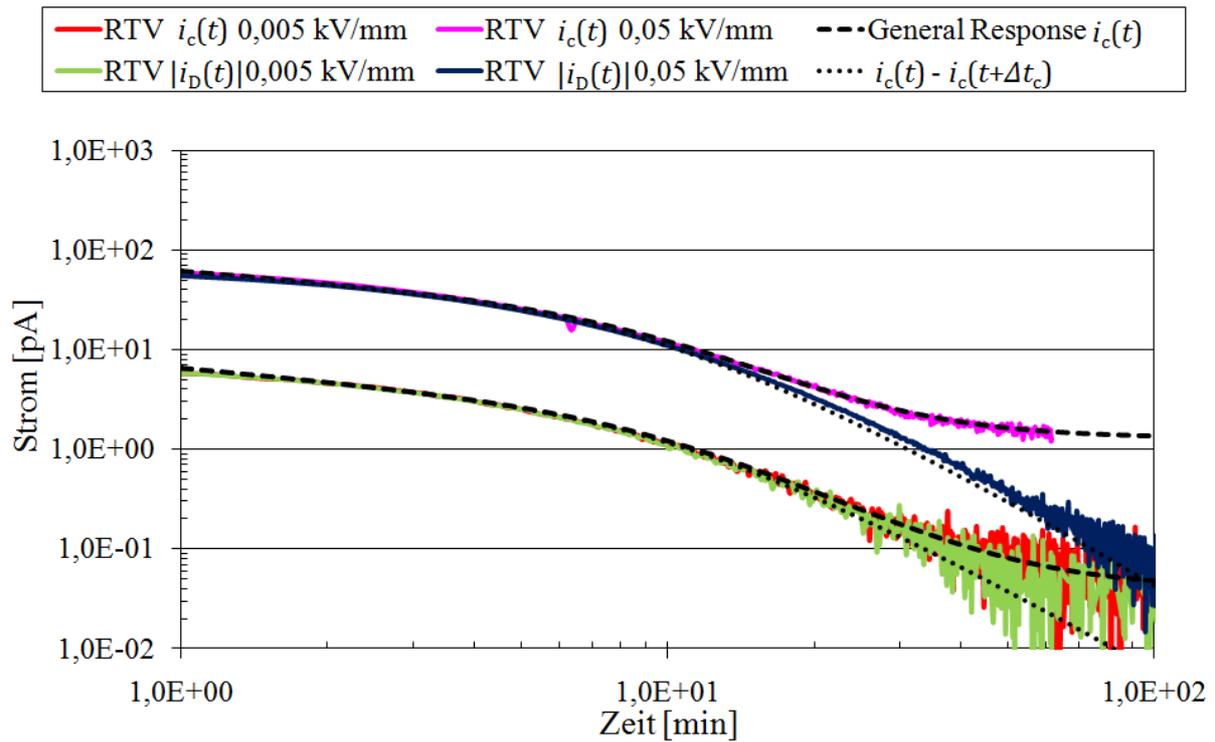


Abbildung 6-3: Verlauf der Lade- und Entladeströme durch 2 mm Plattenprüflinge aus RTV bei verschiedenen elektrischen Feldstärken; $T = 373 \text{ K}$, $< 10\% \text{ r. F.}$

Zeit bis zum Erreichen des zweifachen stationären Stromwerts

Die in Tabelle 11 angegebenen Ladedauern Δt_c bis zum Erreichen eines fast stationären Stroms sind nicht in jedem Fall direkt miteinander vergleichbar, da die Ladephase teilweise kürzer als notwendig gewählt werden musste und die Werte $\bar{I}_c(\Delta t_c)$ deshalb unterschiedliche Abweichungen vom stationären Wert I_S aufweisen. Aus diesem Grund wird an dieser Stelle eine Methode zur Abschätzung einer vergleichbaren Sättigungsdauer auf Basis der grafisch ermittelbaren Kennwerte I_0 , I_S und n vorgestellt. Folgt der zeitliche Stromverlauf eines Werkstoffs dem Curie-von Schweidler Gesetz, dann kann die Zeit bis zum Erreichen eines nahezu stationären Stromwerts durch Umstellen von Gl. 109 abgeschätzt werden zu:

$$\frac{t}{\text{min}} = \left(\frac{I_0 - I_S}{i_c(t) - I_S} \right)^{\frac{1}{n}} \quad \text{Gl. 114}$$

Der obige Zusammenhang konvergiert nicht für Stromwerte $i_c(t) \approx I_S$, so dass im Rahmen dieser Arbeit die Annahme des doppelten Sättigungsstroms $2 \cdot I_S$ als nahezu stationärer Stromwert getätigt wird. Gl. 114 geht dann über in:

$$\frac{t_{2S}}{\text{min}} = \left(\frac{I_0 - I_S}{I_S} \right)^{\frac{1}{n}} \quad \text{Gl. 115}$$

t_{2S} : Zeit bis zum Erreichen des zweifachen Sättigungsstroms I_S (in min)

Die Zeit bis zum Erreichen des zweifachen Sättigungsstroms t_{2S} wird also maßgeblich durch das Verhältnis $(I_0 - I_S)/I_S$ bestimmt (Abbildung 6-4). Je kleiner das Verhältnis $(I_0 - I_S)/I_S$, desto geringer ist der Einfluss des Exponenten n auf die Zeitdauer t_{2S} und desto eher wird der Sättigungszustand erreicht. Eine Langzeitmessung des Ladestroms $i_c(t)$ ist dennoch für die grafische Ermittlung von I_S und damit auch der Zeitdauer t_{2S} gemäß Gl. 115 unumgänglich. Die Zeitdauer bis zum Erreichen des zweifachen Sättigungsstroms kann für die „General Response Function“ durch Umstellen von Gl. 112 und mit der bei ausreichend langen Beanspruchungsdauern gültigen Annahme $\left(\frac{t}{\tau}\right)^n \ll \left(\frac{t}{\tau}\right)^m$ ($m > n$) wie folgt abgeschätzt werden:

$$t_{2S} = \tau \cdot \left(\frac{B}{I_S}\right)^{\frac{1}{m}} \quad \text{Gl. 116}$$

Die mit den obigen Bestimmungsgleichungen ermittelten Zeitdauern t_{2S} nehmen im Fall der Prüflinge aus EP1 und EP2 mit der elektrischen Feldstärke zu, wohingegen beim RTV Prüfling eine Reduzierung von t_{2S} stattfindet (Abbildung 6-5). Dieser Effekt ist bei RTV auf die bereits beschriebene Reduzierung der Transitzeit und damit auch der Zeit bis zum Erreichen des stationären Zustands zurückzuführen. Im Fall der Prüflinge aus EP1 und EP2 wird ein prüfungsbedingter „Konditionierungseffekt“ als möglicher Grund für die steigende Zeitdauer t_{2S} vermutet, der im folgenden Kapitel näher erläutert wird.

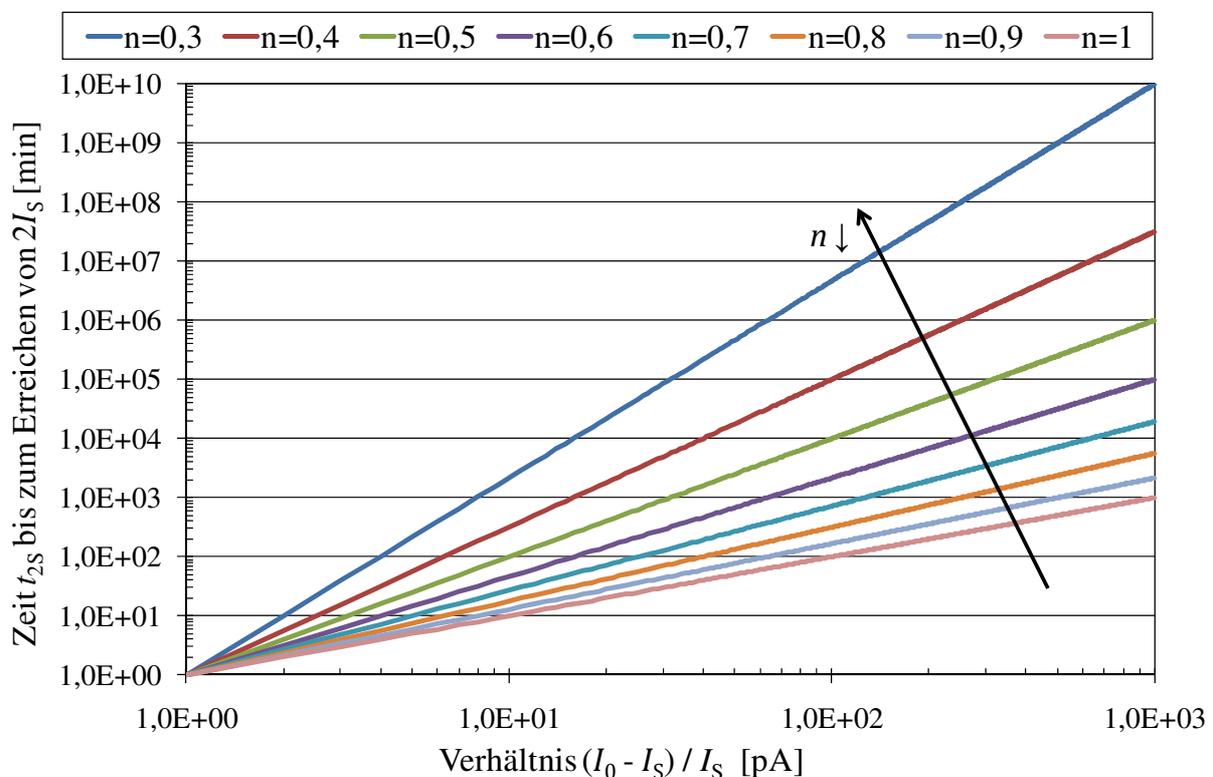


Abbildung 6-4: Zeit t_{2S} bis zum Erreichen von $2 \cdot I_S$ gemäß dem Curie-von Schweidler Gesetz

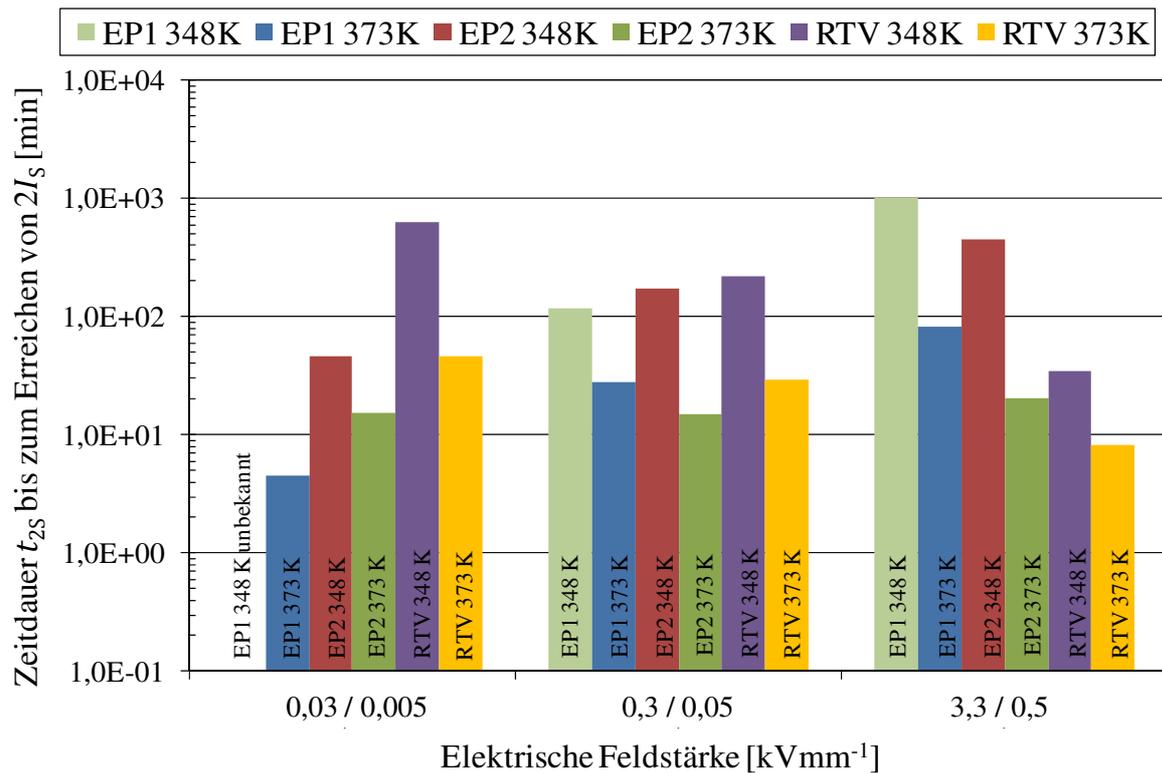


Abbildung 6-5: Zeitdauer t_{2s} bis zum Erreichen des doppelten Sättigungsstroms $2 \cdot I_S$ von Plattenprüflingen aus verschiedenen Werkstoffen in Abhängigkeit von der elektrischen Feldstärke, $T = 348 \text{ K}$, 373 K , $< 10\% \text{ r. F.}$

6.1.2 Spezifischer Durchgangswiderstand

Im Folgenden werden ausschließlich die gemessenen spezifischen Durchgangswiderstände bei Umgebungstemperaturen von 348 K (Abbildung 6-6) und 373 K (Abbildung 6-7) gezeigt, da bei niedrigeren Temperaturen kein Einfluss der elektrischen Feldstärke beobachtet wurde (Widerstandswerte bei $T < 348 \text{ K}$ siehe Kapitel 6.2.2). Zur Berechnung des stationären Durchgangswiderstands gemäß den in Kapitel 5.3 aufgeführten Formeln wurden die grafisch ermittelten stationären Stromwerte I_S aus Tabelle 11 und Tabelle 12 verwendet.

Der spezifische Durchgangswiderstand des Plattenprüflings aus PTFE konnte im untersuchten Feldstärke- und Temperaturbereich nicht gemessen werden und liegt selbst bei einer Beanspruchung mit $3,3 \text{ kVmm}^{-1}$ oberhalb der Messgrenze von $10^{19} \Omega\text{cm}$. Die Plattenprüflinge aus EP1 und EP2 zeigen einen mit der elektrischen Feldstärke um bis zu eine Größenordnung zunehmenden spezifischen Durchgangswiderstand. Dieses unerwartete Ergebnis ist vermutlich auf eine Art „Konditionierungseffekt“ zurückzuführen, der aus dem Messablauf resultiert. Da die Lade- und Entladestrommessungen bei verschiedenen Feldstärken pro Prüfling direkt aufeinander folgten und für jede zu untersuchende Feldstärke sehr lange Beanspruchungsdauern gewählt wurden, ist eine fortschreitende Verarmung von Ladungsträgern denkbar. Unter der Annahme, dass bei elektrischen Feldstärken

$E \leq 3,3 \text{ kVmm}^{-1}$ noch keine Ladungsträgerinjektionsprozesse stattfinden, stehen folglich nach jeder Beanspruchungsphase weniger Ladungsträger zur Verfügung, was schließlich die Erhöhung des spezifischen Durchgangswiderstands bewirkt. Diese These beinhaltet gleichzeitig, dass die Neutralisation von Ladungsträgern an der Grenzfläche Isolierstoff-Elektrode nicht gehemmt wird und die verwendeten Edelstahl-Elektroden bei Umgebungstemperaturen von 348 K und 373 K weitgehend ohmsche Eigenschaften besitzen. Bei Umgebungstemperaturen kleiner 348 K ist dieser Konditionierungseffekt nicht zu beobachten und es liegt rein ohmsches Verhalten vor.

Der spezifische Durchgangswiderstand des Plattenprüflings aus RTV nimmt mit zunehmender elektrischer Feldstärke um mehr als eine Größenordnung ab. Der Durchgangswiderstand ist hierbei näherungsweise proportional zu E^m mit $m = 0,72$ (348 K) bzw. $m = 0,76$ (373 K), was darauf hindeutet, dass in dem untersuchten Feldstärkebereich bereits ein Übergang in den durch elektronische Leitungsprozesse dominierten Bereich stattfindet (vgl. Bereich II in Abbildung 2-12). Die Schottky-Darstellung $\ln\left(\frac{J_S}{T^2}\right)$ vs. \sqrt{E} und die Poole-Frenkel-Darstellung $\ln\left(\frac{1}{\rho_D}\right)$ vs. \sqrt{E} der Ergebnisse ergeben aber keine Gerade, so dass diese beiden Ladungstransportmodelle nicht anwendbar sind (vgl. Kapitel 3.8). Felderleichterte Ionenleitung ist ebenfalls auszuschließen, da auch die Ergebnisdarstellung $\ln(J_S)$ vs. $\sinh(CE)$ keine Gerade ergibt (C : Konstante). Lediglich der Mechanismus der raumladungsbegrenzten Stromdichte kommt zur Erklärung der Feldstärkeabhängigkeit des Widerstands in Betracht, da die Darstellung des Logarithmus der Stromdichte $\ln(J_S)$ über dem Logarithmus der Prüfgleichspannung $\ln(U)$ Geraden mit der Steigung 1,76 (348 K) und 1,72 (373 K) liefert. Auch hier ist von einem Übergang der Stromdichte vom ohmschen in den raumladungsbegrenzten Bereich auszugehen (im SCLC Bereich ist die Steigung der Geraden = 2, vgl. Abbildung 3-7 in Kapitel 3.6). Diese These lässt zudem den Schluss zu, dass Ladungsträgerinjektionsmechanismen in dem untersuchten Feldstärkebereich nicht mehr vernachlässigbar sind und zunehmend zum spezifischen Durchgangswiderstand beitragen.

Dennoch kann zusammenfassend festgestellt werden, dass bei EP1, EP2 und PTFE in dem für diese Arbeit relevanten Temperaturbereich $T \leq 373 \text{ K}$ und bei den relevanten elektrischen Feldstärken $E \leq 3,3 \text{ kVmm}^{-1}$ keine eindeutige Überlagerung von elektronischen Leitungsprozessen (Ladungsträgerinjektion, Poole-Frenkel) auftritt. Die Werkstoffe weisen im Wesentlichen ohmsches Leitungsverhalten auf, wobei anzunehmen ist, dass der spezifische Durchgangswiderstand vorwiegend durch den Transport von ionischen Ladungsträgern zustande kommt.

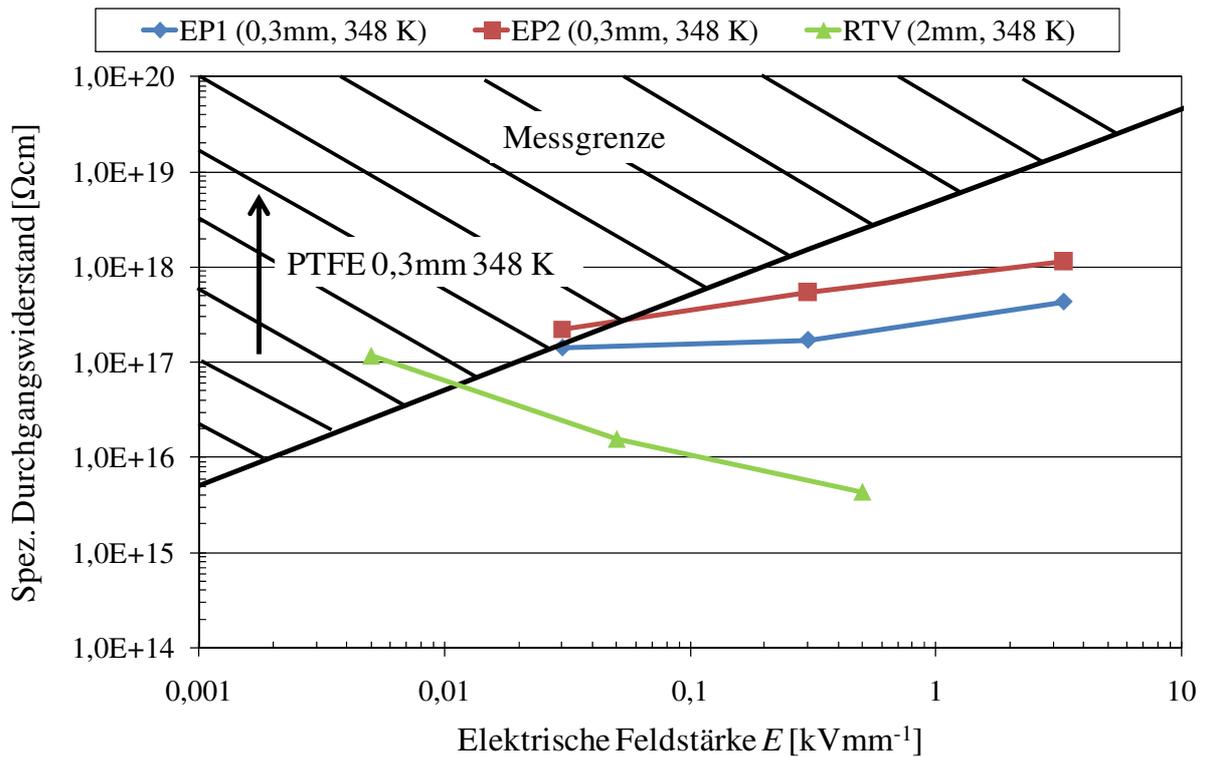


Abbildung 6-6: Spezifischer Durchgangswiderstand von 0,3 mm dicken Plattenprüflingen in Abhängigkeit von der elektrischen Feldstärke; $T = 348 \text{ K}$, $< 10\% \text{ r. F.}$

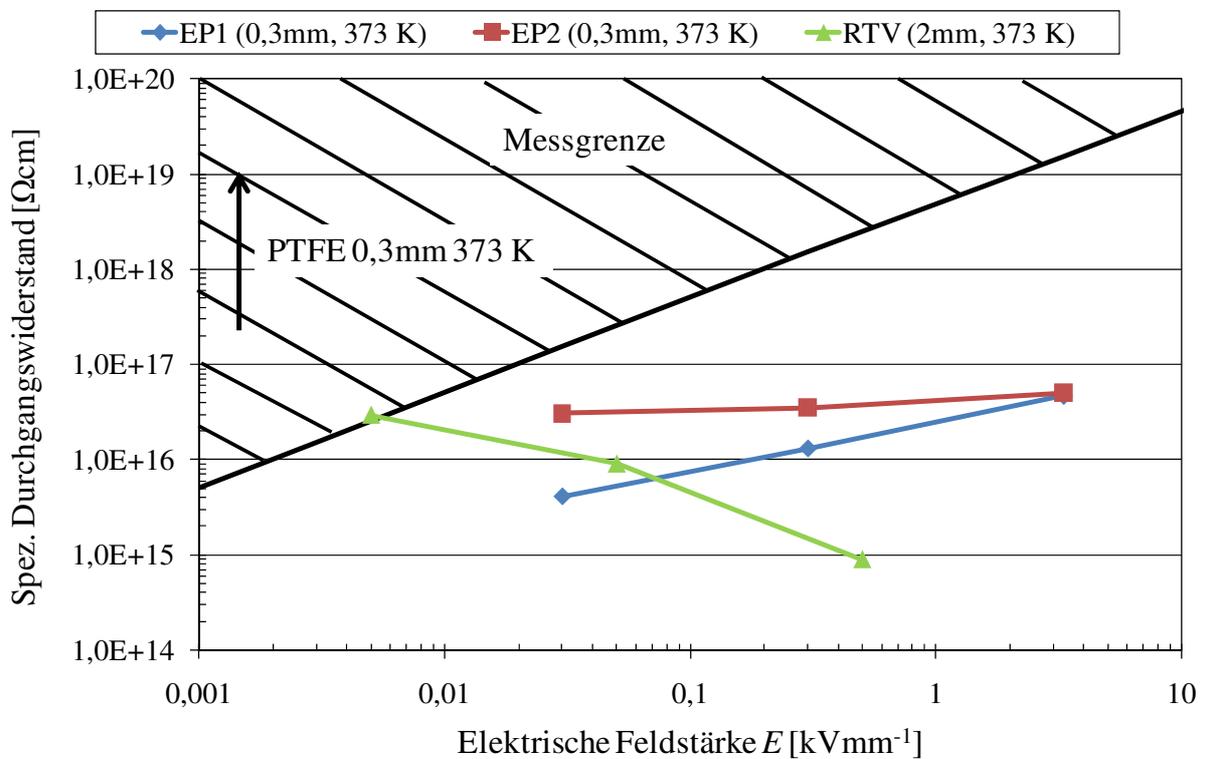


Abbildung 6-7: Spezifischer Durchgangswiderstand von 0,3 mm dicken Plattenprüflingen in Abhängigkeit von der elektrischen Feldstärke; $T = 373 \text{ K}$, $< 10\% \text{ r. F.}$

6.1.3 Spezifischer Oberflächenwiderstand

Der spezifische Oberflächenwiderstand in trockener Atmosphäre ($< 10\%$ r. F., $T = 298$ K) weist mit Ausnahme des EP2 Prüflings bei allen verwendeten Werkstoffen und untersuchten Feldstärken Werte oberhalb der feldstärkeabhängigen Messgrenze auf, die im Bereich von $10^{17}\Omega$ ($E = 0,03$ kVmm $^{-1}$) bis $5 \cdot 10^{17}\Omega$ ($E = 0,17$ kVmm $^{-1}$) liegt. Es kann folglich keine Aussage über die Feldstärkeabhängigkeit des intrinsischen Oberflächenwiderstands getroffen werden. Es ist jedoch davon auszugehen, dass kaum intrinsische Oberflächenleitung stattfindet und der Oberflächenwiderstand maßgeblich durch Ionenleitung zustande kommt, indem durch Dissoziation von adsorbierten Fremdmolekülen entstandene Ionen entlang der Oberfläche transportiert werden. Einen Hinweis darauf gibt der ausschließlich bei EP2 gemessene spezifische Oberflächenwiderstand von $5 \cdot 10^{15}\Omega$, der unabhängig von der Prüffeldstärke ist. Nach dem Schleifen der Oberfläche desselben EP2 Prüflings mit feinkörnigem Schleifpapier (320er Körnung, siehe auch Kapitel 6.5) liegt der spezifische Oberflächenwiderstand jedoch oberhalb der Messgrenze. Es wird vermutet, dass der Widerstandswert vor der Oberflächenbehandlung aus dem Ionentransport in einer chemisorbierten und durch Reinigung mit Isopropanol nicht entfernbaren Oberflächenschicht resultiert. Als chemisorbierte Moleküle kommen Bestandteile der Luft, wie z.B. Sauerstoff- oder Stickstoffmoleküle, in Betracht [LIN-75]. Wedler weist darauf hin, dass die auf Metallfilmen durch adsorbierte Gase auftretende Widerstandsänderung nahezu unabhängig von der Stärke der Wechselwirkung ist [WED-70]. Demzufolge tragen auch stark gebundene, chemisorbierte Moleküle durch Dissoziation zur elektrischen Oberflächenleitung bei. Durch eine Oberflächenbehandlung des Prüflings durch Schleifen wird die chemisorbierte Oberflächenschicht abgetragen, was vermutlich zu der beobachteten Widerstandserhöhung führt. Der Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit auf den spezifischen Oberflächenwiderstand wird in Kapitel 6.5.3 gesondert diskutiert.

6.2 Einfluss der Umgebungstemperatur

Der Einfluss der Umgebungstemperatur auf den spezifischen Durchgangswiderstand wurde an Plattenprüflingen aus EP1, EP2, PTFE (1 mm und 0,3 mm Dicke), LSR (1 mm Dicke) und RTV (2 mm Dicke) untersucht. Ferner erfolgten Widerstandsmessungen an rohrförmigen Prüflingen aus EP1, EP2, PFK und RTV mit einer Wandstärke von 8 mm. Die Messungen wurden in einer Klimaprüfkammer in trockener Atmosphäre ($< 10\%$ r. F.) bei Umgebungstemperaturen von 273 K, 293 K, 313 K, 333 K, 348 K und 373 K durchgeführt. Die Prüffeldstärke betrug bei den Plattenprüflingen jeweils $E = 1$ kVmm $^{-1}$ (Ausnahme RTV mit $E = 0,5$ kVmm $^{-1}$). Die mittlere Prüffeldstärke wurde bei den rohrförmigen Prüflingen zu $E = 0,13$ kVmm $^{-1}$ eingestellt. Der spezifische Oberflächenwiderstand wurde an 1 mm dicken Plattenprüflingen aus EP1, EP2 und RTV bei Umgebungstemperaturen von 298 K, 333 K und

373 K bestimmt ($< 10\%$ r. F., $E = 0,17 \text{ kVmm}^{-1}$). Die Prüflinge aus EP1 und EP2 wurden vor der Messung mit feinkörnigem Schleifpapier aufgeraut (320er Körnung).

6.2.1 Dielektrische Sprungantwort

Die Kennwerte zur Beschreibung der zeitlichen Lade- und Entladestromverläufe wurden gemäß dem in Kapitel 6.1.1 beschriebenen grafischen Auswerteverfahren ermittelt und werden in Tabelle 13 für die 1 mm dicken Plattenprüflinge und den rohrförmigen PFK-Prüfling zusammengefasst. Sowohl die Lade- als auch die Entladeströme können bei allen untersuchten Werkstoffen und Umgebungstemperaturen mithilfe der Curie-von Schweidler Funktion nachgebildet werden, was exemplarisch für einen 1 mm dicken Plattenprüfling aus EP1 in Abbildung 6-8 gezeigt wird.

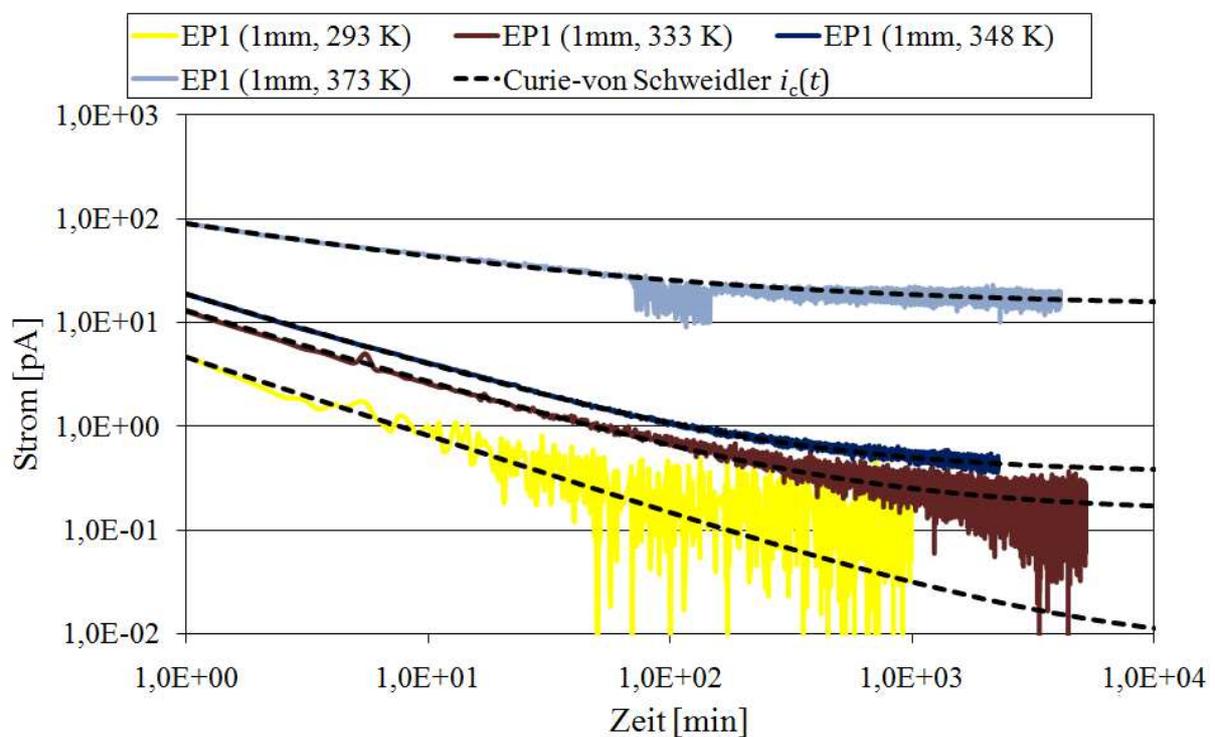


Abbildung 6-8: Verlauf der Ladeströme durch 1 mm Plattenprüflinge aus EP1 bei verschiedenen Umgebungstemperaturen; $E = 1 \text{ kVmm}^{-1}$, $< 10\%$ r. F.

Ein Vergleich der grafisch ermittelten Sättigungsstromwerte I_S mit den Medianen $\bar{I}_c(\Delta t_c)$ der gemessenen Stromwerte 5 min vor Beanspruchungsende (vgl. Kapitel 6.1.1) zeigt eine gute Übereinstimmung. Ein nahezu stationärer Zustand konnte folglich mit den in Tabelle 13 aufgeführten Beanspruchungsdauern Δt_c bei fast allen Prüflingen erreicht werden. Lediglich die Prüflinge aus LSR befinden sich nach einer Beanspruchungsdauer von ca. 200 min und bei $T \leq 313 \text{ K}$ noch nicht in einem stationären Zustand ($\bar{I}_c(\Delta t_c) \leq 18 \cdot I_S$).

Werkstoff	Grafisch ermittelte Kennwerte	273 K	293 K	313 K	333 K	348 K	373 K
EP1 (1 mm)	I_S (in pA)	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,15	0,36	14,1
	n	$\approx 0,8$	$\approx 0,8$	$\approx 0,8$	0,7	0,7	0,41
	I_0 (in pA)	2,7	4,6	8,97	13,0	18,7	90,8
	Δt_c (in min)	4560	1010	3840	5200	2270	4100
	$\bar{I}_c(\Delta t_c)$ (in pA)	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,18	0,44	16,6
EP2 (1 mm)	I_S (in pA)	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,05	0,48	4,7
	n	$\approx 0,9$	$\approx 0,8$	0,8	0,78	0,7	0,65
	I_0 (in pA)	2,2	2,2	1,44	2,75	7,6	28,6
	Δt_c (in min)	1080	1010	979	2410	1600	1140
	$\bar{I}_c(\Delta t_c)$ (in pA)	< 0,05	< 0,05	0,05	0,06	0,52	4,93
LSR (1 mm)	I_S (in pA)	0,1	1	5	35	144	495
	n	0,42	0,33	0,4	0,78	1,2	1,5
	I_0 (in pA)	16,0	67,5	96,8	72,1	194	748
	Δt_c (in min)	202	207	202	214	200	206
	$\bar{I}_c(\Delta t_c)$ (in pA)	1,77	12,7	12,5	36,3	144	495
RTV (2 mm)	I_S (in pA)	0,16	0,81	3,35	-	35,0	122
	n	0,4	0,35	0,32	-	0,3	0,6
	I_0 (in pA)	1,7	8,0	9,75	-	132	555
	Δt_c (in min)	845	968	717	-	1120	154
	$\bar{I}_c(\Delta t_c)$ (in pA)	0,26	1,46	4,13	-	46,1	143
PTFE (1 mm)	I_S (in pA)	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
	n	$\approx 0,4$	$\approx 0,4$	$\approx 0,4$	$\approx 0,45$	$\approx 0,35$	$\approx 0,3$
	I_0 (in pA)	0,32	0,25	0,23	0,54	0,48	0,46
	Δt_c (in min)	101	99,5	108	165	105	151
	$\bar{I}_c(\Delta t_c)$ (in pA)	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,05	0,17	0,21
PFK (8 mm)	I_S (in pA)	< 0,05	< 0,05	0,16	-	3,24	67,8
	n	$\approx 0,7$	$\approx 0,7$	0,63	-	0,57	0,6
	I_0 (in pA)	3,44	6,6	27,2	-	79,4	150
	Δt_c (in min)	750	526	716	-	717	960
	$\bar{I}_c(\Delta t_c)$ (in pA)	< 0,05	< 0,05	0,48	-	5,04	67,8

Tabelle 13 Grafisch ermittelte Kennwerte nach dem Curie-von Schweidler Gesetz zur Beschreibung des Lade- und Entladestroms durch platten- und rohrförmige Prüflinge aus verschiedenen Werkstoffen bei verschiedenen Temperaturen; $E = 1 \text{ kVmm}^{-1}$ (RTV: $E = 0,5 \text{ kVmm}^{-1}$ und PFK: mittlere Feldstärke $E = 0,13 \text{ kVmm}^{-1}$), < 10% r. F.

Eine grafische Ermittlung des Sättigungsstroms I_S und damit der Zeit t_{2S} bis zum Erreichen des zweifachen Sättigungsstroms gemäß Gl. 115 (vgl. Kapitel 6.1.1) ist bei den Prüflingen aus PTFE, aus EP1 und EP2 bei $T \leq 313$ K und aus PFK bei $T \leq 293$ K nicht möglich, da die zu messenden Ströme unterhalb der Messgrenze von 0,05 pA liegen (in Abbildung 6-9 wird deshalb nur der Temperaturbereich $T \geq 313$ K gezeigt). Auffallend ist der bei hohen Umgebungstemperaturen kleinere Exponent n der Prüflinge aus EP1 ($0,41 \leq n \leq 0,8$), EP2 ($0,65 \leq n \leq 0,9$) und PFK ($0,57 \leq n \leq 0,73$). Die Änderung des Exponenten n deutet auf eine bei höheren Temperaturen veränderte Verteilung von Relaxationszeiten der maßgebenden Polarisationsmechanismen hin (vgl. Kapitel 2.3.1). Gleichzeitig nimmt bei diesen Prüflingen aber auch das Verhältnis $(I_0 - I_S)/I_S$ mit zunehmender Temperatur ab, woraus gemäß Gl. 115 eine Verkürzung der Zeit t_{2S} bis zum Erreichen des doppelten Sättigungsstroms resultiert (Abbildung 6-9). Der Anteil des Leitungsstroms überwiegt demzufolge bei hohen Temperaturen den Anteil des Verschiebungsstroms. Eine ungleichmäßig Reduzierung der Zeitdauer t_{2S} bei hohen Umgebungstemperaturen ist auch an den Prüflingen aus RTV ($0,3 \leq n \leq 0,6$) und LSR ($0,33 \leq n \leq 1,5$) zu beobachten. Am LSR Prüfling liegt bei Umgebungstemperaturen von 348 K und 373 K nur noch ein geringer Unterschied zwischen dem 1-Minuten-Wert I_0 und dem Sättigungswert I_S vor ($I_0 < 2 \cdot I_S$), so dass der stationäre Zustand bereits nach einer Beanspruchungsdauer von wenigen 10 Minuten erreicht wird.

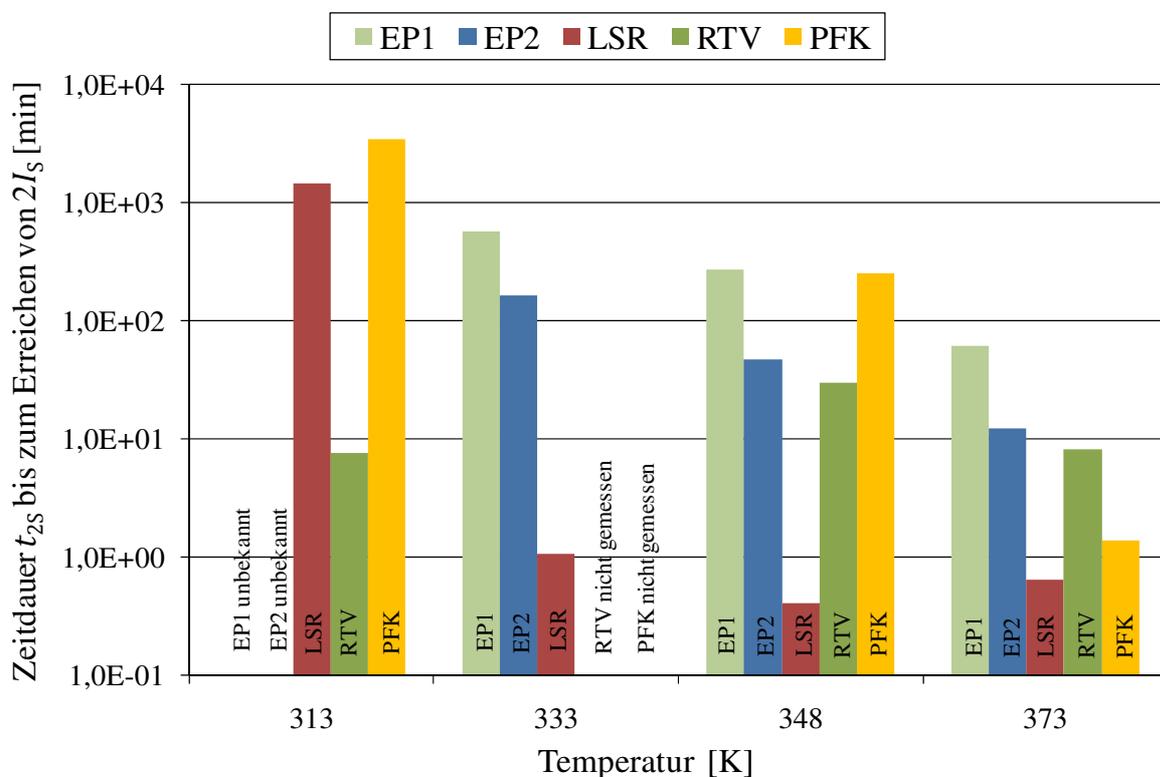


Abbildung 6-9: Zeit t_{2S} bis zum Erreichen des doppelten Sättigungsstroms $2 \cdot I_S$ von Plattenprüflingen aus verschiedenen Werkstoffen in Abhängigkeit von der Umgebungstemperatur, mittlere Feldstärke $E = 0,13 \dots 1 \text{ kVmm}^{-1}$, $< 10\%$ r. F.

Die Lade- und Entladeströme der rohrförmigen Prüflinge aus EP1, EP2 und RTV folgen wie auch die Plattenprüflinge dem Curie-von Schweidler Gesetz und sind mit vergleichbaren Kennwerten beschreibbar (Tabelle 14). Die Zeitdauern t_{2S} bis zum Erreichen des doppelten Sättigungsstroms bei $T = 348$ K sind bei den rohrförmigen Prüflingen aus EP1 (280 min), EP2 (34 min) und RTV (44 min) ähnlich zu den Zeitdauern t_{2S} der Plattenprüflinge (EP1: 275 min, EP2: 47 min, RTV: 30 min). Das dielektrische Relaxationsverhalten der rohrförmigen Prüflinge unterscheidet sich folglich nur geringfügig vom Verhalten der Plattenprüflinge, so dass eine geringe herstellungsbedingte Streuung zwischen Prüflingen aus denselben Werkstoffen mit unterschiedlichen Dicken angenommen werden darf.

Werkstoff		I_S (in pA)	n	I_0 (in pA)	Δt_c (in min)	$\bar{I}_c(\Delta t_c)$ (in pA)
EP1	293 K	< 0,05	0,75	9,3	908	0,06
	348 K	2,0	0,5	35,4	4290	2,4
EP2	293 K	< 0,05	0,85	1,3	381	< 0,05
	348 K	1,0	0,6	9,3	2780	1,1
RTV	293 K	1,1	0,45	6,7	1220	1,33
	348 K	21,9	0,29	87,7	741	31,6

Tabelle 14 Grafisch ermittelte Kennwerte zur Beschreibung des zeitlichen Verlaufs des Lade- und Entladestroms durch Rohre (Wandstärke 8 mm) aus verschiedenen Werkstoffen; $E = 0,13 \text{ kVmm}^{-1}$, < 10% r. F.

6.2.2 Spezifischer Durchgangswiderstand

Zur Berechnung des spezifischen Durchgangswiderstands der platten- und rohrförmigen Prüflinge wurden ausschließlich die für jeden Prüfling grafisch ermittelten Sättigungsstromwerte I_S verwendet (Grafisches Auswerteverfahren vgl. Kapitel 6.1.1, Formeln vgl. Kapitel 5.3). Für jeden Werkstoff sind im Folgenden die Mediane der Widerstandswerte von jeweils drei Plattenprüflingen (2 Prüflinge mit 1 mm, 1 Prüfling mit 0,3 mm Dicke) inklusive der Spannweiten dargestellt (Abbildung 6-10). Für Messungen an RTV und LSR wurden 3 gleiche Platten mit 2 mm bzw. 1 mm Dicke verwendet. Die Prüffeldstärke betrug bei den Plattenprüflingen 1 kVmm^{-1} (RTV $0,5 \text{ kVmm}^{-1}$). Für die rohrförmigen Werkstoffe werden Ergebnisse aus Einzelmessungen bei einer mittleren Feldstärke von $0,13 \text{ kVmm}^{-1}$ gezeigt.

Der spezifische Durchgangswiderstand der PTFE Prüflinge kann in dem untersuchten Temperaturbereich von $273 \text{ K} \leq T \leq 373 \text{ K}$ nicht gemessen werden und liegt oberhalb der Messgrenze von $5 \cdot 10^{18} \Omega \text{cm}$. Die Widerstandswerte der Prüflinge aus EP1 und EP2 bei Temperaturen $T \leq 313 \text{ K}$ und des PFK Prüflings bei $T \leq 298 \text{ K}$ sind ebenfalls nicht durch Messung des Ladestroms ermittelbar. Es bedarf folglich einer alternativen Methode zur Bestimmung des spezifischen Durchgangswiderstands von solch hochohmigen Werkstoffen, die im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wurde und in Kapitel 7 vorgestellt wird.

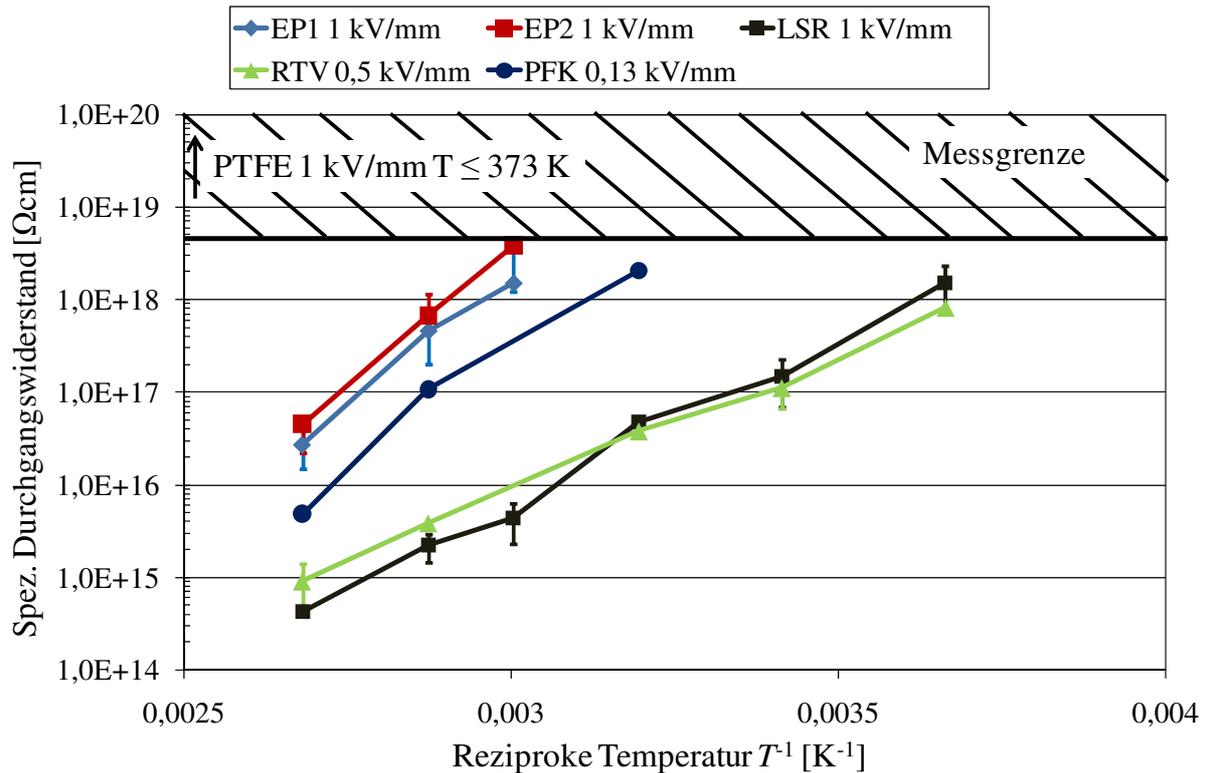


Abbildung 6-10: Spezifischer Durchgangswiderstand von platten- und rohrförmigen Prüflingen aus verschiedenen Werkstoffen in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur; $E = 1 \text{ kVmm}^{-1}$ (PFK: mittlere Feldstärke $E = 0,13 \text{ kVmm}^{-1}$), < 10% r. F., Mediane und Spannweiten aus Messungen an jeweils 3 Prüflingen

Bei Temperaturen $T \geq 333 \text{ K}$ zeigen alle Prüflinge einen mit zunehmender Temperatur näherungsweise exponentiell abnehmenden spezifischen Durchgangswiderstand, der durch den für Ionenleitung typischen Zusammenhang beschrieben werden kann (vgl. Kapitel 3.2):

$$\rho = \rho_0 \cdot \exp\left(\frac{W_a}{kT}\right) \quad \text{Gl. 117}$$

Die Darstellung der Widerstandswerte über der reziproken Temperatur ergibt folglich im halblogarithmischen Maßstab für jeden Werkstoff mit guter Näherung eine Gerade (Abbildung 6-10). Mithilfe der Geradensteigung können schließlich die Aktivierungsenergie W_a und die Stoffkonstante ρ_0 pro Werkstoff ermittelt werden, wobei die Aktivierungsenergien jeweils im Bereich bekannter Literaturwerte liegen (Tabelle 15). Der spezifische Durchgangswiderstand nimmt mit der Aktivierungsenergie des Werkstoffs zu, so dass EP2 den höchsten messbaren Durchgangswiderstand der untersuchten Werkstoffe aufweist (den größten Widerstand aller untersuchten Werkstoffe besitzt PTFE, siehe Kapitel 7.1.3). Dieses Ergebnis ist auf eine bei Werkstoffen mit hohen Aktivierungsenergien geringere Anzahl an thermisch generierten freien Ladungsträgern zurückzuführen (vgl. Kapitel 3.2).

Werkstoff	ρ_0 (in Ωcm)	Aktivierungsenergie W_a (in eV)	Literaturwerte für W_a (in eV)	Quelle
EP1	60	1,09	1,3 – 1,5	[LOV-74]
EP2	1,9	1,21	1,3 – 1,5	[LOV-74]
PFK	274	0,99	n.n.	n.n
LSR	$8,3 \cdot 10^4$	0,72	0,44 - 0,62	[YOK-84]
RTV	10^7	0,58	0,44 - 0,62	[YOK-84]

Tabelle 15 Gemessene Aktivierungsenergien W_a und Stoffkonstanten ρ_0 der platten- und rohrförmigen Werkstoffprüflinge im Vergleich zu Werten aus der Literatur

Die Widerstandswerte des PFK Prüflings, der aus einem Aramid / Polyester Fasergewebe und EP2 als Matrixmaterial besteht, sind um bis zu eine Größenordnung kleiner als die Werte des reinen Matrixmaterials EP2. Das Fasergewebe fungiert folglich entweder als zusätzliche „Ladungsträgerquelle“ (d.h. Erhöhung der Ladungsträgerdichte) oder als Bereich im Isolierstoffvolumen mit erhöhter Haftstellendichte (d.h. Erhöhung der Ladungsträgerbeweglichkeit für Hopping-Prozesse, vgl. Kapitel 3.4). Als dominierender Effekt wird hier die Erhöhung der Ladungsträgerdichte durch das Fasergewebe angenommen, da dies mithilfe der PEA-Methode bereits an einem gewebeverstärkten Epoxidharzformstoff („silica fibre mat“, $E = 10 \text{ kVmm}^{-1}$) nachgewiesen werden konnte [HOL-05]. Demzufolge finden im Fasergewebe, die deutlich leitfähiger als das Matrixmaterial selbst sind, verstärkt Dissoziations- und Rekombinationsvorgänge statt. Ein ähnlicher Effekt ist auch im mineralisch gefüllten Werkstoff EP1 zu vermuten (vgl. auch [SEI-98]), wobei dessen spezifischer Durchgangswiderstand nur um ca. Faktor 2 kleiner ist als der Widerstand des ungefüllten Werkstoffs EP2. An dieser Stelle soll darauf hingewiesen werden, dass diese theoretische Vorstellung zum Einfluss der Füllstoffe auf den spezifischen Durchgangswiderstand trotz der guten Übereinstimmung mit den Ergebnissen dieser Arbeit nicht generell gültig ist. Vielmehr können Einflussfaktoren wie z.B. Art, Größe und Vorbehandlung des Füllstoffs zu einem signifikant unterschiedlichen Verhalten führen (siehe z.B. [HUI-91], [LEW-04]).

Zur Überprüfung der Vergleichbarkeit der Widerstandswerte von Plattenprüflingen und rohrförmigen Prüflingen, bestehend aus demselben Werkstoff, erfolgte ein Vergleich der Rohrwidestände mit den Medianen der Plattenwidestände aus Abbildung 6-10. Es wird deutlich, dass nur geringe Unterschiede um maximal Faktor 5 zwischen den Platten- und rohrförmigen Prüflingen auftreten und deshalb eine vernachlässigbare Streuung zwischen unterschiedlich dicken Prüflingen aus denselben Werkstoffen angenommen werden darf (Abbildung 6-11).

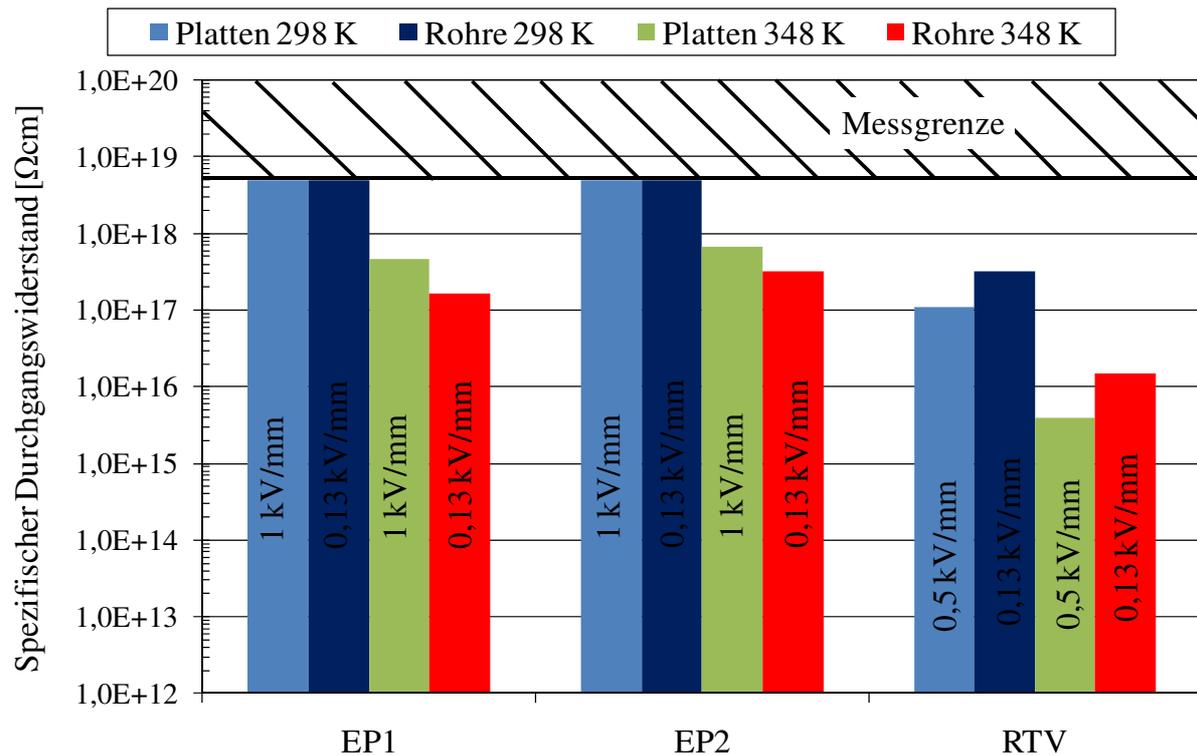


Abbildung 6-11: Vergleich des spezifischen Durchgangswiderstands von platten- und rohrförmigen Prüflingen aus dem jeweils gleichen Werkstoff; mittlere Feldstärke $E = 0,13 \dots 1 \text{ kVmm}^{-1}$ $T = 298 \text{ K}, 348 \text{ K}, < 10\% \text{ r. F.}$,

Schließlich kann zusammenfassend festgestellt werden, dass der spezifische Durchgangswiderstand der untersuchten polymeren Werkstoffe mit Ausnahme von PTFE in einem Temperaturbereich von $273 \text{ K} \leq T \leq 373 \text{ K}$ exponentiell mit der Umgebungstemperatur abnimmt. Dieses Verhalten ist charakteristisch für den Transport von vorwiegend ionischen Ladungsträgern. Ferner nimmt die Zeit bis zum Erreichen eines stationären Durchgangsstroms mit zunehmender Umgebungstemperatur ab, was auf den bei hohen Temperaturen erhöhten Leitungsstrom I_S zurückzuführen ist, der den durch Polarisationsmechanismen verursachten Verschiebungsstrom überwiegt. Der Beitrag der langsamen Polarisationsmechanismen zum Ladestrom ist demzufolge bei hohen Temperaturen gegenüber dem Leitungsstrom bereits nach vergleichsweise kurzen Beanspruchungsdauern von wenigen 100 Minuten vernachlässigbar. Höhere Temperaturen führen zudem zu einer Änderung des Exponenten n der Curie-von Schweidler Funktion, was mit einer veränderten Verteilung der Relaxationszeiten der Polarisationsmechanismen einhergeht (vgl. Kapitel 2.3.1). Exaktere Aussagen über die Temperaturabhängigkeit des dielektrischen Relaxationsverhaltens können mit den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen im Zeitbereich nicht getroffen werden.

6.2.3 Spezifischer Oberflächenwiderstand

Zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit des intrinsischen spezifischen Oberflächenwiderstands der mit feinkörnigem Schleifpapier aufgerauten Prüflinge wurden die Oberflächenströme während der Lade- und Entladephase in trockener Atmosphäre ($< 10\%$ r. F.) gemessen. Es wird angenommen, dass mögliche chemisorbierte Oberflächenschichten durch das vorangehende Schleifen der Prüflinge abgetragen wurden (vgl. Kapitel 6.1.3) und die gemessenen Oberflächenströme als intrinsisch betrachtet werden können. Analog zu den Lade- und Entladeströmen durch das Isolierstoffvolumen können auch die Oberflächenströme mithilfe der Curie-von Schweidler Funktion beschrieben und die entsprechenden Kennwerte mithilfe des in Kapitel 6.1.1 vorgestellten grafischen Auswerteverfahrens ermittelt werden. Im Fall der Prüflinge aus EP1 und EP2 sind sowohl Lade- als auch Entladeströme mit den in Tabelle 16 angegebenen Werten beschreibbar, was exemplarisch für den EP2 Prüfling in Abbildung 6-12 und Abbildung 6-13 gezeigt wird. Die für $T = 298$ K angegebenen stationären Ladeströme I_S sind hierbei als grobe Schätzwerte zu betrachten, da die zu messenden Oberflächenströme im Bereich des Störpegels von ca. $0,05$ pA liegen. Die Exponenten n der Curie-von Schweidler Funktion liegen in einem Bereich von $0,6$ bis $0,9$ und nehmen analog zu den Werten der Durchgangswiderstandsmessungen mit zunehmender Temperatur ab. Die Oberfläche der EP1 und EP2 Prüflinge weist folglich ein ähnliches dielektrisches Relaxationsverhalten wie das Prüflingsvolumen auf.

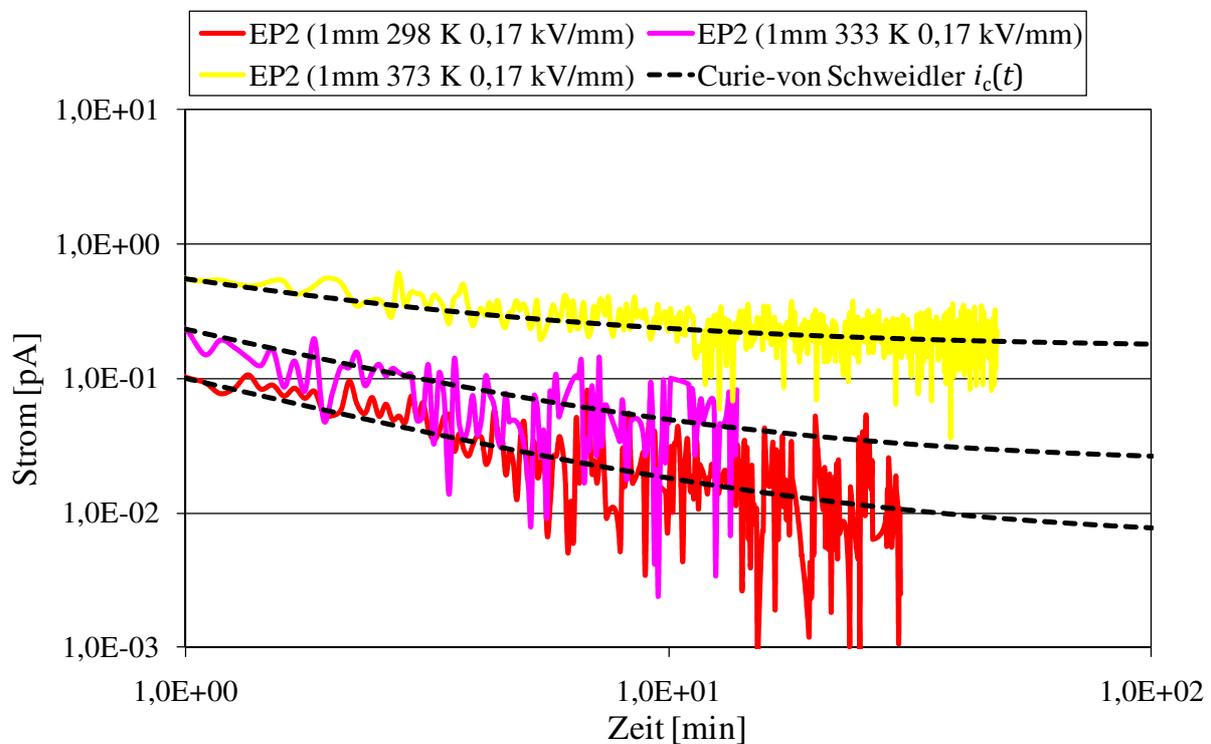


Abbildung 6-12: Ladestrom über die Oberfläche eines 1 mm dicken Plattenprüflings aus EP2 in Abhängigkeit von der Temperatur; mittlere Feldstärke $E = 0,17 \text{ kVmm}^{-1}$, $< 10\%$ r. F.

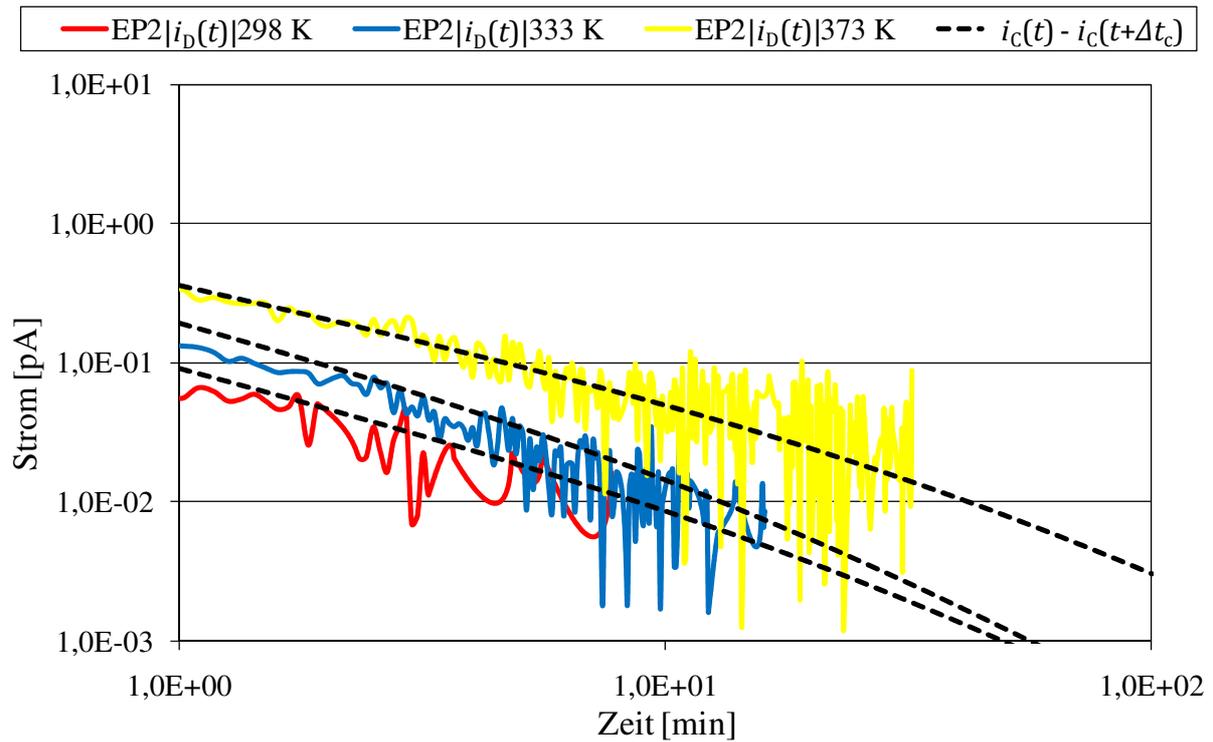


Abbildung 6-13: Entladestrom über die Oberfläche eines 1 mm dicken Plattenprüflings aus EP2 in Abhängigkeit von der Temperatur; mittlere Feldstärke $E = 0,17 \text{ kVmm}^{-1}$, $< 10\%$ r. F.

Werkstoff	Temperatur	I_S (in pA)	n	I_0 (in pA)	Δt_c (in min)	$\bar{I}_c(\Delta t_c)$ (in pA)
EP1 (1 mm)	298 K	$\approx 0,02$	$\approx 0,8$	0,54	37,8	0,05
	333 K	0,12	0,8	0,99	41,8	0,16
	373 K	3,28	0,6	6,0	622	3,34
EP2 (1 mm)	298 K	$\approx 0,006$	0,9	0,1	30,7	$< 0,05$
	333 K	$\approx 0,02$	0,9	0,23	13,8	0,05
	373 K	0,17	0,75	0,55	47,9	0,19
RTV (2 mm)	298 K	$\approx 0,02$	0,4	0,24	12,6	0,14
	333 K	0,25	-	0,25	21,7	0,25
	373 K	1,9	0,4	2,54	43,7	1,9

Tabelle 16 Grafisch ermittelte Kennwerte gemäß dem Curie-von Schweidler Gesetz zur Beschreibung des Lade- und Entladestroms auf der Oberfläche von Plattenprüflingen bei verschiedenen Temperaturen; mittlere Feldstärke $E = 0,17 \text{ kVmm}^{-1}$, $< 10\%$ r. F.

Die Ladeströme auf dem RTV Prüfling nehmen nur geringfügig mit der Beanspruchungsdauer ab und nach Beanspruchungsende kann kein negativer Entladestrom gemessen werden. Dieser Effekt deutet darauf hin, dass die Oberfläche von RTV bzw. eine sehr dünne stromführende Oberflächenschicht kaum polarisierbar ist (vgl. Kapitel 3.7). Ein möglicher Grund für die geringe Oberflächenpolarisierbarkeit von RTV ist die maßgeblich aus unpolaren

Methylgruppen bestehende Oberfläche (Dipolmoment einer CH_3 -Gruppe = 0 vgl. Kapitel 2.2.1). Gleichzeitig bewirken die Methylgruppen an der Oberfläche die ausgeprägte Hydrophobie von Silikonelastomeren [LAM-01].

Für die Berechnung des spezifischen Oberflächenwiderstands gemäß der in Kapitel 5.3 aufgeführten Formeln ($g = 3 \text{ mm}$) wurden die grafisch ermittelten stationären Stromwerte I_S aus Tabelle 16 verwendet. Der auf diese Weise ermittelte spezifische Oberflächenwiderstand nimmt näherungsweise exponentiell mit der reziproken Umgebungstemperatur ab, so dass die halblogarithmische Ergebnisdarstellung eine Gerade ergibt (Abbildung 6-14). Analog zum Temperaturverhalten des spezifischen Durchgangswiderstands können gemäß Gl. 117 die Aktivierungsenergie W_a und die Stoffkonstante ρ_0 für jeden Werkstoff bestimmt werden (Tabelle 17). Der für den EP1 Prüfling angegebene Wert der Aktivierungsenergie ist aufgrund der geringen Übereinstimmung mit einer Exponentialfunktion als grober Schätzwert zu betrachten. Auffallend ist, dass die Aktivierungsenergien des Oberflächenwiderstands von EP1 und EP2 deutlich kleiner sind als die Aktivierungsenergien des spezifischen Durchgangswiderstands. Der Unterschied liegt sehr wahrscheinlich darin begründet, dass der intrinsische Oberflächenwiderstand hauptsächlich durch Elektronen- und Lochleitung (d.h. thermisch aktivierter Tunnelprozess mit Aktivierungsenergie ΔW , vgl. Kapitel 3.4 und 3.7) zustande kommt, wohingegen der Durchgangswiderstand maßgeblich aus Ionenleitung resultiert (d.h. Dissoziationsprozesse mit Dissoziationsenergie W_D , vgl. Kapitel 3.2).

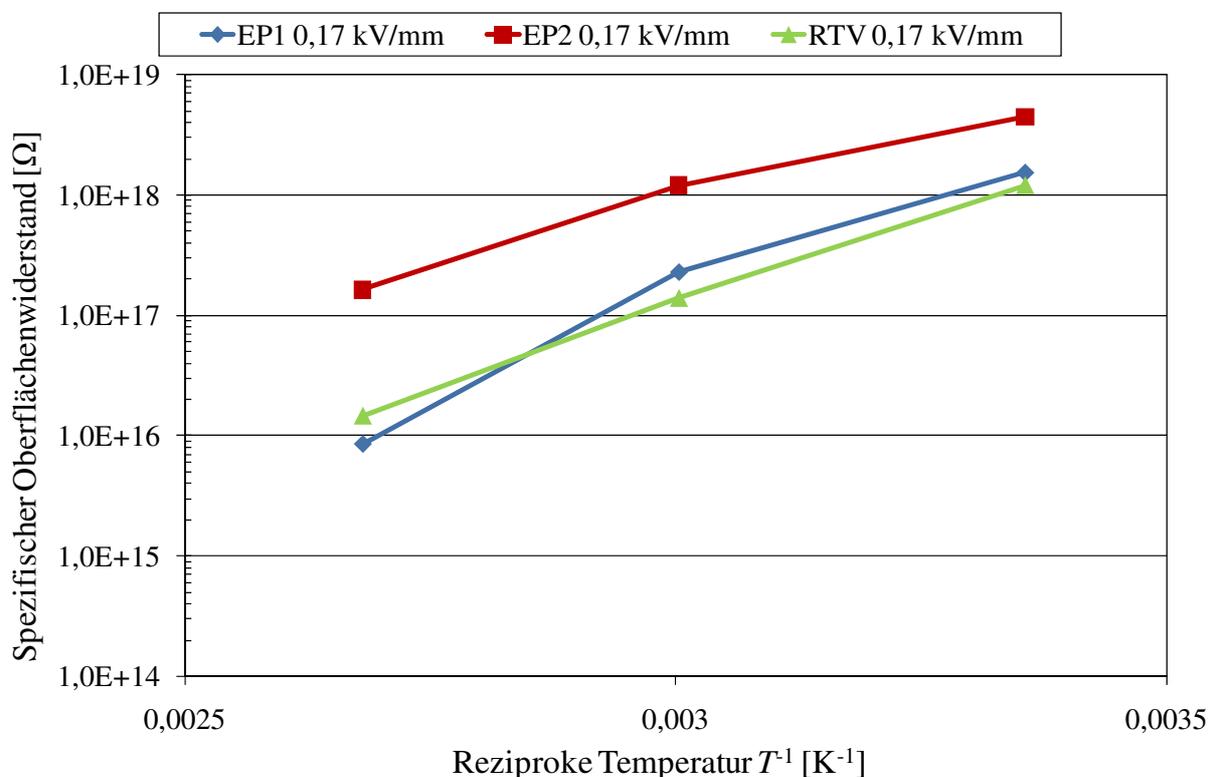


Abbildung 6-14: Spezifischer Oberflächenwiderstand von 1 mm dicken Plattenprüflingen in Abhängigkeit von T^{-1} ; < 10% r. F., mittlere Feldstärke $E = 0,17 \text{ kVmm}^{-1}$

Die Aktivierungsenergien für Oberflächen- und Volumenleitung unterscheiden sich bei RTV nur geringfügig. Dies lässt auf einen nicht vernachlässigbaren Beitrag des Isolierstoffvolumens zum gemessenen Oberflächenstrom schließen. Zudem ist fraglich, ob auf RTV überhaupt intrinsische Oberflächenleitung stattfindet, da auch bei hohen relativen Luftfeuchten ($T = 298 \text{ K}$) keine signifikante Änderung des Oberflächenstroms auftritt und dieser stets im Bereich des Störpegels liegt (siehe Kapitel 6.5).

Werkstoff	ρ_0 (in Ω)	Aktivierungsenergie W_a für Oberflächenleitung (in eV)	Aktivierungsenergie W_a für Volumenleitung (in eV)
EP1	10^7	$\approx 0,6$	1,09
EP2	$4 \cdot 10^{11}$	0,42	1,21
RTV	$4 \cdot 10^8$	0,56	0,58

Tabelle 17 Gemessene Aktivierungsenergien W_a und Stoffkonstanten ρ_0 zur Beschreibung des Temperaturverhaltens des spezifischen Oberflächenwiderstands von plattenförmigen Werkstoffprüflingen

6.3 Einfluss der Beanspruchungsdauer

In den vorangehenden Kapiteln wurde gezeigt, dass für die vollständige Charakterisierung des dielektrischen Relaxationsverhaltens von Werkstoffen und zur Bestimmung des stationären Ladestroms insbesondere bei niedrigen Umgebungstemperaturen sehr lange Lade- und Entladezeiten von mehreren 1000 Minuten notwendig sind. Im Rahmen dieser Arbeit sollte deshalb überprüft werden, ob vergleichbare Aussagen über das dielektrische Verhalten von Werkstoffen auch mit kürzeren Beanspruchungsdauern getroffen werden können. Dazu wurde der Lade- und Entladestrom von Plattenprüflingen aus EP1, EP2 (Dicke 1 mm) und RTV (Dicke 2 mm) bei einer Umgebungstemperatur von 348 K und einer elektrischen Feldstärke von 1 kVmm^{-1} (RTV $0,5 \text{ kVmm}^{-1}$) gemessen. Die Dauer Δt_c der Beanspruchungsphase wurde hierbei variiert und zu 10 min, 20 min, 30 min und 60 min gewählt.

Werkstoff	I_S (in pA)	n	I_0 (in pA)	Δt_c (in min)	$\bar{I}_c(\Delta t_c)$ (in pA)
EP1	0,36	0,7	21,4	2270	0,44
EP2	0,2	0,85	3,8	4270	0,22
RTV	67,4	0,4	189	988	75,1

Tabelle 18 Grafisch ermittelte Kennwerte gemäß dem Curie-von Schweidler Gesetz zur Beschreibung des Lade- und Entladestroms durch Plattenprüflinge aus verschiedenen Werkstoffen; $E = 1 \text{ kVmm}^{-1}$ (EP1 und EP2), $0,5 \text{ kVmm}^{-1}$ (RTV), $T = 348 \text{ K}$, $< 10\% \text{ r. F.}$

Die Kennwerte zur Beschreibung des vollständigen zeitlichen Lade- und Entladestromverlaufs gemäß dem Curie-von Schweidler Gesetz (Referenzwerte) wurden im Rahmen einer weiteren Messreihe mit neuen Prüflingen durch eine Langzeitmessung bestimmt (Tabelle 18). Die in Tabelle 18 angegebenen Werte unterscheiden sich aufgrund der neuen Charge an Prüflingen geringfügig von den Werten in Tabelle 13.

Die Ladestromverläufe unterscheiden sich bei den unterschiedlichen Beanspruchungsdauern erwartungsgemäß kaum voneinander (exemplarisch gezeigt für EP1 in Abbildung 6-15), da vor Beginn jeder Messung ein stabiler Gleichgewichtszustand hergestellt wurde (siehe Kapitel 5.3). Die Ladeströme können folglich auch bei kürzeren Beanspruchungsdauern mit denselben Kennwerten n und I_S aus Tabelle 18 beschrieben werden. Gleiches gilt für die Entladeströme, die sich nach verschiedenen Beanspruchungsdauern einstellen (Abbildung 6-16) und gemäß der folgenden Gleichung beschreibbar sind:

$$|i_D(t)| = (I_0 - I_S) \cdot \left[\left(\frac{t}{\text{min}} \right)^{-n} - \left(\frac{t + \Delta t_c}{\text{min}} \right)^{-n} \right] \quad \text{Gl. 118}$$

Je kürzer die Beanspruchungsdauer Δt_c , desto größere Werte nimmt der zweite Term in den eckigen Klammern von Gl. 118 an und desto steiler strebt der Entladestrom gegen Null. Die gute Übereinstimmung der gemessenen und berechneten Stromkurven lässt den Schluss zu, dass Lade- und Entladeströme eines Prüflings für beliebig große Beanspruchungsdauern Δt_c mit lediglich einer Kombination der Kennwerte n und I_S beschrieben werden können.

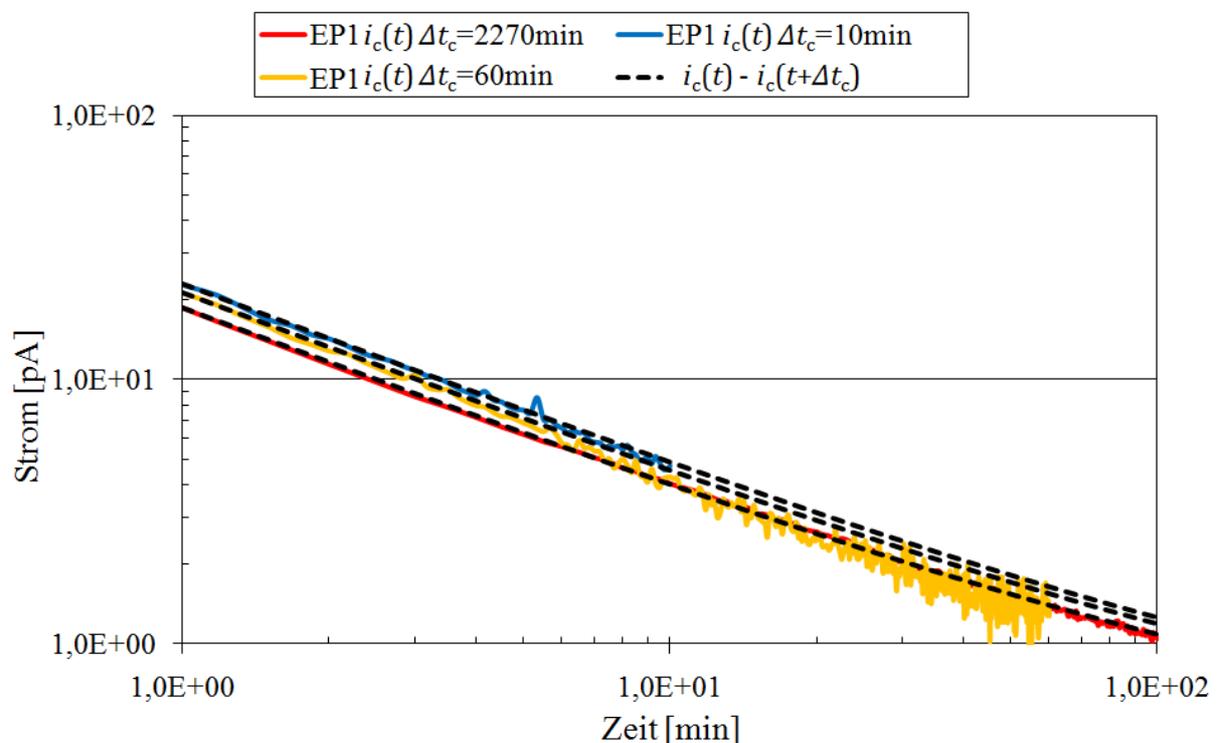


Abbildung 6-15: Ladestrom durch einen 1 mm dicken Plattenprüfling aus EP1 in Abhängigkeit von der Beanspruchungsdauer Δt_c ; $E = 1 \text{ kVmm}^{-1}$, $T = 348 \text{ K}$, $< 10\% \text{ r. F.}$

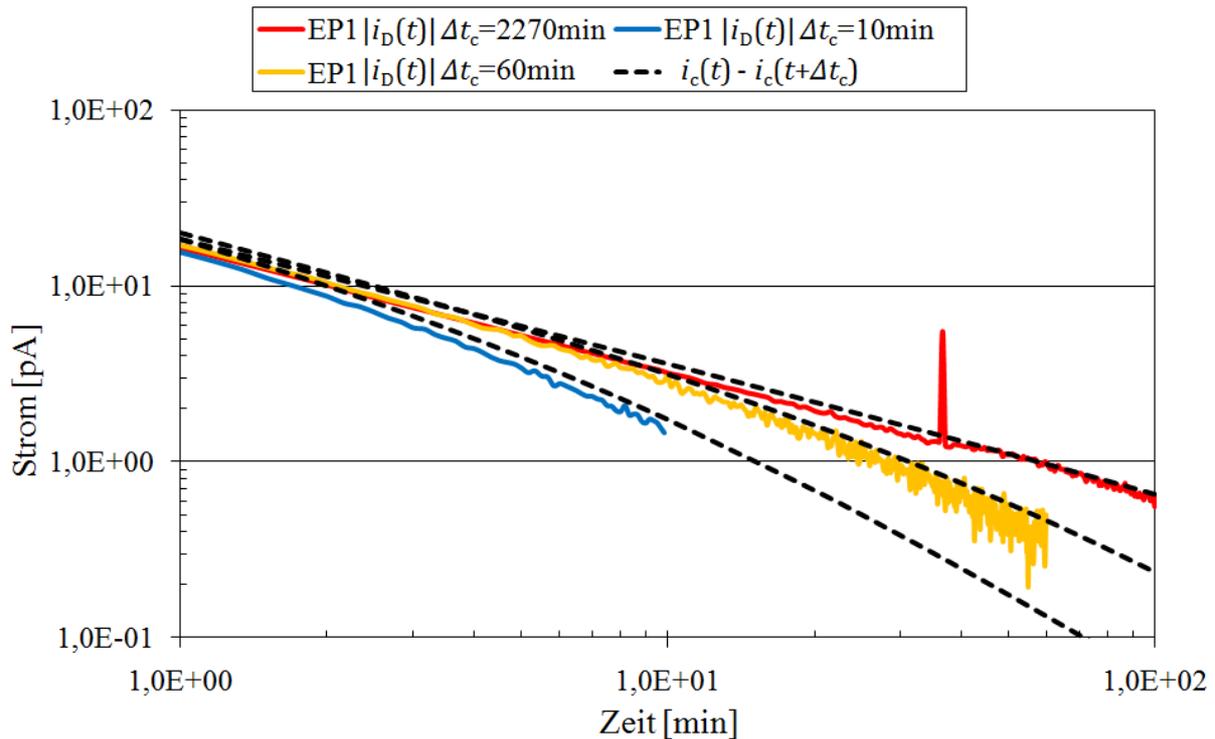


Abbildung 6-16: Entladestrom durch einen 1 mm Plattenprüfling aus EP1 in Abhängigkeit von der Beanspruchungsdauer Δt_c ; $E = 1 \text{ kVmm}^{-1}$, $T = 348 \text{ K}$, $< 10\% \text{ r. F.}$

Problematisch ist nun, dass die eindeutige Bestimmung des Kennwerte-Paars n und I_S nur mithilfe einer Langzeitmessung möglich ist. Die Schwierigkeit der Kennwertermittlung bei kurzen Beanspruchungsphasen liegt darin begründet, dass für die Beschreibung von Lade- und Entladestromkurven, bei welchen der Ladestrom noch deutlich vom stationären Stromwert entfernt ist, mehrere unterschiedliche Kombinationen von n und I_S möglich sind. Eine eindeutige Bestimmung von I_S und n ist folglich mit dem grafischen Auswerteverfahren aus Kapitel 6.1.1 durch Lade- und Entladestrommessungen mit kurzen Beanspruchungsphasen nicht durchführbar. Dennoch kann die in den gemessenen Stromkurven enthaltene Information für eine Abschätzung des stationären Stromwerts genutzt werden, indem für den Fall des Curie-von Schweidler Verhaltens die Summe aus Lade- und Entladestrom gebildet wird (vgl. Gl. 109 und Gl. 110):

$$i_c(t) + i_D(t) = I_S + (I_0 - I_S) \cdot \left(\frac{t + \Delta t_c}{\text{min}} \right)^{-n} \quad \text{Gl. 119}$$

Die Stromsumme $i_c(t) + i_D(t)$ erreicht folglich umso schneller den stationären Ladestrom I_S , je größer die Beanspruchungsdauer Δt_c gewählt wird (exemplarisch für EP1 in Abbildung 6-17 gezeigt). Für den Zweck einer zeitsparenden Messung stellt sich deshalb die Frage, welche minimale Beanspruchungsdauer gewählt werden kann, damit die Stromsumme $i_c(t) + i_D(t)$ nur mehr geringfügig vom stationären Wert I_S abweicht. Als ausreichend genauer Kompromiss konnte für die verwendeten Prüflinge aus EP1, EP2 und RTV bei $T = 348 \text{ K}$ eine Beanspruchungsdauer $\Delta t_c = 60 \text{ min}$ gefunden werden. Hierfür wurden die

Mediane aus den Werten der Stromsumme $i_c(\Delta t_c) + i_D(\Delta t_c)$ ermittelt, die jeweils in der letzten Minute der Lade- und Entladephase gemessen wurden ($\Delta t_c \geq t \geq \Delta t_c - 1$ min). Die nach einer Lade- und Entladedauer von jeweils 60 Minuten ermittelten Werte der Stromsumme sind maximal um den Faktor 2,6 größer als die graphisch ermittelten Referenzwerte von I_S (Tabelle 19). Mit einer deutlich verkürzten Messdauer von insgesamt 120 min kann also bereits eine ausreichend genaue Abschätzung des stationären Ladestroms I_S erfolgen. Diese Methode stellt folglich eine zeitsparende Alternative dar, falls eine Langzeitmessung nicht durchgeführt werden kann.

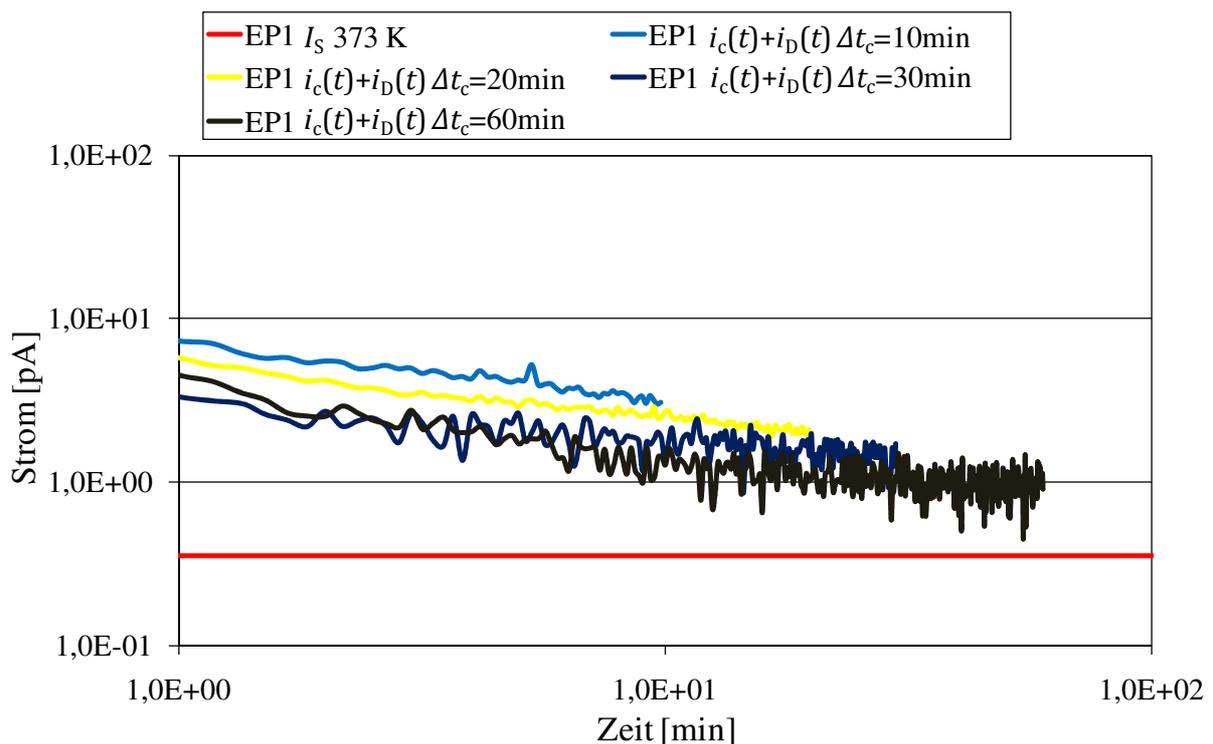


Abbildung 6-17: Summe des Lade- und Entladestroms durch einen 1 mm Plattenprüfling aus EP1 in Abhängigkeit von der Beanspruchungsdauer Δt_c ; $E = 1 \text{ kVmm}^{-1}$, (RTV $E = 0,5 \text{ kVmm}^{-1}$), $T = 348 \text{ K}$, $< 10\% \text{ r. F.}$

Werkstoff	Kennwerte	Beanspruchungsdauer Δt_c bei 348 K (in min)			
		10	20	30	60
EP1 (1 mm)	$i_c(\Delta t_c) + i_D(\Delta t_c)$ (in pA)	3,30	2,02	1,43	0,94
	I_S (in pA) aus Langzeitmessung	0,36	0,36	0,36	0,36
EP2 (1 mm)	$i_c(\Delta t_c) + i_D(\Delta t_c)$ (in pA)	0,56	0,39	0,34	0,26
	I_S (in pA) aus Langzeitmessung	0,2	0,2	0,2	0,2
RTV (2 mm)	$i_c(\Delta t_c) + i_D(\Delta t_c)$ (in pA)	121	117	107	95,1
	I_S (in pA) aus Langzeitmessung	67,4	67,4	67,4	67,4

Tabelle 19 Summe des Lade- und Entladestroms in Abhängigkeit von der Beanspruchungsdauer Δt_c , $E = 1 \text{ kVmm}^{-1}$ (RTV: $E = 0,5 \text{ kVmm}^{-1}$), $T = 348 \text{ K}$

6.4 Einfluss des Feuchtegehalts auf den spezifischen Durchgangswiderstand

In diesem Kapitel werden zunächst die Ergebnisse der Untersuchungen zum Wasseraufnahme- und Wasserabgabevermögen diskutiert. Anschließend wird der quantitative Zusammenhang zwischen dem Feuchtegehalt in Isolierstoffen mit ausgeprägtem Wasseraufnahmevermögen und deren spezifischem Durchgangswiderstand gezeigt. Schließlich wird ein Modell vorgestellt, mit welchem auf der Basis des experimentell ermittelten Wasseraufnahmevermögens die dynamische Änderung des spezifischen Durchgangswiderstands während Lagerung in feuchter Atmosphäre simuliert werden kann.

6.4.1 Wasseraufnahmevermögen

Die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten D wurde durch Wasserlagerungsversuche bei drei verschiedenen Wassertemperaturen von 348 K, 323 K und 294 K \pm 2 K ermittelt. In Vorversuchen wurde festgestellt, dass 3 mm dicke Plattenprüflinge aus PTFE während einer Wasserlagerungsdauer von 50 Tagen bei 323 K eine relative Gewichtszunahme kleiner 0,2‰ aufweisen. Dieses Ergebnis war aufgrund des sehr schwach polaren Charakters von PTFE und der damit verbundenen schwachen Wasserlöslichkeit zu erwarten [SAE-07]. Im Folgenden werden deshalb ausschließlich Ergebnisse mit Plattenprüflingen aus EP1, EP2 RTV und LSR Silikon gezeigt ($\varnothing = 86, 95$ mm, Dicke 0,3...3 mm). Quellungserscheinungen infolge einer Änderung der Plattendicke konnten bei keinem der untersuchten Prüflinge festgestellt werden, so dass die gravimetrische Bestimmung des Feuchtegehalts zulässig ist (vgl. Kapitel 5.2). Für jede Wassertemperatur wurden pro Isolierstoff jeweils 3 Prüflinge mit unterschiedlichen Dicken von 0,3 mm, 1 mm und 3 mm verwendet. Dieselbe Anzahl an Prüflingen wurde auch für die Lagerungsversuche bei verschiedenen relativen Luftfeuchten verwendet (d.h. 3 Prüflinge pro Luftfeuchte). Auf diese Weise sollte geprüft werden, ob der Diffusionskoeffizient von der Plattendicke abhängt.

Wasseraufnahme bei verschiedenen Wassertemperaturen

Exemplarisch für das Wasseraufnahmevermögen von EP1 wird der zeitabhängige Feuchtegehalt $w(t)$ der 3 mm dicken Plattenprüflinge in Abbildung 6-18 gezeigt. Gemäß der Fickschen Diffusionstheorie liegen die gemessenen Werte im Bereich unterhalb der halben Sättigungsmenge mit guter Näherung auf einer Geraden. Die durchgezogenen Linien im Diagramm entsprechen dem Fickschen Verlauf gemäß Gl. 87, wobei jeweils der grafisch bestimmte Sättigungswert w_s und der mithilfe der Halbwertszeit bestimmte Diffusionskoeffizient $D_{0,5}$ in Gl. 87 eingesetzt wurden (vgl. Kapitel 4.2). Ein Überblick über die zur Beschreibung des Wasseraufnahmevermögens von EP1 ermittelten Kennwerte ist in Tabelle 20 gegeben. Die Plattenprüflinge aus EP2 und der 3 mm dicke EP1 Prüfling bei $T = 348$ K zeigen kein rein Ficksches Diffusionsverhalten und weisen im Langzeitbereich

selbst nach mehr als 400 Tagen eine stetige Gewichtszunahme auf (Abbildung 6-19). Der experimentell ermittelte Verlauf des Feuchtegehalts $w(t)$ kann mithilfe der Diffusionstheorie unter Berücksichtigung von Wechselwirkungen zwischen Wasser- und Feststoffmolekülen gemäß Gl. 91 beschrieben werden (Kennwerte siehe Tabelle 20). Auffallend ist, dass das Verhältnis α / β bei EP2 mit der Wassertemperatur zunimmt, was einer Erhöhung der Rate an Wechselwirkungen gleichkommt (vgl. Kapitel 4.2). Bei $T = 348$ K treten folglich die größte Steigung im Langzeitbereich und die größte Abweichung von der rein Fickschen Diffusionstheorie auf.

Wassertemperatur		294 K \pm 2 K		323 K		348 K	
Dicke	Kennwerte	EP1	EP2	EP1	EP2	EP1	EP2
Dicke 3 mm	w_S (in ‰)	3,8	>9,3	4,1	>10,6	5,4	>14,8
	$t_{0,5}$ (in h)	312	-	76	-	-	-
	$D_{0,5}$ (in $10^{-9} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	3,9	-	16	-	-	-
	D_U (in $10^{-9} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	3,7	-	13	-	-	-
	D_O (in $10^{-9} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	5,0	-	18	-	-	-
	α (in 10^{-9}s^{-1})		14	-	23	70	23
	β (in 10^{-9}s^{-1})		140	-	130	300	68
	D (in $10^{-9} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)		4,7	-	21	60	45
Dicke 1 mm	w_S (in ‰)	3,9*	>9,2	3,0*	>10,6	4,0*	>13,4
	$t_{0,5}$ (in h)	30,6	-	8,1	-	2,6	-
	$D_{0,5}$ (in $10^{-9} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	4,4	-	14	-	52	-
	D_U (in $10^{-9} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	3,8	-	11	-	50	-
	D_O (in $10^{-9} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	5,5	-	18	-	80	-
	α (in 10^{-9}s^{-1})	-	13	-	25	-	55
	β (in 10^{-9}s^{-1})	-	160	-	160	-	250
	D (in $10^{-9} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	-	5,0	-	18	-	44
Dicke 0,3 mm	w_S (in ‰)	3,7*	>7,9	(3,9*)	>8,7	-	-
	$t_{0,5}$ (in h)	2,1	-	(1,5)	-	-	-
	$D_{0,5}$ (in $10^{-9} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	5,6	-	(9,8)	-	-	-
	D_U (in $10^{-9} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	4	-	(3)	-	-	-
	D_O (in $10^{-9} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	8	-	(12)	-	-	-
	α (in 10^{-9}s^{-1})	-	13	-	25	-	-
	β (in 10^{-9}s^{-1})	-	160	-	160	-	-
	D (in $10^{-9} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	-	4,3	-	12	-	-

Tabelle 20 Kennwerte zur Charakterisierung des Wasseraufnahmevermögens während Wasserlagerung von Plattenprüflingen aus EP1 bei verschiedenen Temperaturen (*Auswaschung tritt auf)

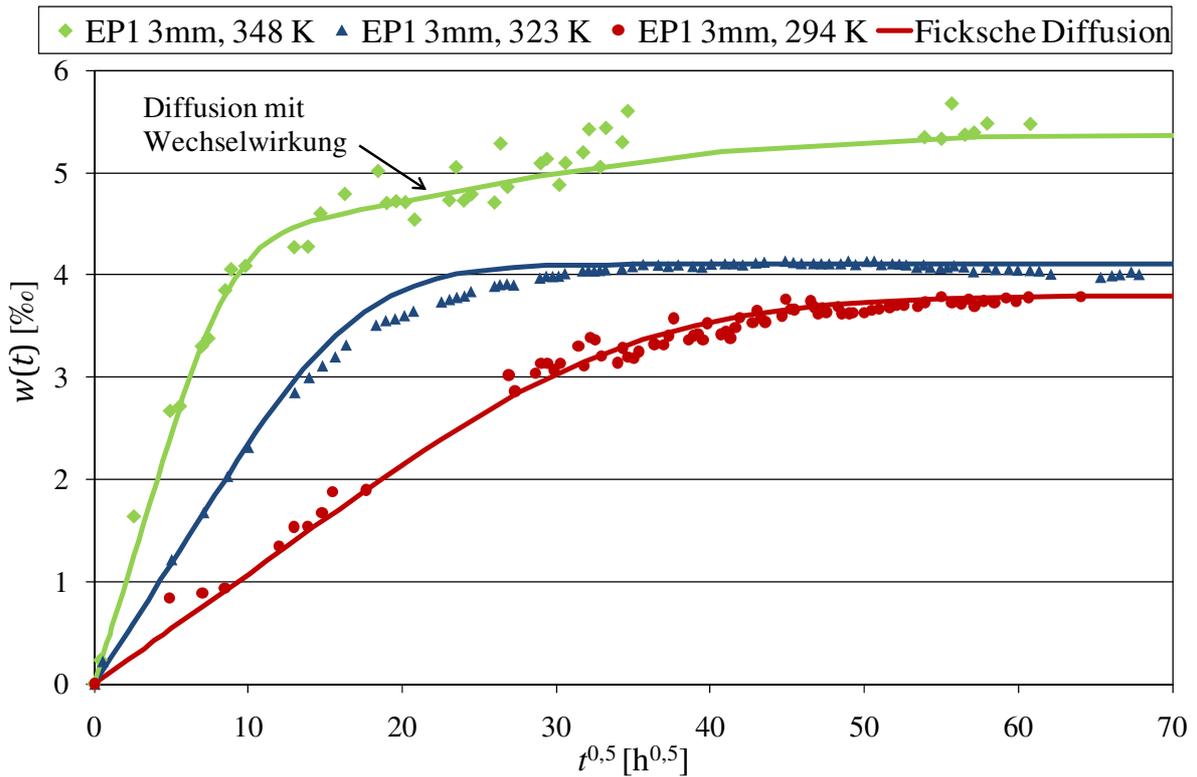


Abbildung 6-18: Feuchtegehalt von 3 mm Prüflingen aus EP1 während Wasserlagerung bei verschiedenen Wassertemperaturen

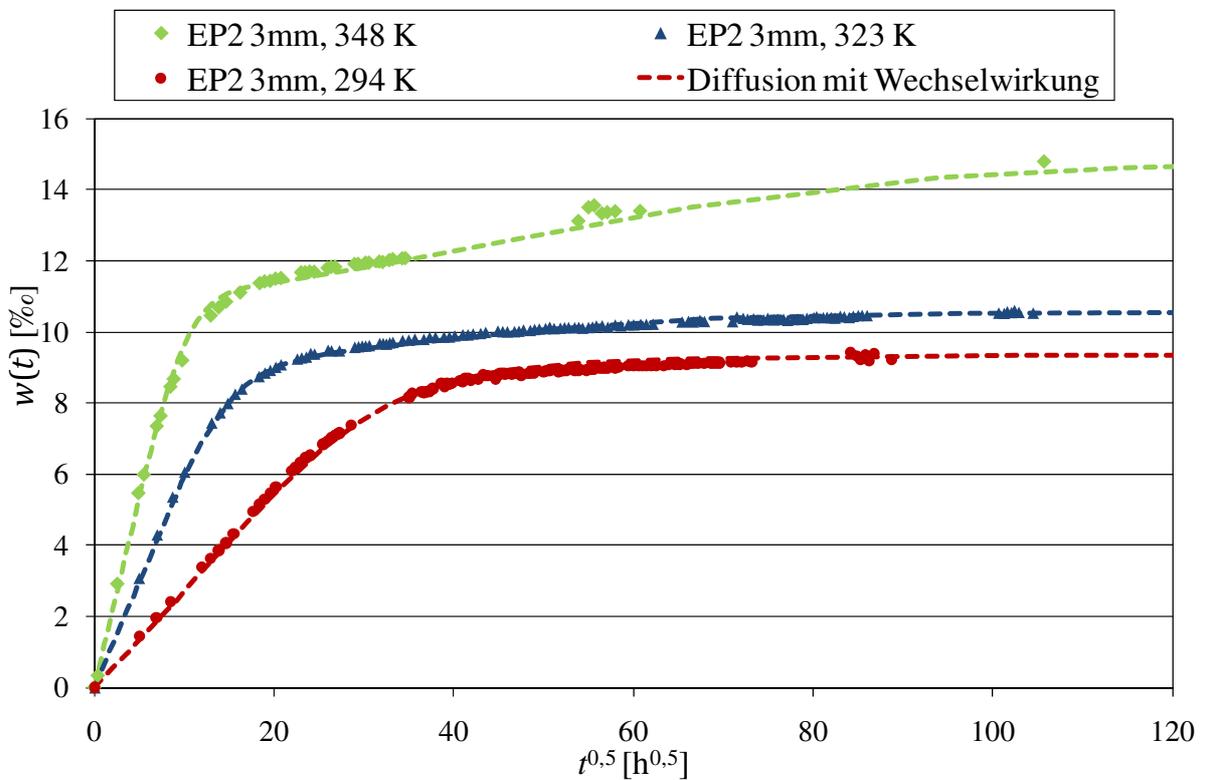


Abbildung 6-19: Feuchtegehalt von 3 mm Prüflingen aus EP2 während Wasserlagerung bei verschiedenen Wassertemperaturen

Zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten werden die Mediane aus allen ermittelten Werten $D_{0,5}$, D_U und D_0 (bei EP1) bzw. D (bei EP2) inklusive deren Spannweiten über der reziproken Temperatur im halblogarithmischen Maßstab aufgetragen (Abbildung 6-20). Die resultierenden Verläufe entsprechen in guter Näherung jeweils einer Geraden, so dass gemäß der theoretischen Erwartung ein exponentieller Zusammenhang zwischen dem Diffusionskoeffizienten und der Temperatur vorliegt (vgl. Gl. 90 in Kapitel 4.2). Aus der Steigung der Geraden können die Stoffkonstante D_0 und die für einen Platzwechsel aufzubringende Aktivierungsenergie ΔW bestimmt werden, die im Fall der EP1 und EP2 Prüflinge im Bereich bekannter Literaturwerte liegen (Tabelle 21).

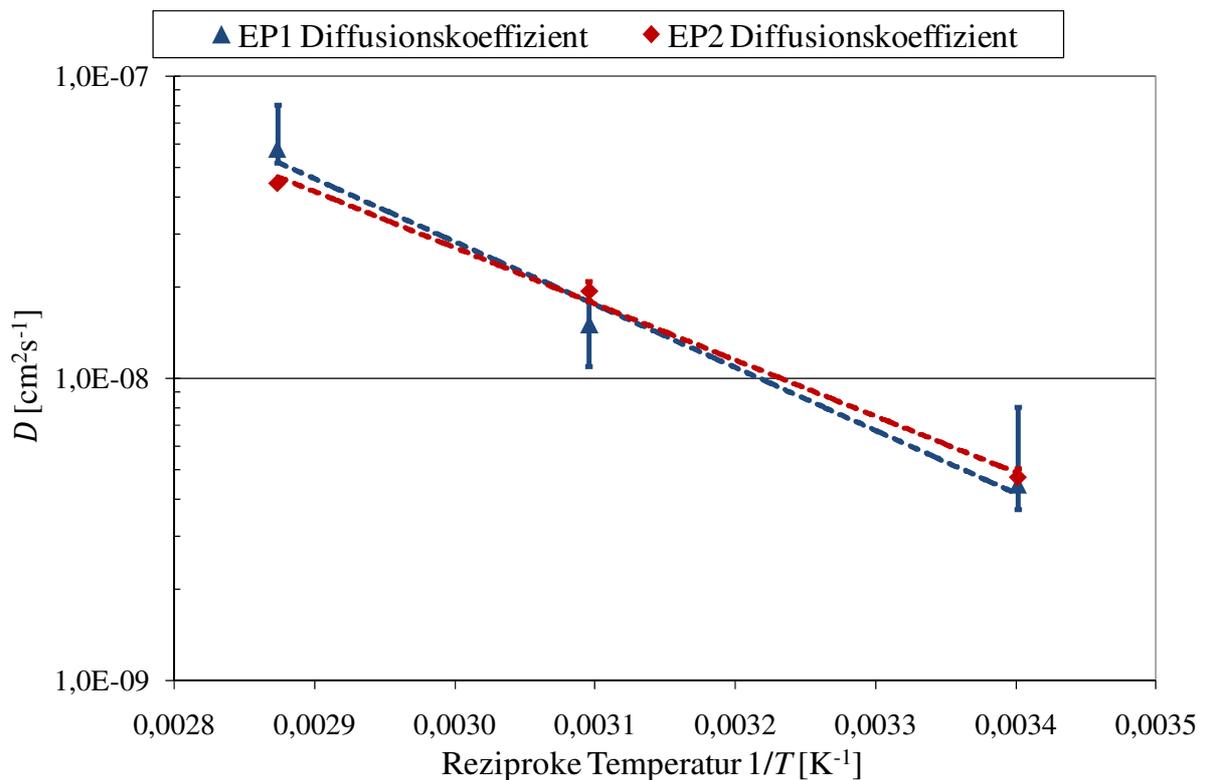


Abbildung 6-20: Diffusionskoeffizient von Plattenprüflingen aus EP1 und EP2 (Dicke 0,3...3 mm) in Abhängigkeit von der Wassertemperatur (Mediane mit Spannweiten)

Werkstoff	D_0 (in cm^2s^{-1})	ΔW in (kJmol^{-1})	Bemerkung
EP1	0,05	39,8	Messwerte
EP2	0,01	35,6	Messwerte
Aromatischer Epoxidharzformstoff	0,0186	38,09	Literaturwerte aus [STI-84]
Cycloaliphatischer Epoxidharzformstoff	0,0069	38,3	Literaturwerte aus [STI-84]

Tabelle 21 Kennwerte zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von Platten aus Epoxidharzformstoff

Die Sättigungsmenge w_s der Plattenprüflinge nimmt gemäß der theoretischen Vorstellung mit der Wassertemperatur zu (vgl. Kapitel 4.2). Bei EP1 ist dieser Effekt nicht so stark ausgeprägt wie bei EP2, was auf einen gleichzeitig ablaufenden Auswaschungsprozess hinweist.

Auswaschungsprozess

Die 1 mm und 0,3 mm dicken Plattenprüflinge aus EP1 weisen nach dem Erreichen des Sättigungszustands eine signifikante Gewichtsreduzierung auf (Abbildung 6-21). Dieser Effekt dominiert bei den 0,3 mm Prüflingen bereits nach einer Wasserlagerungsdauer bei $T = 323 \text{ K}$ von ca. 24 Stunden, so dass eine Auswertung der Wasseraufnahmeeigenschaften keine aussagekräftigen Werte mehr liefert (gekennzeichnet durch Klammern in Tabelle 20). Ein ähnliches Verhalten ist auch bei 3 mm und 1 mm dicken Plattenprüflingen aus LSR Silikon zu beobachten, die sich durch eine sehr schnelle Sättigung (innerhalb von 24 Stunden bei $T = 323 \text{ K}$) mit einem geringen Sättigungsgehalt kleiner 1‰ auszeichnen (Abbildung 6-21). Dieses Verhalten deutet auf einen Auswaschungsprozess hin, der sich dem Wasseraufnahmeprozess überlagert. Sobald der Bereich der Sättigung erreicht ist, wird die relative Gewichtsänderung durch den Auswaschungsprozess dominiert und das Gesamtgewicht der Prüflinge nimmt ab. Die Geschwindigkeit des Ausschwemmungsprozesses nimmt hierbei mit der Wassertemperatur zu. Auffallend ist zudem, dass bei den ungefüllten EP2 Prüflingen keine Gewichtsreduzierung auftritt, was auf einen wesentlichen Einfluss des Füllstoffs hindeutet (EP1: mineralischer Füllstoff, LSR: hochdisperse Kieselsäure).

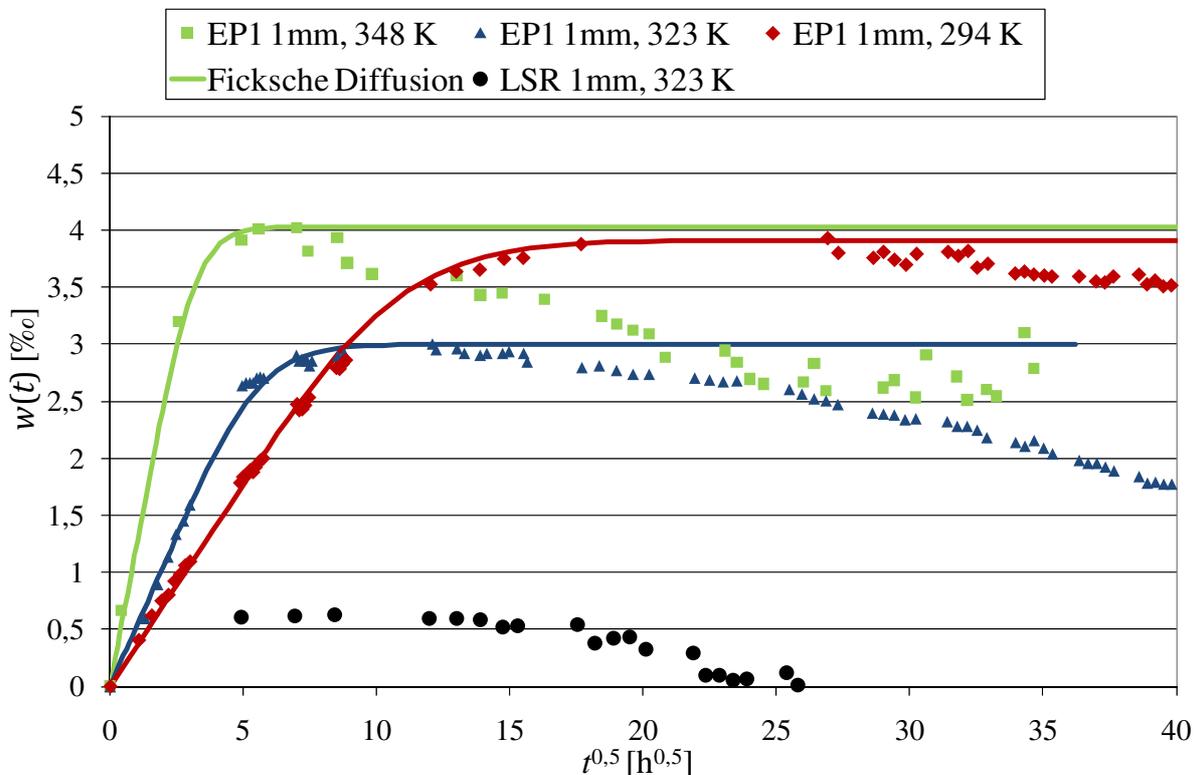


Abbildung 6-21: Feuchtegehalt von 1 mm Prüflingen aus EP1 und LSR während Wasserlagerung bei verschiedenen Wassertemperaturen

Eine signifikante Gewichtsreduzierung findet jedoch ausschließlich bei direktem Kontakt mit Wasser und bei Plattendicken kleiner 3 mm statt. Für technische Isolierungen mit großen Dicken ist dieser Effekt folglich nicht relevant. Außerdem ist ein direkter Kontakt von Isolierungen mit flüssigem Wasser ein seltener Extremfall. Von praktischer Relevanz ist deshalb das im Folgenden betrachtete Wasseraufnahmevermögen in feuchter Luftatmosphäre.

Wasseraufnahme bei verschiedenen relativen Luftfeuchten

Wurden die Plattenprüflinge aus EP1 (Abbildung 6-22) und EP2 (Abbildung 6-23) bei verschiedenen relativen Luftfeuchten gelagert ($294 \text{ K} \pm 2 \text{ K}$), tritt in dem untersuchten Zeitrahmen von 150 Tagen weder ein messbarer Ausschwemmungsprozess noch eine Abweichung vom Fickschen Diffusionsverlauf aufgrund von Wechselwirkungen auf. Der Wasseraufnahmeprozess ist bei allen Plattenprüflingen mit verschiedenen Dicken durch die Ficksche Diffusionstheorie beschreibbar (Kennwerte siehe Tabelle 22). Ein Vergleich der Wasseraufnahmekurven von wassergelagerten (in den Diagrammen als 100% r. F. bezeichnet) und bei 99% r. F. gelagerten Prüflingen zeigt, dass sich sowohl der Diffusionskoeffizient (Abbildung 6-24) als auch die Sättigungsmenge (Abbildung 6-26) nur geringfügig voneinander unterscheiden.

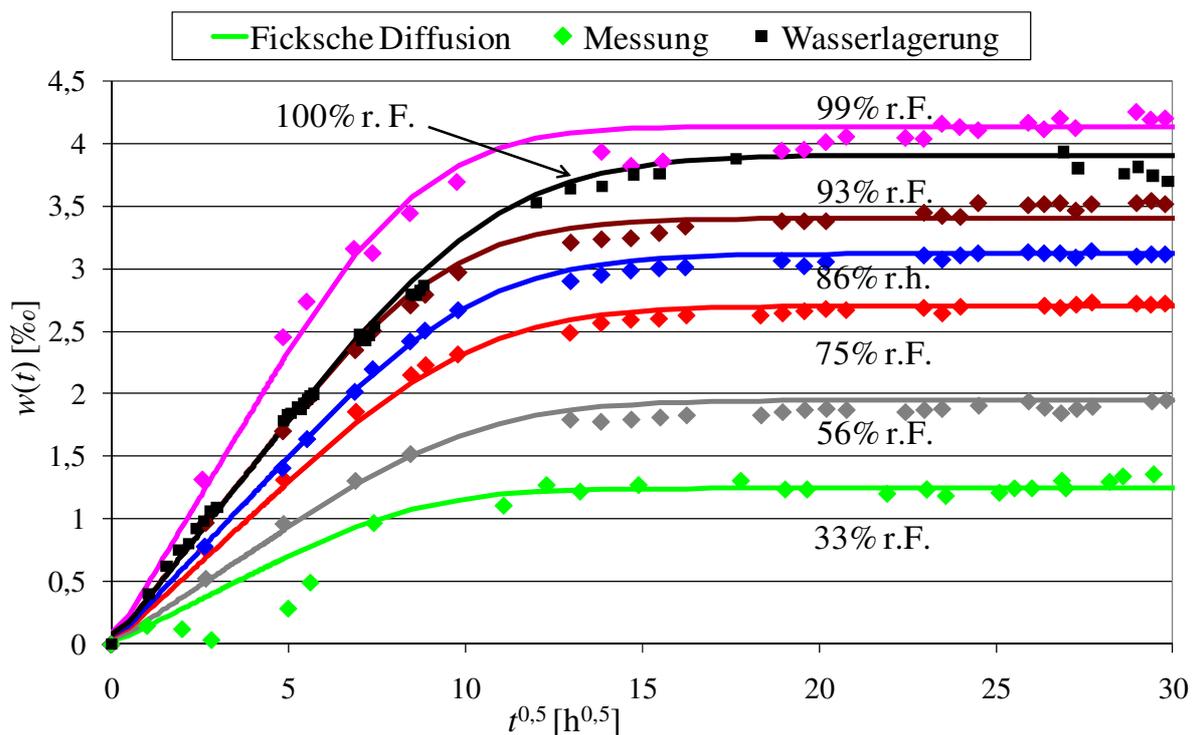


Abbildung 6-22: Feuchtegehalt von 1 mm Prüflingen aus EP1 während Lagerung bei verschiedenen relativen Luftfeuchten bei Raumtemperatur ($T = 294 \text{ K} \pm 2 \text{ K}$)

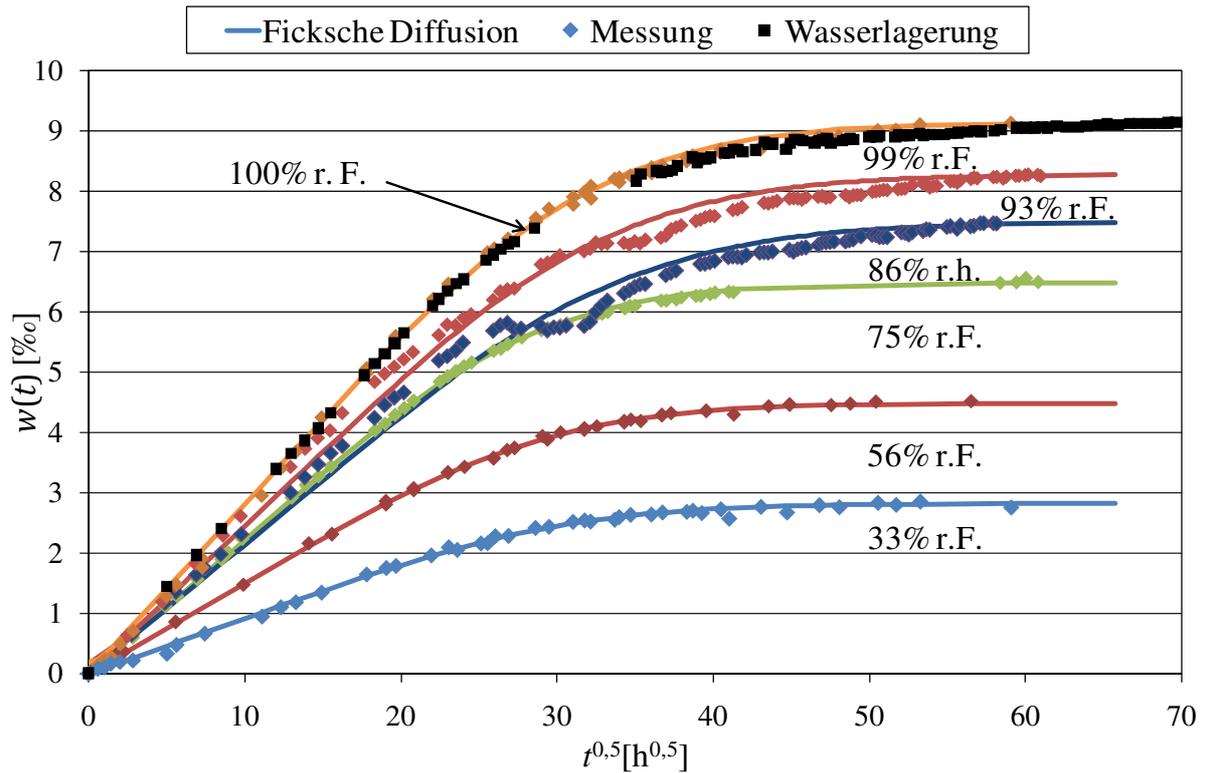


Abbildung 6-23: Feuchtegehalt von 3 mm Prüflingen aus EP2 während Lagerung bei verschiedenen relativen Luftfeuchten bei $T = 294 \text{ K} \pm 2 \text{ K}$

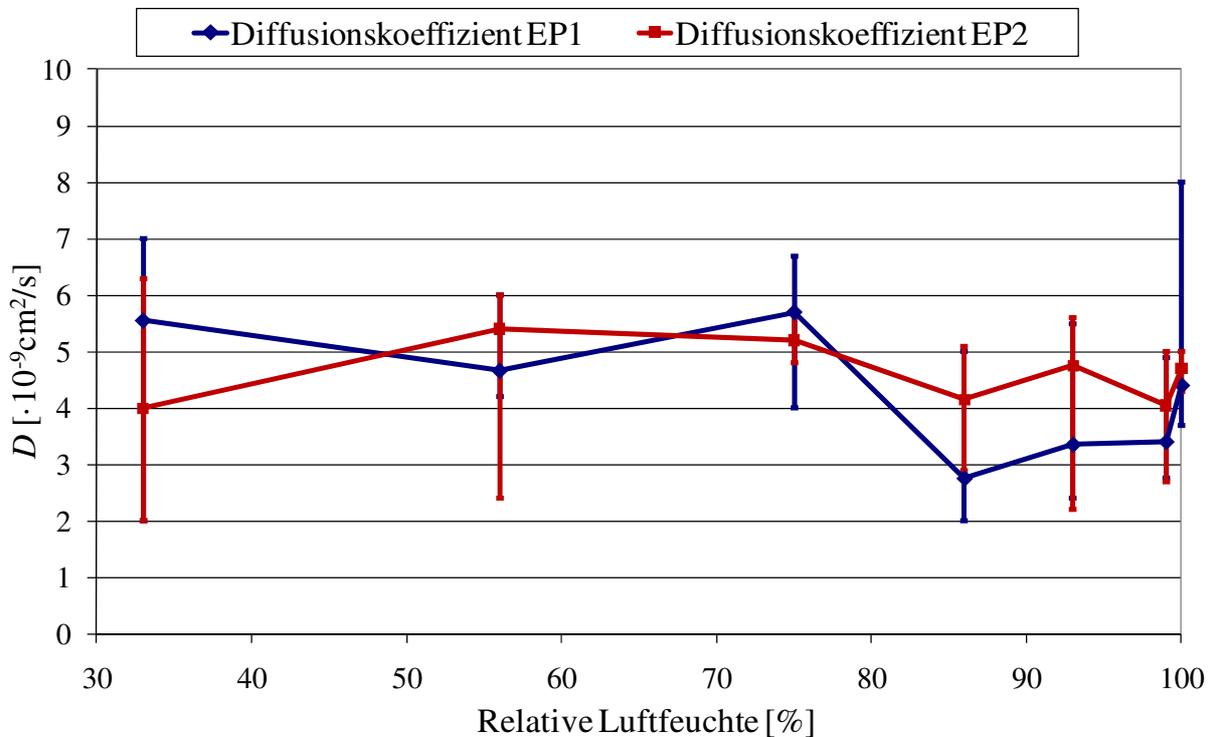


Abbildung 6-24: Diffusionskoeffizient D von Plattenprüflingen aus EP1 und EP2 mit verschiedenen Dicken $s = 0,3 \dots 3 \text{ mm}$ bei verschiedenen relativen Luftfeuchten und bei Wasserlagerung (100% r. F.) $T = 294 \text{ K} \pm 2 \text{ K}$ (Median und Spannweite)

Dicke	Kennwert	Werkstoff	33%	56%	75%	86%	93%	99%
3 mm	w_s (in ‰)	EP1	1,4	1,8	2,7	3,6	3,9	4,4
		EP2	2,8	4,5	6,5	7,5	8,3	9,1
	$D_{0,5}$ (in $10^{-9}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$)	EP1	6,9	4,3	5,2	4,3	3,1	3,0
		EP2	4,8	5,2	5,6	4,6	4,6	4,6
	D_U (in $10^{-9}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$)	EP1	5,2	4,2	4,7	2,3	2,8	2,9
		EP2	2,6	5,2	5,4	4,5	4,3	4,2
D_O (in $10^{-9}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$)	EP1	10	5,6	6,0	5,0	3,5	3,6	
	EP2	5,5	5,7	5,7	5,1	5,2	5,0	
1 mm	w_s (in ‰)	EP1	1,2	1,9	2,7	3,1	3,5	3,8
		EP2	2,6	4,5	6,2	7,6	7,8	8,6
	$D_{0,5}$ (in $10^{-9}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$)	EP1	5,0	4,9	5,7	3,2	4,4	3,6
		EP2	4,2	5,4	5,4	4,6	5,1	4,2
	D_U (in $10^{-9}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$)	EP1	2,5	4,6	5,4	2,0	3,2	3,4
		EP2	2,0	4,7	4,8	3,8	3,2	2,7
D_O (in $10^{-9}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$)	EP1	6,0	6,0	6,7	4,7	5,2	4,9	
	EP2	5,4	6,0	5,5	4,7	5,2	4,8	
0,3 mm	w_s (in ‰)	EP1	1,0	1,9	2,1	-	3,1	4,1
		EP2	2,4	4,3	6,1	6,8	7,7	8,7
	$D_{0,5}$ (in $10^{-9}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$)	EP1	3,3	4,8	5,6	-	5,5	2,9
		EP2	3,9	5,7	5,4	3,5	5,0	3,6
	D_U (in $10^{-9}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$)	EP1	2,0	4,6	4,0	-	2,4	2,7
		EP2	2,0	2,4	5,0	2,9	2,2	3,2
D_O (in $10^{-9}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$)	EP1	5,9	5,0	6,0	-	5,6	3,2	
	EP2	6,3	5,8	5,7	3,6	5,6	3,9	

Tabelle 22 Kennwerte zur Charakterisierung des Wasseraufnahmevermögens von Plattenprüflingen aus EP1 und EP2 in feuchter Atmosphäre

In Abbildung 6-24 bzw. Abbildung 6-26 werden die Mediane aus allen ermittelten Werten $D_{0,5}$, D_O und D_U bzw. w_s (siehe Tabelle 22) inklusive der Spannweiten für verschiedene relative Luftfeuchten gezeigt. Zwischen den Diffusionskoeffizienten von EP1 und EP2 liegen in dem untersuchten Feuchtebereich von 33% bis 100% keine signifikanten Unterschiede vor, so dass der Diffusionskoeffizient für beide Werkstoffe zu $D = (5 \pm 3) \cdot 10^{-9} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ angegeben werden kann und unabhängig von der Plattendicke ist. Es kann folglich angenommen werden, dass der angegebene Wertebereich auch für den Diffusionskoeffizienten von Isolierungen mit einer Dicke bzw. Wandstärke größer als 3 mm gilt. Ergänzende Lagerungsversuche bei 99% relativer Feuchte mit Plattenprüflingen aus LSR ($s = 1 \text{ mm}$) und RTV Silikon ($s = 2 \text{ mm}$)

zeigen eine sehr rasche Sättigung innerhalb von 4 Stunden mit geringen relativen Sättigungsmengen von ca. 1,2‰ (LSR) und ca. 1,5‰ (RTV). Ein Auswaschungsprozess wie während der Wasserlagerung bei 323 K ist während einer Lagerungsdauer von 30 Tagen nicht zu beobachten. Die mithilfe der Halbwertszeit bestimmten Diffusionskoeffizienten weisen Werte von $3 \cdot 10^{-7} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ (LSR) und $7 \cdot 10^{-7} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ (RTV) auf. Diese Werte sind allerdings nur als grobe Schätzwerte zu betrachten, da eine starke Streuung in den Messwerten zu verzeichnen ist.

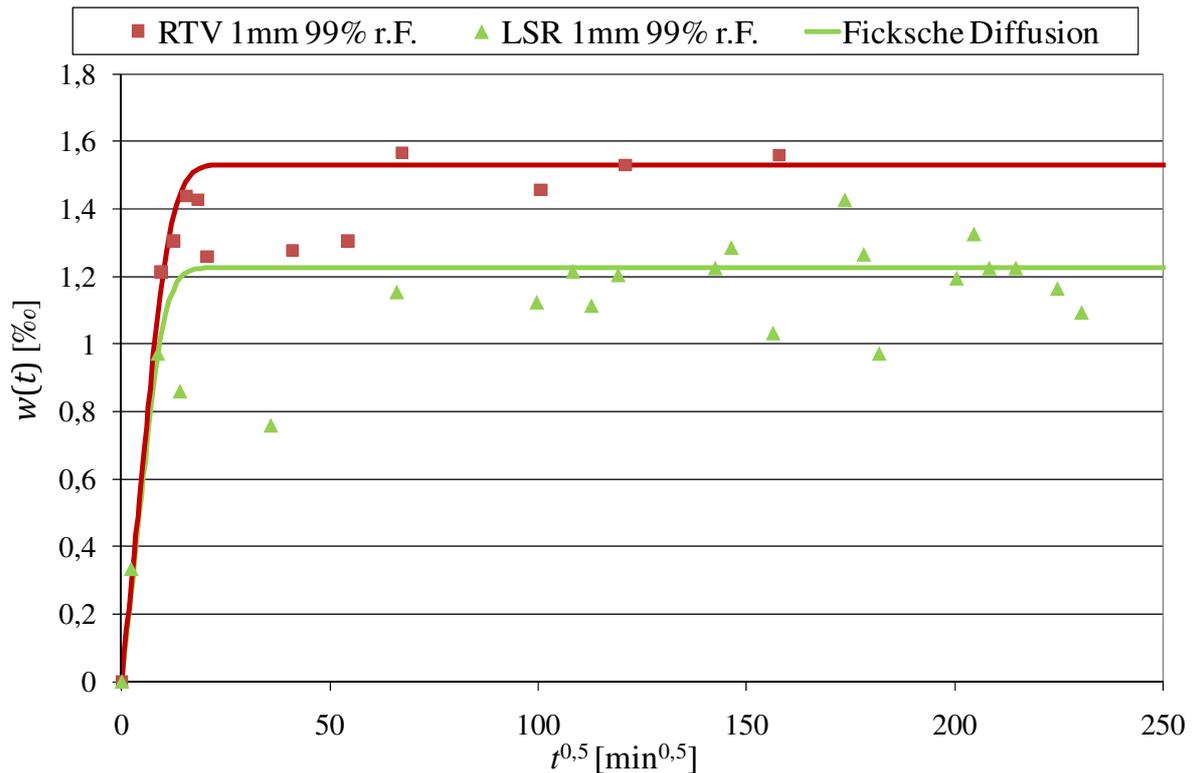


Abbildung 6-25: Feuchtegehalt von 1 mm Prüflingen aus LSR und RTV Silikon während Lagerung bei 99% relativer Luftfeuchte ($T = 294 \text{ K} \pm 2 \text{ K}$)

Sorptionsisothermen

Sorptionsisothermen beschreiben den Zusammenhang zwischen der relativen Umgebungsfeuchte und der maximal erreichbaren relativen Sättigungsmenge w_s (r. F.) und stellen folglich wichtige Kennlinien zur Beschreibung des Wasseraufnahmevermögens von polymeren Werkstoffen dar. Die Plattenprüflinge aus EP1 und EP2 weisen nahezu lineare Sorptionsisothermen auf (Abbildung 6-26), die näherungsweise durch die folgenden Gleichungen beschreibbar sind:

- EP1: w_s (r. F.) = $0,0380 \cdot \text{r. F.}$ (in ‰)
- EP2: w_s (r. F.) = $0,0851 \cdot \text{r. F.}$ (in ‰)

Die obigen Näherungsgleichungen können auch für Isolierungen mit einer Dicke bzw. Wandstärke größer als 3 mm verwendet werden.

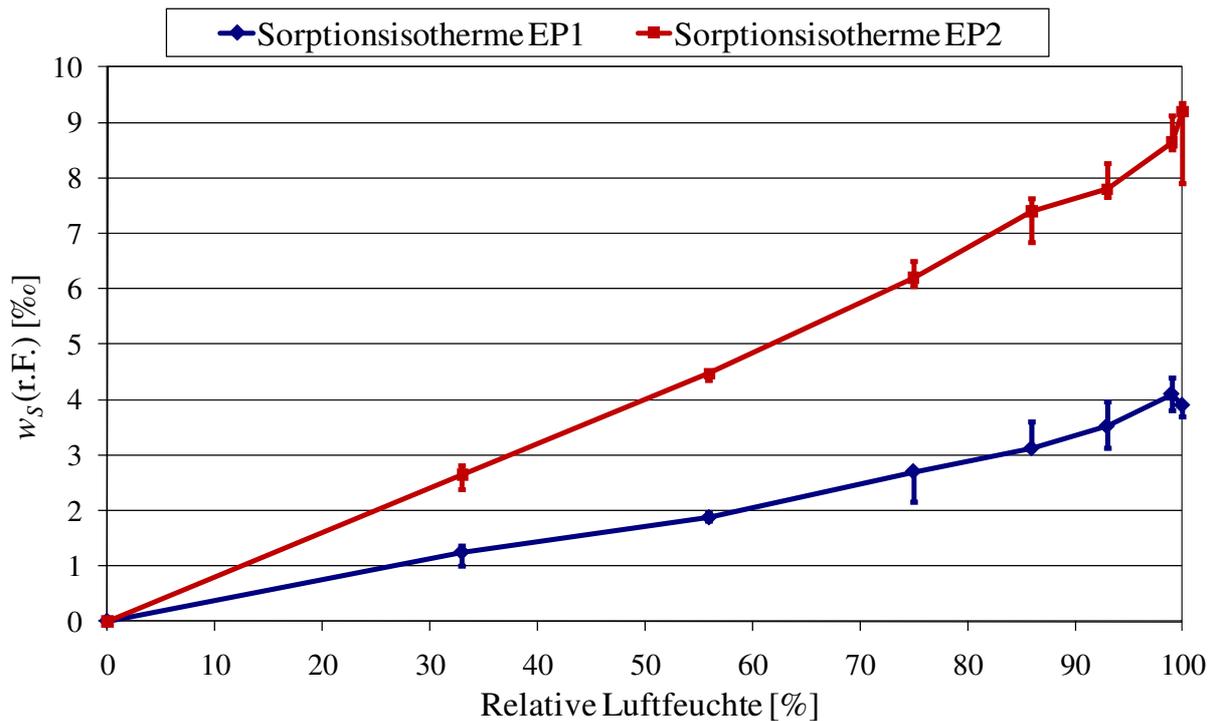


Abbildung 6-26: Sorptionsisothermen von Plattenprüflingen aus EP1 und EP2 mit verschiedenen Dicken $s = 0,3 \dots 3$ mm bei Raumtemperatur ($T = 294 \text{ K} \pm 2 \text{ K}$), Mediane und Spannweiten

6.4.2 Wasserabgabevermögen in trockener Atmosphäre

Zusätzlich zum Wasseraufnahmevermögen wurde das Wasserabgabevermögen von EP1 und EP2 Prüflingen mit Dicken $s = 0,3 \dots 1$ mm in trockener Atmosphäre bestimmt ($T = 294 \text{ K} \pm 2 \text{ K}$). Dazu wurden gesättigte Prüflinge (d.h. $w(t) = w_S$) in Kunststoffbehältern mit Filtermaterial und einer relativen Luftfeuchte kleiner 3% gelagert und in regelmäßigen Abständen das Prüflingsgewicht gemessen (Hinweis: die verwendeten Prüflinge unterscheiden sich von denen in Tabelle 22). Sobald durch Trocknung mit Filtermaterial (Index FM) ein stationärer Feuchtegehalt w_{FM} erreicht wurde, erfolgte eine weitere Trocknung in einem Wärmeschrank bei $T = 348 \text{ K}$ (Index WS) bis ein stationärer Feuchtegehalt w_{WS} eintrat (Abbildung 6-27). Die zweite Trocknung im Wärmeschrank diente zur Ausheizung von möglichem Restwasser im Werkstoff. Die EP1 und EP2 Prüflinge erreichen während der Lagerung in trockener Atmosphäre einen stationären Feuchtegehalt $w_{FM} < 0,2‰$ (EP1) bzw. $w_{FM} < 0,9‰$ (EP2). Nach der zweiten Trocknung im Wärmeschrank bei $T = 348 \text{ K}$ befanden sich alle Prüflinge innerhalb weniger Stunden in einem Trockenzustand, der ähnlich zum Ausgangszustand ($t = 0$) vor Beginn des Lagerungsversuchs war (siehe Tabelle 23). Eine Gewichtsreduzierung durch Auswaschungsvorgänge fand während der Lagerung bei verschiedenen relativen Luftfeuchten von 33% bis 99% nur in sehr geringem Maße statt ($w_{WS} \geq -0,51‰$ bei 0,3 mm Dicke, $w_{WS} \geq -0,27‰$ bei 0,3 mm Dicke).

Zur Beschreibung des Trocknungsvorgangs mit der Fickschen Diffusionstheorie, werden zur Lösung des 2. Fickschen Gesetzes gemäß Gl. 84 folgende Anfangsbedingungen definiert:

Anfangsbedingung 1) $c(x, t) = c_s$ für $0 < x < s$ und $t < 0$

Anfangsbedingung 2) $c(x, t) = 0$ für $x = 0, x = s$ und $t > 0$

Es wird angenommen, dass in der umgebenden Luft näherungsweise eine Wasserkonzentration von Null herrscht. Der zeitabhängige Feuchtegehalt $w(t)$ während der Trocknung ergibt sich dann zu [CRA-75]:

$$\frac{w(t) - w_{FM}}{w_s - w_{FM}} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{j=0}^{\infty} \left\{ \frac{1}{(2j+1)^2} \exp\left(-\left(\frac{2j+1}{2}\right)^2 \cdot \pi \cdot \tau\right) \right\} \quad \text{Gl. 120}$$

Werden die gemessenen Werte $w(t)$ über der Wurzel der Lagerungszeit dargestellt (Abbildung 6-27), dann liegen die Messwerte direkt nach Beginn der Trocknung mit guter Näherung auf einer Geraden und die Halbwertszeit des Trocknungsvorgangs kann grafisch bestimmt werden (Tabelle 23). Die resultierenden Diffusionskoeffizienten D_T von EP1 und EP2 liegen in einem Bereich von $(6 \pm 2) \cdot 10^{-9} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ und sind nahezu unabhängig von der Plattendicke. Die Wasserabgabe von gesättigten EP1 und EP2 Prüflingen während der Lagerung in trockener Atmosphäre kann folglich mit dem Fickschen Diffusionsgesetz und mit einem im Vergleich zum Wasseraufnahmeprozess nahezu identischen Diffusionskoeffizienten beschrieben werden.

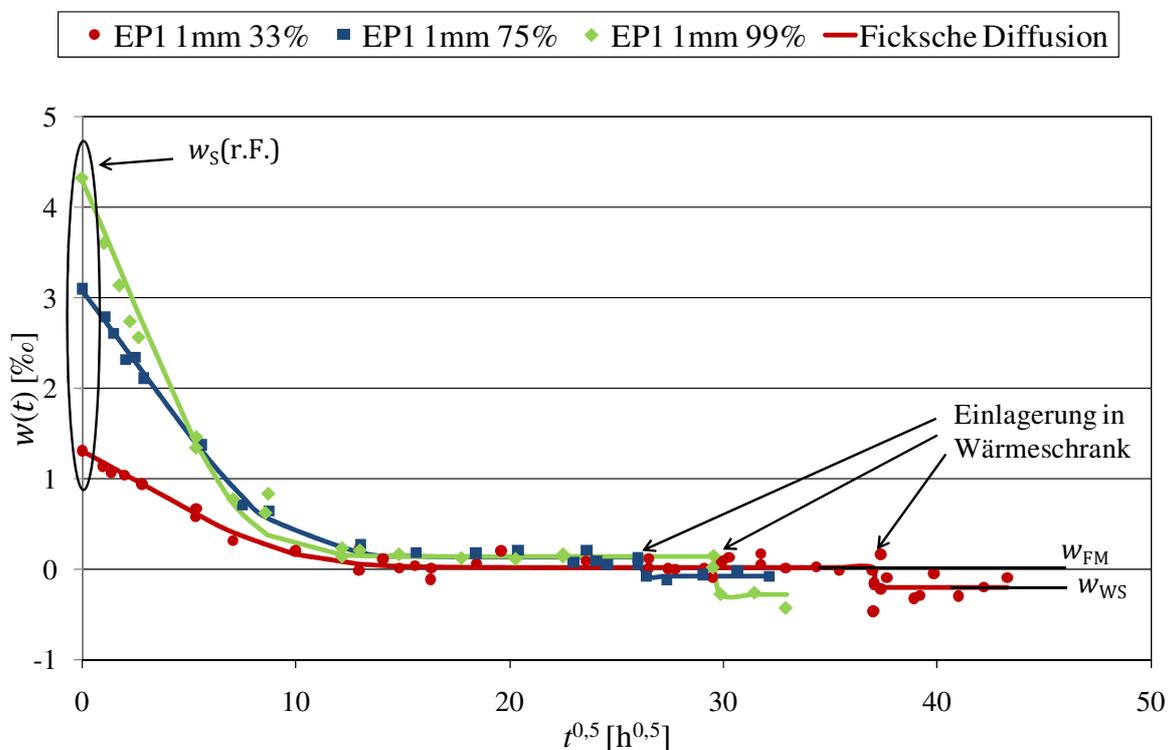


Abbildung 6-27: Feuchtegehalt von gesättigten 1 mm Prüflingen aus EP1 während Lagerung in trockener Atmosphäre (ca. 3% r. F.)

Dicke	Kennwert	Werkstoff	33% r. F. bei Lagerung	75% r. F. bei Lagerung	99% r. F. bei Lagerung	
Dicke 1 mm	w_S (in ‰)	EP1	1,3	3,1	4,3	
		EP2	3,4	6,7	9,2	
	w_{FM} (in ‰)	EP1	0,02	0,14	0,15	
		EP2	0,54	0,07	0,28	
	w_{WS} (in ‰)	EP1	-0,2	-0,07	-0,27	
		EP2	0,21	-0,22	-0,16	
	$t_{0,5}$ (in h)	EP1	30,2	23,0	17,2	
		EP2	18,6	22,6	19,1	
	D_T (in $10^{-9} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	EP1	4,5	5,9	7,9	
		EP2	7,3	6,0	7,1	
	Dicke 0,3 mm	w_S (in ‰)	EP1	1,5	3,0	4,8
			EP2	3,5	6,4	9,1
w_{FM} (in ‰)		EP1	-0,1	0,07	0,02	
		EP2	0,82	0,09	0,48	
w_{WS} (in ‰)		EP1	-0,51	-0,18	-0,15	
		EP2	0,56	-0,34	-0,26	
$t_{0,5}$ (in h)		EP1	2,2	2,2	1,9	
		EP2	1,7	1,5	2,0	
D_T (in $10^{-9} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)		EP1	5,5	5,6	6,2	
		EP2	7,1	8,1	6,0	

Tabelle 23 Kennwerte zur Charakterisierung des Wasserabgabevermögens von bei verschiedenen relativen Luftfeuchten gesättigten Plattenprüflingen aus EP1 und EP2; D_T : Diffusionskoeffizient der Rücktrocknung, w_{FM} : Feuchtegehalt nach Trocknung bei < 3% r. F. und $T = 294 \text{ K}$, w_{WS} : Feuchtegehalt nach Trocknung in Wärmeschrank bei $T = 348 \text{ K}$

6.4.3 Spezifischer Durchgangswiderstand

Der spezifische Durchgangswiderstand der Plattenprüflinge aus PTFE, LSR und RTV (vgl. Abbildung 6-25) ist nahezu unabhängig vom Feuchtegehalt, da diese Prüflinge nur ein sehr schwach ausgeprägtes Wasseraufnahmevermögen besitzen (vgl. Kapitel 6.4.1). Aus diesem Grund werden im Folgenden ausschließlich die Ergebnisse der Widerstandsmessungen an Plattenprüflingen aus EP1 und EP2 (Dicke 0,3 mm, 1 mm und 3 mm) gezeigt, die durch vorangehende Lagerung bei verschiedenen relativen Umgebungsfeuchten einen erhöhten Feuchtegehalt aufweisen und sich im Sättigungszustand befinden (Werte des Feuchtegehalts siehe Tabelle 22). Die Messungen wurden in einer Klimaprüfkammer bei einer konstanten Temperatur von 298 K und einer konstanten relativen Luftfeuchte von 56% durchgeführt.

Lediglich die Strommessung am Prüfling mit einem bei 33% r. F. erreichten Sättigungsgehalt w_S (33%) fand bei einer relativen Luftfeuchte von 33% statt. Um eine unzulässige Reduzierung des Feuchtegehalts der bei relativen Luftfeuchten größer 56% gesättigten Prüflinge während der Messung zu vermeiden, wurde lediglich der Lade- und Entladestrom während einer Lade- und Entladedauer von jeweils 60 Minuten gemessen. Die Abschätzung des stationären Ladestroms I_S , der für die Berechnung des spezifischen Durchgangswiderstands verwendet wird, erfolgte mithilfe der Summe aus Lade- und Entladestrom (vgl. Kapitel 6.3). Mit dieser Methode konnte der maximale Feuchteverlust der Prüflinge auf ca. 0,5‰ begrenzt werden, so dass die Zuordnung der geschätzten Stromwerte zu einem konstanten Feuchtegehalt zulässig ist.

Der Ladestrom der Plattenprüflinge aus EP1 und EP2 nimmt mit dem Sättigungsgehalt w_S (r. F.) kontinuierlich zu (exemplarisch gezeigt für EP1 in Abbildung 6-28). Abweichend zum Verhalten der EP2 Prüflinge, tritt an den EP1 Prüflingen mit dem maximal erreichbaren Feuchtegehalt w_S (99%) eine signifikante Erhöhung des Ladestroms um mehr als 5 Größenordnungen auf. Gleichzeitig findet bei diesen Prüflingen eine Abweichung vom Superpositionsprinzip statt (vgl. Kapitel 6.1.1). Die Lade- und Entladeströme unterscheiden sich folglich nicht mehr nur um einen nahezu konstanten Faktor $i_c(t + \Delta t_c)$ und der Ladestrom ist um bis zu 4 Zehnerpotenzen größer als der Entladestrom (Abbildung 6-29).

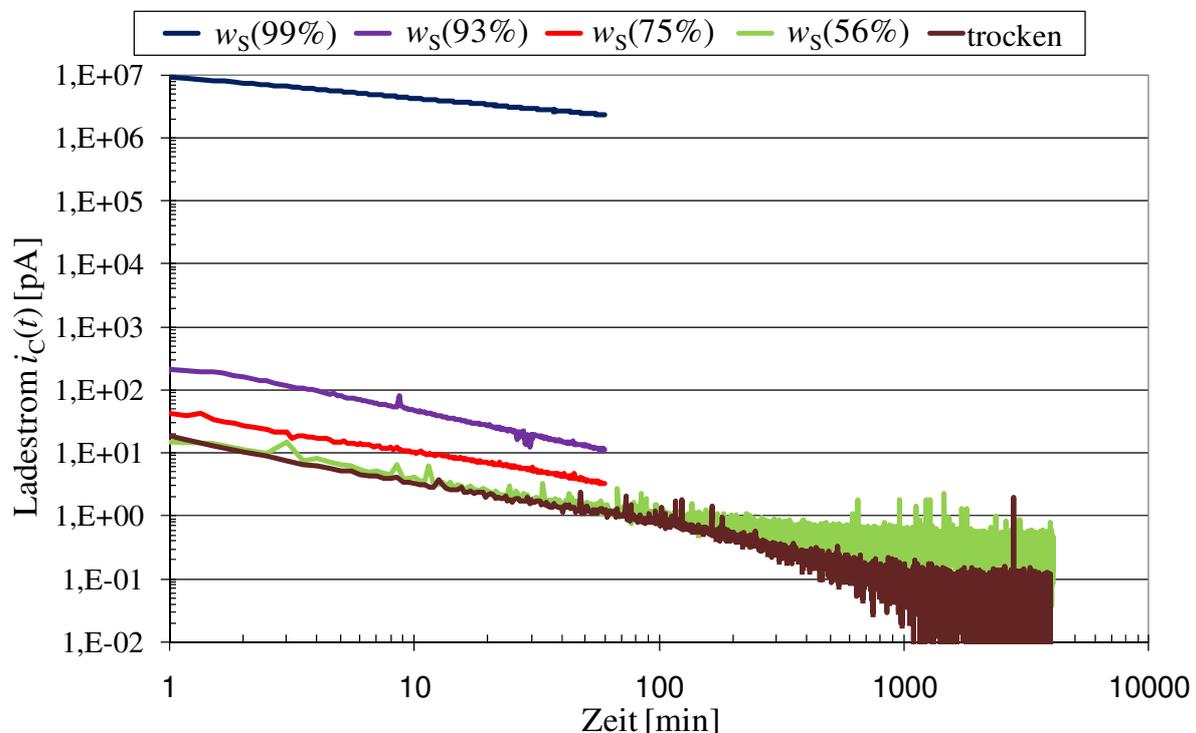


Abbildung 6-28: Ladestrom von 1 mm dicken Prüflingen aus EP1 in Abhängigkeit vom Sättigungsgehalt w_S (r. F.); $E = 1 \text{ kVmm}^{-1}$, $T = 298 \text{ K}$, 56% r. F.

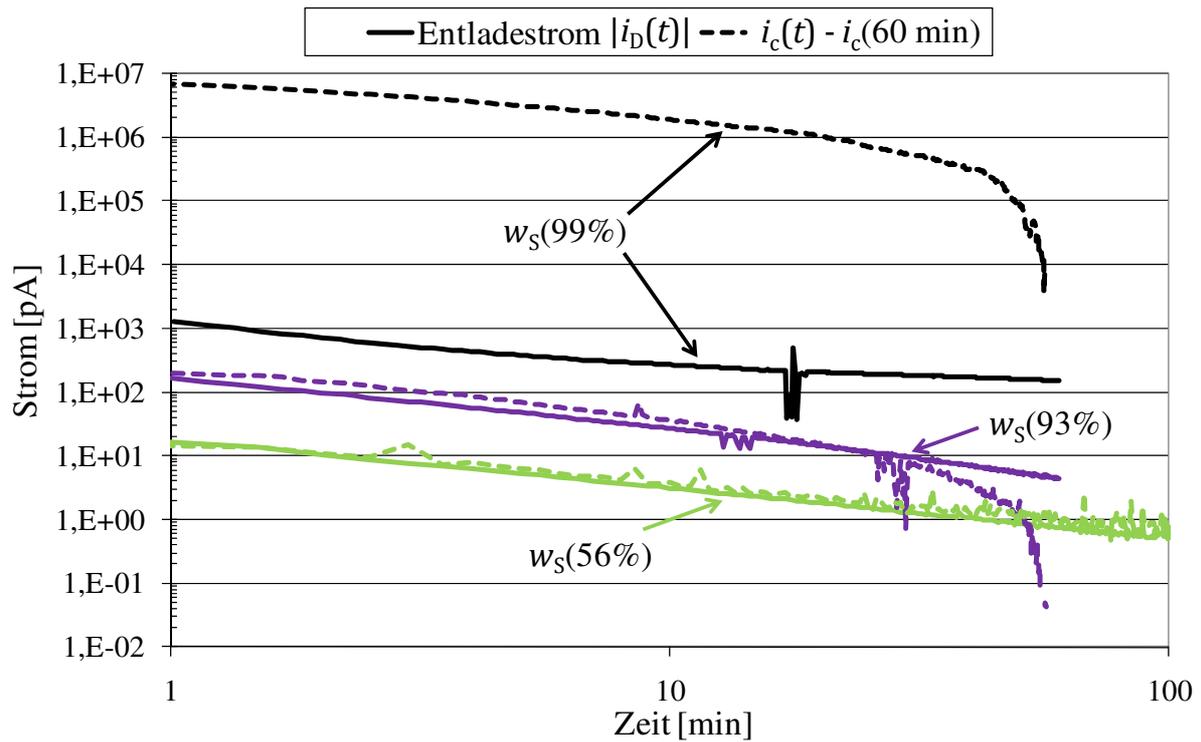


Abbildung 6-29: Entladestrom von 1 mm dicken Prüflingen aus EP1 in Abhängigkeit vom Sättigungsgehalt w_S (r. F.); $E = 1 \text{ kVmm}^{-1}$, $T = 298 \text{ K}$, 56% r. F.

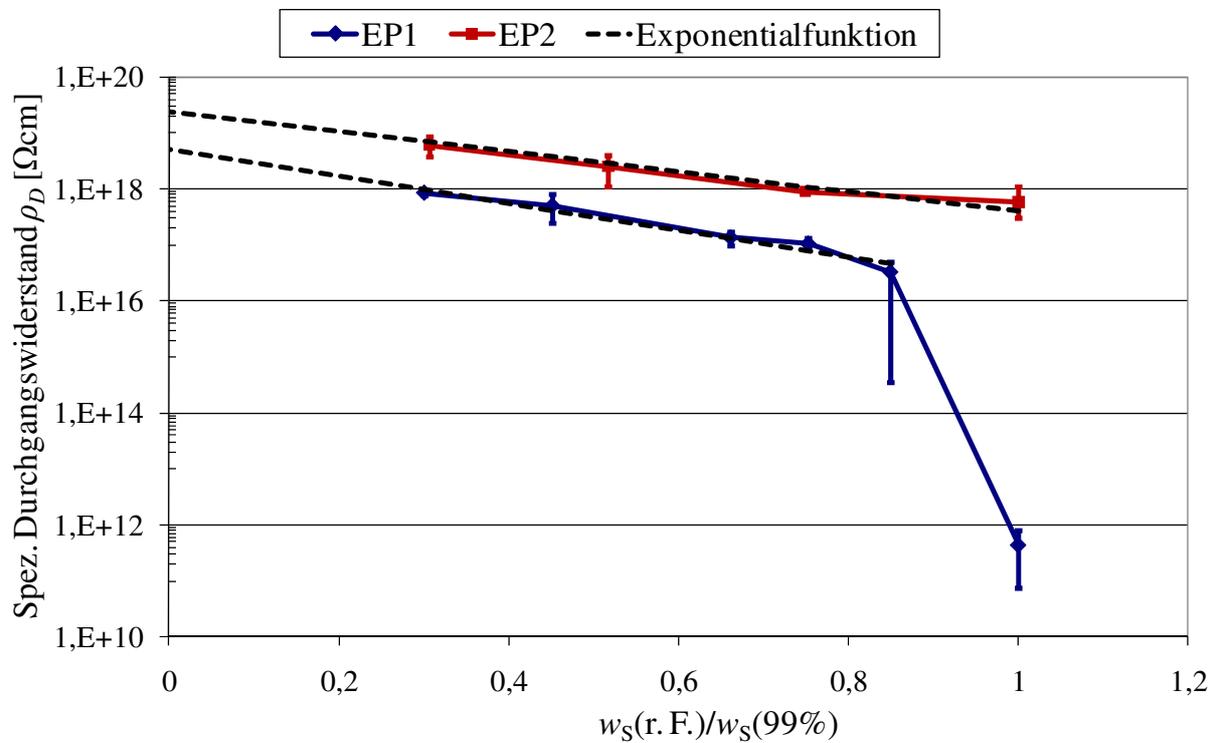


Abbildung 6-30: Spezifischer Durchgangswiderstand von gesättigten Plattenprüflingen aus EP1 und EP2 mit verschiedenen Dicken (0,3...3 mm) in Abhängigkeit vom bezogenen Feuchtegehalt; $E = 1 \text{ kVmm}^{-1}$, $T = 298 \text{ K}$, 56% r. F.

Dieses Ergebnis deutet auf einen Perkulationsmechanismus hin, bei welchem es zur Ausbildung von leitfähigen Pfaden im Isolierstoffvolumen kommt, die nahezu den kompletten Leitungsstrom führen und ein signifikant unterschiedliches Relaxationsverhalten bewirken (vgl. [ZOU-07]). Die Perkulationsschwelle liegt hierbei in einem breiten Bereich von $3,8\% \leq w_S \leq 4,4\%$ (dies entspricht der Spannweite bei 99% r. F. in Abbildung 6-26). Die starke Streuung der Perkulationsschwelle ist vermutlich auf einen maßgeblichen Einfluss der Füllstoffverteilung zurückzuführen, welche in gleichen Plattenprüflingen aus EP1 unterschiedlich sein kann. Da die Ausbildung der leitfähigen Pfade gemäß dieser Modellvorstellung durch einen Akkumulationsprozess von Wassermolekülen an Füllstoffen stattfindet, tritt eine signifikante Ladestromerhöhung am ungefüllten Werkstoff EP2 nicht auf.

Der spezifische Durchgangswiderstand ρ_D der Plattenprüflinge aus EP1 und EP2 nimmt näherungsweise mit zunehmendem Feuchtegehalt gemäß der folgenden beiden Exponentialfunktionen ab (Abbildung 6-30):

- EP1: $\rho_D \left(\frac{w_S(r.F.)}{w_S(99\%)} \right) = 5 \cdot 10^{18} \Omega \text{cm} \cdot \exp \left(-5,5 \cdot \frac{w_S(r.F.)}{w_S(99\%)} \right)$ für $0,3 \leq \frac{w_S(r.F.)}{w_S(99\%)} \leq 0,85$
- EP2: $\rho_D \left(\frac{w_S(r.F.)}{w_S(99\%)} \right) = 24 \cdot 10^{18} \Omega \text{cm} \cdot \exp \left(-4,1 \cdot \frac{w_S(r.F.)}{w_S(99\%)} \right)$ für $0,3 \leq \frac{w_S(r.F.)}{w_S(99\%)} \leq 1$

In Abbildung 6-30 sind jeweils die Mediane aus den Widerstandswerten der 0,3 mm, 1 mm und 3 mm dicken Prüflinge inklusive der Spannweiten über dem bezogenen Feuchtegehalt $w_S(r.F.)/w_S(99\%)$ dargestellt (EP1: $w_S(99\%) = 4,1\%$, EP2: $w_S(99\%) = 8,7\%$, die Werte entsprechen den Medianen aus Abbildung 6-26). Ein exponentieller Zusammenhang zwischen dem spezifischen Durchgangswiderstand und dem Feuchtegehalt wurde bereits an anderen polymeren Werkstoffen wie Polyimid [KAN-05] und einigen Biopolymeren [LEW-80] beobachtet. Im Folgenden sind wesentliche in der Literatur zu findende Erklärungsansätze aufgelistet, die zu einer derartigen Reduzierung des Durchgangswiderstands führen können:

1. Eigendissoziation von Wassermolekülen [STI-84]
2. Dissoziation von Verunreinigungsmolekülen [STI-84]
3. Begünstigung von Ladungsträgerinjektion durch Wassermoleküle [KAN-05]
4. Erhöhung der Ladungsträgerbeweglichkeit für Hopping-Prozesse (Wassermoleküle fungieren als Haftstellen) [LEW-80]

Die Punkte 1 und 2 gehen mit einer erhöhten Ionenleitung einher, wohingegen die Punkte 3 und 4 Elektronenleitung begünstigen. Ladungsträgererzeugung durch Dissoziation ist ein thermisch aktivierter Prozess, so dass die resultierende Ladungsträgerdichte im Isolierstoffvolumen direkt proportional zum Term $\exp(-W_D/2\varepsilon_r kT)$ ist (vgl. Kapitel 3.2). Wird die Änderung des spezifischen Durchgangswiderstands mit dem Feuchtegehalt maßgeblich durch Dissoziationsvorgänge bestimmt, dann liefert die halblogarithmische Darstellung der Widerstandswerte über der reziproken relativen Permittivität eine Gerade,

was für die an den EP1 Prüflingen erhaltenen Werte nicht zutrifft (Abbildung 6-31). Dennoch nimmt der spezifische Durchgangswiderstand mit der reziproken relativen Permittivität ab, was auf eine erhöhte Dissoziationsrate und eine damit verbundene erhöhte Ionenleitung schließen lässt. Die an EP2 gemessenen Widerstandswerte sind durch diese Modellvorstellung nicht erklärbar, da sich die bei einer Frequenz von 50 Hz gemessene relative Permittivität von EP2 mit dem Feuchtegehalt kaum ändert.

Die Elektronenbeweglichkeit für Hopping-Prozesse μ_h im Isolierstoffvolumen hängt wie folgt vom mittleren Haftstellenabstand a ab (vgl. Gl. 59 in Kapitel 3.4):

$$\frac{1}{\rho_D} \sim \mu_h \sim a^2 \cdot \exp(-C \cdot a) \quad \text{Gl. 121}$$

C : Konstante (in m^{-1})

Unter der Annahme, dass einzelne Wassermoleküle als Haftstellen fungieren und diese im gesättigten Zustand homogen im Werkstoff verteilt sind (Wassermoleküldichte N_{H_2O} in m^{-3}), kann der mittlere Abstand a zwischen zwei Wassermolekülen in Abhängigkeit vom Feuchtegehalt $w_S(r. F.)$ berechnet werden (vgl. Kapitel 2.2.2):

$$a \approx (N_{H_2O})^{-\frac{1}{3}} \approx \left(\frac{w_S(r. F.) \cdot m_0}{M_W} \cdot \frac{N_A}{V} \right)^{-\frac{1}{3}} \quad \text{Gl. 122}$$

M_W : Molmasse von Wasser (18 gmol^{-1})

N_A : Avogadro-Konstante (in mol^{-1})

V : Prüflingsvolumen (in m^3)

m_0 : Trockengewicht des Prüflings (in g)

Die halblogarithmische Darstellung des Produkts $\rho_D \cdot a^2$ über a sollte demzufolge eine Gerade ergeben, was für EP2 mit guter Näherung zutrifft (Abbildung 6-32). Der mit zunehmendem Feuchtegehalt abnehmende spezifische Durchgangswiderstand ist bei EP2 folglich vorwiegend durch eine Erhöhung der Ladungsträgerbeweglichkeit μ_h nach Gl. 121 bedingt. Im Fall der EP1 Prüflinge ist keine ideale Geradenform erkennbar, so dass in EP1 von einer nicht homogenen Verteilung der Wassermoleküle auszugehen ist. Der bei sehr hohen Feuchtegehalten stattfindende Perkulationsmechanismus stützt diese These (d.h. Wassermoleküle akkumulieren an den Füllstoffoberflächen und sind lokal gebunden). Es wird vermutet, dass die Widerstandsänderung von EP1 mit zunehmendem Feuchtegehalt durch einen kombinierten Mechanismus aus einer Erhöhung der Ladungsträgerbeweglichkeit μ_h und einer Erhöhung der Ionenleitfähigkeit durch Dissoziationsvorgänge zustande kommt. Von einem begünstigenden Einfluss der mineralischen Füllstoffe in EP1 auf die Intensität der Dissoziationsvorgänge ist ebenfalls auszugehen [SEI-98].

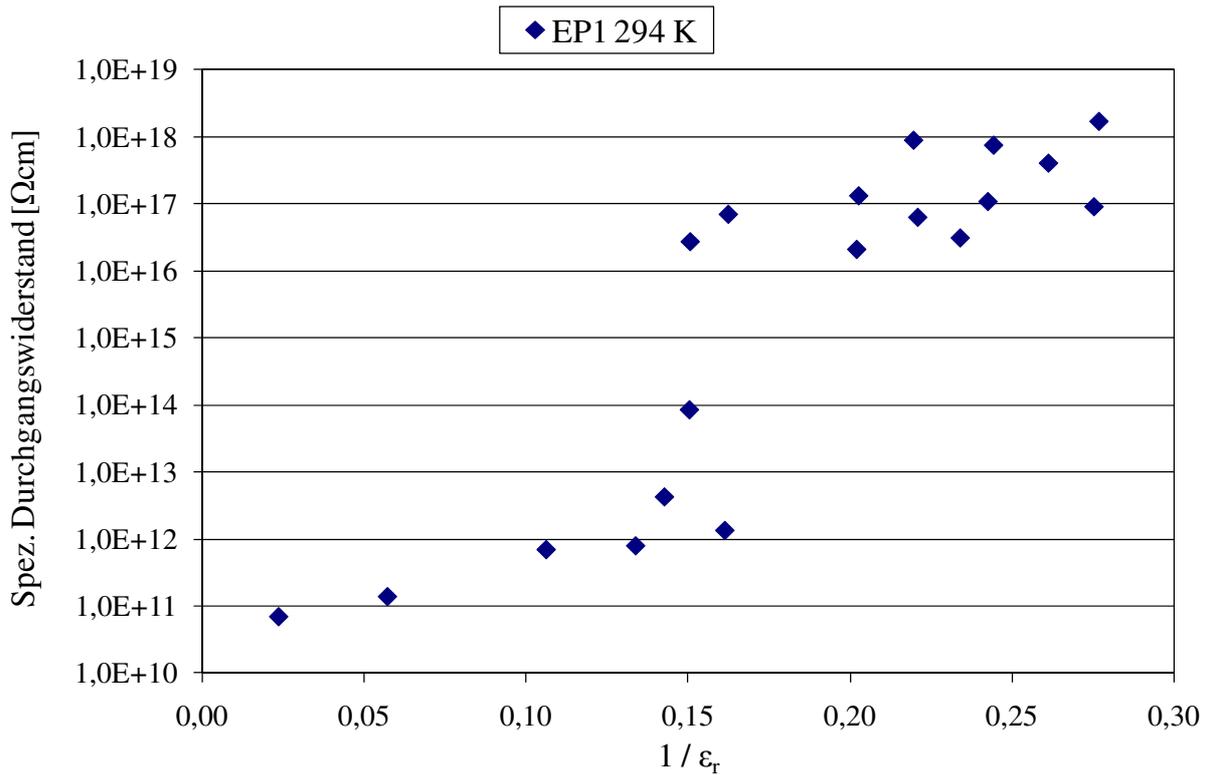


Abbildung 6-31: Spezifischer Durchgangswiderstand von gesättigten Plattenprüflingen ($d = 0,3 \dots 3 \text{ mm}$) aus EP1 in Abhängigkeit von der reziproken relativen Permittivität; $E = 1 \text{ kVmm}^{-1}$ (AC 50 Hz), $T = 294 \text{ K} \pm 2 \text{ K}$, 40...50% r. F.

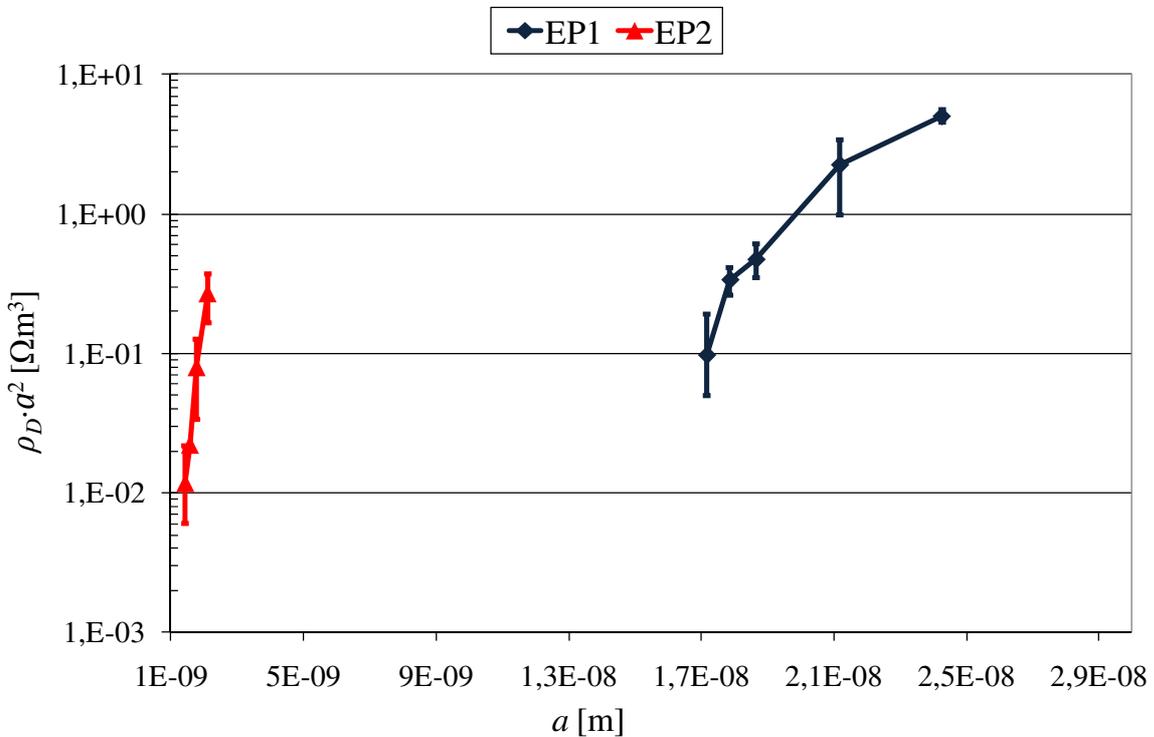


Abbildung 6-32: Zusammenhang zwischen dem spezifischen Durchgangswiderstand ρ_D und dem mittleren Abstand a zwischen Wassermolekülen

Durch ergänzende Widerstandsmessungen nach dem Rücktrocknen der gesättigten Prüflinge in einem Wärmeschrank bei $T = 348 \text{ K}$ wurde festgestellt, dass die feuchtebedingte Widerstandsänderung ein *reversibler Prozess* ist. Die Prüflinge aus EP1 und EP2 weisen folglich nach der Rücktrocknung einen nicht messbaren spezifischen Durchgangswiderstand größer als $5 \cdot 10^{18} \Omega \text{ cm}$ auf, der auch vor Beginn der Feuchteaufnahmeversuche vorlag.

6.4.4 Simulation der Widerstandsänderung durch Feuchteaufnahme

Im Folgenden soll ein Modell zur Simulation der zeitlichen Änderung des spezifischen Durchgangswiderstands während des Wasseraufnahmeprozesses vorgestellt werden. Dazu werden die verwendeten Plattenprüflinge mit der Dicke s in n gleiche Scheiben mit der Dicke Δd aufgeteilt, wobei die i -te Scheibe den spezifischen Durchgangswiderstand $\rho_{D,i} \sim R_i$ besitzt (Abbildung 6-33). Diese Art der Modellierung entspricht einer Reihenschaltung aus n Teilwiderständen R_i . Der spezifische Durchgangswiderstand ρ_D des gesamten Plattenprüflings ergibt sich folglich zu:

$$\rho_D = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \rho_{D,i} \quad \text{Gl. 123}$$

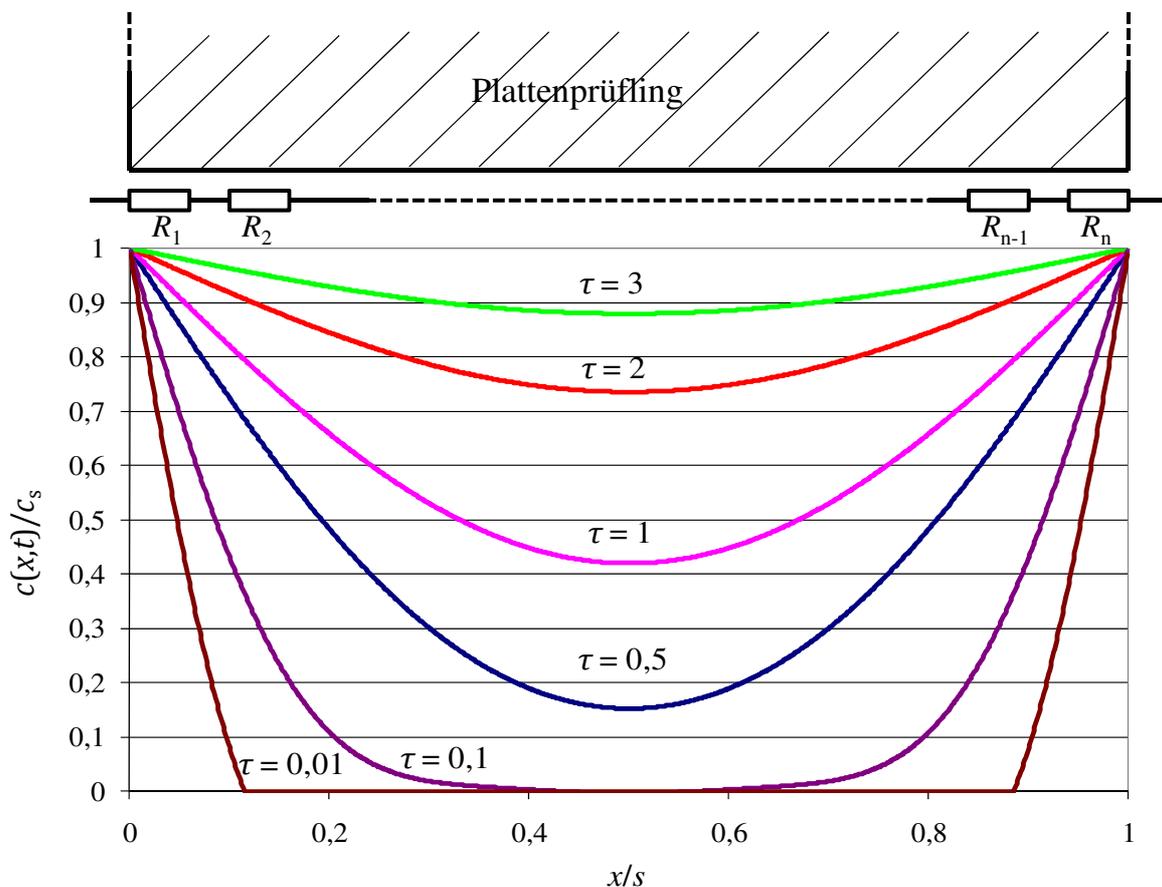


Abbildung 6-33: Aufteilung der Isolierstoffplatte in seriell verschaltete Teilwiderstände R_i

Gemäß der Fickschen Diffusionstheorie (vgl. Gl. 85) ist die Konzentration $c(x, t)$ von Wasser im Inneren des plattenförmigen Werkstoffs eine Funktion des Orts x und der Lagerungszeit t bei konstanter relativer Feuchte:

$$\frac{c(x, t)}{c_s} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{j=0}^{\infty} \left\{ \frac{1}{2j+1} \sin\left(\frac{(2j+1)\pi x}{s}\right) \exp\left(-\left(\frac{2j+1}{2}\right)^2 \cdot \pi \cdot \tau\right) \right\} \quad \text{Gl. 124}$$

Bei ausreichend großer Scheibenanzahl n (d.h. $\Delta d \rightarrow 0$) kann die Konzentration in allen Scheiben als jeweils näherungsweise örtlich konstant angenommen werden, so dass die Konzentration $c(i \cdot \Delta d, t)$ in der i -ten Scheibe nur noch mit der Zeit t variiert:

$$\frac{c(i \cdot \Delta d, t)}{c_s} \approx \frac{w_i(t)}{w_S(r.F.)} \quad \text{Gl. 125}$$

Der zeitabhängige, bezogene Wassergehalt $w_i(t)/w_S(r.F.)$ der i -ten Scheibe kann nun mithilfe von Gl. 124 berechnet werden. Jedem Quotienten $w_i(t)/w_S(r.F.)$ entspricht wiederum ein bestimmter spezifischer Durchgangswiderstand $\rho_{D,i}(t)$, der für den Fall $w_S(r.F.) = w_S(99\%)$ den gemessenen Werten in Abbildung 6-30 entnommen werden kann.

Die in jeder Scheibe mit zunehmender Lagerungsdauer auftretende Konzentrationsänderung geht mit einer Änderung von $\rho_{D,i}(t)$ einher, so dass diese Kennwerte ebenfalls Funktionen der Lagerungszeit t sind. Die zeitliche Änderung des spezifischen Durchgangswiderstands $\rho_D(t)$ des kompletten Plattenprüflings ergibt sich dann gemäß Gl. 123 durch Summierung der Scheibenkennwerte $\rho_{D,i}(t)$. Die Simulation der dynamischen Widerstandsänderung gemäß der beschriebenen Modellierungsweise erfolgt mit dem Programm Matlab. Die unbekanntenen Widerstandswerte im Bereich zwischen den Medianen der Messwerte in Abbildung 6-30 werden hierbei durch exponentielle Interpolation ermittelt. Hierfür wird angenommen, dass der Widerstandseinbruch im Perkolationsbereich mit $1 \geq w(t)/w_S(99\%) \geq 0,85$ ebenfalls gemäß einer Exponentialfunktion verläuft (siehe Abbildung 6-30).

Zur Verifizierung des Simulationsmodells erfolgt ein weiterer Lagerungsversuch mit 1 mm dicken EP1 Prüflingen bei 99% relativer Luftfeuchte. Die gewählte Lagerungsfeuchte entspricht folglich dem Extremfall, bei welchem der maximal erreichbare Feuchtegehalt $w_S(99\%)$ und eine maximale Eigenschaftsänderung auftreten. Während der Lagerungsdauer werden in regelmäßigen Abständen der spezifische Durchgangswiderstand gemessen (Prüfspannung 1 kV DC, Lade- und Entladedauer jeweils 60 min vgl. Kapitel 6.3). Zur Simulation der zeitlichen Widerstandsänderung werden die Mediane der gemessenen Werte aus Abbildung 6-30 herangezogen. Die Scheibenanzahl n wird zu 500 gewählt (d.h. $\Delta d = 2 \mu\text{m}$), wodurch eine ausreichend feine Unterteilung gewährleistet ist und eine näherungsweise homogene Konzentrationsverteilung in jeder Scheibe vorliegt (vgl. Gl. 125). Eine Scheibenanzahl $n < 500$ führt zu Abweichungen in den Simulationsergebnissen.

Die simulierte Widerstandsänderung wird für zwei verschiedene Diffusionskoeffizienten $D_1 = 3,5 \cdot 10^{-9} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ und $D_2 = 7 \cdot 10^{-9} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ in Abbildung 6-34 gezeigt. Die gemessenen Widerstandswerte stimmen bei Lagerungsdauern $t < 5$ d gut mit dem simulierten Verlauf mit D_2 überein, wohingegen bei Lagerungsdauern $t > 5$ d die Widerstandsänderung langsamer abläuft (gute Übereinstimmung mit D_1 -Kurve). Die verlangsamte Widerstandsänderung ist vermutlich auf die regelmäßigen Widerstandsmessungen zurückzuführen, die den Wasseraufnahmeprozess unterbrechen. Dieser Effekt geht folglich mit einem insgesamt verringerten Diffusionskoeffizienten D_1 einher. Die gemessenen Durchgangswiderstände stimmen dennoch sehr gut mit den simulierten Verläufen überein. Die oben geschilderte Art der Modellierung kann deshalb auch für Isolierungen mit größerer Dicke verwendet werden.

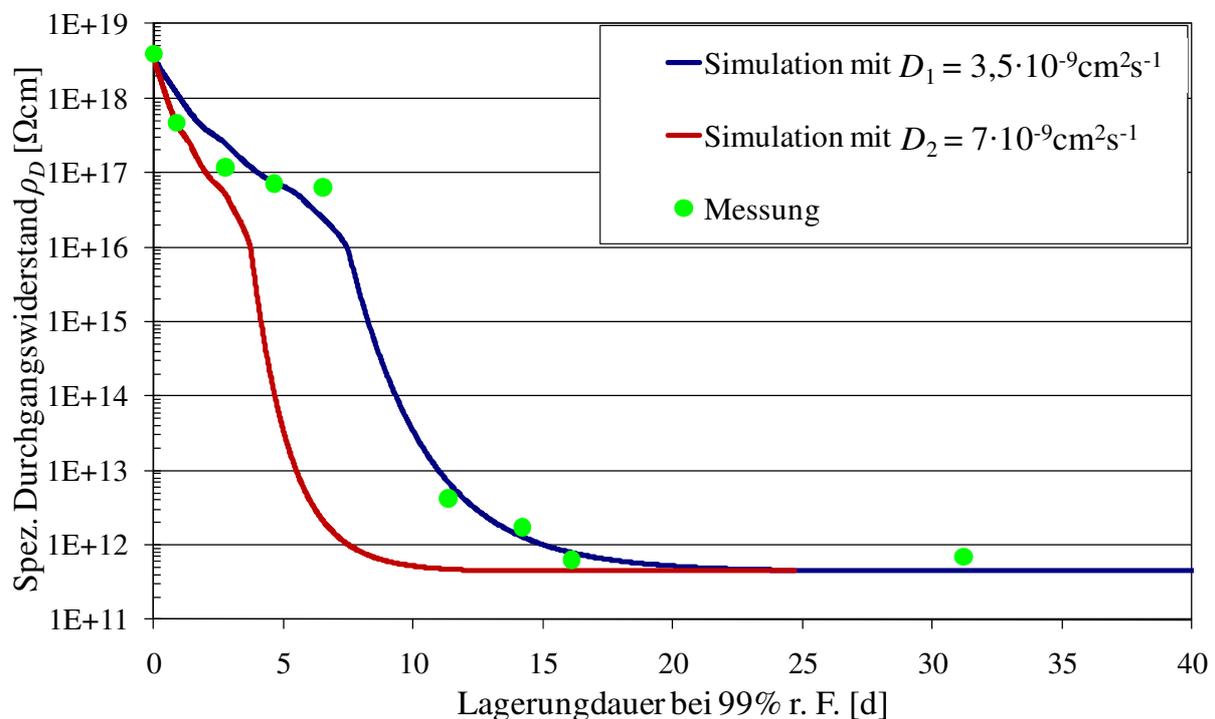


Abbildung 6-34: Vergleich der gemessenen und simulierten Widerstandsänderung eines 1 mm Prüflings aus EP1 während Lagerung bei Luftfeuchte von 99% r. F.; $E = 1 \text{ kVmm}^{-1}$, $T = 298 \text{ K}$, Messung bei 56% r. F.

Oberflächennahe Schichten weisen gemäß der Fickschen Diffusionstheorie bereits nach kurzen Lagerungsdauern in feuchter Atmosphäre einen erhöhten Feuchtegehalt und damit einen möglicherweise verringerten Durchgangswiderstand auf (z.B. bei Epoxidharzformstoffen, vgl. Kapitel 6.4.3). In diesem Zusammenhang ist es sinnvoll, die Eindringtiefe x_{krit} einer kritischen Konzentration $c_{krit} = 0,9c_s$ zu bestimmen, welche unter Zuhilfenahme von Gl. 124 ermittelt werden kann. Die kritische Konzentration c_{krit} ist in einem oberflächennahen Bereich mit der Tiefe $x_{krit} < 0,01 s$ bereits nach einer normierten Zeitdauer von $0,01 \tau$ erreicht (vgl. Abbildung 6-33). Entsprechende absolute Zeitwerte sind für verschiedene Plattendicken in Tabelle 24 aufgelistet. Auch Isolierungen mit technischen Dicken von

einigen 10 mm können innerhalb einer Lagerungsdauer bei feuchter Atmosphäre von wenigen Tagen einen hohen Feuchtegehalt in oberflächennahen Schichten aufweisen. Die Dicke der feuchten Oberflächenschicht kann hierbei im Bereich von einigen 10 bis 100 Mikrometern liegen. Dieser Effekt verdeutlicht die Notwendigkeit der Trocknung der Prüflinge vor der Messung des Oberflächenwiderstands. Ferner kann eine rasche Befeuchtung des Oberflächengebiets zur Hysterese des Oberflächenwiderstands führen (vgl. Kapitel 6.5.4).

Plattendicke s (in mm)	Eindringtiefe x_{krit} (in mm)	Zeitdauer bis zum Erreichen von c_{krit} im Bereich $x < x_{krit}$ und $x > (s - x_{krit})$ (in h)	
		$D_{min} = 2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	$D_{max} = 8 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$
1	0,01	1,1	0,27
3	0,03	9,9	2,5
10	0,1	110	27
20	0,2	442	110

Tabelle 24 Eindringtiefe und Eindringdauer bei verschiedenen Plattendicken

6.5 Spezifischer Oberflächenwiderstand in feuchter Atmosphäre

Der spezifische Oberflächenwiderstand der getrockneten und gereinigten platten- und rohrförmigen Prüflinge aus EP1, EP2, RTV, LSR, PTFE und PFK wurde bei relativen Luftfeuchten im Bereich von 20% bis 95% gemessen ($T = 298 \text{ K}$). Die Messungen erfolgten in einer Klimaprüfkammer, wobei ausgehend von 20% r. F. die relative Luftfeuchte stufenweise bis 95% r. F. erhöht wurde. Ferner wurden der Einfluss der Oberflächenrauheit und mögliche Hysterese-Effekte untersucht. Unter Berücksichtigung der in Kapitel 4.1 vorgestellten Adsorptionstheorie werden die Ergebnisse abschließend diskutiert.

6.5.1 Zeitlicher Verlauf der Oberflächenströme

Der Einfluss der relativen Luftfeuchte auf den spezifischen Oberflächenwiderstand wurde durch Messung der Lade- und Entladeströme untersucht. Die platten- und rohrförmigen Prüflinge aus EP1, EP2 und PFK weisen oberhalb einer bestimmten relativen Luftfeuchtigkeit (Grenzfeuchte liegt zwischen 40% und 60% r. F.) einen 1 min nach Beanspruchungsbeginn nahezu konstanten Ladestrom auf, was exemplarisch für EP1 in Abbildung 6-35 gezeigt wird. Zudem treten oberhalb der Grenzfeuchte keine zeitlich abklingenden Entladeströme mehr auf, was in trockener Atmosphäre noch der Fall war (vgl. Kapitel 6.2.3). Der Beitrag von langsam veränderlichen Polarisationsmechanismen ist demzufolge oberhalb der Grenzfeuchte vernachlässigbar und der Oberflächenstrom wird ausschließlich durch elektrische Oberflächenleitung in einer feuchten Oberflächenschicht bestimmt (siehe Kapitel 6.5.5). Es ist

anzunehmen, dass die stromführende „feuchte“ Oberflächenschicht ein sehr schnell veränderliches dielektrisches Relaxationsverhalten besitzt. Der stationäre Strom während der Ladephase bzw. der dielektrische Gleichgewichtszustand (d.h. Entladestrom = 0) während der Entladephase wird deswegen bereits nach einer kurzen Ladedauer bzw. Entladedauer von weniger als 1 min erreicht. Diese These wird dadurch gestützt, dass der bei 60% r. F. gemessene Oberflächenstrom Schwankungen aufweist, die durch Feuchtependelungen in der Klimaprüfkammer verursacht werden. Ein Abgleich der Messdaten zeigt, dass der Oberflächenstrom und die relative Feuchte im gleichen Rhythmus pendeln und der Oberflächenstrom ohne Verzögerung der relativen Luftfeuchte folgen kann. Die platten- und rohrförmigen Prüflinge aus PTFE, LSR und RTV zeigen im untersuchten Feuchtebereich keine signifikante Änderung des Lade- und Entladestroms, der fast ausschließlich im Bereich des Störpegels von ca. 0,05 pA liegt. Der Einfluss der relativen Luftfeuchte auf den spezifischen Oberflächenwiderstand ist für diese Werkstoffe vernachlässigbar (Kapitel 6.5.5).

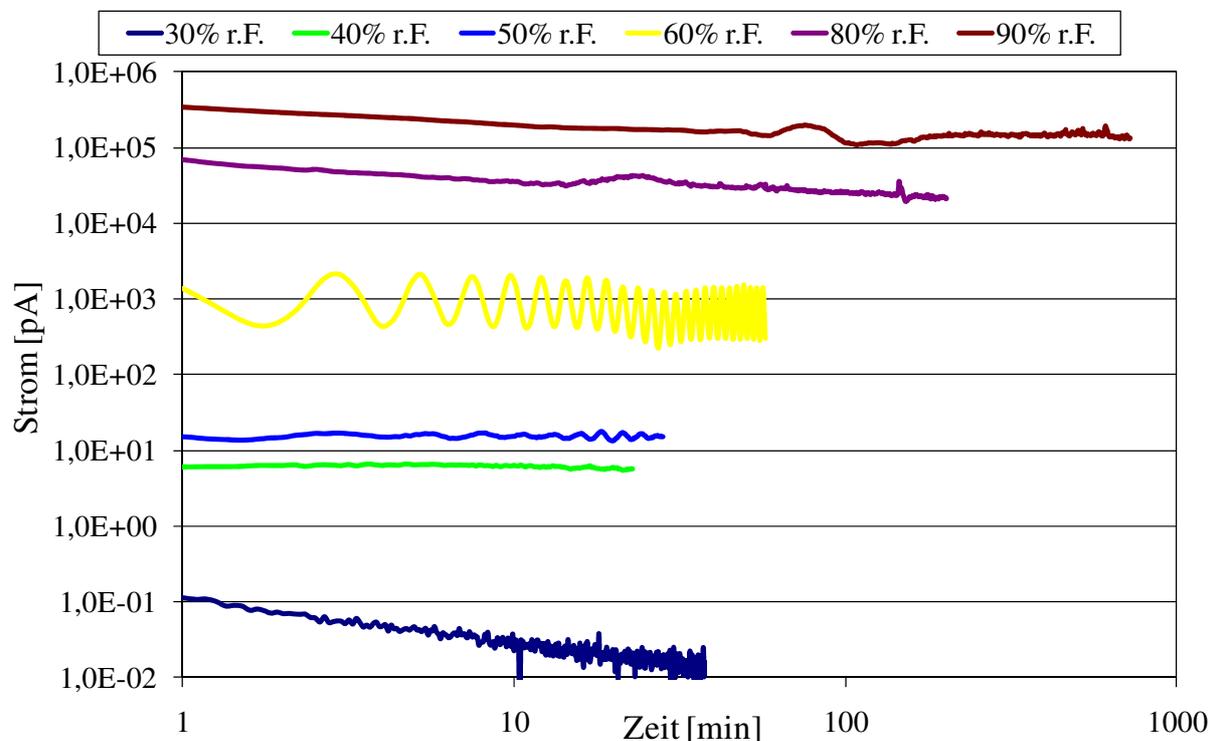


Abbildung 6-35: Oberflächenladeströme auf einem 1 mm dicken Prüfling aus EP1 in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte, mittlere Feldstärke $E = 0,033 \text{ kVmm}^{-1}$, $T = 298 \text{ K}$

6.5.2 Einfluss der relativen Luftfeuchte

Zur Berechnung des spezifischen Oberflächenwiderstands gemäß der in Kapitel 5.3 gezeigten Formeln ($g = 3 \text{ mm}$) wurden die stationären Oberflächenströme verwendet, die insbesondere bei hohen relativen Luftfeuchten bereits nach einer Beanspruchungsdauer von wenigen Minuten auftraten. In den folgenden Diagrammen werden pro Werkstoff die Mediane inklusive der Spannweiten aus drei Widerstandswerten gezeigt, die an drei gleichen

Plattenprüflingen aus demselben Werkstoff bestimmt wurden (mittlere Feldstärke $E = 0,033 \text{ kVmm}^{-1}$). Die getrockneten und mit Isopropanol gereinigten Prüflinge wurden zunächst keiner zusätzlichen mechanischen Oberflächenbehandlung ausgesetzt und befanden sich im Originalzustand (mittlere Rautiefe $R_z = 3 \dots 7 \text{ }\mu\text{m}$). Die Plattenprüflinge aus EP1 und EP2 weisen einen mit zunehmender relativer Luftfeuchte um mehr als 7 Größenordnungen abnehmenden spezifischen Oberflächenwiderstand auf (Abbildung 6-36). Die Grenzfeuchte, oberhalb welcher eine signifikante Widerstandsreduzierung eintritt, liegt bei beiden Werkstoffen zwischen 40% r. F. und 60% r. F. Zudem ist eine sehr große Streuung zwischen Prüflingen aus dem gleichen Werkstoff zu verzeichnen, wobei die Widerstandswerte insbesondere bei relativen Luftfeuchten größer 50% um bis zu mehr als 3 Größenordnungen voneinander abweichen. Die große Streuung zwischen gleichen Werkstoffen deutet auf ein lokal stark unterschiedliches Adsorptionsvermögen hin, von welchem die Grenzfeuchte für den „Einbruch“ des Oberflächenwiderstands abhängt (siehe Kapitel 6.5.5). Die Ausbildung einer monomolekularen „Wasserschicht“, was als auslösender Mechanismus für die signifikante Widerstandsreduzierung anzusehen ist (vgl. Kapitel 2.4.1), tritt folglich auf Prüflingen aus demselben Werkstoff bei unterschiedlichen relativen Feuchten im Bereich von 50% r. F. bis 70% r. F. auf.

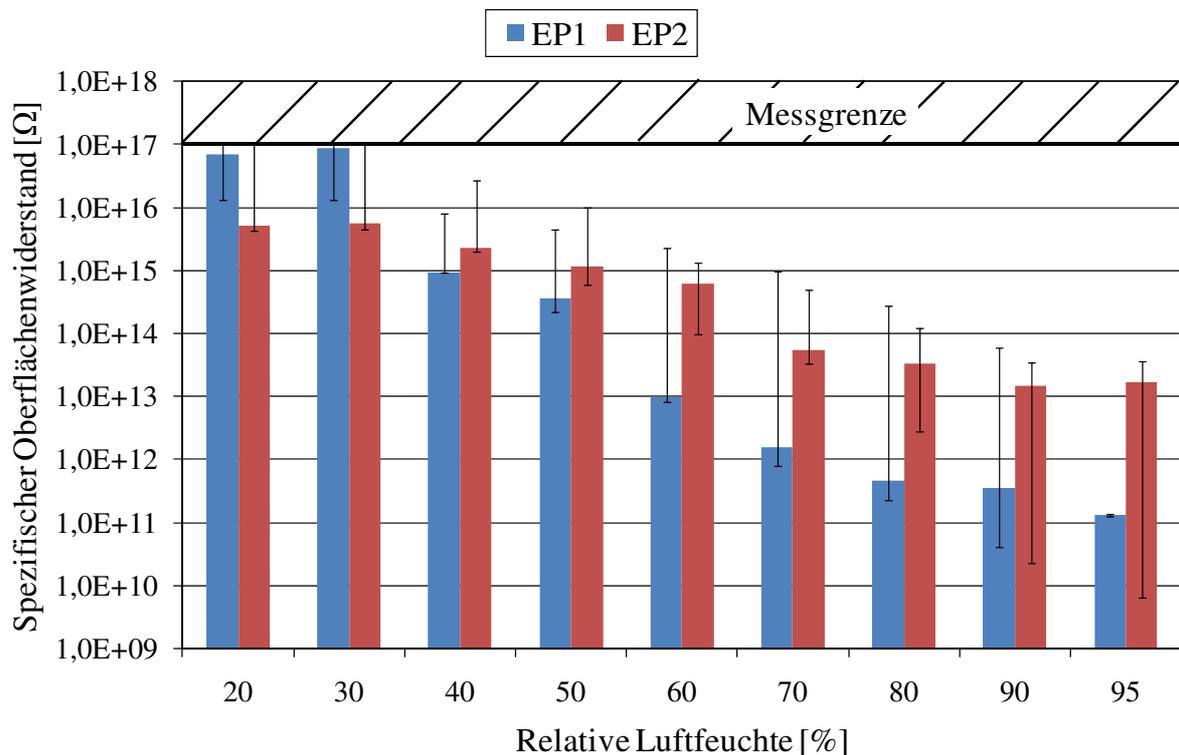


Abbildung 6-36: Spezifischer Oberflächenwiderstand von 1 mm dicken Plattenprüflingen aus EP1 und EP2 in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte; mittlere Feldstärke $E = 0,033 \text{ kVmm}^{-1}$, $T = 298 \text{ K}$, $R_z = 3 \dots 7 \text{ }\mu\text{m}$

Eine signifikante Reduzierung des spezifischen Oberflächenwiderstands mit zunehmender relativer Luftfeuchte ist bei den Plattenprüflingen aus RTV, LSR und PTFE nicht zu

beobachten (Abbildung 6-37). Zwar können bei relativen Feuchten größer 80% vereinzelt Widerstandswerte im Bereich von $10^{14}\Omega$ gemessen werden, ein eindeutiger Zusammenhang zwischen relativer Luftfeuchte und Oberflächenwiderstand, wie bei EP1 und EP2, ist jedoch nicht zu erkennen. Dieses Ergebnis legt den Schluss nahe, dass die Ausbildung einer monomolekularen Wasserschicht auf RTV, LSR und PTFE stark erschwert ist. Gleiches gilt auch für die rohrförmigen Prüflinge aus PTFE und RTV, die im untersuchten Feuchtebereich stets einen nicht messbaren Oberflächenwiderstand größer $10^{17}\Omega$ aufweisen.

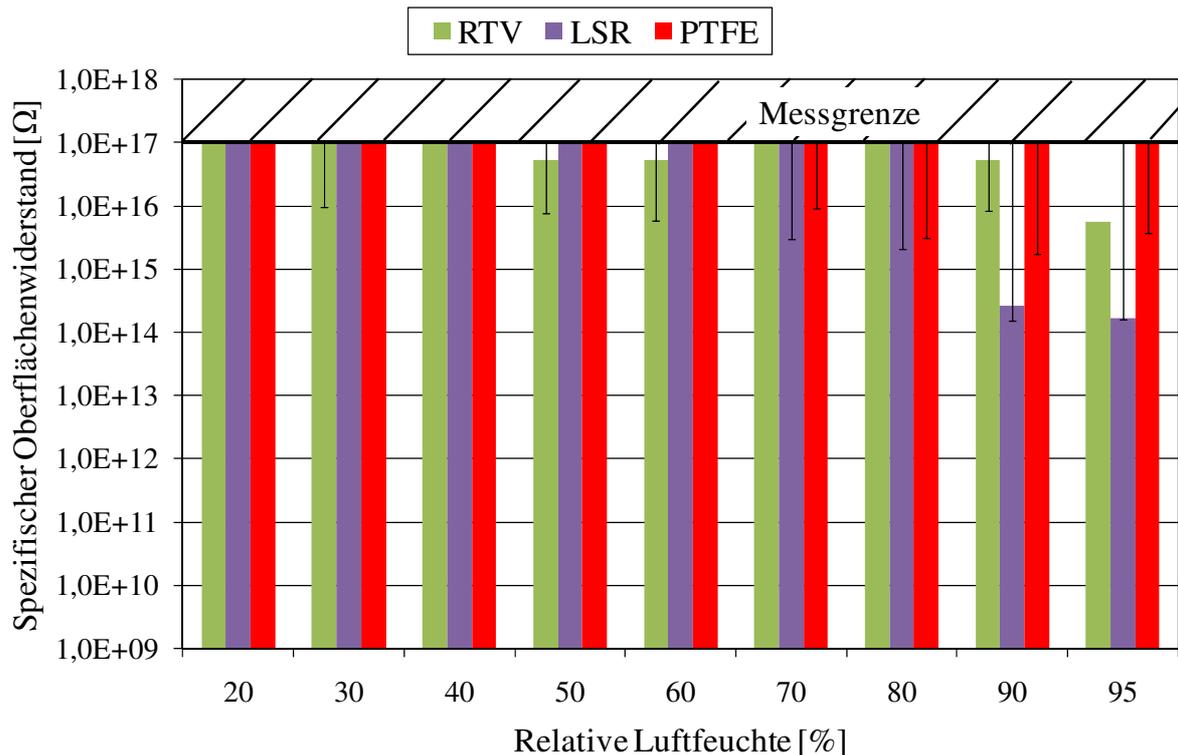


Abbildung 6-37: Spezifischer Oberflächenwiderstand von Plattenprüflingen aus RTV (2 mm Dicke), LSR und PTFE (1 mm Dicke) in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte; mittlere Feldstärke $E = 0,03 \text{ kVmm}^{-1}$, $T = 298 \text{ K}$, $R_z < 4 \mu\text{m}$

Die rohrförmigen Prüflinge aus EP1, EP2 und PFK zeigen ebenfalls eine signifikante Reduzierung des spezifischen Oberflächenwiderstands bei einer relativen Luftfeuchte größer 50% (Tabelle 25). In der Tabelle sind einzelne Widerstandswerte aufgeführt, die jeweils für verschiedene Bereiche der Rohroberfläche bestimmt wurden (unteres Rohrende $z = 0 \text{ mm}$, oberes Rohrende $z = 170 \text{ mm}$). Die Widerstandsänderung ist in verschiedenen Oberflächenbereichen unterschiedlich stark ausgeprägt, was auf ein örtlich unterschiedliches Adsorptionsvermögen schließen lässt. Der Oberflächenwiderstand der platten- und rohrförmigen Prüflinge aus EP1, EP2 und PFK weist demzufolge in feuchter Atmosphäre ein stark inhomogenes Verhalten auf. Der Einfluss dieser feuchtebedingten Oberflächen-Inhomogenität auf die elektrische Potentialverteilung in Isoliersystemen bei Gleichspannungsbelastung ist folglich von besonderer praktischer Relevanz und wird in Kapitel 8 genauer erläutert.

Werkstoff	Position z [mm]	ρ_S bei 30% r. F. [Ω]	ρ_S bei 50% r. F. [Ω]	ρ_S bei 60% r. F. [Ω]	ρ_S bei 70% r. F. [Ω]	ρ_S bei 80% r. F. [Ω]
EP1	20...40	$> 10^{17}$	$4,8 \cdot 10^{16}$	$1,9 \cdot 10^{16}$	$5,3 \cdot 10^{14}$	$3,6 \cdot 10^{12}$
	70...90	$> 10^{17}$	$> 10^{17}$	$6,6 \cdot 10^{14}$	$1,9 \cdot 10^{11}$	$2,9 \cdot 10^{10}$
	120...140	$> 10^{17}$	$> 10^{17}$	$9,4 \cdot 10^{15}$	$1,0 \cdot 10^{14}$	$2,7 \cdot 10^{12}$
EP2	20...40	$> 10^{17}$	$1,1 \cdot 10^{15}$	$1,5 \cdot 10^{13}$	$1,3 \cdot 10^{11}$	$2,7 \cdot 10^{10}$
	60...80	$> 10^{17}$	$1,3 \cdot 10^{16}$	$1,1 \cdot 10^{15}$	$8,0 \cdot 10^{11}$	$4,0 \cdot 10^{10}$
	120...140	$> 10^{17}$	$8,2 \cdot 10^{14}$	$1,6 \cdot 10^{13}$	$3,9 \cdot 10^{11}$	$3,7 \cdot 10^{10}$
PFK	20...40	$> 10^{17}$	$2,3 \cdot 10^{16}$	$1,5 \cdot 10^{15}$	$4,8 \cdot 10^{13}$	$8,2 \cdot 10^{11}$
	120...140	$> 10^{17}$	$2,3 \cdot 10^{16}$	$4,6 \cdot 10^{15}$	$8,4 \cdot 10^{13}$	$1,2 \cdot 10^{12}$
	135...155	$> 10^{17}$	$1,8 \cdot 10^{16}$	$2,3 \cdot 10^{14}$	$3,7 \cdot 10^{12}$	$3,6 \cdot 10^{11}$

Tabelle 25 Spezifischer Oberflächenwiderstand von rohrförmigen Prüflingen aus verschiedenen Werkstoffen in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte, mittlere Feldstärke $E = 0,05 \text{ kVmm}^{-1}$, $T = 298 \text{ K}$, $R_z = 3 \dots 8 \text{ }\mu\text{m}$ (Originalzustand)

6.5.3 Einfluss der Oberflächenrauheit

Für die Untersuchungen zum Einfluss der Oberflächenrauheit auf den spezifischen Oberflächenwiderstand von EP1, EP2 und PFK in feuchter Atmosphäre wurden die platten- und rohrförmigen Prüflinge mit Schleifpapier (Abkürzung „SP“) mit den Körnungen 120 (grobes SP) und 320 (feines SP) behandelt. Die Rohre wurden für den Schleifvorgang in einer Drehbank montiert, so dass eine gleichmäßige Oberflächenbehandlung gewährleistet war. Auf diese Weise konnten gemittelte Rautiefen R_z in einem Bereich von $3 \text{ }\mu\text{m}$ (feines SP) bis $11 \text{ }\mu\text{m}$ (grobes SP) erzeugt werden (taktile Rauheitsmessung mit dem Gerät Mitutoyo SurfTest 301).

Die oberflächenbehandelten platten- und rohrförmigen Prüflinge aus EP1 und EP2 weisen einen nach der Oberflächenbehandlung um mehrere Größenordnungen erhöhten spezifischen Oberflächenwiderstand auf (Abbildung 6-38, Abbildung 6-39 und Tabelle 26), der im Vergleich zum unbehandelten Zustand erst bei relativen Luftfeuchten größer 60% einen „Einbruch“ zeigt. Die Oberflächenbehandlung bewirkt folglich eine Änderung des Adsorptionsvermögens und eine insgesamt geringere Empfindlichkeit der Plattenoberflächen gegenüber Feuchtigkeit. Es wird vermutet, dass dieser Effekt auf das Abtragen einer chemisorbierten Oberflächenschicht durch den Schleifvorgang zurückzuführen ist. Eine chemisorbierte Schicht aus beispielsweise Sauerstoffatomen würde in diesem Zusammenhang die Physisorption von Wassermolekülen und die Ausbildung einer monomolekularen Wasserschicht begünstigen, was auch von anderen Autoren als wahrscheinlicher Mechanismus angesehen wird [ADN-97], [LIN-75]. Eine mechanische Oberflächenbehandlung führt demzufolge zu einer veränderten molekularen Oberflächenszusammensetzung und zu einem veränderten Adsorptionsvermögen.

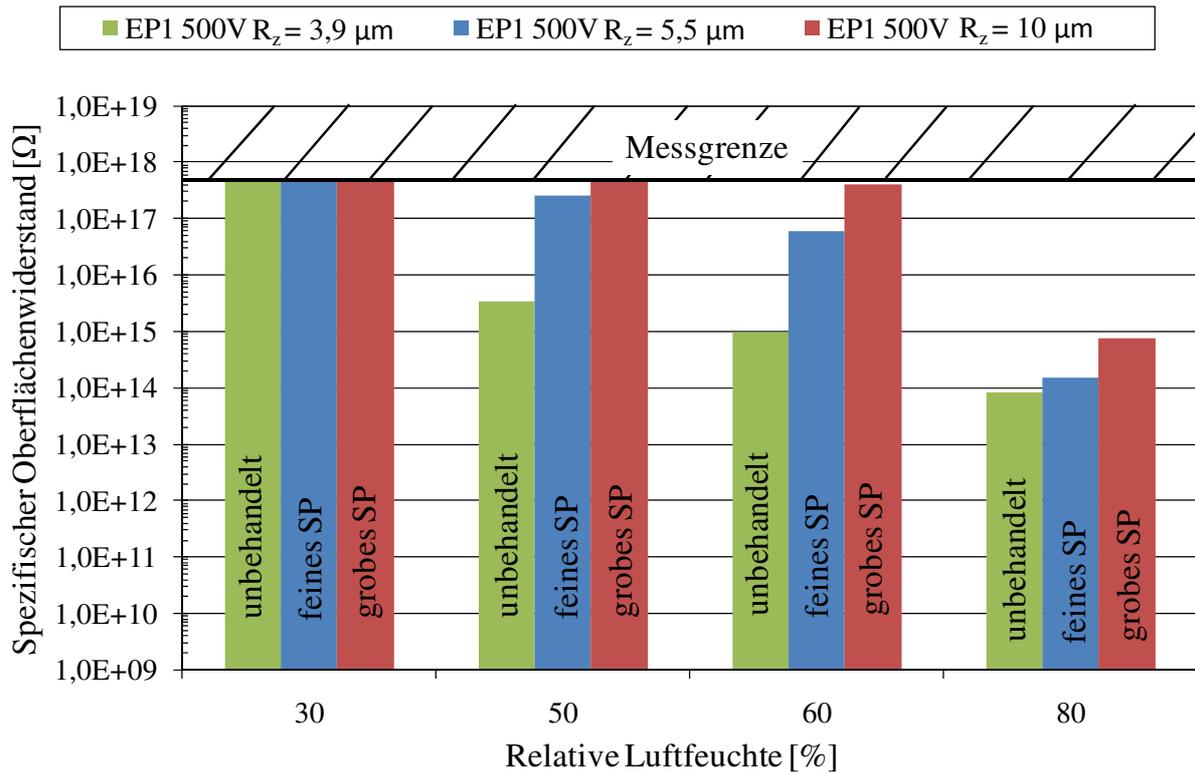


Abbildung 6-38: Spezifischer Oberflächenwiderstand von Plattenprüflingen aus EP1 mit unterschiedlicher mittlerer Rautiefe R_z ; mittlere Feldstärke $E = 0,17 \text{ kVmm}^{-1}$, $T = 298 \text{ K}$

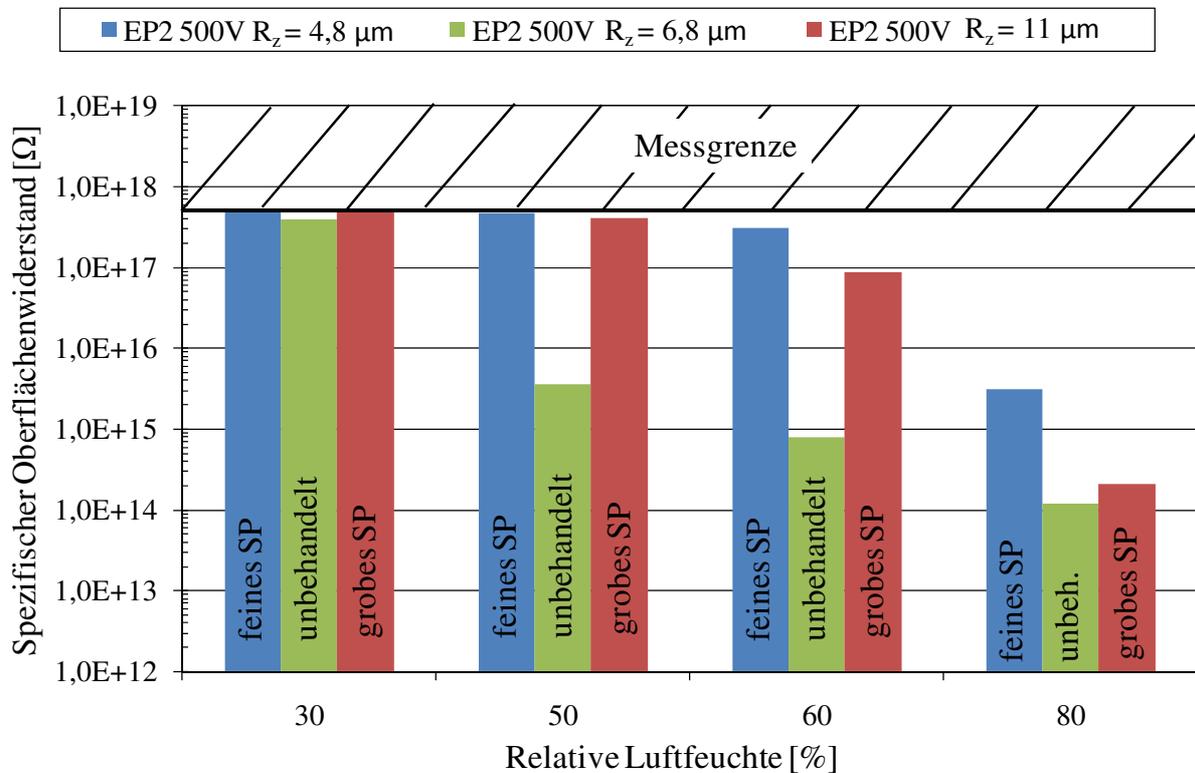


Abbildung 6-39: Spezifischer Oberflächenwiderstand von Plattenprüflingen aus EP2 mit unterschiedlicher mittlerer Rautiefe R_z ; mittlere Feldstärke $E = 0,17 \text{ kVmm}^{-1}$, $T = 298 \text{ K}$

Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der mittleren Rautiefe R_z der Plattenprüflinge aus EP1 und EP2 und dem spezifischen Oberflächenwiderstand konnte in dem untersuchten Bereich nicht festgestellt werden.

Eine signifikante Erhöhung des spezifischen Oberflächenwiderstands durch den Schleifvorgang ist auch bei den rohrförmigen Prüflingen aus EP1, EP2 und PFK zu beobachten (Tabelle 26). Örtlich unterschiedliche Widerstände treten wie bei den unbehandelten rohrförmigen Prüflingen bei relativen Luftfeuchten größer 50% aber nach wie vor auf. Der Schleifvorgang führt demzufolge zwar zu einer Hemmung des Adsorptionsvorgangs und zu einer geringeren Empfindlichkeit der Oberfläche gegenüber Feuchtigkeit. Ein gleichmäßiges Adsorptionsvermögen und ein daraus resultierender homogen über die Rohroberfläche verteilter Oberflächenwiderstand können dennoch nicht hergestellt werden.

Werkstoff	Position z [mm]	ρ_S bei 30% r. F. [Ω]	ρ_S bei 50% r. F. [Ω]	ρ_S bei 60% r. F. [Ω]	ρ_S bei 70% r. F. [Ω]	ρ_S bei 80% r. F. [Ω]
EP1	20...40	$> 10^{17}$	$> 10^{17}$	$> 10^{17}$	$> 10^{17}$	$> 10^{17}$
	70...90	$> 10^{17}$	$> 10^{17}$	$> 10^{17}$	$2,4 \cdot 10^{16}$	$8,8 \cdot 10^{14}$
	120...140	$> 10^{17}$	$> 10^{17}$	$> 10^{17}$	$> 10^{17}$	$> 10^{17}$
EP2	20...40	$> 10^{17}$	$> 10^{17}$	$> 10^{17}$	$> 10^{17}$	$> 10^{17}$
	60...80	$> 10^{17}$	$> 10^{17}$	$> 10^{17}$	$> 10^{17}$	$> 10^{17}$
	120...140	$> 10^{17}$	$> 10^{17}$	$> 10^{17}$	$> 10^{17}$	$> 10^{17}$
PFK	20...40	$> 10^{17}$	$2,4 \cdot 10^{16}$	$1,1 \cdot 10^{16}$	$4,4 \cdot 10^{15}$	$1,9 \cdot 10^{15}$
	120...140	$> 10^{17}$	$> 10^{17}$	$> 10^{17}$	$> 10^{17}$	$> 10^{17}$
	135...155	$> 10^{17}$	$> 10^{17}$	$> 10^{17}$	$> 10^{17}$	$> 10^{17}$

Tabelle 26 Spezifischer Oberflächenwiderstand von oberflächenbehandelten rohrförmigen Prüflingen aus verschiedenen Werkstoffen in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte, mittlere Feldstärke $E = 0,05 \text{ kVmm}^{-1}$, $T = 298 \text{ K}$, $R_z = 3 \dots 5 \text{ }\mu\text{m}$ (geschliffen mit 320er Schleifpapier)

Gemäß den in Kapitel 4.1 vorgestellten Überlegungen, gibt die Hydrophobie eines Werkstoffs Auskunft über dessen Adsorptionsvermögen gegenüber Wasserdampf. Aus diesem Grund wird der statische Tropfenrandwinkel der Plattenprüflinge aus EP1 und EP2 mit unterschiedlicher Oberflächenrauheit an 5 verschiedenen Positionen gemessen (Kontaktwinkel-Messgerät OCA 20 der Firma DataPhysics Instruments). In Abbildung 6-40 werden pro Werkstoff und gemittelter Rautiefe R_z die Mediane inklusive der Spannweiten aus 10 gemessenen Tropfenrandwinkeln gezeigt (5mal linker Randwinkel und 5mal rechter Randwinkel). Die Mediane der Tropfenrandwinkel der unbehandelten Prüflinge weisen hierbei die geringsten Werte auf. Der Schleifvorgang führt auf EP1 und EP2 folglich zu einer geringen Erhöhung des Randwinkels, was gemäß der theoretischen Vorstellung einem verringerten Adsorptionsvermögen gleichkommt. Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen

der mittleren Rautiefe R_z und dem statischen Randwinkel ist in dem untersuchten Bereich nicht feststellbar.

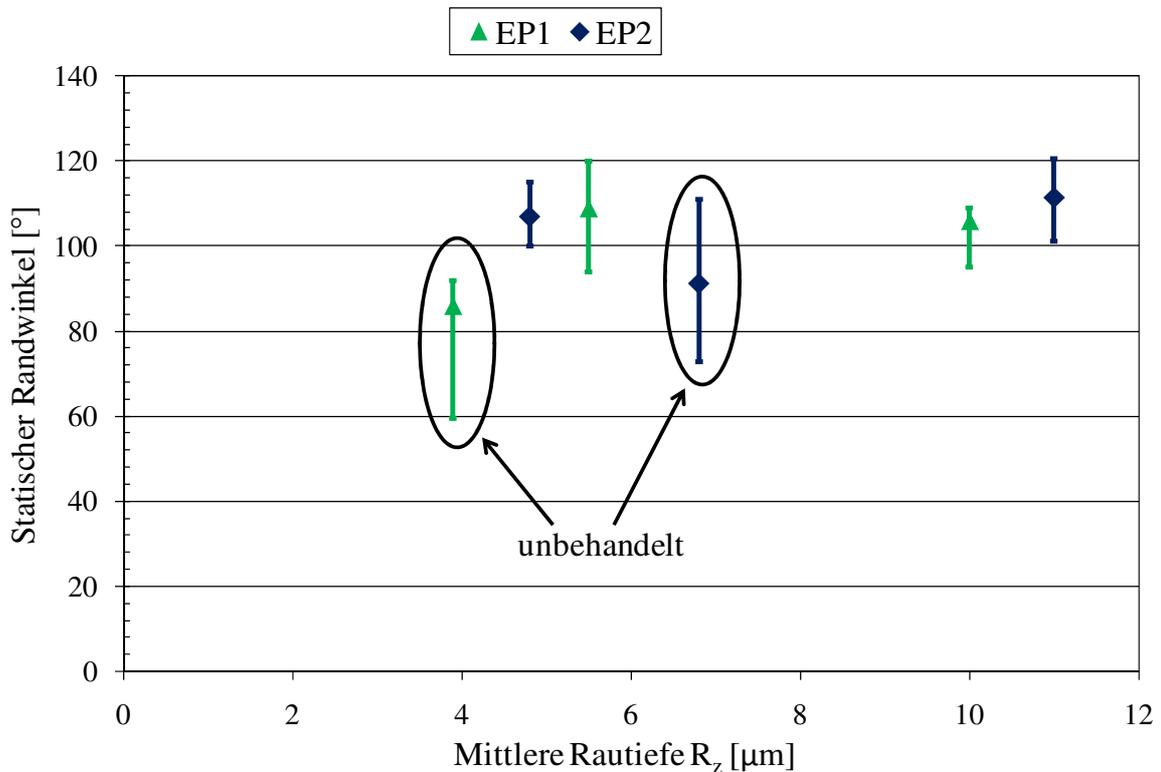


Abbildung 6-40: Statischer Tropfenrandwinkel auf Plattenprüflingen aus EP1 und EP2 in Abhängigkeit von der mittleren Rautiefe R_z , $T = 293 \text{ K} \pm 2 \text{ K}$

6.5.4 Hysterese des spezifischen Oberflächenwiderstands

In Kapitel 6.4.4 wurde darauf hingewiesen, dass oberflächennahe Schichten von polymeren Werkstoffen nach vergleichsweise kurzen Lagerungsdauern bei hohen Luftfeuchten einen hohen Feuchtegehalt aufweisen können. Bei ausreichend hohem Feuchtegehalt, kann es zu einer signifikanten Reduzierung des spezifischen Durchgangswiderstands dieser „gesättigten“ Oberflächenschicht kommen. Um zu überprüfen, welchen Einfluss dieser Effekt auf den spezifischen Oberflächenwiderstand besitzt, wurde der Oberflächenwiderstand eines getrockneten und gereinigten Plattenprüflings aus EP1 bei schrittweiser Erhöhung der relativen Luftfeuchte bestimmt. Sobald der höchste Feuchtwert von 95% r. F. erreicht war, wurde der Prüfling für 48 Stunden bei dieser Feuchte gelagert, um die Sättigung einer oberflächennahen Schicht zu erreichen. Anschließend wurde der spezifische Oberflächenwiderstand bei schrittweiser Reduzierung der relativen Luftfeuchte gemessen (siehe „EP1 Hysterese“ in Abbildung 6-41).

Die 2-tägige Lagerung des Prüflings bei 95% r. F. bewirkt eine signifikante Reduzierung des spezifischen Oberflächenwiderstands bei relativen Luftfeuchten kleiner 60%, was im Folgenden als *Hysterese* bezeichnet wird. Selbst bei einer geringen relativen Luftfeuchte von

30% liegt demzufolge noch ein stark verringerter Widerstandswert von $1,3 \cdot 10^{13} \Omega$ vor. Der spezifische Oberflächenwiderstand wurde nochmals nach einer 48-stündigen Trocknungsphase bei 30% r. F. gemessen, die direkt im Anschluss an das Experiment erfolgte, und erreichte hierbei wieder den ursprünglich gemessenen Wert von $5 \cdot 10^{16} \Omega$. Die Hysterese des Oberflächenwiderstands ist folglich ein reversibles Phänomen.

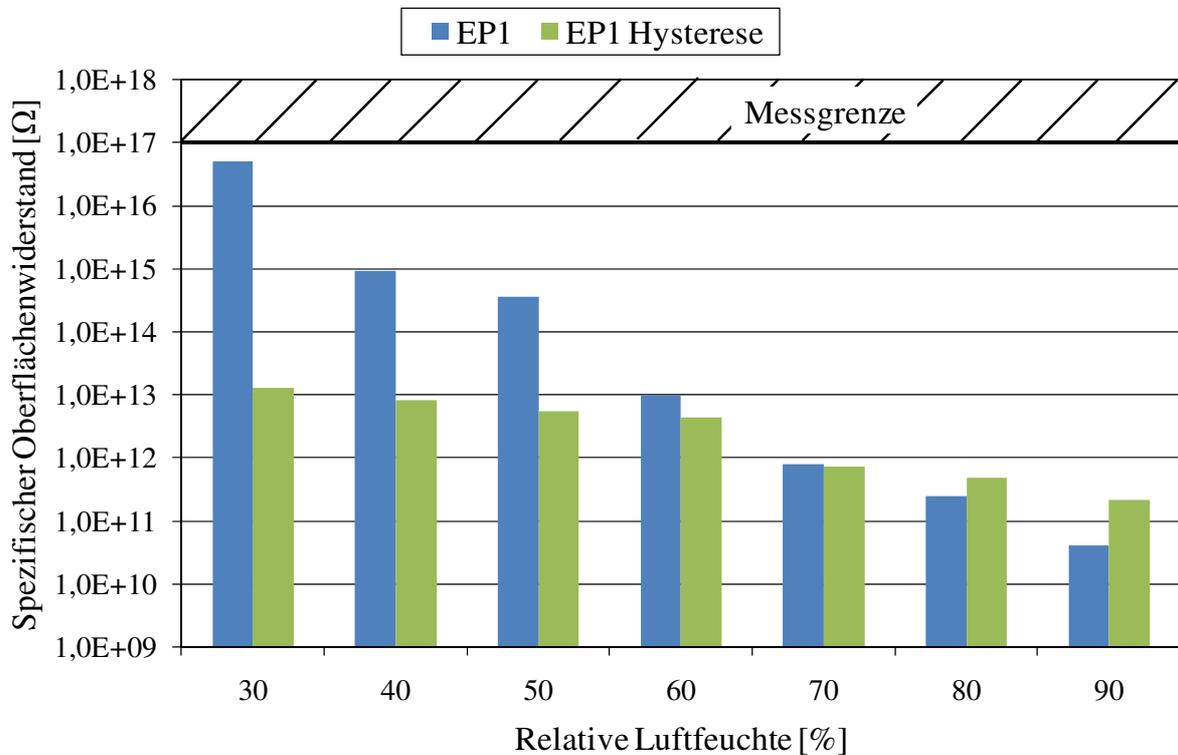


Abbildung 6-41: Hysterese des spezifischen Oberflächenwiderstands eines Plattenprüflings aus EP1, $E = 0,03 \text{ kVmm}^{-1}$, $T = 298 \text{ K}$

Zur Erklärung des Hysterese-Effekts wird die Dicke der gesättigten Oberflächenschicht mithilfe der in Kapitel 6.4.4 vorgestellten Vorgehensweise abgeschätzt. Die Lagerungsdauer bei 95% r. F. von 48 h entspricht bei einem Diffusionskoeffizienten $D = 5 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ und einer Plattendicke $s = 1 \text{ mm}$ einer normierten Zeitdauer $\tau = 4\pi Dts^{-2} = 1,08$. Die Eindringtiefe der Konzentration $c = 0,9c_s$ kann nun mithilfe der Lösung des 2. Fickschen Gesetzes zu $x = 55 \mu\text{m}$ bestimmt werden (vgl. Abbildung 6-33). Unter der Annahme, dass die gesättigte Oberflächenschicht einen spezifischen Durchgangswiderstand von $\rho_D = 10^{11} \Omega \text{ cm}$ besitzt, was ein für EP1 gemessener Wert ist (vgl. Abbildung 6-30), kann der Schichtwiderstand zu $\rho_S = \rho_D x^{-1} = 1,8 \cdot 10^{13} \Omega$ berechnet werden. Dieser Wert stimmt gut mit dem bei 30% r. F. gemessenen spezifischen Oberflächenwiderstand von $1,3 \cdot 10^{13} \Omega$ überein.

Die Hysterese des spezifischen Oberflächenwiderstands wird folglich durch die Sättigung einer oberflächennahen Schicht mit Wasser verursacht, durch welche der wesentliche Anteil des gemessenen Oberflächenstroms fließt. Da die Diffusion von Wasser in EP1 ein reversibler Prozess ist (vgl. Kapitel 6.4.2), verschwindet auch die Hysterese des Oberflächenwiderstands nach der ausreichend lang gewählten Trocknungsdauer von 48 Stunden (bei 30% r. F.). Eine

Hysteresese des spezifischen Oberflächenwiderstands von EP2 und PFK wurde ebenfalls beobachtet. Der Effekt ist jedoch bei diesen Werkstoffen nicht so stark ausgeprägt wie bei EP1, da der spezifische Durchgangswiderstand von EP2 nicht so empfindlich gegenüber eindiffundiertem Wasser ist (vgl. Kapitel 6.4.3).

6.5.5 Erklärungsansatz mithilfe der Adsorptionstheorie

Zur Erklärung der gemessenen Werte des spezifischen Oberflächenwiderstands in feuchter Atmosphäre wird zunächst der spezifische Schichtwiderstand einer adsorbierten, monomolekularen Wasserschicht abgeschätzt. Hierzu werden folgende Annahmen getroffen:

- Es erfolgt eine multimolekulare Adsorption von Wassermolekülen gemäß der BET-Theorie (vgl. Kapitel 4.1), wobei eine monomolekulare Schicht aus einzelnen, direkt benachbarten Wassermolekülen besteht.
- Es liegen näherungsweise würfelförmige Wassermoleküle mit einer Kantenlänge d_m und einem molaren Volumen $V_W = 18 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ vor [LIN-75]

Die Kantenlänge d_m eines würfelförmigen Wassermoleküls, die gleichzeitig auch der Dicke einer monomolekularen Schicht entspricht, kann wie folgt berechnet werden:

$$d_m = \sqrt[3]{V_W N_A^{-1}} = 0,3 \text{ nm} \quad \text{Gl. 126}$$

Der spezifische Schichtwiderstand einer monomolekularen Wasserschicht ρ_m kann somit durch Division des spezifischen Durchgangswiderstands ρ_D von Wasser durch die Kantenlänge d_m bestimmt werden. In der Literatur ist für chemisch reines Wasser, das für die Befeuchtung der Klimaprüfkammer verwendet wird, ein spezifischer Durchgangswiderstand bei $T = 303 \text{ K}$ von $\rho_D(\text{H}_2\text{O}) = 1,3 \cdot 10^5$ zu finden [BRD-69]. Eine monomolekulare Schicht aus benachbarten Wassermolekülen besitzt demzufolge einen spezifischen Schichtwiderstand von $\rho_m = \rho_D(\text{H}_2\text{O}) / d_m = 4,3 \cdot 10^{14} \Omega$. Gemäß der BET-Theorie (d.h. multimolekulare Adsorption) ist der gesamte resultierende Schichtwiderstand ρ_S indirekt proportional zur Anzahl z_m der insgesamt adsorbierten monomolekularen Wasserschichten und ist wie folgt beschreibbar:

$$z_m = \frac{V}{V_m} = \frac{d}{d_m} = \frac{\rho_m}{\rho_S} = \frac{H}{H^2 \left(\frac{1}{c} - 1\right) + H \left(1 - \frac{2}{c}\right) + \frac{1}{c}} \quad \text{Gl. 127}$$

Gemäß Gl. 127 kann nun mithilfe der gemessenen Werte des spezifischen Oberflächenwiderstands ρ_S die Anzahl z_m an Monolagen in Abhängigkeit von der relativen Umgebungsfeuchte H dargestellt werden. In Abbildung 6-42 werden die mithilfe der Widerstandswerte der unbehandelten Plattenprüflinge aus Abbildung 6-36 und Abbildung 6-37 berechneten Werte von z_m gezeigt. Es wird ersichtlich, dass bei EP1 und EP2 bei einer relativen Luftfeuchte von 50% bis 60% die Ausbildung einer monomolekularen

Wasserschicht (d.h. $z_m = 1$) nahezu abgeschlossen ist. Im Gegensatz dazu kann sich auf PTFE und RTV bei relativen Luftfeuchten kleiner gleich 95% keine monomolekulare Wasserschicht ausbilden. Eine eindeutige Übereinstimmung der aus den Messwerten ermittelten Adsorptionsisothermen mit der BET-Theorie ist nicht erkennbar. Dennoch wird zur Abschätzung der BET-Konstante c ein Abgleich mit der BET-Adsorptionsisotherme derart durchgeführt, dass bei $z_m = 1$ ein Schnittpunkt zwischen den aus den Messwerten abgeleiteten Isothermen mit den berechneten BET-Isothermen auftritt. Diese Art der Auswertung ist allerdings nur für EP1 und EP2 möglich, weshalb die Abstimmung der berechneten und abgeleiteten Adsorptionsisothermen von PTFE und RTV auf die für 95% r. F. bestimmten Werte von z_m erfolgt. Die auf diese Weise ermittelten BET-Konstanten sind zusammen mit den an den plattenförmigen Werkstoffen gemessenen relativen Permittivitäten (Spannweite aus Messungen an jeweils 3 getrockneten Plattenprüflingen) und den statischen Tropfenrandwinkeln (Spannweite aus Messungen an jeweils 5 Positionen auf 3 Plattenprüflingen) in Tabelle 27 aufgeführt. Zusätzlich sind die Werte der Adsorptionswärme E_a aufgelistet, die mithilfe des in Kapitel 4.1 vorgestellten Zusammenhangs (vgl. Gl. 81) und der Kondensationswärme von Wasserdampf $E_k = 44 \text{ kJmol}^{-1}$ [BRD-69] wie folgt ermittelt wurden:

$$E_a = RT \cdot \ln(c) + E_k \quad \text{Gl. 128}$$

Übereinstimmend zu der in Kapitel 4.1 diskutierten theoretischen Adsorptionsvorstellung sind die geschätzten Werte der Adsorptionswärme E_a bei den stark hydrophoben und gering polaren Werkstoffen PTFE und RTV geringer als bei den beiden Epoxidharzformstoffen EP1 und EP2. Die Wechselwirkungskräfte zwischen der Oberfläche und adsorbierten Wassermolekülen sind folglich bei EP1 und EP2 am stärksten ausgeprägt. Es ist jedoch unklar, ob das Adsorptionsvermögen bei Anwesenheit von chemisorbierten Oberflächenschichten überhaupt als werkstoffspezifisch angesehen werden kann. Für weiterführende Untersuchungen zu verschiedenen Einflussfaktoren auf den spezifischen Oberflächenwiderstand von polymeren Isolierstoffen ist deswegen eine detaillierte chemische Analyse der molekularen Oberflächenzusammensetzung empfehlenswert.

Werkstoff	BET-Konstante c	Adsorptionswärme E_a [kJmol ⁻¹]	Statischer Randwinkel	Relative Permittivität ϵ_r
EP1	1,0	44,0	60°...92°	3,7...4,3
EP2	0,5	42,3	73°...110°	3,2...3,6
RTV	$2 \cdot 10^{-4}$	22,9	100°...110°	2,9
PTFE	10^{-5}	15,5	100°...120°	2,1

Tabelle 27 Kennwerte zur Charakterisierung des Adsorptionsvermögens von Plattenprüflingen aus verschiedenen Werkstoffen gemäß der BET-Theorie, $R_z = 2 \dots 7 \mu\text{m}$

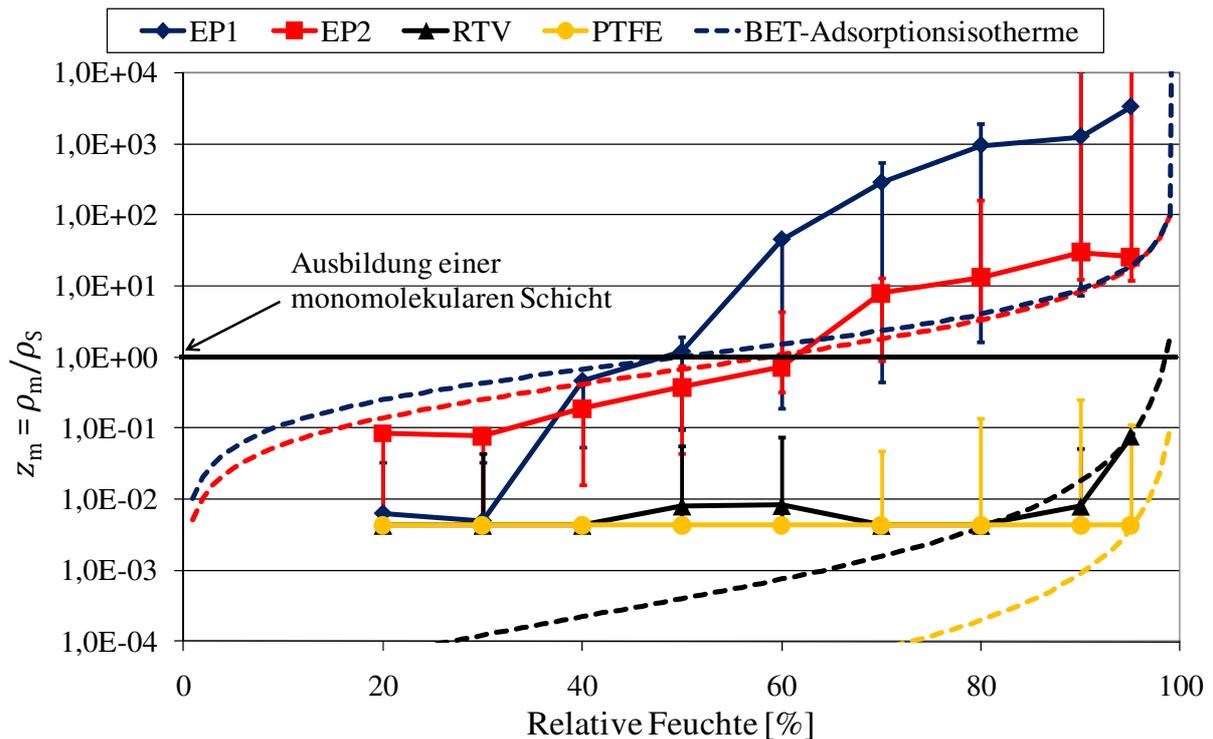


Abbildung 6-42: Anzahl z_m an adsorbierten monomolekularen Wasserschichten auf verschiedenen Werkstoffen in Abhängigkeit von der relativen Umgebungsfeuchte

Ein orientierender Vergleich des bei verschiedenen Werkstoffprüflingen im Originalzustand (d.h. ohne zusätzliche Oberflächenbehandlung) zu erwartenden Adsorptionsvermögens und der damit verbundenen Empfindlichkeit des spezifischen Oberflächenwiderstands gegenüber Feuchtigkeit ist jedoch mithilfe der vergleichsweise einfach zu bestimmenden Kennwerte ε_r und statischer Randwinkel möglich.

6.6 Fazit

In Tabelle 28 werden die wesentlichen Ergebnisse der Untersuchungen zu verschiedenen Einflussfaktoren auf den spezifischen elektrischen Widerstand nochmals zusammengefasst. Der Einfluss der elektrischen Feldstärke ist in dem untersuchten Bereich mit $E \leq 3,3 \text{ kVmm}^{-1}$ als gering einzustufen, so dass vorwiegend ohmsches Leitungsverhalten auftritt. Die Temperaturabhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstands der Werkstoffe (Ausnahme PTFE) kann bei $T \leq 373 \text{ K}$ mit einer für Ionenleitung charakteristischen Exponentialfunktion beschrieben werden (Arrhenius-Verhalten siehe Kapitel 2.4.1 und 3.2). Der spezifische Durchgangswiderstand von EP1, EP2 und PFK weist eine starke Abhängigkeit vom Feuchtegehalt auf, die durch Experimente zum Wasseraufnahme- und Wasserabgabeverhalten quantifiziert werden konnte. Mithilfe eines im Rahmen dieser Arbeit entwickelten und verifizierten Simulationsmodells kann die maximale Widerstandsänderung abgeschätzt werden, die während der Lagerung von polymeren Isolierstoffen bei hohen

relativen Luftfeuchten zu erwarten ist. Auch wenn eine komplette Durchfeuchtung von technischen Isolierungen im Betrieb aufgrund der langen Sättigungsdauern nicht realistisch ist, kann bereits nach vergleichsweise kurzen Zeitdauern von wenigen Stunden eine feuchtebedingte, signifikante Reduzierung des spezifischen Oberflächenwiderstands erfolgen (vgl. Kapitel 6.5.4). Ein solcher Effekt könnte mit einer Verringerung der Überschlagnspannung von technischen Isolierungen einhergehen, wenn diese beispielsweise vor oder während der Montage in Betriebsmitteln hohen Umgebungsfeuchten ausgesetzt sind. Eine umfassende Quantifizierung des Wasseraufnahme- und Wasserabgabevermögens von polymeren Isolierstoffen für den Einsatz in Isoliersystemen bei Gleichspannungsbeanspruchung ist folglich von großer praktischer Bedeutung.

Die mechanische und chemische Behandlung von Isolierstoffoberflächen ist ein weiterer wichtiger Prozess für den Einsatz von polymeren Isolierstoffen bei Gleichspannungsbelastung in feuchter Umgebung (v.a. bei Epoxidharzformstoffen). Die wesentliche Schwierigkeit besteht in der Herstellung eines homogenen Oberflächenwiderstands. Eine Oberflächenbehandlung mit feinem Schleifpapier wurde im Rahmen dieser Arbeit als effektive Methode zur Erhöhung des spezifischen Oberflächenwiderstands und zur Verringerung der Feuchteempfindlichkeit identifiziert. Ein gleichmäßig verteilter Oberflächenwiderstand kann aber auch auf diese Weise nicht eingestellt werden. Für weiterführende Untersuchungen empfiehlt sich deshalb eine detaillierte chemische und strukturelle Analyse von Isolierstoffoberflächen in feuchter Umgebung.

Werkstoff	Spezifischer elektrischer Widerstand	Einflussfaktoren		
		Elektrische Feldstärke	Temperatur	Feuchtigkeit
EP1	ρ_D	+	++	++
	ρ_S	-	+	++
EP2	ρ_D	+	++	+
	ρ_S	-	+	++
PFK	ρ_D	-	++	+
	ρ_S	-	+	++
RTV	ρ_D	++	+	-
	ρ_S	-	+	-
LSR	ρ_D	-	+	-
	ρ_S	-	+	-
PTFE	ρ_D	-	-	-
	ρ_S	-	-	-

Tabelle 28 Bewertung der Einflussfaktoren auf den spezifischen Durchgangswiderstand ρ_D und des Oberflächenwiderstands ρ_S , Bewertungskriterien: sehr starke (++), starke (+), geringe (o) und vernachlässigbare Abhängigkeit (-)

7 Abbau von Oberflächenladungen auf Isolierstoffplatten

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Untersuchungen zum Einfluss der Umgebungstemperatur und der relativen Umgebungsfeuchte auf den Ladungsabbau auf Isolierstoffoberflächen diskutiert. Da die Änderung der Umgebungsbedingungen mit einer Änderung des spezifischen elektrischen Widerstands einhergeht (vgl. Kapitel 6.2 und 6.5), soll gleichzeitig der quantitative Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeit des Ladungsabbaus und dem spezifischen Oberflächen- und Durchgangswiderstand des jeweiligen polymeren Werkstoffs bestimmt werden. Ferner wird ein Verfahren zur Bestimmung des spezifischen Durchgangswiderstands von sehr hochohmigen Werkstoffen durch Messung des Ladungsabbaus vorgestellt.

7.1 Einfluss der Umgebungstemperatur

Die Untersuchungen zum Einfluss der Umgebungstemperatur auf den Ladungsabbau wurden an 3 mm dicken Plattenprüflingen aus EP1, EP2 und PTFE mit einem Außendurchmesser von 200 mm bei Temperaturen von 293 K, 313 K, 333 K, 348 K und 373 K durchgeführt (< 50% r. F.). Die aufgeladenen Prüflinge befanden sich während des Ladungsabbaus in einem geerdeten metallischen Zylinder ($\varnothing = 225$ mm, Höhe = 12 mm), der in einem Wärmeschrank platziert wurde (vgl. Kapitel 5.4).

7.1.1 Beitrag des Neutralisationsmechanismus durch Gasionen

In Gasen werden durch natürliche Strahlung paarweise Gasionen mit der Erzeugungsrate $\frac{dn_{IP}}{dt}$ erzeugt, die sich im elektrischen Feld gerichtet bewegen. Sind Gasionen dem elektrischen Feld, das von Oberflächenladungen erzeugt wird, ausgesetzt, wandern diese entlang der elektrischen Feldlinien, bis sie rekombinieren oder die geladene Isolierstoffoberfläche erreichen (vgl. Kapitel 4.3.1). Die aus diesem Mechanismus auf der Teilfläche $A(r)$ (= Fläche zwischen zwei auf der Oberfläche entspringenden Feldlinien) resultierende Stromdichte berechnet sich zu:

$$J_G(r, t) = \frac{e}{A(r)} \int_{V_c(r, t)} \frac{dn_{IP}}{dt} dV \quad \text{Gl. 129}$$

Hierbei entspricht das effektive Einfangvolumen V_c dem Gasvolumen, in welchem die Einfanggrenzfeldstärke E_c überschritten ist (vgl. Kapitel 4.3.1). Für die in dieser Arbeit

durchgeführten Messungen des Ladungsabbaus in metallischen Gefäßen mit geringem Luftvolumen wurde insbesondere der Ladungsabbau im Zentrum des Ladungsgebiets betrachtet (Zentrum mit $r = 0$, elektrische Feldstärke im Gasraum oberhalb des Plattenzentrums beträgt bis zu 1 kVmm^{-1} , d.h. alle Gasionen tragen zum Ladungsabbau bei). Das Einfangvolumen im Zentrum einer ladungsbehafteten Isolierstoffplatte, die sich in einem metallischen Zylinder befindet (vgl. Kapitel 5.4), wird durch Berechnung des Feldverlaufs mit dem FEM-Programm Ansys bestimmt. Hierzu wird eine glockenförmige Oberflächenpotentialverteilung als Randbedingung auf der Isolierstoffoberfläche vorgegeben (siehe Abbildung 5-6). Die glockenförmige Potentialverteilung $\varphi(x, y)$ kann für die Feldberechnung aufgrund der rotationssymmetrischen Gestalt als ein zweidimensionales Oberflächenpotential $\varphi(r)$ ($r \geq 0$) dargestellt werden (siehe Abbildung 7-1 unten). Die elektrischen Feldlinien wurden hierbei nur innerhalb eines Radius von $r < 60 \text{ mm}$ gezeichnet (vgl. Abbildung 7-1 oben), da lediglich die Feldlinien im Zentrum von Interesse sind.

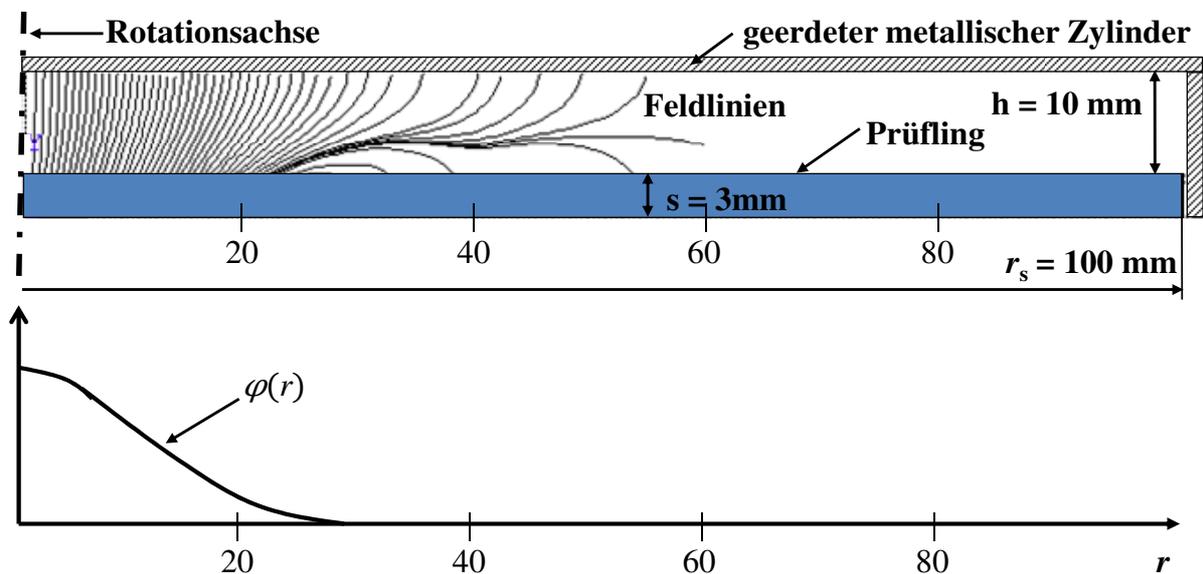


Abbildung 7-1: Verlauf der elektrischen Feldlinien im geerdeten, metallischen Zylinder

Im Zentrum des Ladungsgebiets verlaufen die elektrischen Feldlinien im geerdeten, metallischen Zylinder nahezu parallel zur Rotationsachse (Homogenfeld). Die aus dem Neutralisationsmechanismus resultierende Stromdichte im Zentrum des Ladungsgebiets $r = 0$ berechnet sich somit zu:

$$J_G(0, t) = e \cdot \frac{dn_{IP}}{dt} \cdot h \quad \text{Gl. 130}$$

Unter der Annahme einer konstanten natürlichen Ionisationsrate von 2 Ionenpaaren pro Kubikzentimeter und Sekunde ($\text{IP cm}^{-3}\text{s}^{-1}$), welche in einem mit Stickstoff gefüllten metallischen Kessel bei 0,1 MPa gemessen wurde [KIN-86], nimmt die aus dem Neutralisationsmechanismus resultierende Stromdichte einen Wert von $3,2 \cdot 10^{-19} \text{ Acm}^{-2}$ an

($h = 10 \text{ mm}$). Um abschätzen zu können, bis zu welchem maximalen spezifischen Durchgangswiderstand Neutralisation durch Gasionen vernachlässigt werden darf, erfolgt ein Vergleich mit der durch elektrische Volumenleitung im Zentrum der aufgeladenen Platte verursachten Stromdichte $J_I(0, t)$. Die Annahme ist gerechtfertigt, wenn gilt:

$$J_I(0, t) = \frac{\varphi(0) \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)}{s \cdot \rho_D} \gg J_G(0, t) \quad \text{Gl. 131}$$

Im Falle eines maximalen Oberflächenpotentials von $\varphi(0) = 10 \text{ kV}$, was ein im Rahmen dieser Arbeit typischer Potentialwert im Zentrum der geladenen Platten ist, kann für den spezifischen Durchgangswiderstand folgende Bestimmungsgleichung gefunden werden:

$$\rho_D \ll 10^{23} \Omega\text{cm} \quad \text{Gl. 132}$$

Bei dieser Betrachtung ist zu beachten, dass das gemessene Oberflächenpotential $\varphi(0)$ größer ist als das während des Ladungsabbaus vorliegende Potential, weil die dielektrische Verschiebungsdichte im Gas $D_G(0, t)$ bei geschlossenem Zylinder gegenüber der Verschiebungsdichte im Isolierstoff $D_I(0, t)$ nicht mehr vernachlässigbar ist (vgl. Kapitel 4.3.2). Mithilfe von numerischer Feldrechnung wurde im geschlossenen Zylinder eine maximale relative Abweichung vom Messwert $\varphi(0)$ von 2% ermittelt. Berücksichtigt man zusätzlich das mit zunehmender Ladungsabbaudauer um mehr als eine Größenordnung abnehmende Oberflächenpotential $\varphi(0)$ (d.h. $\varphi(0) \rightarrow \varphi(0, t)$), dann kann angenommen werden, dass der Beitrag des Neutralisationsmechanismus zum Ladungsabbau bei Werkstoffen mit einem spezifischen Durchgangswiderstand $\rho_D \leq 10^{21} \Omega\text{cm}$ vernachlässigbar ist.

7.1.2 Zeitlicher Abbau der Oberflächenpotentialverteilung

Der zeitliche Verlauf der Oberflächenpotentialverteilung wurde in regelmäßigen Abständen nach dem Aufladen der Plattenprüflinge gemessen. Der Abbau des Oberflächenpotentials erfolgte im untersuchten Temperaturbereich auf allen verwendeten Werkstoffen örtlich gleichmäßig, was exemplarisch für EP1 bei einer Umgebungstemperatur von 333 K in Abbildung 7-2 gezeigt wird. Da im Rahmen dieser Arbeit stets rotationssymmetrische Oberflächenpotentialverteilungen gemessen wurden, wurde für die folgende Ergebnisdiskussion ausschließlich eine zweidimensionale Darstellungsform gewählt (Abbildung 7-3). Ein „Auseinanderfließen“ der Oberflächenpotentialverteilung fand aufgrund der während den Ladungsmessungen vorherrschenden geringen relativen Luftfeuchte kleiner 50% und dem damit verbundenen hohen spezifischen Oberflächenwiderstand auf keinem Plattenprüfling statt (vgl. Kapitel 6.5). Zudem wurde keine kraterförmige Gestalt der Oberflächenpotentialverteilung beobachtet, was die Annahme eines vernachlässigbaren Beitrags des Neutralisationsmechanismus durch Gasionen bestätigt (vgl. Kapitel 7.1.1).

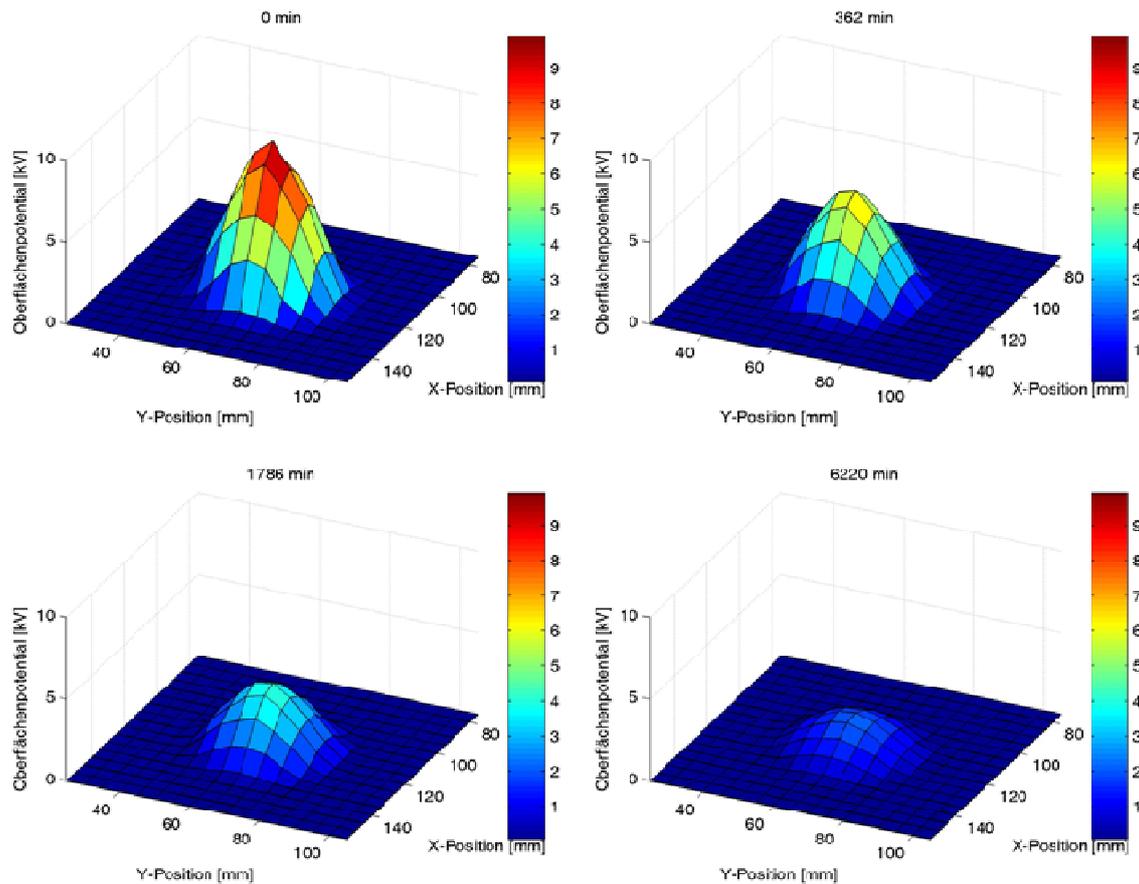


Abbildung 7-2: Zeitlicher Verlauf der Oberflächenpotentialverteilung auf einem 3 mm dicken Plattenprüfling aus EP1 bei einer Umgebungstemperatur von 333 K, < 50% r. F.

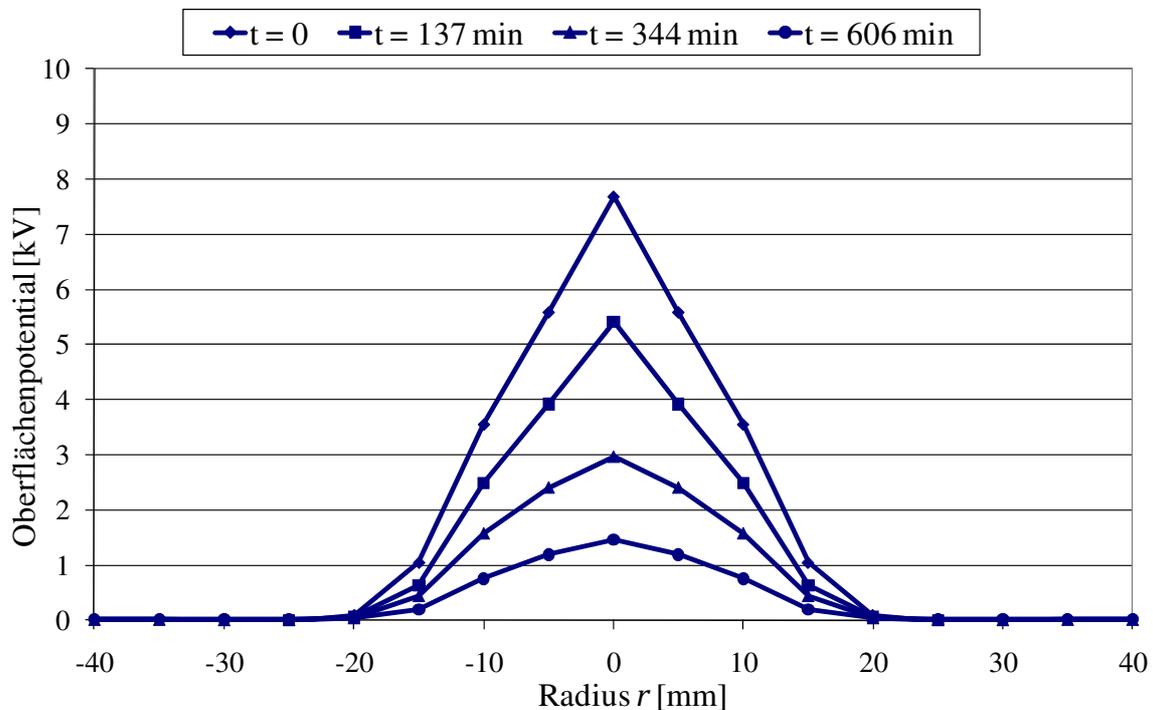


Abbildung 7-3: Zeitlicher Verlauf der Oberflächenpotentials auf einem 3 mm dicken Plattenprüfling aus EP1 bei einer Umgebungstemperatur von 373 K, < 50% r. F.

Durch Lagerung der Prüflinge in dem kleinen metallischen Zylinder kann folglich ein durch elektrische Volumenleitung dominierter Ladungsabbau „erzwungen“ werden. Mit Ausnahme des PTFE Prüflings nimmt der spezifische Durchgangswiderstand aller verwendeten Werkstoffe mit zunehmender Umgebungstemperatur ab, woraus eine erhöhte elektrische Volumenleitung und eine damit verbundene höhere Geschwindigkeit des Ladungsabbauprozesses resultieren (Abbildung 7-3).

7.1.3 Verfahren zur Bestimmung des spezifischen Durchgangswiderstands

Zur Bestimmung des spezifischen Durchgangswiderstands wird im Folgenden der zeitliche Verlauf des gemessenen Oberflächenpotentials $\varphi(r, t)$ im Zentrum des Ladungsgebiets betrachtet ($r = 0$). Für eine bessere Vergleichbarkeit wird das Oberflächenpotential im Zentrum normiert dargestellt, wobei die Normierung auf den Anfangswert des Oberflächenpotentials direkt nach der Aufladung $\varphi_0 = \varphi(0, 0)$ erfolgt. Wie bereits im vorangehenden Kapitel beschrieben wurde, verläuft der Potentialabbau im Zentrum der aufgeladenen Plattenprüflinge bei hohen Umgebungstemperaturen schneller, was exemplarisch für EP1 in Abbildung 7-4 gezeigt wird.

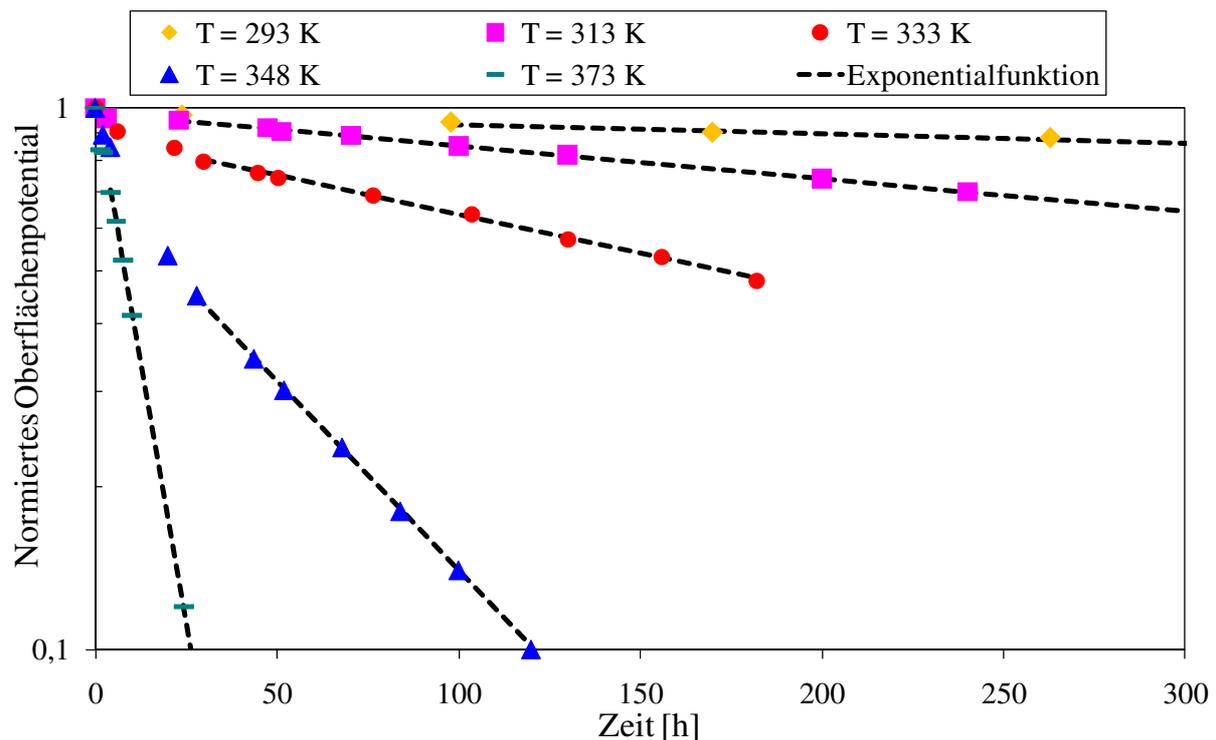


Abbildung 7-4: Zeitlicher Verlauf des normierten Oberflächenpotentials im Zentrum eines 3 mm dicken Plattenprüflings aus EP2 bei verschiedenen Umgebungstemperaturen, $\varphi_0 \approx 10$ kV, < 50% r. F.

Die zu verschiedenen Zeitpunkten gemessenen Oberflächenpotentialwerte $\varphi(0, t)$ wurden schrittweise mithilfe der Methode der kleinsten Quadrate an eine Exponentialfunktion

approximiert und der Pearsonsche Korrelationskoeffizient R ermittelt. Im ersten Schritt wurden zunächst alle gemessenen Potentialwerte für die Approximation berücksichtigt. Lag keine ausreichend gute Übereinstimmung mit einer Exponentialfunktion vor (d.h. $R^2 < 0,99$), wurde im zweiten Schritt der erste gemessene Potentialwert $\varphi(0,0)$ vernachlässigt und nur die verbleibende Potentialkurve bei $t \geq t_2$ an die Exponentialfunktion approximiert ($t_2 =$ Zeitpunkt der zweiten Messung). Auf diese Weise wurden bei der n -ten Approximation nur mehr die gemessenen Potentialwerte $\varphi(0,t)$ bei $t \geq t_n$ betrachtet ($t_n =$ Zeitpunkt der n -ten Messung). Die schrittweise Approximation wurde solange wiederholt bis das Quadrat des Korrelationskoeffizienten R^2 einen Wert größer 0,99 aufweist. Erst dann wurde die Annahme eines exponentiellen Ladungsabbaus als gerechtfertigt angesehen und die Zeitkonstante τ des Potentialabbaus wurde bestimmt (Tabelle 29). Die Potentialabbaudauer t_R , nach welcher ein exponentieller Potentialabbau eintritt, liegt bei den Prüflingen aus EP1, EP2 und PTFE und bei Temperaturen $T \leq 348$ K im Bereich von 24 bis 50 Stunden. Nach dieser Zeitdauer t_R ist folglich der Einfluss langsam veränderlicher Polarisationsmechanismen auf den Potentialabbau vernachlässigbar und es findet vorwiegend elektrische Volumenleitung statt (d.h. dielektrische Sprungantwort $f(t_R) \approx 0$, vgl. Kapitel 4.3.3). Lediglich die auf EP1 und EP2 bei $T = 373$ K gemessenen Oberflächenpotentialwerte folgen bereits nach einer Potentialabbaudauer $t_R \approx 4$ h dem exponentiellen Verlauf, was aufgrund der bei hohen Umgebungstemperaturen beobachteten verringerten Zeitdauer bis zum Erreichen eines stationären Sättigungsstroms zu erwarten war (vgl. Kapitel 6.2.1).

Die relative Permittivität ϵ_r wurde an 1 mm dicken Platten aus denselben Werkstoffen ($\varnothing = 95$ mm, getrocknet bei $T = 348$ K in Wärmeschrank) bei einer Prüfwechselfspannung von $U_{RMS} = 2,5$ kV bestimmt (Frequenz $f = 50$ Hz). Die Prüflinge aus EP1 weisen die größte relative Permittivität von $\epsilon_r = 3,7$ auf, gefolgt von EP2 mit $\epsilon_r = 3,6$ und PTFE mit $\epsilon_r = 2,1$. Unter der Annahme, dass sich die relative Permittivität der Werkstoffe in dem untersuchten Temperaturbereich von 293 K $< T < 373$ K nicht signifikant ändert, kann der spezifische Durchgangswiderstand ρ_D der Werkstoffe wie folgt ermittelt werden:

$$\rho_D = \frac{\tau}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad \text{Gl. 133}$$

Ein Vergleich der bei EP1 und EP2 durch Strommessung und Ladungsmessung ermittelten Widerstandswerte zeigt bei Temperaturen von 333 K und 348 K eine gute Übereinstimmung (Tabelle 29). Lediglich bei $T = 373$ K liegt ein Faktor 3 zwischen den Widerstandswerten, der durch die regelmäßige Messung der Oberflächenpotentialverteilung bedingt sein kann. Da die Ladungsmessung bei Raumtemperatur stattfand (ca. 15 Minuten bis Prüflinge wieder im Ofen waren) ist anzunehmen, dass die auf $T = 373$ K temperierten Plattenprüflinge rasch abkühlen, der Durchgangswiderstand deshalb zunimmt und somit der Potentialabbau verlangsamt wird. Mithilfe des Verfahrens zur Widerstandsbestimmung via Potentialabbau können Widerstandswerte für EP1 und EP2 bei Temperaturen $T \leq 313$ K größer $5 \cdot 10^{18} \Omega \text{cm}$

angegeben werden, die mittels Strommessung nicht bestimmbar sind. Im Fall von PTFE liegt demzufolge ein außerordentlich hoher spezifischer Durchgangswiderstand $\rho_D > 10^{20} \Omega\text{cm}$ vor, der auf den hohen Kristallisationsgrad (vgl. Kapitel 2.3.2) und die elektretischen Eigenschaften von PTFE zurückzuführen ist. Werkstoffe mit elektretischem Verhalten weisen im Werkstoffinneren eine permanente lokale elektrische Polarisation auf, die beispielsweise aus einer dauerhaften oder nur sehr langsam abklingenden Orientierung von Dipolen resultiert. Elektrisch polarisierte Bereiche fungieren als tiefe Haftstellen, so dass Elektrete eine stark reduzierte Ladungsträgerbeweglichkeit besitzen und Widerstandswerte größer $10^{20} \Omega\text{cm}$ keine Seltenheit darstellen [SES-87].

Das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Verfahren zur Bestimmung des spezifischen Durchgangswiderstands via Ladungsabbau ist eine geeignete Methode zur Bestimmung von hohen spezifischen Durchgangswiderständen in einem Bereich von $\rho_D < 10^{21} \Omega\text{cm}$, welche mittels Strommessung bei niedrigen Feldstärken $E \leq 3,3 \text{ kVmm}^{-1}$ nicht bestimmbar sind.

Umgebungs- temperatur [K]	Werk- stoff	τ [h]	ρ_D bestimmt via Ladungsabbau [Ωcm]	ρ_D bestimmt via Strommessung [Ωcm]
293	EP1	2500	$2,7 \cdot 10^{19}$	$> 5 \cdot 10^{18}$
	EP2	2500	$3 \cdot 10^{19}$	$> 5 \cdot 10^{18}$
	PTFE	33333	$6,5 \cdot 10^{20}$	$> 5 \cdot 10^{18}$
313	EP1	833	$9,2 \cdot 10^{18}$	$> 5 \cdot 10^{18}$
	EP2	385	$8,1 \cdot 10^{18}$	$> 5 \cdot 10^{18}$
	PTFE	-	-	$> 5 \cdot 10^{18}$
333	EP1	133	$1,5 \cdot 10^{18}$	$1,5 \cdot 10^{18}$
	EP2	303	$3,4 \cdot 10^{18}$	$3,8 \cdot 10^{18}$
	PTFE	-	-	$> 5 \cdot 10^{18}$
348	EP1	49,8	$5,5 \cdot 10^{17}$	$4,6 \cdot 10^{17}$
	EP2	62	$7,0 \cdot 10^{17}$	$6,7 \cdot 10^{17}$
	PTFE	10000	$1,9 \cdot 10^{20}$	$> 5 \cdot 10^{18}$
373	EP1	7,1	$7,8 \cdot 10^{16}$	$2,7 \cdot 10^{16}$
	EP2	11	$1,3 \cdot 10^{17}$	$4,5 \cdot 10^{16}$
	PTFE	-	-	$> 5 \cdot 10^{18}$

Tabelle 29 Spezifischer Durchgangswiderstand von verschiedenen 3 mm dicken plattenförmigen Werkstoffen und Zeitkonstanten des Ladungsabbaus durch elektrische Volumenleitung in Abhängigkeit von der Umgebungstemperatur

7.2 Einfluss der relativen Luftfeuchte

Der Einfluss der relativen Luftfeuchte auf den Ladungsabbau wurde auf 3 mm dicken Plattenprüflingen aus EP1, EP2, RTV und PTFE untersucht. Dazu wurden die aufgeladenen Prüflinge in geerdete Behälter aus Edelstahl gelegt, in welchen eine konstante relative Luftfeuchte herrschte (Prüfablauf siehe Kapitel 5.4). Der Beitrag des Neutralisationsmechanismus durch Gasionen ist aufgrund des geringen Luftvolumens in den Edelstahlbehältern vernachlässigbar (vgl. Kapitel 7.1.1), so dass der Ladungsabbau vorwiegend durch elektrische Volumen- und Oberflächenleitung bestimmt ist. Der Beitrag der Oberflächenleitung zum Ladungsabbau sollte hierbei durch Variation der relativen Luftfeuchte verändert werden.

7.2.1 Simulation des Ladungsabbaus durch elektrische Oberflächenleitung

Der Ladungsabbau durch elektrische Oberflächenleitung wurde an dem Modell der kreisförmigen Isolierstoffplatte (Dicke = 3 mm, $\varnothing = 200$ mm) simuliert, die in einem geerdeten metallischen Zylinder (Höhe = 13 mm, $\varnothing = 225$ mm) platziert ist. Im Zentrum der aufgeladenen Isolierstoffplatte befindet sich eine glockenförmige Oberflächenpotentialverteilung, die für den ersten Schritt der iterativen Feldrechnung als Randwert vorgegeben wurde (siehe $t = 0$ in Abbildung 7-5). Die Funktionsweise des Simulationsprogramms ist in Kapitel 4.3.2 und in [LED-08] beschrieben. Im Folgenden wird der simulierte zeitliche Verlauf der Oberflächenpotentialverteilung betrachtet, der sich bei verschiedenen spezifischen Oberflächenwiderständen ergibt. Grundsätzlich führt elektrische Oberflächenleitung zu einem „Auseinanderfließen“ der Oberflächenpotentialverteilung (Abbildung 7-5). Je kleiner der Widerstand für die Simulation gewählt wird, desto schneller fließen die Ladungen auseinander. Um einen direkten Vergleich des simulierten zeitlichen Oberflächenpotentialabbaus bei verschiedenen spezifischen Oberflächenwiderstandswerten zu ermöglichen, wird das Oberflächenpotential im Zentrum des Ladungsgebiets betrachtet. Hierfür wird das auf den maximalen Potentialwert $\varphi_0 = \varphi(0,0)$ bezogene Oberflächenpotential im doppelt logarithmischen Maßstab über der Zeit dargestellt (Abbildung 7-6).

Es wird deutlich, dass ein größerer Oberflächenwiderstand zu einer Verlangsamung des Potentialabbaus und zu einer Parallelverschiebung des simulierten Potentialverlaufs hin zu größeren Abbaudauern führt. Die Potentialkurven im doppelt logarithmischen Maßstab weisen die gleiche Steigung auf, sobald ein normierter Potentialwert von 0,3 unterschritten wird. Die Zeitdauer bis zum Erreichen eines normierten Potentials von 0,3 im Zentrum des Plattenprüflings ist hierbei direkt proportional zu dem für die Simulation gewählten spezifischen Oberflächenwiderstand ρ_s . Diese Proportionalität kann wiederum zur Abschätzung des spezifischen Oberflächenwiderstands der für die Ladungsabbaumessungen verwendeten Plattenprüflinge genutzt werden, indem die Zeit bis zum Erreichen eines normierten Potentialwerts von 0,3 aus den Messwerten bestimmt wird (siehe Kapitel 7.2.2).

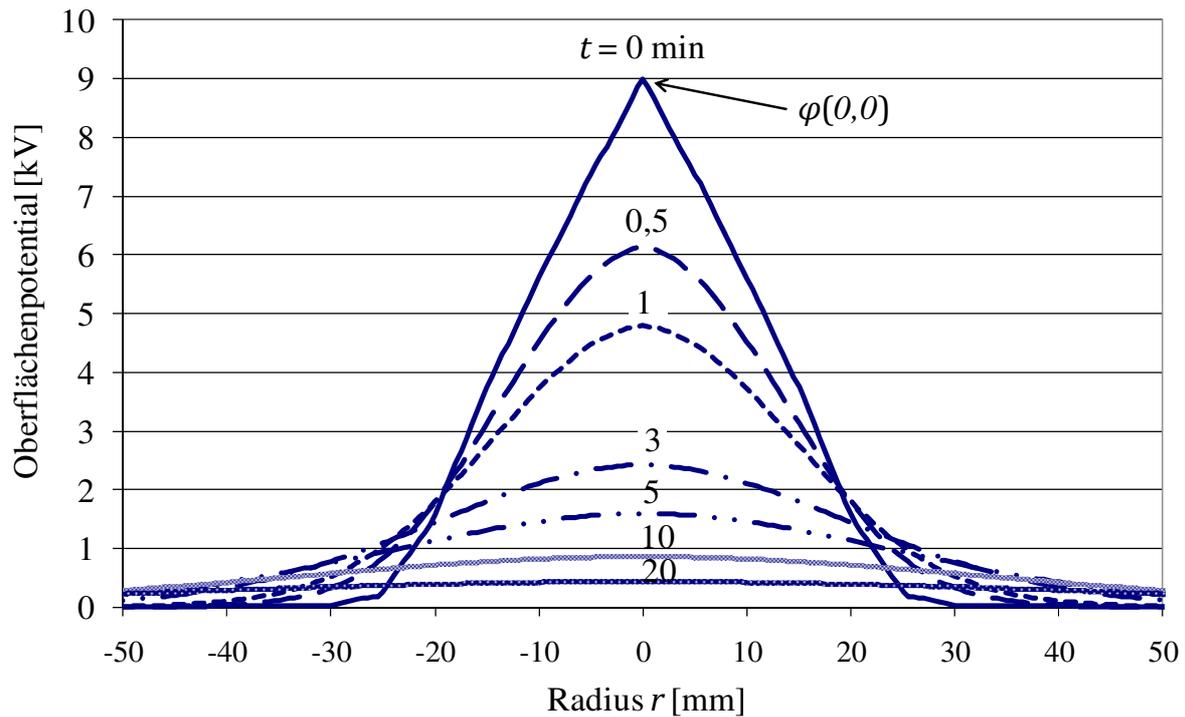


Abbildung 7-5: Simulierter Abbau der Oberflächenpotentialverteilung durch Oberflächenleitung mit einem spezifischen Oberflächenwiderstand $\rho_S = 10^{14}\Omega$; $\rho_D = \infty$

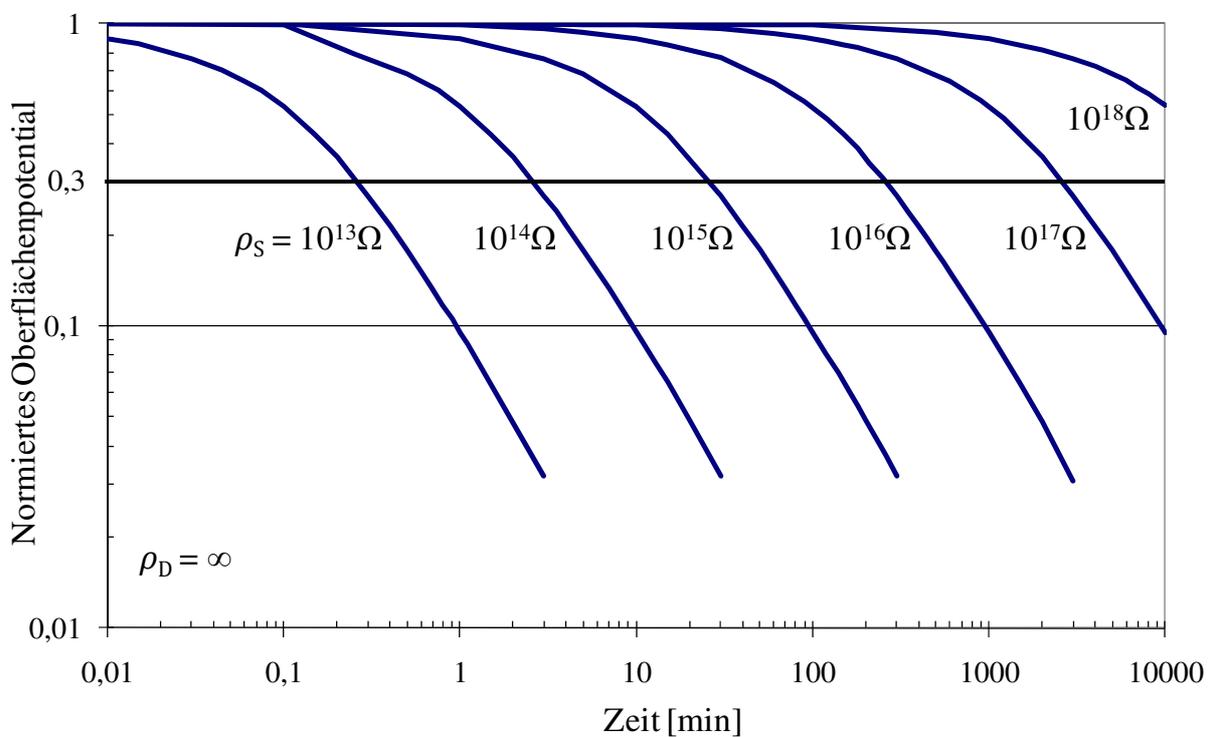


Abbildung 7-6: Simulierter Verlauf des normierten Oberflächenpotentials im Zentrum des geladenen Plattenprüflings ($r = 0$) in Abhängigkeit vom spezifischen Oberflächenwiderstand

An dieser Stelle soll erwähnt werden, dass die Gestalt der für die Simulation des Potentialabbaus vorgegebenen Potentialverteilung einen wesentlichen Einfluss auf die Geschwindigkeit des „Auseinanderfließens“ besitzt. Maßgebend ist hierbei die Steilheit der Potentialverteilung im Bereich des Plattenzentrums, durch welche die von den akkumulierten Ladungsträgern erzeugte Tangentialfeldstärke bestimmt wird. Mithilfe der in Kapitel 5.4 vorgestellten Auflademethode (Spitze-Platte-Anordnung) kann aber auf allen Werkstoffprüflingen reproduzierbar eine Oberflächenpotentialverteilung ähnlich zu der in Abbildung 7-5 gezeigten Verteilung erzeugt werden, so dass ein Vergleich der Messergebnisse mit den hier gezeigten Simulationsergebnissen zulässig ist.

Vergleich der Stromdichten im Isolierstoffvolumen und auf der Isolierstoffoberfläche

Für eine Abschätzung des Grenzwerts des spezifischen Oberflächenwiderstands, unterhalb welchem das „Auseinanderfließen“ der Oberflächenladungsdichte durch elektrische Oberflächenleitung dominiert wird, erfolgt eine Gegenüberstellung der Stromdichtekomponenten im Isolierstoffvolumen $J_I(r, t)$ und auf der Isolierstoffoberfläche $J_S(r, t)$ (vgl. Kapitel 4.3). Elektrische Oberflächenleitung ist der dominante Mechanismus, wenn gilt:

$$J_S(r, t) \gg J_I(r, t) \quad \text{d.h.} \quad \frac{1}{\rho_S} \cdot \frac{\partial[rE_S(r, t)]}{2\pi r \partial r} \gg \frac{E_I(r, t)}{\rho_D} \quad \text{Gl. 134}$$

Für den Fall der in Abbildung 7-5 zum Zeitpunkt $t = 0$ vorliegenden Anfangspotentialverteilung mit nahezu konstanter Steilheit im Bereich $r < 20$ mm (d.h. $\frac{\partial E_S(r, t)}{\partial r} \approx 0$), kann Gl. 134 wie folgt vereinfacht werden:

$$\rho_S \ll \frac{E_S(r, t) \cdot \rho_D}{E_I(r, t) 2\pi r} \quad \text{Gl. 135}$$

Der Grenzwert ist für den Fall der Anfangspotentialverteilung aus Abbildung 7-5 und einem spezifischen Durchgangswiderstand von $\rho_D = 3 \cdot 10^{19} \Omega \text{cm}$, der für EP1 und EP2 bei $T = 293$ K bestimmt wurde (vgl. Kapitel 7.1.3), in Abbildung 7-7 dargestellt.

Der Übergang von einem durch elektrische Volumenleitung dominierten Ladungsabbau zu einem durch elektrische Oberflächenleitung verursachten Auseinanderfließen der Oberflächenpotentialverteilung sollte gemäß dieser Berechnungsweise auf den Plattenprüflingen aus EP1 und EP2 bei einem spezifischen Oberflächenwiderstand $\rho_S \ll 10^{18} \Omega$ erfolgen. Berücksichtigt man, dass die Feldstärkekomponente $E_S(r, t)$ während des Ladungsabbaus um mehr als eine Größenordnung abnimmt, ist eine Dominanz der elektrischen Oberflächenleitung auf den EP1 und EP2 Prüflingen bei einem spezifischen Oberflächenwiderstand $\rho_S \leq 10^{16} \Omega$ zu erwarten. Diese Berechnungsweise ist auch für andere Werkstoffe mit bekanntem spezifischen Durchgangswiderstand durchführbar. Für RTV und PTFE ist dies jedoch nicht sinnvoll, da bei diesen Werkstoffen der Beitrag der elektrischen

Oberflächenleitung zum Ladungsabbau stets vernachlässigbar ist, wie im folgenden Kapitel gezeigt wird.

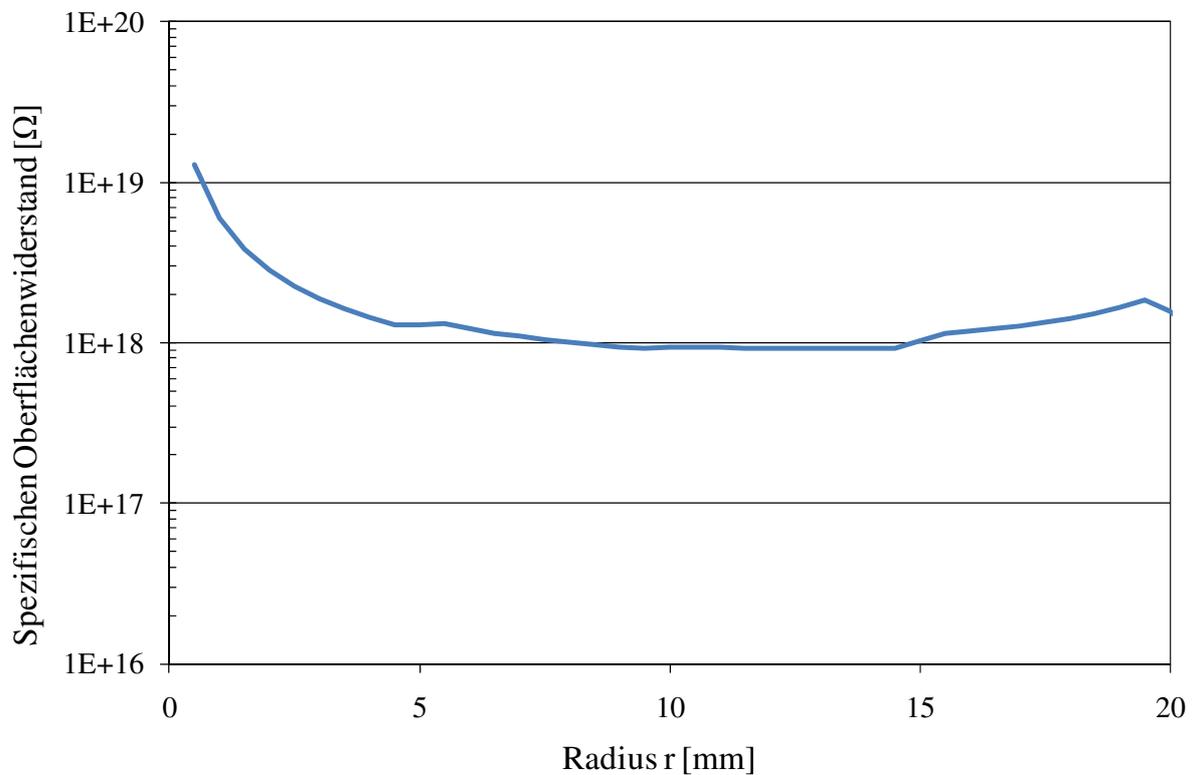


Abbildung 7-7: Spezifischer Oberflächenwiderstand, bei welchem sich zum Zeitpunkt $t = 0$ Stromdichtegleichheit $J_S(r, 0) = J_I(r, 0)$ einstellt; $r < 20$ mm, $\rho_D = 3 \cdot 10^{19} \Omega \text{cm}$

7.2.2 Zeitlicher Abbau der Oberflächenpotentialverteilung

Auf den Plattenprüflingen aus EP1 und EP2 findet gemäß den theoretischen Erwartungen bei relativen Feuchten größer als 50% (größer als 63% bei EP1) ein nahezu symmetrisches Auseinanderfließen der Oberflächenpotentialverteilung statt, was exemplarisch für EP2 in Abbildung 7-8 gezeigt wird. Dieser Effekt deutet auf einen maßgeblichen Beitrag von elektrischer Oberflächenleitung hin. Die Geschwindigkeit der symmetrischen Verformung nimmt mit der eingestellten relativen Umgebungsfeuchte zu, so dass bei 73% relativer Feuchte bereits nach 19 Minuten nur noch 5% des ursprünglichen Oberflächenpotentials im Zentrum des Prüflings vorliegen (Abbildung 7-9). Da Messintervalle kleiner 20 Minuten nicht zulässig sind (vgl. Kapitel 5.4), kann bei relativen Luftfeuchten größer 73% keine genaue Angabe der Verformungsgeschwindigkeit erfolgen. Es ist jedoch von einer sehr raschen Verformung der Oberflächenpotentialverteilung auszugehen, was durch Experimente mit Plattenprüflingen aus EP1 und EP2 bei 80% r. F. bestätigt werden konnte, auf welchen nach einer Lagerungsdauer von 20 min keine Oberflächenladungen mehr vorhanden waren.

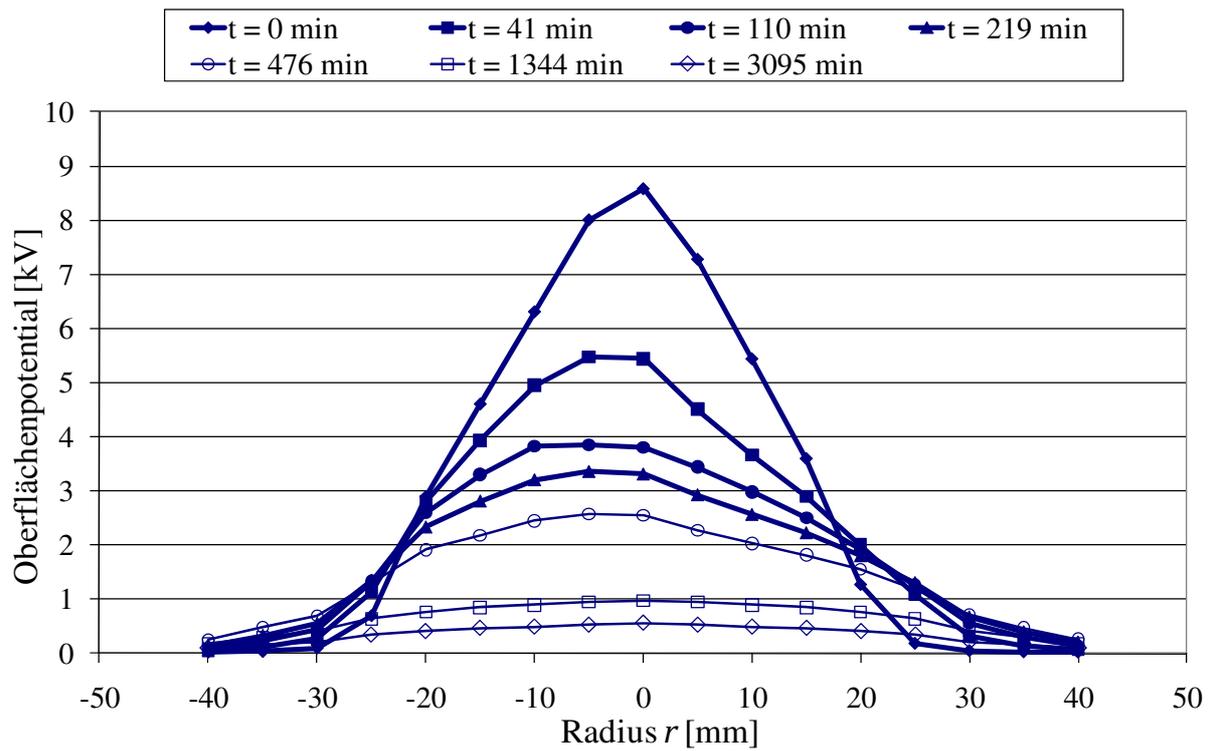


Abbildung 7-8: Zeitlicher Verlauf der gemessenen Oberflächenpotentialverteilung auf EP2 bei einer relativen Luftfeuchte von 53%

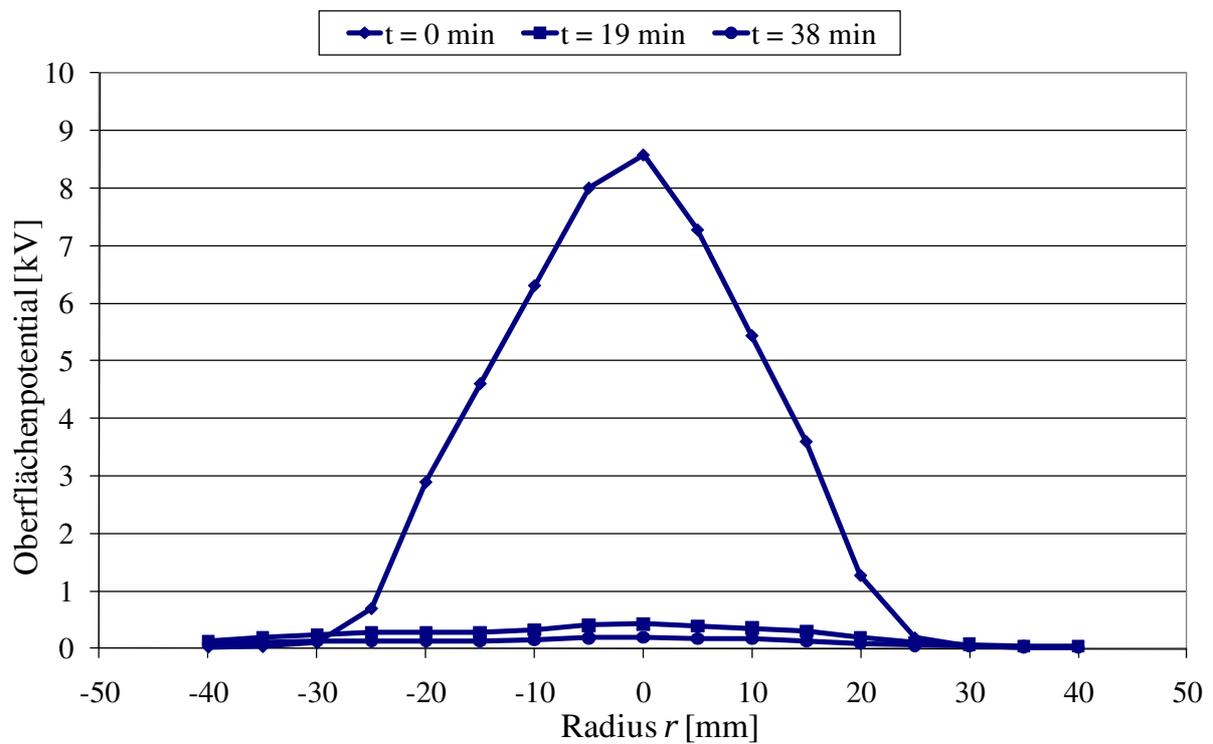


Abbildung 7-9: Zeitlicher Verlauf der gemessenen Oberflächenpotentialverteilung auf EP2 bei einer relativen Luftfeuchte von 73%

Messungen des Ladungsabbaus auf EP2 bei 33% relativer Feuchte und auf EP1 bei 53% und 63% haben gezeigt, dass keine Verformung des Ladungsgebiets sondern ein gleichmäßiger Ladungsabbau auftritt. In diesen Fällen wird der Ladungsabbau maßgeblich durch elektrische Volumenleitung bestimmt. Gleiches gilt für den Ladungsabbau auf den Plattenprüflingen aus RTV und PTFE, auf welchen selbst bei einer sehr hohen relativen Luftfeuchte von 80% kein „Auseinanderfließen“ der Oberflächenpotentialverteilung zu beobachten ist. Der Beitrag der elektrischen Oberflächenleitung zum Ladungsabbau ist demzufolge auf PTFE und RTV vernachlässigbar, was aufgrund des weitgehend feuchteunabhängigen und hohen spezifischen Oberflächenwiderstands größer $10^{17}\Omega$ zu erwarten war (vgl. Kapitel 6.5.2).

Für einen Vergleich der gemessenen zeitlichen Änderung der Oberflächenpotentialverteilung mit den Simulationsergebnissen in Kapitel 7.2.1 wird das normierte Oberflächenpotential im Zentrum der aufgeladenen Prüflinge betrachtet (Abbildung 7-10). Mit zunehmender relativer Feuchte erfolgt ein schnellerer Potentialabbau, so dass die gemessenen Potentialwerte hin zu kürzeren Ladungsabbauzeiten verschoben werden. Die auf EP2 gemessenen, normierten Potentialwerte bei 53% r. F., 63% r. F. und 73% r. F. weisen die gleiche Steigung wie die simulierten Potentialkurven auf, sobald ein normiertes Potential von 0,3 unterschritten wird. Die auf EP1 gemessenen, normierten Potentialwerte bei 53% r. F. weisen die gleiche Steigung wie die simulierten Potentialkurven auf, sobald ein normiertes Potential von 0,3 unterschritten wird.

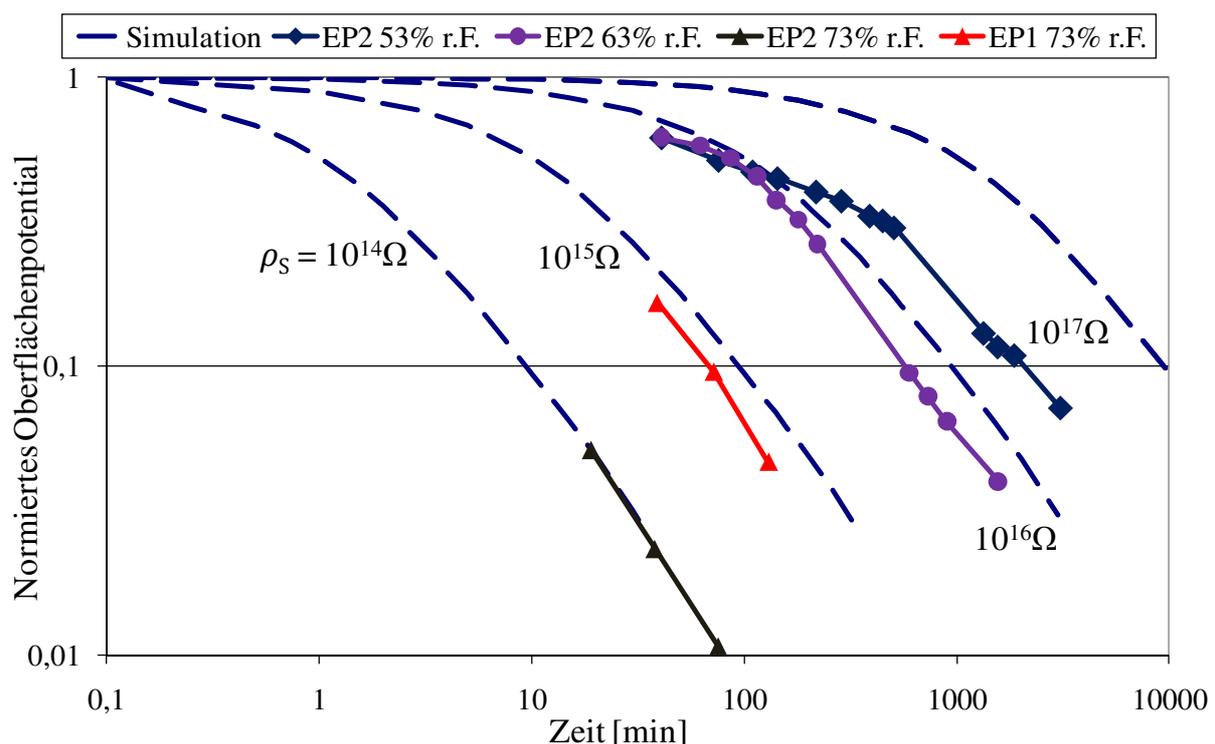


Abbildung 7-10: Vergleich des gemessenen und simulierten normierten Oberflächenpotentials im Zentrum der Plattenprüflinge aus EP1 und EP2 bei verschiedenen relativen Luftfeuchten

Auf EP1 ist ein solches Verhalten erst ab relativen Luftfeuchten größer 63% zu beobachten. Die gemessenen Potentialwerte sind also lediglich parallel zueinander verschoben, so dass mithilfe der aus den Simulationsergebnissen bekannten Proportionalität zwischen der Potentialabbauzeit und dem spezifischen Oberflächenwiderstand ρ_s (vgl. Kapitel 7.2.1) der

Oberflächenwiderstand der Plattenprüflinge während der Lagerung in den geschlossenen Edelstahlbehältern berechnet werden kann. Die auf diese Weise ermittelten Widerstandswerte stimmen gut mit den an denselben Plattenprüflingen durch Messung des Oberflächenstroms bei verschiedenen Luftfeuchten bestimmten Widerstandswerten überein (Tabelle 30, mittlere Feldstärke $E = 0,03 \text{ kVmm}^{-1}$, $T = 298 \text{ K}$, Elektrodenanordnung bestehend aus Kupferfolien mit $g = 3 \text{ mm}$). Zudem wird ersichtlich, dass der Übergang zu einer durch elektrische Oberflächenleitung dominierten Umverteilung der Oberflächenladungsdichte auf EP1 und EP2 bei einem spezifischen Oberflächenwiderstand von ca. $10^{16} \Omega$ erfolgt, was in sehr guter Übereinstimmung mit dem in Kapitel 7.2.1 berechneten Grenzwert ist.

Relative Luftfeuchte [%]	Werkstoff	ρ_S bestimmt via Strommessung [Ω]	ρ_S geschätzt via Ladungsabbaumessung [Ω]
30 – 33	EP1	$> 10^{17}$	Volumenleitung dominiert
	EP2	$> 10^{17}$	Volumenleitung dominiert
50 – 53	EP1	$5 \cdot 10^{16}$	Volumenleitung dominiert
	EP2	$2 \cdot 10^{16}$	$2 \cdot 10^{16}$
60 – 63	EP1	$1 \cdot 10^{16}$	Volumenleitung dominiert
	EP2	$7 \cdot 10^{15}$	$6 \cdot 10^{15}$
70 - 73	EP1	$9 \cdot 10^{14}$	$7 \cdot 10^{14}$
	EP2	$4 \cdot 10^{14}$	$1 \cdot 10^{14}$
80	EP1	$9 \cdot 10^{13}$	$< 1 \cdot 10^{14}$
	EP2	$5 \cdot 10^{13}$	$< 1 \cdot 10^{14}$

Tabelle 30 Vergleich des spezifischen Oberflächenwiderstands von EP1 und EP2 bei verschiedenen relativen Umgebungsfeuchten, bestimmt mittels Oberflächenstrommessung und mittels Ladungsabbaumessung

7.3 Fazit

Die Untersuchungen zum Einfluss der Umgebungstemperatur und der relativen Luftfeuchte auf den Ladungsabbau haben gezeigt, dass der Abbau von Oberflächenladungen auf Isolierstoffplatten, die einen spezifischen Oberflächenwiderstand größer $10^{16} \Omega$ besitzen und in metallischen Gefäßen mit sehr geringem Gasvolumen gelagert werden, maßgeblich durch elektrische Volumenleitung dominiert wird.

Diese Geometrie ist prinzipiell vergleichbar mit gasisolierten, metallgekapselten Anlagen mit begrenztem Gasvolumen, so dass die Ergebnisse im Rahmen dieser Arbeit auch für die Entwicklung solcher Anlagen für HGÜ-Systeme nützlich sind. Für diesen Zweck wird die Abschätzung und Gegenüberstellung der maßgeblichen Stromdichtekomponenten (d.h. Leitungsstromdichte durch Gas, durch Isolierstoffvolumen und über die Isolierstoffoberfläche)

mithilfe von numerischer Feldrechnung empfohlen, da hierdurch Informationen über das für den Zweck eines raschen Ladungsabbaus optimale Verhältnis zwischen verfügbarem Gasvolumen, spezifischem Durchgangs- und Oberflächenwiderstand gewonnen werden. Diese Informationen können dann für die optimale Auswahl von polymeren Werkstoffen oder dielektrischen Beschichtungen für den Einsatz in gasisolierten Anlagen bei Gleichspannungsbelastung berücksichtigt werden.

8 Potentialverteilung an Rohren bei Gleichspannungsbelastung

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Messung der Potentialverteilung an rohrförmigen Werkstoffen bei Gleichspannungsbelastung vorgestellt. Mithilfe der experimentell ermittelten Werte des spezifischen elektrischen Widerstands der rohrförmigen Prüflinge (vgl. Kapitel 6) soll ein quantitativer Zusammenhang zwischen den gemessenen Potentialverteilungen und den jeweiligen spezifischen Widerstandswerten hergestellt werden. Ferner wird ein im Rahmen dieser Arbeit entwickeltes Simulationsprogramm vorgestellt, mit welchem die zeitliche Änderung der Potentialverteilung von einer anfänglich kapazitiven zu einer resistiven Verteilung (kapazitiv-resistiver Feldübergang) unter Berücksichtigung von elektrischen Leitungsvorgängen im Gasvolumen berechnet werden kann. Das Gasvolumen des Prüfaufbaus kann bei der im Rahmen dieser Arbeit gewählten geringen elektrischen Feldbeanspruchung (maximale Prüfgleichspannung 3 kV) als weitgehend teilentladungsfrei betrachtet werden, so dass ausschließlich durch natürliche Strahlung erzeugte Gasionen zur elektrischen Leitung beitragen.

8.1 Programm zur Simulation des kapazitiv-resistiven Feldübergangs

8.1.1 Berechnungsgrundlagen und -modell

Der kapazitiv-resistive Feldübergang wurde an einem Isolierstoffrohr (Außendurchmesser $\varnothing = 92$ mm, Wanddicke 8 mm, Abstand zwischen Kopf- und Fußelektrode 160 mm) simuliert, das sich in einem geerdeten Hohlzylinder (Außendurchmesser 250 mm) befand. Die Hochspannung lag an der Kopfelektrode (Außendurchmesser 108 mm, Höhe 60 mm, Kantenradius 5 mm) an, die der Armatur einer realen Schaltstange nachempfunden war (vgl. Kapitel 5.5). Aufgrund des rotationssymmetrischen Aufbaus war die Berechnung anhand eines zweidimensionalen Modells ausreichend (Abbildung 8-1). Für jeden beliebigen Punkt $P(z)$ auf der Rohroberfläche (Zylinderkoordinaten) kann gemäß der Maxwellschen Kontinuitätsgleichung der folgende Zusammenhang hergestellt werden (vgl. Gl. 33 in Kapitel 2.3.2):

$$-\frac{\partial \sigma(z, t)}{\partial t} = J_G(z, t) - J_I(z, t) + J_S(z, t) \quad \text{Gl. 136}$$

$\sigma(z, t)$:	Oberflächenladungsdichte
$J_I(z, t)$:	Stromdichte im Isolierstoffvolumen (Richtung senkrecht zur Oberfläche)
$J_G(z, t)$:	Stromdichte im Gasvolumen (Richtung senkrecht zur Oberfläche)
$J_S(z, t)$:	Stromdichte auf der Isolierstoffoberfläche (Richtung tangential zur Oberfläche)

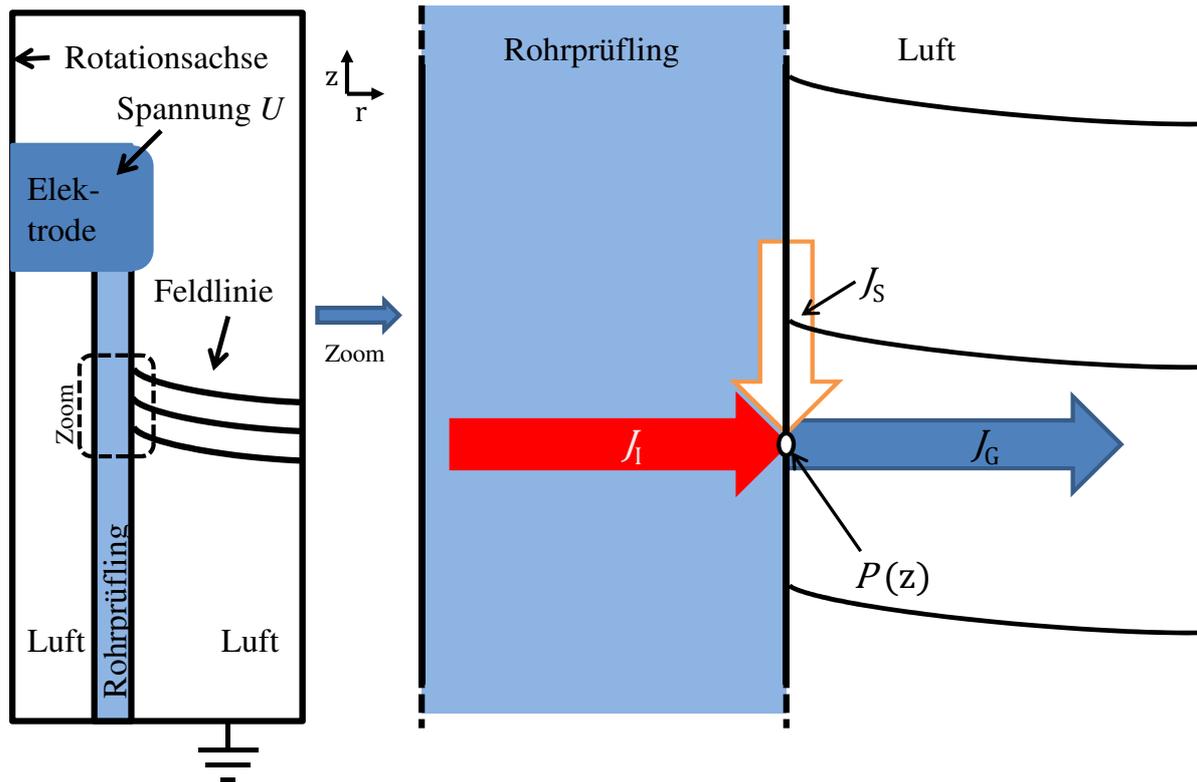


Abbildung 8-1: Modell eines Isolierstoffrohrs (links), Komponenten der Stromdichten an der Grenzfläche Rohr - Luft bei positiver Spannung U (rechts)

Die Stromdichte auf der Isolierstoffoberfläche kann gegenüber den Stromdichten im Gas- und Isolierstoffvolumen vernachlässigt werden, wenn entweder eine sehr gleichmäßige Verteilung der Tangentialfeldstärke oder ein sehr hoher spezifischer Oberflächenwiderstand auf der Rohroberfläche vorliegt (vgl. Kapitel 2.3.2). In den vorangehenden Kapiteln 6.5 und 7.2 wurde gezeigt, dass insbesondere in trockener Atmosphäre auf den untersuchten Werkstoffen kaum elektrische Oberflächenleitung stattfindet. Für einen Abgleich mit den bei verschiedenen Umgebungstemperaturen in trockener Atmosphäre gemessenen Potentialverteilungen (siehe Kapitel 8.3) wird deshalb der Term $J_S(z, t)$ bei der Simulation des kapazitiv-resistiven Feldübergangs vernachlässigt.

Die durch elektrische Leitung im Gasvolumen auf der Rohroberfläche verursachte Stromdichte $J_G(z, t)$ wurde mithilfe des Verlaufs der elektrischen Feldlinien ermittelt. Hierzu wird die Rohroberfläche in n gleich große Teilflächen unterteilt, wobei die i -te Teilfläche $A(i \cdot \Delta z)$ von den aus der Rohroberfläche bei $z = i \cdot \Delta z$ und $z = (i + 1) \cdot \Delta z$ austretenden elektrischen Feldlinien definiert ist (Abbildung 8-2). Mit den Annahmen, dass lediglich die Gasionen zur elektrischen Leitung beitragen, die sich in dem von diesen beiden Feldlinien eingeschlossenen Gasvolumen $V_c(i \cdot \Delta z, t)$ befinden und innerhalb von diesem eine elektrische Feldstärke von $E_c = 30 \text{ Vm}^{-1}$ überschritten ist (effektives Einfangvolumen), kann die auf der i -ten Teilfläche $A(i \cdot \Delta z)$ resultierende Stromdichte $J_G(i \cdot \Delta z, t)$ wie folgt berechnet werden (vgl. Kapitel 4.3.1):

$$J_G(i \cdot \Delta z, t) = \frac{e}{A(i \cdot \Delta z)} \frac{dn_{IP}}{dt} \cdot V_c(i \cdot \Delta z, t) \quad \text{Gl. 137}$$

$A(i \cdot \Delta z)$: Rohroberfläche, die von zwei elektrischen Feldlinien im Abstand Δz zueinander eingeschlossen ist

Der Abstand Δz zwischen zwei aus der Rohroberfläche austretenden elektrischen Feldlinien kann für die Simulation als frei wählbarer Parameter vorgegeben werden. Für diesen Zweck wurde eine Subroutine entwickelt, welche die elektrischen Feldlinien berechnet und darstellt, die an den Punkten $z = i \cdot \Delta z$ ($i = 0 \dots n$) aus der Rohroberfläche austreten (Abbildung 8-2).

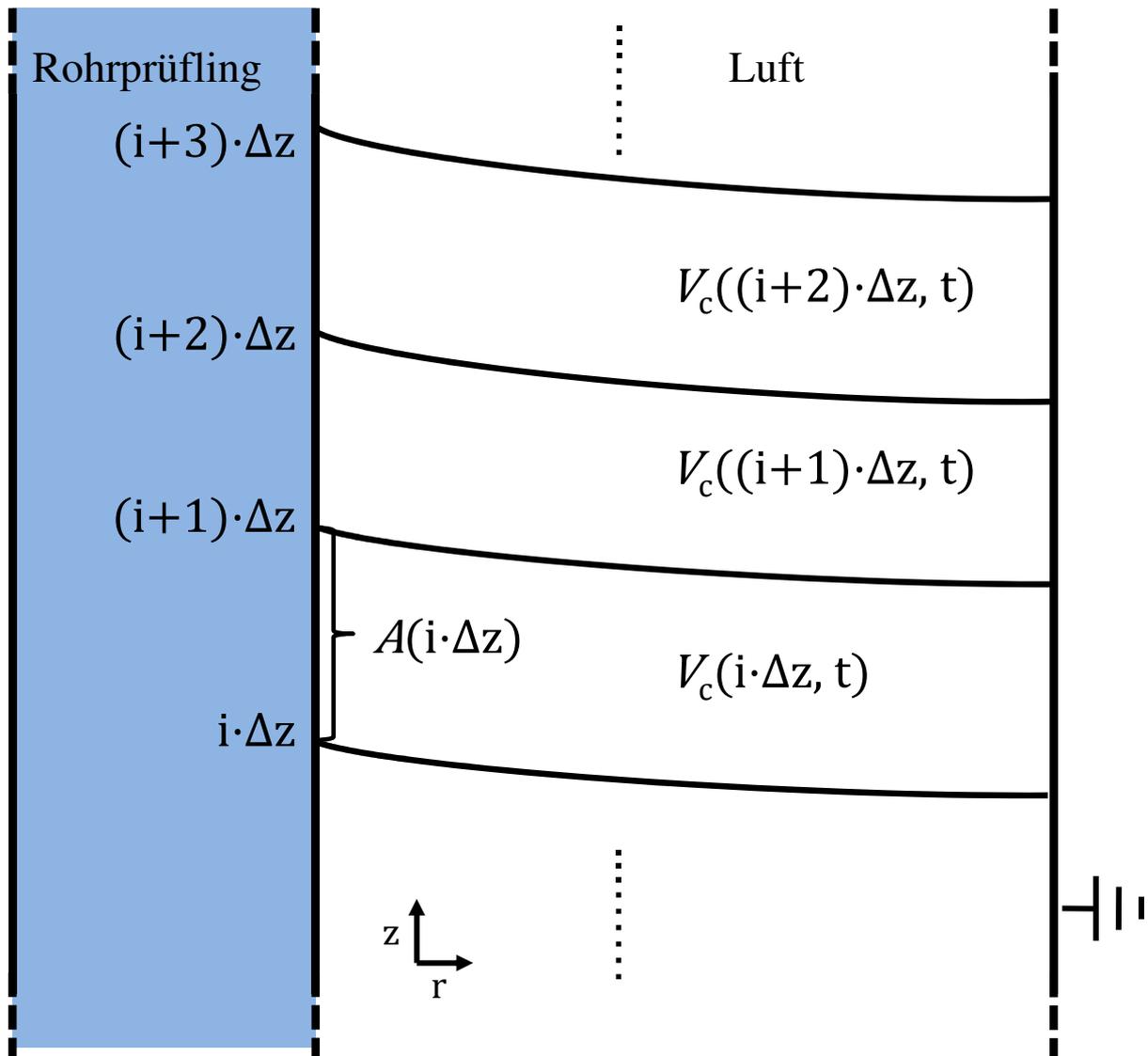


Abbildung 8-2: Bestimmung des effektiven Einfangvolumens zwischen benachbarten elektrischen Feldlinien, die aus der Rohroberfläche austreten

Die Bestimmung des i -ten effektiven Einfangvolumens $V_c(i \cdot \Delta z, t)$ erfolgte mithilfe einer weiteren in Ansys implementierten Subroutine. Diese ist derart gestaltet, dass das Teilvolumen berechnet wird, das von den beiden Feldlinien eingeschlossen ist, die an den Positionen $z = i \cdot \Delta z$ und $z = (i + 1) \cdot \Delta z$ aus der Rohroberfläche austreten und an der geerdeten Umhüllung enden (bei dem für die Simulation gewählten Potential $U = 3 \text{ kV}$ gilt im gesamten Gasraum $E > 30 \text{ Vm}^{-1}$). Hierbei ist zu beachten, dass sich der Verlauf der elektrischen Feldlinien im Luftraum und damit auch die effektiven Einfangvolumina an den Positionen z mit der Zeit ändern. Die Berechnung der effektiven Einfangvolumina muss folglich in jedem Zeitschritt der iterativen Berechnung durchgeführt werden (siehe Kapitel 8.1.2). Das elektrische Leitungsverhalten des Gases kann somit ohne die physikalisch inkorrekte Annahme einer konstanten Leitfähigkeit von Luft nachgebildet werden. Maßgebliche Kennwerte, die das Leitungsverhalten dominieren, sind demzufolge die Geometrie der Prüfanordnung, der Verlauf der elektrischen Feldlinien und die natürliche Ionenpaarerzeugungsrate.

Die Stromdichte im Isolierstoffvolumen $J_I(z, t) = E_I(z, t)\rho_D^{-1}$ wurde durch Berechnung der Normalkomponente des elektrischen Feldes $E_I(z, t)$ an verschiedenen Punkten $P(z)$ mithilfe numerischer Feldrechnung und einer in Ansys implementierten Subroutine zum Auslesen der Feldstärkewerte bestimmt. Der spezifische Durchgangswiderstand des rohrförmigen Prüflings ρ_D kann hierbei als frei wählbarer Simulationsparameter vorgegeben werden. Zur Berücksichtigung des Einflusses der dielektrischen Sprungantwort $f(t)$ des polymeren Werkstoffs auf den elektrischen Feldverlauf ist gemäß der in Kapitel 2.3.2 hergeleiteten Gl. 28 eine Lösung der folgenden Gleichung erforderlich (Annahmen: Oberflächenstromdichte vernachlässigbar, dielektrische Sprungantwort von Gasen $f_G(t) = 0$):

$$J_G(z, t) - J_I(z, t) = \frac{\partial \varepsilon_0}{\partial t} [E_I(z, t) - \varepsilon_r E_G(z, t)] + \frac{\partial \varepsilon_0}{\partial t} \int_{-\infty}^t f_I(t - \tau) E_I(z, t) d\tau \quad \text{Gl. 138}$$

Die obige Gleichung kann mithilfe von sehr aufwändigen numerischen Berechnungsalgorithmen gelöst werden [BER-03], [ROB-01]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde jedoch ein iterativer Lösungsansatz in Verbindung mit elektrischer Feldrechnung gewählt. Mit der Annahme, dass die zeitliche Änderung der elektrischen Feldstärke $E_I(z, t)$ nach der Spannungsbeanspruchung ($t \geq 0$) im Vergleich zur zeitlichen Änderung der dielektrischen Impulsantwort $f(t)$ langsam abläuft, kann $E_I(z, t)$ näherungsweise als Sprungfunktion zum Zeitpunkt $t = 0$ betrachtet werden und Gl. 138 geht über in:

$$J_G(z, t) - J_I(z, t) - \varepsilon_0 f(t) E_I(z, t) = \frac{\partial \varepsilon_0}{\partial t} [E_I(z, t) - \varepsilon_r E_G(z, t)] = - \frac{\partial \sigma(z, t)}{\partial t} \quad \text{Gl. 139}$$

$\sigma(z, t)$: Oberflächenladungsdichte an der Position z

Schließlich ergibt sich die zu lösende Gleichung wie folgt:

$$J_G(z, t) - \left[\frac{1}{\rho_D} + \varepsilon_0 f(t) \right] E_I(z, t) = J_G(z, t) - \frac{1}{\rho_D(t)} E_I(z, t) = - \frac{\partial \sigma(z, t)}{\partial t} \quad \text{Gl. 140}$$

$\rho_D(t)$: „fiktiver“ zeitabhängiger spezifischer Durchgangswiderstand

Die dielektrische Sprungantwort des polymeren Werkstoffs kann folglich durch einen fiktiven, zeitabhängigen Durchgangswiderstand berücksichtigt werden, der erst nach dem Abklingen der langsamen Polarisationsmechanismen zum Zeitpunkt t_R seinen konstanten Wert erreicht (d.h. $f(t_R) = 0$). Die Werte für den fiktiven zeitabhängigen spezifischen Durchgangswiderstand der verwendeten Werkstoffe können aus den in Kapitel 6 gezeigten Ladeströmen $i_C(t)$ berechnet werden, da gilt $1/\rho_D(t) \sim i_C(t) = Kf(t) + I_S$ (Konstante K , stationärer Ladestrom I_S).

8.1.2 Iteratives Berechnungsverfahren

Als Berechnungsgrundlage für das iterative Berechnungsverfahren dient die Kontinuitätsgleichung nach Maxwell, die gemäß den in Kapitel 8.1.1 diskutierten Überlegungen für jeden Punkt $P(z)$ der Rohroberfläche wie folgt lautet:

$$- \frac{\partial \sigma(z, t)}{\partial t} = J_G(z, t) - J_I(z, t) = J_G(z, t) - \frac{1}{\rho_D(t)} E_I(z, t) \quad \text{Gl. 141}$$

Durch Integration von Gl. 141 über der Zeit kann der folgende Zusammenhang für die auf der Rohroberfläche akkumulierende Oberflächenladungsdichte $\sigma(z, t)$ hergestellt werden (Annahme $\sigma(z, 0) = 0$):

$$\sigma(z, t) = \int_0^t \left(\frac{1}{\rho_D(t)} E_I(z, t) - J_G(z, t) \right) dt \quad \text{Gl. 142}$$

Durch eine Zerlegung des Integrals in Gl. 142 in einzelne Treppenfunktionen mit der Breite Δt kann die akkumulierende Oberflächenladungsdichte wie folgt dargestellt werden:

$$\sigma(z, (j+1) \cdot \Delta t) = \sum_{j=0}^{\infty} \left(\frac{1}{\rho_D(j \cdot \Delta t)} E_I(z, j \cdot \Delta t) - J_G(z, j \cdot \Delta t) \right) \cdot \Delta t \quad \text{Gl. 143}$$

mit $t = (j+1) \cdot \Delta t$, $j \geq 0$ und $\sigma(z, 0) = 0$

Für das iterative Berechnungsverfahren muss nun für jeden Zeitpunkt $t = j \cdot \Delta t$ die Stromdichtedifferenz $J_I(z, j \cdot \Delta t) - J_G(z, j \cdot \Delta t)$ bestimmt werden, woraus wiederum die Oberflächenladungsdichte des folgenden Iterationsschritts kumulativ ermittelt wird. Dies erfolgt mithilfe des FEM-Feldberechnungsprogramms Ansys unter Berücksichtigung des elektrischen Gegenfelds, das von der zum gleichen Zeitpunkt $t = j \cdot \Delta t$ bereits vorliegenden

Ladungsdichte $\sigma(z, j \cdot \Delta t)$ erzeugt wird. Für die j -te Iteration werden folglich das konstante Elektrodenpotential U , das Null-Potential der geerdeten Umhüllung und die bereits in der $(j - 1)$ -ten Iteration berechnete Oberflächenladungsdichte $\sigma(z, j \cdot \Delta t)$ auf der Rohroberfläche als Randbedingungen vorgegeben (raumladungsbefahene elektrostatische Feldrechnung). Mithilfe dieser iterativen Berechnungsweise wird also der Ladungsakkumulationsprozess simuliert, der gemäß den in Kapitel 2.3.2 diskutierten Betrachtungen abgeschlossen ist, sobald an jedem Punkt der Rohroberfläche die Stromdichtegleichheit $J_I(z, j \cdot \Delta t) = J_G(z, j \cdot \Delta t)$ erreicht wird. In diesem Gleichgewichtszustand liegt dann per Definition der stationäre, resistive elektrische Feldverlauf vor. Mithilfe der iterativen Berechnungsweise können folglich der zeitliche Verlauf der Oberflächenladungsdichte $\sigma(z, t)$ und der Übergang des Potentials $U(z, t)$ auf der Rohroberfläche vom kapazitiven in den resistiven Zustand simuliert werden. Das aus dem Ladungsakkumulationsprozess resultierende Oberflächenpotential $U(z, t)$ wird hierbei pro Iteration mithilfe numerischer Feldrechnung bestimmt und mithilfe einer Subroutine an den Punkten $P(z)$ auf der Rohroberfläche ausgelesen.

Im Folgenden werden die Simulationsergebnisse diskutiert, die sich durch Variation der frei wählbaren Simulationsparameter für die natürliche Ionenpaarerzeugungsrate $\frac{dn_{IP}}{dt}$, den spezifischen Durchgangswiderstand $\rho_D(t)$ und die relative Permittivität ϵ_r des rohrförmigen Werkstoffprüflings ergeben. Ferner wird der kapazitiv-resistive Feldübergang unter Berücksichtigung der dielektrischen Sprungantwort des Werkstoffs simuliert.

8.2 Simulationsergebnisse

Die im Folgenden gezeigten Simulationsergebnisse wurden ausschließlich mit einem konstanten Feldlinienabstand $\Delta z = 6$ mm ermittelt, da dieser Wert einen sinnvollen Kompromiss zwischen Rechenaufwand und Berechnungsgenauigkeit darstellt. Die Dauer eines Zeitschritts Δt der Iteration ist abhängig vom gewählten spezifischen Durchgangswiderstand und liegt zwischen 7 min ($\rho_D = 10^{16} \Omega \text{cm}$) und 72 min ($\rho_D = 10^{20} \Omega \text{cm}$). Das berechnete Potential $\Phi(z, t)$ an den Punkten $P(z)$ auf der Rohroberfläche wird für die Ergebnisdarstellung auf den Wert der Spannung U an der Hochspannungselektrode bezogen und über der normierten Rohrlänge $l = z / 160$ mm aufgetragen ($\Phi(z, t) \rightarrow \varphi(l, t)$).

8.2.1 Einfluss des spezifischen Durchgangswiderstands

Der spezifische Durchgangswiderstand ρ_D des rohrförmigen Werkstoffs wird für die Simulationen in einem Bereich von $10^{15} \Omega \text{cm}$ bis $10^{20} \Omega \text{cm}$ bei einer konstanten Ionenpaarerzeugungsrate $\frac{dn_{IP}}{dt} = 10 \text{ IPcm}^{-3} \text{s}^{-1}$ und einer konstanten Gleichspannung $U = 3000$ V variiert. Der Einfluss langsam veränderlicher Polarisationsmechanismen auf die elektrische Potentialverteilung wird zunächst vernachlässigt (d.h. dielektrische Sprungantwort

$f(t) = 0$). Bei spezifischen Durchgangswiderständen $\rho_D < 5 \cdot 10^{17} \Omega \text{cm}$ kommt es mit zunehmender Beanspruchungsdauer zu einer Vergleichmäßigung der anfänglich kapazitiven Potentialverteilung entlang der Rohroberfläche. Die resistive Potentialverteilung im stationären Zustand entspricht bei Widerstandswerten $\rho_D \leq 10^{16} \Omega \text{cm}$ einem nahezu linearen Verlauf (Abbildung 8-3). Bei einem spezifischen Durchgangswiderstand von $\rho_D = 5 \cdot 10^{17} \Omega \text{cm}$ wird eine resistive Potentialverteilung erreicht, die nahezu keine Abweichung vom kapazitiven Verlauf aufweist. Im Gegensatz dazu tritt bei $\rho_D > 5 \cdot 10^{17} \Omega \text{cm}$ mit zunehmender Beanspruchungsdauer eine fortschreitende Änderung der Potentialverteilung hin zu ungleichmäßigen Verläufen auf, so dass im resistiven Zustand ein hoher Spannungsfall nahe der Hochspannungselektrode ($l > 0,7$) vorliegt. Je größer der zur Simulation gewählte spezifische Durchgangswiderstand ρ_D , desto langsamer verläuft der kapazitiv-resistive Feldübergang.

Die Änderung des Oberflächenpotentials mit der Beanspruchungsdauer folgt bei spezifischen Durchgangswiderständen in grober Näherung einer Exponentialfunktion (exemplarisch für zwei Positionen $l = 0,3$ und $l = 0,9$ in Abbildung 8-4 dargestellt). Es liegt jedoch keine eindeutige Übereinstimmung mit einer Exponentialfunktion vor (d.h. Quadrat des Korrelationskoeffizienten kleiner 0,98). Deshalb werden im Folgenden für jede Position l die Zeitwerte $t_{63}(l)$ – für den Fall eines mit der Zeit ansteigenden Oberflächenpotentials $\varphi(l, t)$ (d.h. $\rho_D < 5 \cdot 10^{17} \Omega \text{cm}$) – und $t_{37}(l)$ – für den Fall eines mit der Zeit fallenden Oberflächenpotentials $\varphi(l, t)$ (d.h. $\rho_D > 5 \cdot 10^{17} \Omega \text{cm}$) – aus den berechneten zeitlichen Potentialverläufen bestimmt und jeweils zur Charakterisierung der zeitlichen Potentialänderung in Abhängigkeit vom spezifischen Durchgangswiderstand verwendet. Es gilt hierbei:

$$\begin{aligned}\varphi(l, t_{63}(l)) &= \varphi(l, 0) + 0,63 \cdot (\varphi(l, \infty) - \varphi(l, 0)) \\ \varphi(l, t_{37}(l)) &= \varphi(l, 0) - 0,63 \cdot (\varphi(l, 0) - \varphi(l, \infty))\end{aligned}\tag{Gl. 144}$$

$\varphi(l, \infty)$: Oberflächenpotential an Position l im stationären, resistiven Zustand ($t \rightarrow \infty$)

$\varphi(l, 0)$: Oberflächenpotential an Position l im kapazitiven Anfangszustand ($t = 0$)

Die Zeitdauern $t_{63}(l)$ der kapazitiv-resistiven Potentialänderung sind bei spezifischen Durchgangswiderständen $\rho_D < 5 \cdot 10^{17} \Omega \text{cm}$ proportional zum Widerstandswert ρ_D und liegen in einem Bereich $t_{63}(l) < 900 \text{ min}$ (Abbildung 8-5). Der Ladungsakkumulationsprozess wird demzufolge maßgeblich durch die Stromdichte $J_I(z, t)$ im rohrförmigen Werkstoff bestimmt (Ansammlung von „Homoladungen“ siehe Abbildung 8-11). Im Bereich mit $\rho_D > 5 \cdot 10^{17} \Omega \text{cm}$ erfolgt ein durch elektrische Leitung im Gasvolumen bestimmter Ladungsakkumulationsprozess (d.h. $J_G(z, t) > J_I(z, t)$, Ansammlung von „Heteroladungen“). Es liegt dann kein proportionaler Zusammenhang zwischen dem spezifischen Durchgangswiderstand und den Zeitdauern $t_{37}(l)$ vor und diese liegen bei $\rho_D \geq 10^{19} \Omega \text{cm}$ in einem konstanten Bereich von $1400 \text{ min} < t_{37}(l) < 3000 \text{ min}$ (Sättigungsbereich).

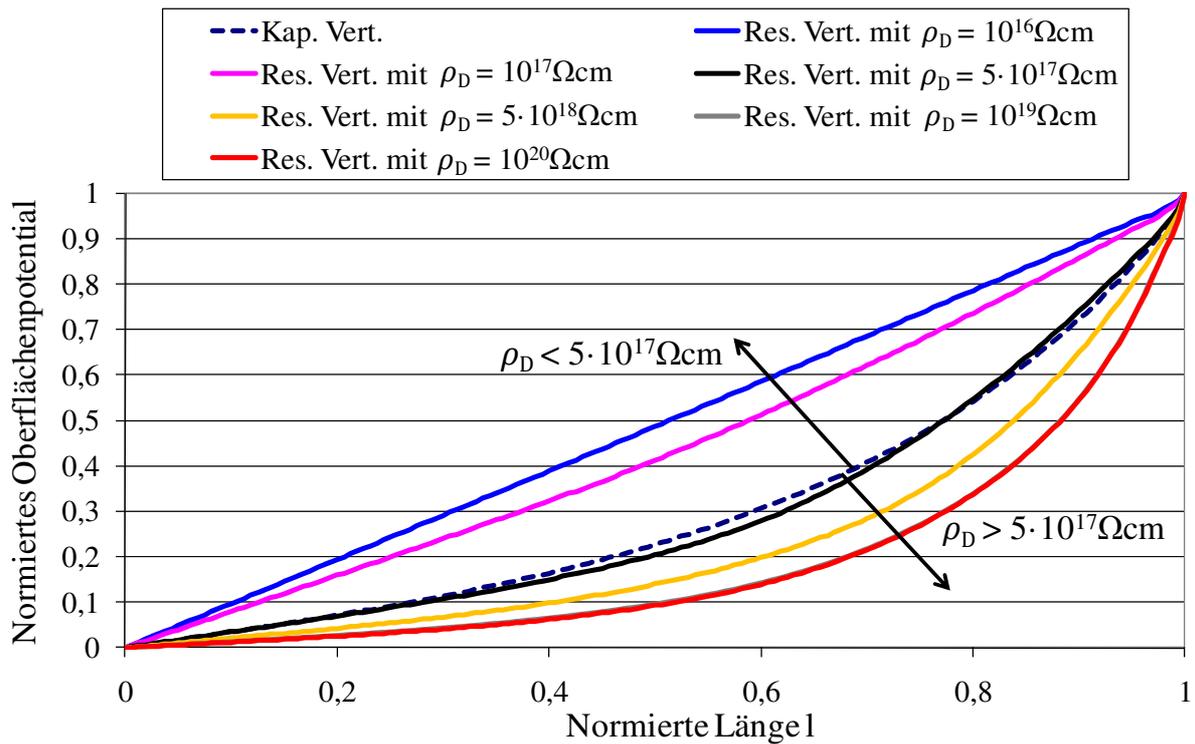


Abbildung 8-3: Resistive Potentialverteilung in Abhängigkeit vom spezifischen Durchgangswiderstand ρ_D , $\epsilon_r = 4$, $\frac{dn_{IP}}{dt} = 10 \text{ IPcm}^{-3}\text{s}^{-1}$, $U = 3000 \text{ V}$

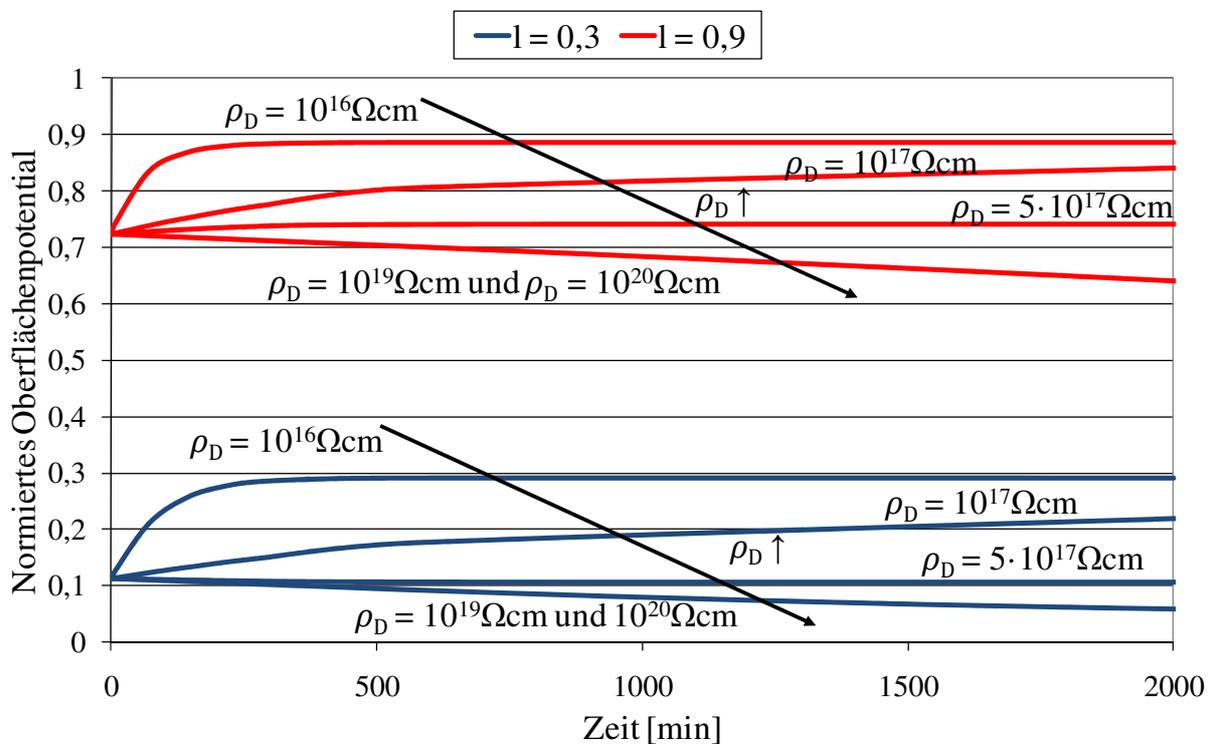


Abbildung 8-4: Potentialverlauf an verschiedenen Positionen in Abhängigkeit vom spezifischen Durchgangswiderstand ρ_D , $\epsilon_r = 4$, $\frac{dn_{IP}}{dt} = 10 \text{ IPcm}^{-3}\text{s}^{-1}$, $U = 3000 \text{ V}$

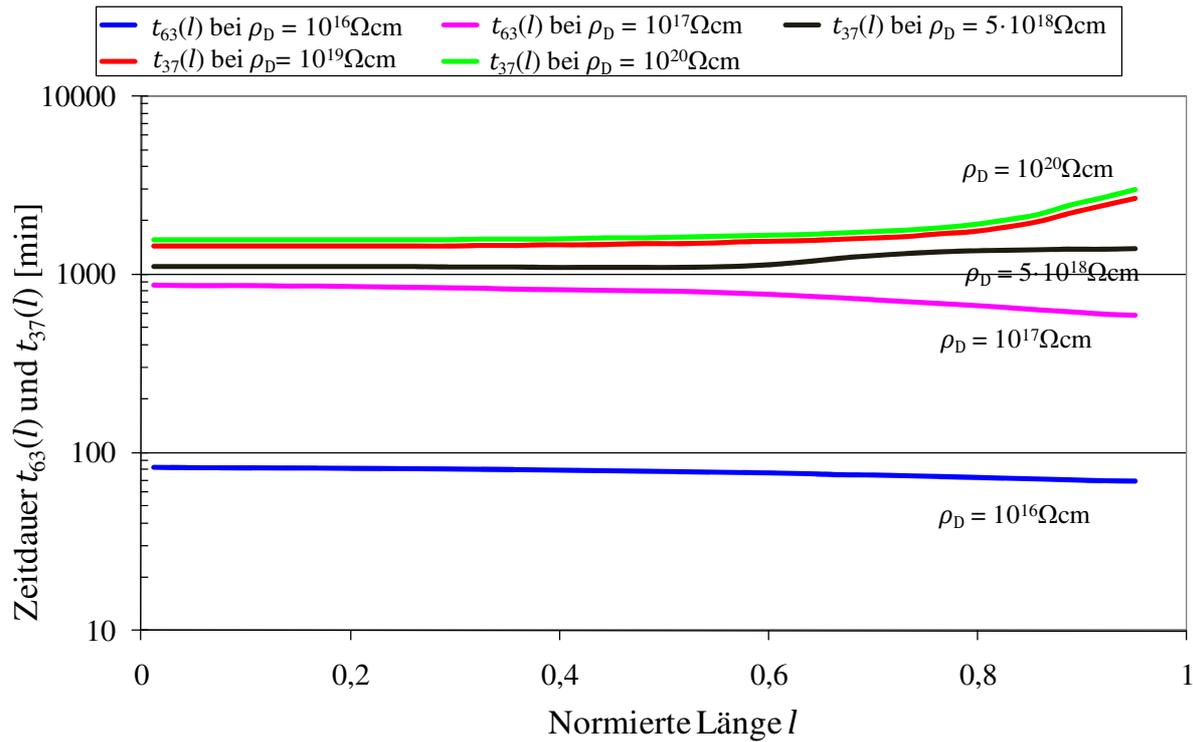


Abbildung 8-5: Zeitdauern $t_{63}(l)$ und $t_{37}(l)$ des kapazitiv-resistiven Feldübergangs in Abhängigkeit vom spezifischen Durchgangswiderstand ρ_D des rohrförmigen

Werkstoffprüflings, $\varepsilon_r = 4$, $\frac{dn_{IP}}{dt} = 10 \text{ IPcm}^{-3}\text{s}^{-1}$, $U = 3000 \text{ V}$

Bei einem spezifischen Durchgangswiderstand des Rohres $\rho_D = 5 \cdot 10^{17} \Omega\text{cm}$ tritt sowohl ein zeitlich ansteigendes ($l > 0,8$) als auch ein zeitlich abfallendes Oberflächenpotential auf ($0,2 < l < 0,8$). Die Zeitdauern $t_{63}(l)$ und $t_{37}(l)$ liegen hierbei in einem Bereich von 590 min bis 1400 min (d.h. zwischen den Zeitwerten bei $\rho_D = 10^{17} \Omega\text{cm}$ und $\rho_D = 5 \cdot 10^{18} \Omega\text{cm}$) und werden aus Gründen der besseren Übersicht in Abbildung 8-5 nicht dargestellt. Ferner tritt an der Position $l = 0,8$ und im Bereich $l < 0,2$ nahezu keine Potentialänderung auf und eine Bestimmung der Zeitdauern $t_{63}(l)$ bzw. $t_{37}(l)$ ist nicht möglich.

Auffallend ist, dass die Potentialänderung bei Widerstandswerten $\rho_D < 5 \cdot 10^{17} \Omega\text{cm}$ im elektrodennahen Bereich mit $l > 0,7$ schneller erfolgt (d.h. $t_{63}(l > 0,7) < t_{63}(l < 0,7)$) als in feldschwachen Bereichen. Bei Widerstandswerten $\rho_D > 5 \cdot 10^{17} \Omega\text{cm}$ tritt dieser Effekt in umgekehrter Weise auf, so dass der kapazitiv-resistive Übergang in Bereichen mit hoher Feldstärkebeanspruchung langsamer erfolgt (d.h. $t_{37}(l > 0,7) > t_{37}(l < 0,7)$). Zur Erklärung der örtlich unterschiedlichen Zeitdauern sollen zunächst für den Fall des Simulationsparameters $\rho_D = 10^{16} \Omega\text{cm}$ die berechnete Stromdichtekomponente $J_G(z, t)$ im Gasvolumen (Abbildung 8-6) und die Differenz aus den Stromdichten im Isolierstoffrohr und im Gasvolumen $J_I(z, t) - J_G(z, t)$ (Abbildung 8-7) betrachtet werden. Der stufenförmige Verlauf von $J_G(z, t)$ ist auf die begrenzte Anzahl an berechneten elektrischen Feldlinien zurückzuführen, wobei die Stufenbreite dem für die Simulationen gewählten Abstand $\Delta z = 6 \text{ mm}$ zwischen zwei Feldlinien entspricht.

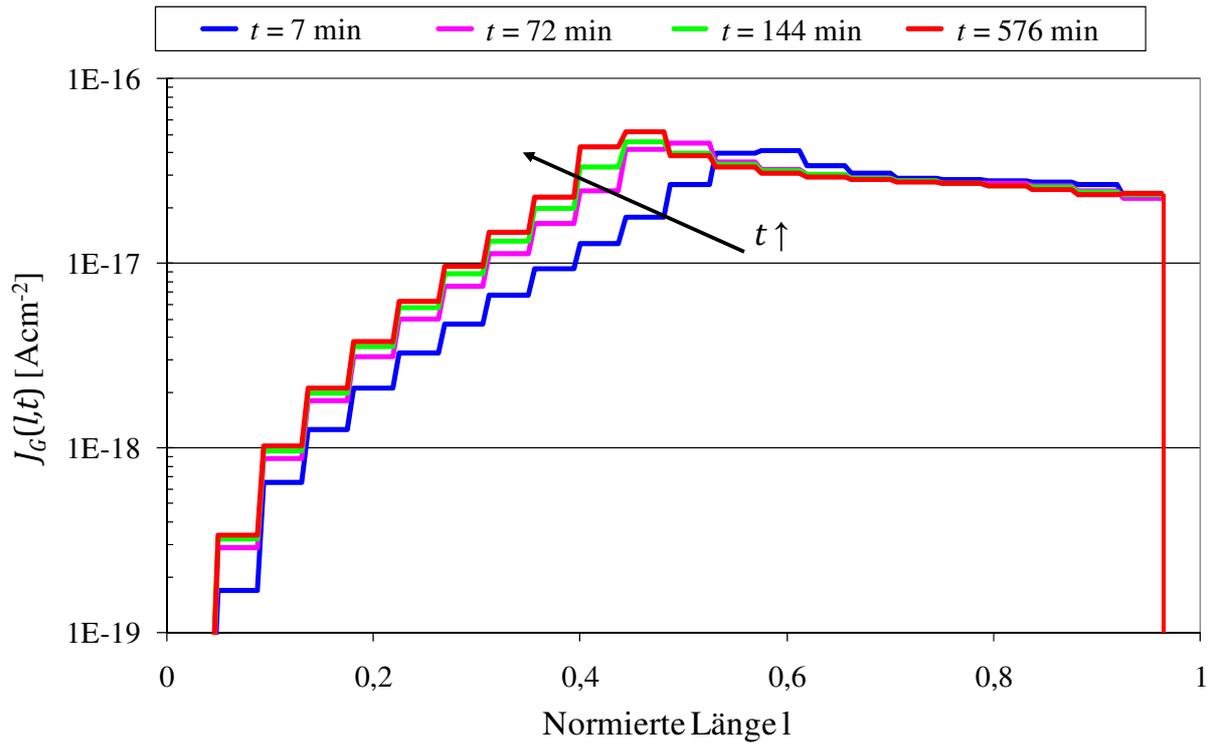


Abbildung 8-6: Zeitliche Änderung der Stromdichte $J_G(z, t)$ im Gasvolumen; $\rho_D = 10^{16}\Omega\text{cm}$, $\epsilon_r = 4$, $\frac{dn_{IP}}{dt} = 10 \text{ IPcm}^{-3}\text{s}^{-1}$, $U = 3000 \text{ V}$

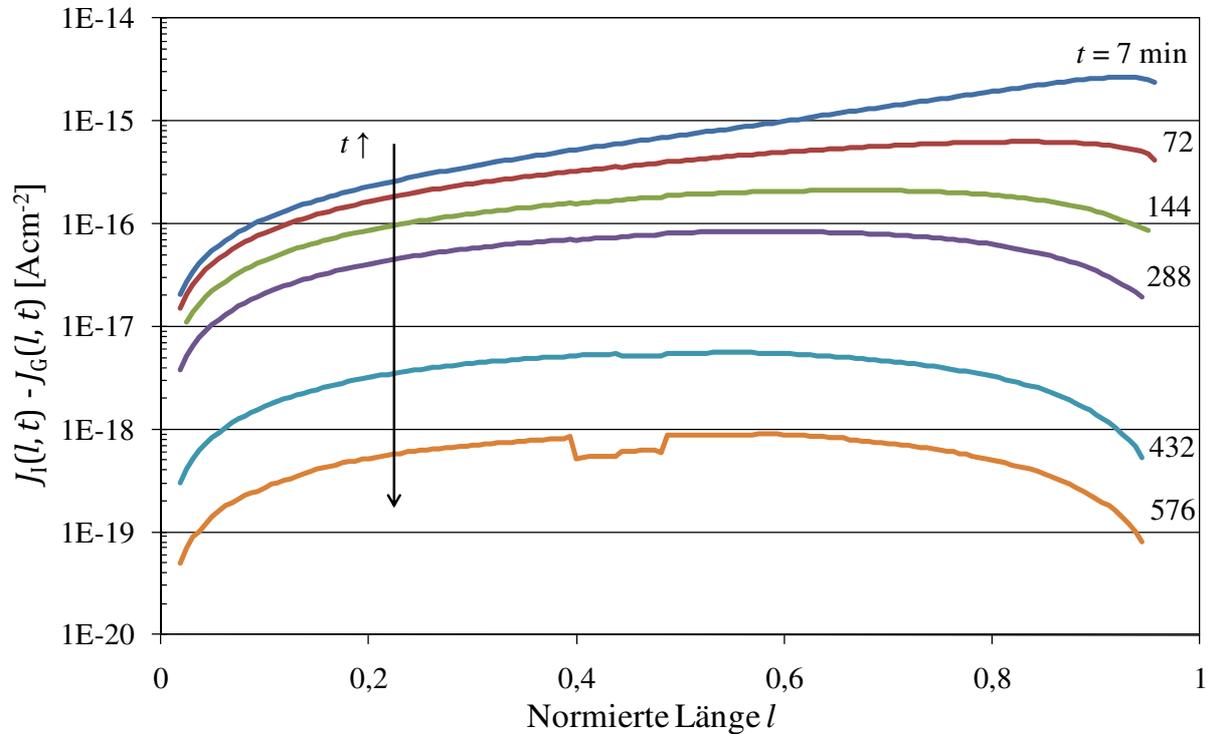


Abbildung 8-7: Differenz der Stromdichten $J_I(z, t) - J_G(z, t)$ im Isolierstoff- und Gasvolumen; $\rho_D = 10^{16}\Omega\text{cm}$, $\epsilon_r = 4$, $\frac{dn_{IP}}{dt} = 10 \text{ IPcm}^{-3}\text{s}^{-1}$, $U = 3000 \text{ V}$

Das Maximum der durch elektrische Leitung im Gas verursachten Stromdichte liegt direkt nach Beanspruchungsbeginn bei einer Position von $l = 0,6$ und „wandert“ mit zunehmender Beanspruchungsdauer in den unteren Rohrbereich ($l = 0,45$ nach $t = 576$ min). Dieser Effekt ist durch die Änderung des elektrischen Feldlinienverlaufs mit der Zeit bedingt, da die Feldlinien, die das größte Einfangvolumen einschließen, in den unteren Rohrbereich wandern (vgl. Feldlinien in Abbildung 8-8, die bis in den Winkel der Umhüllung laufen). Im Bereich mit $l > 0,6$ liegt ein geringeres Einfangvolumen vor, das sich kaum mit der Beanspruchungsdauer ändert. Die Stromdichte $J_I(z, t)$ im Isolierstoffvolumen hingegen ist direkt proportional zur Normalkomponente der elektrischen Feldstärke und weist im stärker beanspruchten Bereich nahe der Hochspannungselektrode ($l > 0,7$) größere Werte auf. Die Differenz der Stromdichten $J_I(z, t) - J_G(z, t)$ ist deshalb in elektrodennahen Bereichen $l > 0,7$ größer und strebt schneller gegen Werte nahe Null als in elektrodenerferen Bereichen. Demzufolge verläuft der Ladungsakkumulationsprozess bei $l > 0,7$ schneller, wodurch die geringeren Zeitdauern $t_{63}(l)$ des kapazitiv-resistiven Übergangs in diesem Bereich erklärt werden können.

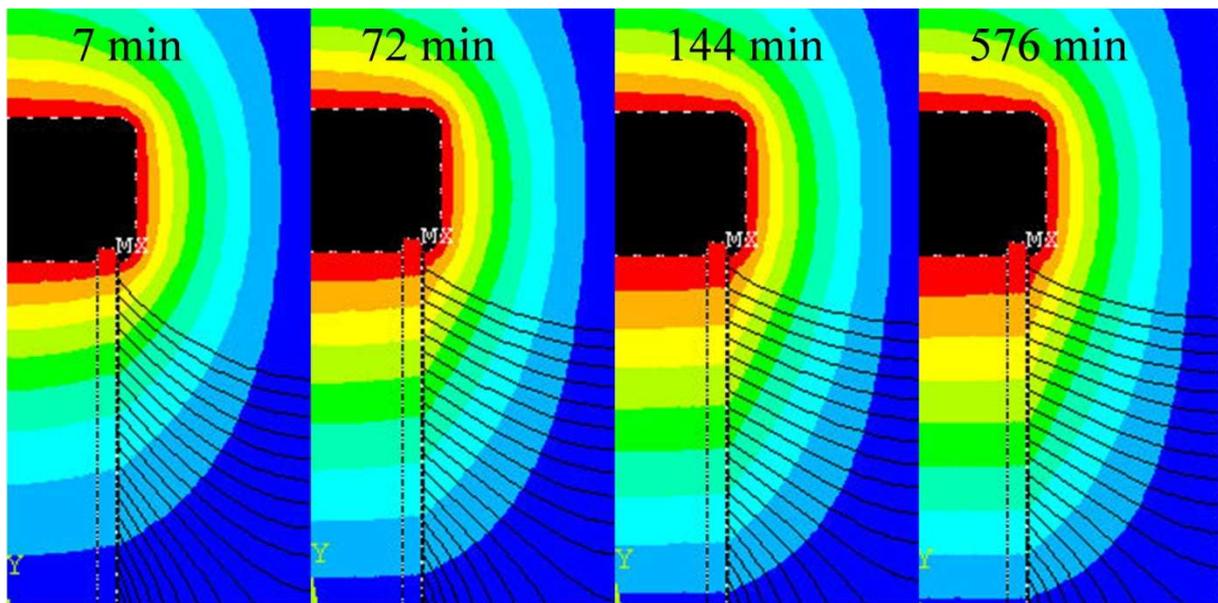


Abbildung 8-8: Feldlinienbilder nach verschiedenen Beanspruchungsdauern, $\rho_D = 10^{16} \Omega \text{cm}$, $\varepsilon_r = 4$, $\frac{dn_{IP}}{dt} = 10 \text{ IPcm}^{-3} \text{s}^{-1}$, $U = 3000 \text{ V}$

Für den Fall eines sehr hochohmigen rohrförmigen Werkstoffprüflings ($\rho_D \geq 10^{19} \Omega \text{cm}$) tritt in elektrodennahen Bereichen ($l > 0,7$) ein verlangsamer kapazitiv-resistiver Feldübergang auf. Dieser Effekt ist ebenfalls auf eine ungleichmäßige Verteilung der Stromdichtedifferenz $J_I(z, t) - J_G(z, t)$ zurückzuführen, wobei nun die Stromdichte im Gasvolumen betragsmäßig größer als die Stromdichte im rohrförmigen Werkstoffprüfling ist. Die Ansammlung von Heteroladungen führt dann dazu, dass die elektrischen Feldlinien aus dem rohrförmigen Werkstoffprüfling verdrängt werden und im resistiven Zustand vorwiegend im Gasvolumen verlaufen (Abbildung 8-9). Die Verschiebung der elektrischen Feldlinien geht in diesem Fall mit einer Verschiebung des Maximums der Stromdichte $J_G(z, t)$ in den elektrodennahen

Bereich einher (Abbildung 8-10). Da der Ladungsakkumulationsprozess bei einem spezifischen Durchgangswiderstand $\rho_D \geq 10^{19} \Omega \text{cm}$ nahezu ausschließlich durch elektrische Gasleitung bestimmt wird, ist die Stromdichte $J_I(z, t)$ im Isolierstoffvolumen vernachlässigbar und es gilt $J_G(z, t) - J_I(z, t) \approx J_G(z, t)$. Demzufolge wird die stationäre Oberflächenladungsdichte (d.h. $J_G(z, t) - J_I(z, t) \approx 0$) im elektrodennahen Bereich mit $l > 0,7$ erst nach langen Beanspruchungsdauern von mehr als 8000 min erreicht. Die örtlich unterschiedlichen Zeitdauern $t_{37}(l)$ in Abbildung 8-5 sind also durch ein örtlich unterschiedliches effektives Einfangvolumen bedingt, das erst nach einer Beanspruchungsdauer von einigen 1000 min im elektrodennahen Bereich zunimmt.

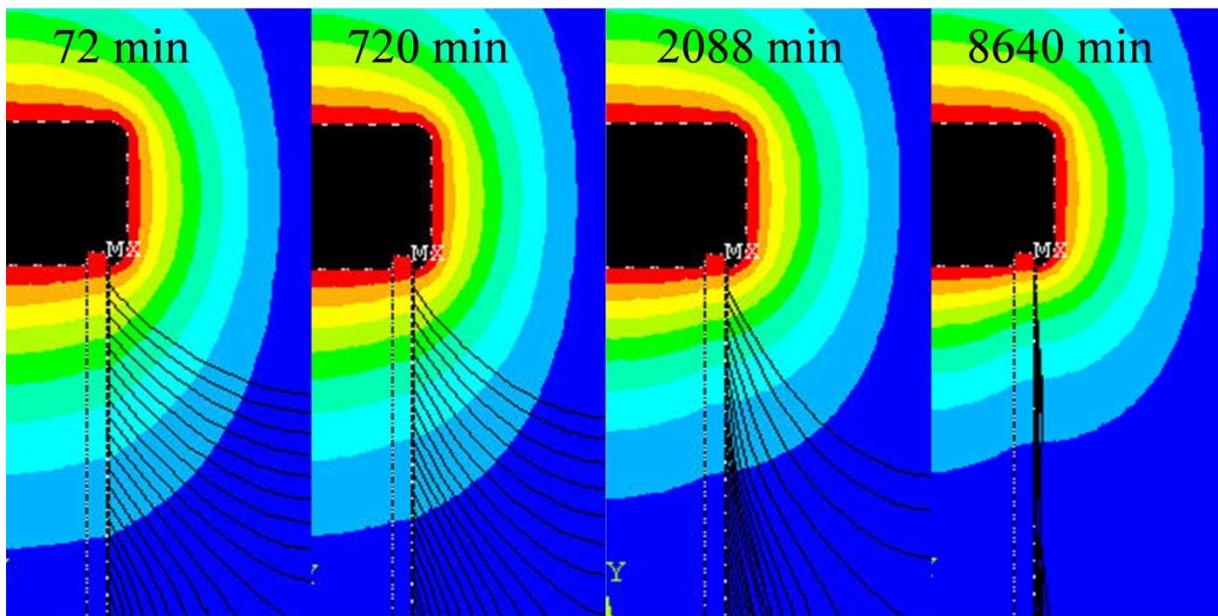


Abbildung 8-9: Feldlinienbilder nach verschiedenen Beanspruchungsdauern, $\rho_D = 10^{19} \Omega \text{cm}$, $\varepsilon_r = 4$, $\frac{dn_{IP}}{dt} = 10 \text{ IPcm}^{-3}\text{s}^{-1}$, $U = 3000 \text{ V}$

Die stationäre Oberflächenladungsdichte im resistiven Zustand weist für Simulationsparameter $\rho_D < 5 \cdot 10^{17} \Omega \text{cm}$ positive Werte und für $\rho_D > 5 \cdot 10^{17} \Omega \text{cm}$ negative Werte auf (Abbildung 8-11). Es wird deutlich, dass für den ersten genannten Fall mit $\rho_D < 5 \cdot 10^{17} \Omega \text{cm}$ die Ladungsakkumulation an der Rohroberfläche durch den spezifischen Durchgangswiderstand des Rohres dominiert wird. Bei einer positiven Gleichspannung $U = 3000 \text{ V}$ wandern folglich negative Ladungsträger in Richtung der Hochspannungselektrode. An der Rohroberfläche findet deshalb eine Verarmung an negativen Ladungsträgern statt, die vom gering leitfähigen umgebenden Gas nicht kompensiert werden kann. Hieraus resultiert eine insgesamt positive Oberflächenladungsdichte. Ist der Rohrwerkstoff so hochohmig, dass nur wenige negative Ladungsträger durch das Rohr zur Hochspannungselektrode wandern, dann tritt eine insgesamt negative Oberflächenladungsdichte auf, da die vom Gas auf die Rohroberfläche gewanderten negativen Ladungsträger nicht in gleichem Maße durch das Rohrvolumen abfließen können (elektrische Gasleitung dominiert).

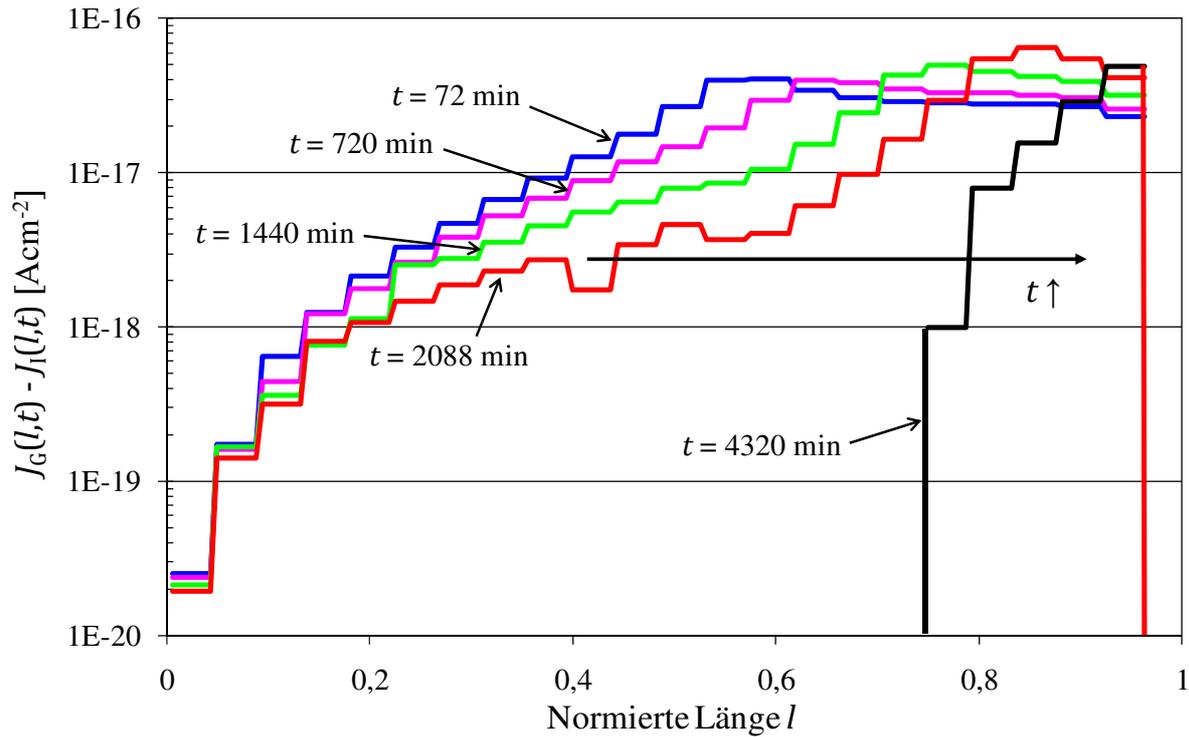


Abbildung 8-10: Zeitliche Änderung der Stromdichte $J_G(z, t)$ im Gasvolumen; $\rho_D = 10^{19} \Omega\text{cm}$, $\epsilon_r = 4$, $\frac{dn_{IP}}{dt} = 10 \text{ IPcm}^{-3}\text{s}^{-1}$, $U = 3000 \text{ V}$

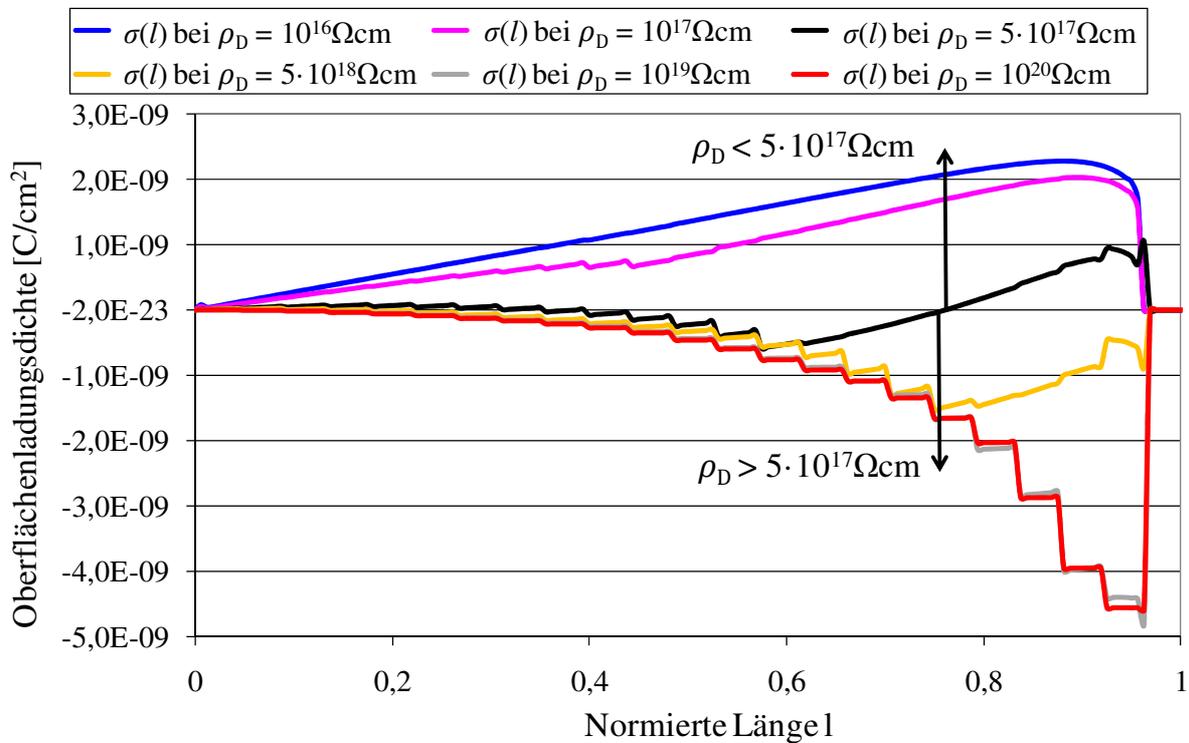


Abbildung 8-11: Oberflächenladungsdichte im resistiven Zustand in Abhängigkeit vom spezifischen Durchgangswiderstand ρ_D , $\epsilon_r = 4$, $\frac{dn_{IP}}{dt} = 10 \text{ IPcm}^{-3}\text{s}^{-1}$, $U = 3000 \text{ V}$

8.2.2 Einfluss der relativen Permittivität

Der Einfluss der relativen Permittivität des Rohres ϵ_r wurde bei konstanten Simulationsparametern $\rho_D = 10^{16} \Omega\text{cm}$, $\frac{dn_{IP}}{dt} = 10 \text{ IPcm}^{-3}\text{s}^{-1}$ und $U = 3000 \text{ V}$ simuliert. Für die Simulation wurden Werte in einem Bereich von $\epsilon_r = 2,1 \dots 6$ vorgegeben. Die stationäre Potentialverteilung im resistiven Zustand ist unabhängig von der relativen Permittivität des Rohres und weist bei allen gewählten Werten von ϵ_r einen nahezu linearen Verlauf auf (vgl. Abbildung 8-3 mit $\rho_D = 10^{16} \Omega\text{cm}$). Die kapazitive Potentialverteilung hingegen verschiebt sich bei abnehmender relativer Permittivität hin zu einer ungleichmäßigen Verteilung mit höherem Spannungsfall nahe der Hochspannungselektrode (siehe Abbildung 8-17). Die Zeitdauer $t_{63}(l)$ wird bei zunehmender relativer Permittivität größer, d.h. der stationäre Zustand ist bei niedrigen relativen Permittivitäten schneller erreicht (Abbildung 8-12). Die ermittelten Zeitdauern $t_{63}(l)$ weisen im Bereich nahe der Hochspannungselektrode kleinere Werte auf (Erklärung siehe Kapitel 8.2.1) und es gilt näherungsweise der empirisch ermittelte Zusammenhang $t_{63}(l) \sim (\epsilon_r + 1)$. Die Oberflächenladungsdichte im resistiven Zustand ändert sich kaum mit der relativen Permittivität und entspricht dem in Abbildung 8-11 gezeigten Verlauf bei $\rho_D = 10^{16} \Omega\text{cm}$. Der kapazitiv-resistive Feldübergang ist nahezu unabhängig von der relativen Permittivität des rohrförmigen Werkstoffprüflings, wenn der Ladungsakkumulationsprozess durch elektrische Gasleitung dominiert wird ($\rho_D > 5 \cdot 10^{17} \Omega\text{cm}$).

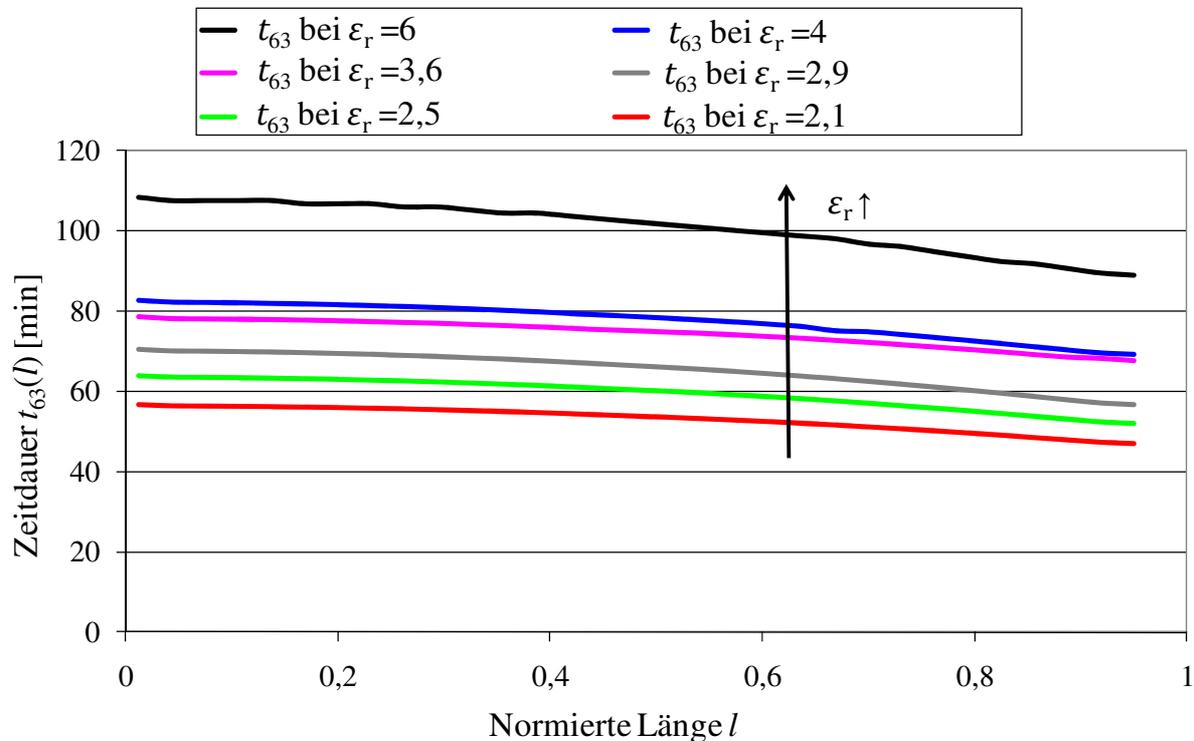


Abbildung 8-12: Zeitdauern $t_{63}(l)$ des kapazitiv-resistiven Feldübergangs in Abhängigkeit von der relativen Permittivität ϵ_r ; $\rho_D = 10^{16} \Omega\text{cm}$, $\frac{dn_{IP}}{dt} = 10 \text{ IPcm}^{-3}\text{s}^{-1}$, $U = 3000 \text{ V}$

8.2.3 Einfluss der natürlichen Ionenpaarerzeugungsrate

Der Einfluss der natürlichen Ionenpaarerzeugungsrate für Werte von $\frac{dn_{IP}}{dt} = 2, 10$ und $30 \text{ IPcm}^{-3}\text{s}^{-1}$ wurde bei konstanten Simulationsparametern $\rho_D = 10^{16}\Omega\text{cm}$ und $\rho_D = 10^{19}\Omega\text{cm}$, $\varepsilon_r = 4$ und $U = 3000 \text{ V}$ simuliert. Die stationären Potentialverteilungen im resistiven Zustand ändern sich kaum mit der natürlichen Ionenpaarerzeugungsrate und entsprechen den Verläufen in Abbildung 8-3 mit $\rho_D = 10^{16}\Omega\text{cm}$ und $\rho_D = 10^{19}\Omega\text{cm}$. Eine höhere Ionenpaarerzeugungsrate führt jedoch zu verringerten Zeitdauern t_{63} und t_{37} des kapazitiv-resistiven Feldübergangs (Abbildung 8-13). Die Verringerung der Zeitdauer $t_{37}(l)$ ist bei einem spezifischen Durchgangswiderstand $\rho_D > 5 \cdot 10^{17}\Omega\text{cm}$ stärker ausgeprägt und es gilt näherungsweise der empirisch ermittelte Zusammenhang $t_{37}(l) \sim \left(\frac{dn_{IP}}{dt}\right)^{-n}$ mit einem Exponenten $0,7 < n < 0,78$. Der Effekt eines in elektrodennahen Bereichen beschleunigten ($\rho_D = 10^{16}\Omega\text{cm}$) bzw. verlangsamten ($\rho_D = 10^{19}\Omega\text{cm}$) Feldübergangs tritt bei einer erhöhten oder erniedrigten Ionenpaarerzeugungsrate nach wie vor auf (vgl. Kapitel 8.2.1). Die Oberflächenladungsdichte im resistiven Zustand ändert sich hingegen kaum mit der natürlichen Ionenpaarerzeugungsrate.

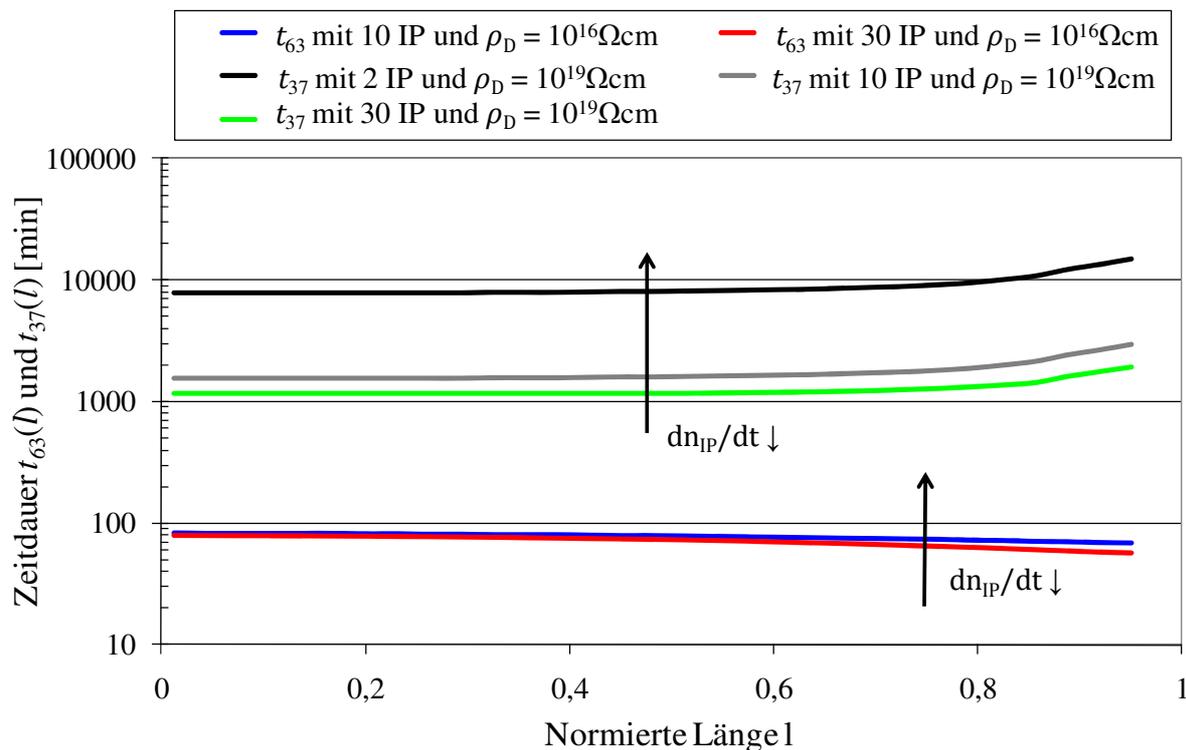


Abbildung 8-13: Zeitdauern $t_{63}(l)$ und $t_{37}(l)$ des kapazitiv-resistiven Feldübergangs in Abhängigkeit von der natürlichen Ionenpaarerzeugungsrate $\frac{dn_{IP}}{dt}$; $\rho_D = 10^{16}\Omega\text{cm}$ und $10^{19}\Omega\text{cm}$, $\varepsilon_r = 4$, $U = 3000 \text{ V}$

8.2.4 Einfluss der dielektrischen Sprungantwort

Der Einfluss der dielektrischen Sprungantwort des rohrförmigen Werkstoffprüflings auf den resistiv-kapazitiven Feldübergang wurde mithilfe eines zeitlich veränderlichen spezifischen Durchgangswiderstands simuliert (vgl. Kapitel 8.1.1). Hierfür wurden die bei 293 K und 348 K am rohrförmigen Prüfling aus RTV gemessenen Ladestromverläufe (vgl. Tabelle 14) wie folgt in einen zeitabhängigen Durchgangswiderstand umgerechnet:

$$T = 293 \text{ K: } \rho_D(t) = \left(2 \cdot 10^{-17} \cdot \left(\frac{t}{\text{min}} \right)^{-0,45} + 5 \cdot 10^{-18} \right)^{-1} \Omega \text{cm} \quad \text{Gl. 145}$$

$$T = 348 \text{ K: } \rho_D(t) = \left(2,5 \cdot 10^{-16} \cdot \left(\frac{t}{\text{min}} \right)^{-0,3} + 10^{-16} \right)^{-1} \Omega \text{cm} \quad \text{Gl. 146}$$

Für die Simulationen wurde angenommen, dass der zeitlich veränderliche Durchgangswiderstand $\rho_D(t)$ unabhängig von der elektrischen Feldstärke ist und im gesamten Rohrvolumen vorliegt. Für einen Vergleich wurden weitere Simulationen mit den konstanten, stationären Widerstandswerten $\rho_D = 2 \cdot 10^{17} \Omega \text{cm}$ ($T = 298 \text{ K}$) und $\rho_D = 10^{16} \Omega \text{cm}$ ($T = 348 \text{ K}$) durchgeführt. Ein mit der Beanspruchungszeit zunehmender Durchgangswiderstand bewirkt im Vergleich zu einem konstanten Widerstand eine Verringerung der Zeitdauern $t_{63}(l)$ des kapazitiv-resistiven Feldübergangs um den Faktor 1,2 bis 2.

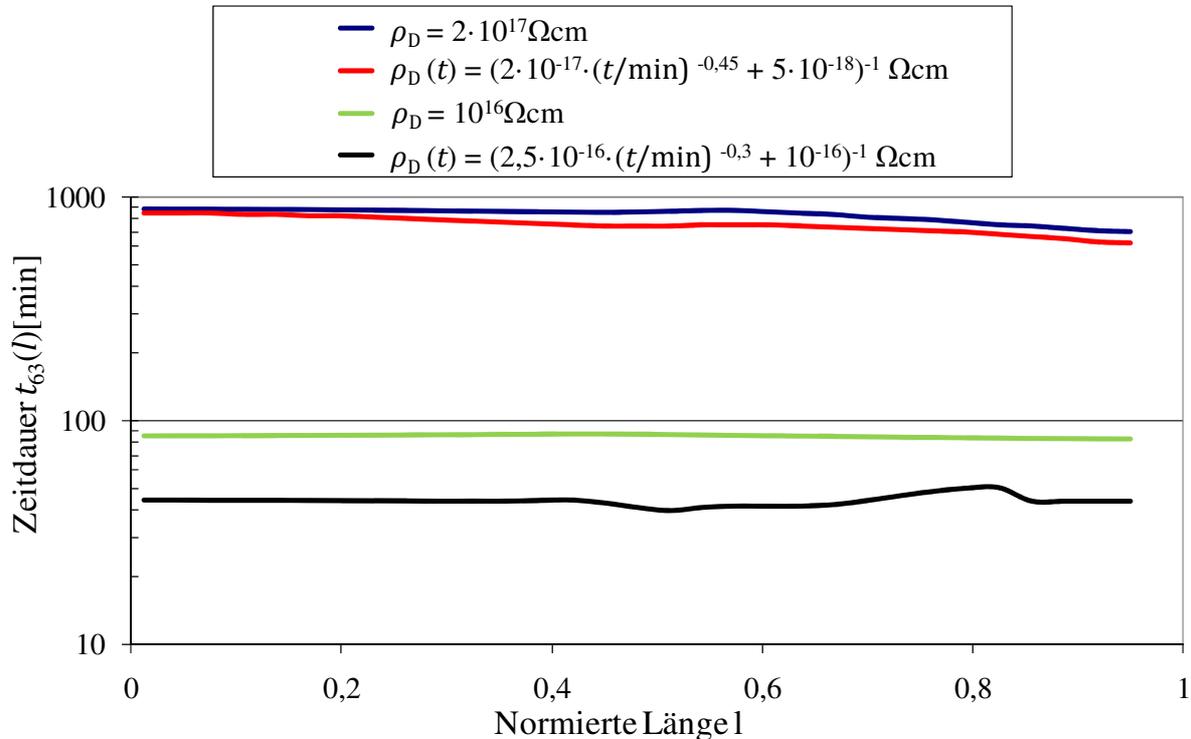


Abbildung 8-14: Zeitdauern $t_{63}(l)$ des kapazitiv-resistiven Feldübergangs unter Berücksichtigung des Curie-von Schweidler Verhaltens des rohrförmigen Werkstoffprüflings;

$$\varepsilon_r = 4, \frac{dn_{IP}}{dt} = 10 \text{ IPcm}^{-3}\text{s}^{-1}, U = 3000 \text{ V}$$

Die Änderung des Oberflächenpotentials mit der Beanspruchungsdauer folgt auch unter Berücksichtigung des dielektrischen Relaxationsverhaltens des Werkstoffs in grober Näherung einer Exponentialfunktion. Der Einfluss der dielektrischen Sprungantwort ist hierbei an niederohmigen rohrförmigen Werkstoffen stärker ausgeprägt als bei Werkstoffen mit hohem Durchgangswiderstand. Wird der kapazitiv-resistive Feldübergang durch elektrische Gasleitung dominiert (d.h. $\rho_D > 5 \cdot 10^{17} \Omega\text{cm}$ und $J_I(z, t) \ll J_G(z, t)$) liegt nur mehr ein vernachlässigbarer Einfluss des dielektrischen Relaxationsverhaltens des rohrförmigen Werkstoffprüflings vor. Die Potential- und Oberflächenladungsdichteverteilungen im stationären Zustand sind unabhängig vom dielektrischen Relaxationsverhalten des rohrförmigen Werkstoffs und entsprechen den in Kapitel 8.2.1 gezeigten stationären Verläufen.

8.2.5 Zusammenfassung

Mithilfe des im Rahmen dieser Arbeit entwickelten iterativen Berechnungsprogramms kann der kapazitiv-resistive Feldübergang am Modell eines Isolierstoffrohres in einem geerdeten Zylinder in Abhängigkeit von den dielektrischen und elektrischen Kennwerten des rohrförmigen Werkstoffprüflings und des umgebenden Gases simuliert werden. Die Änderung der Potentialverteilung entlang der Rohroberfläche mit der Beanspruchungsdauer verläuft in grober Näherung gemäß einer Exponentialfunktion. Durch Bestimmung der Zeitdauer t_{63} bis zum Erreichen von 63% des stationären Oberflächenpotentials bzw. der Zeitdauer t_{37} bis zum Erreichen von 37% des Anfangspotentials kann eine Aussage über die Geschwindigkeit des kapazitiv-resistiven Feldübergangs getroffen werden.

In Abbildung 8-15 sind jeweils die Maximal- und Minimalwerte der Zeitdauern t_{37} und t_{63} in Abhängigkeit vom spezifischen Durchgangswiderstand ρ_D des rohrförmigen Werkstoffprüflings dargestellt. Die gestrichelten Linien entsprechen dem Verlauf der Zeitkonstanten τ , die mithilfe der Formel des Zweischicht-Kondensator-Modells nach Maxwell-Wagner (vgl. Kapitel 2.3.2) wie folgt berechnet wurde:

$$\tau = \varepsilon_0 \frac{\varepsilon_r + \varepsilon_{r,G}}{\frac{1}{\rho_D} + \frac{1}{\rho_{D,Gas}}} = \varepsilon_0 \frac{\varepsilon_r + 1}{\frac{1}{\rho_D} + \frac{1}{\rho_{D,Gas}}} \quad \text{Gl. 147}$$

$\rho_{D,Gas}$: „Fiktiver“ spezifischer Durchgangswiderstand des Gases

Die Maxwell-Wagner Formel ist hier nur für eine grobe Abschätzung der zu erwartenden Zeitkonstanten anwendbar, da in dem zur Simulation betrachteten Isoliersystem kein homogener Feldverlauf vorliegt und ein konstanter spezifischer Durchgangswiderstand des Gases $\rho_{D,Gas}$ angenommen werden muss (physikalisch falsch!). Dennoch stimmen die mithilfe des iterativen Verfahrens berechneten Minimal- und Maximalwerte gut mit den Maxwell-Wagner-Zeitkonstanten bei Widerstandswerten von $\rho_{D,Gas} = 2,5 \cdot 10^{17} \Omega\text{cm}$ ($\varepsilon_r = 2,1$) und $\rho_{D,Gas} = 1,2 \cdot 10^{18} \Omega\text{cm}$ ($\varepsilon_r = 6$) überein, wodurch gleichzeitig eine Abschätzung des

Wertebereichs für den spezifischen Durchgangswiderstand des Gases bei einer natürlichen Ionenpaarerzeugungsrate von 30 bis 2 Ionenpaaren pro Kubikzentimeter und Sekunde gegeben ist. Hierbei ist zu beachten, dass der spezifische Durchgangswiderstand des Gases $\rho_{D,Gas}$ nur eine fiktive und nicht konstante Größe darstellt, die vom Verlauf der elektrischen Feldlinien und von der Geometrie der Umgebung abhängt (vgl. Kapitel 4.3.1). Der Widerstandsbereich von Gasen muss also für jedes Isoliersystem separat bestimmt werden, was mit dem im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Simulationsprogramm möglich ist. Die Maxwell-Wagner-Formel erlaubt außerdem nur eine Abschätzung der Maximal- und Minimalwerte der zu erwartenden Zeitkonstanten des kapazitiv-resistiven Feldübergangs. Die Ortsabhängigkeit der Zeitkonstanten muss jedoch durch elektrische Feldrechnung und dem hier vorgestellten iterativen Berechnungsverfahren ermittelt werden.

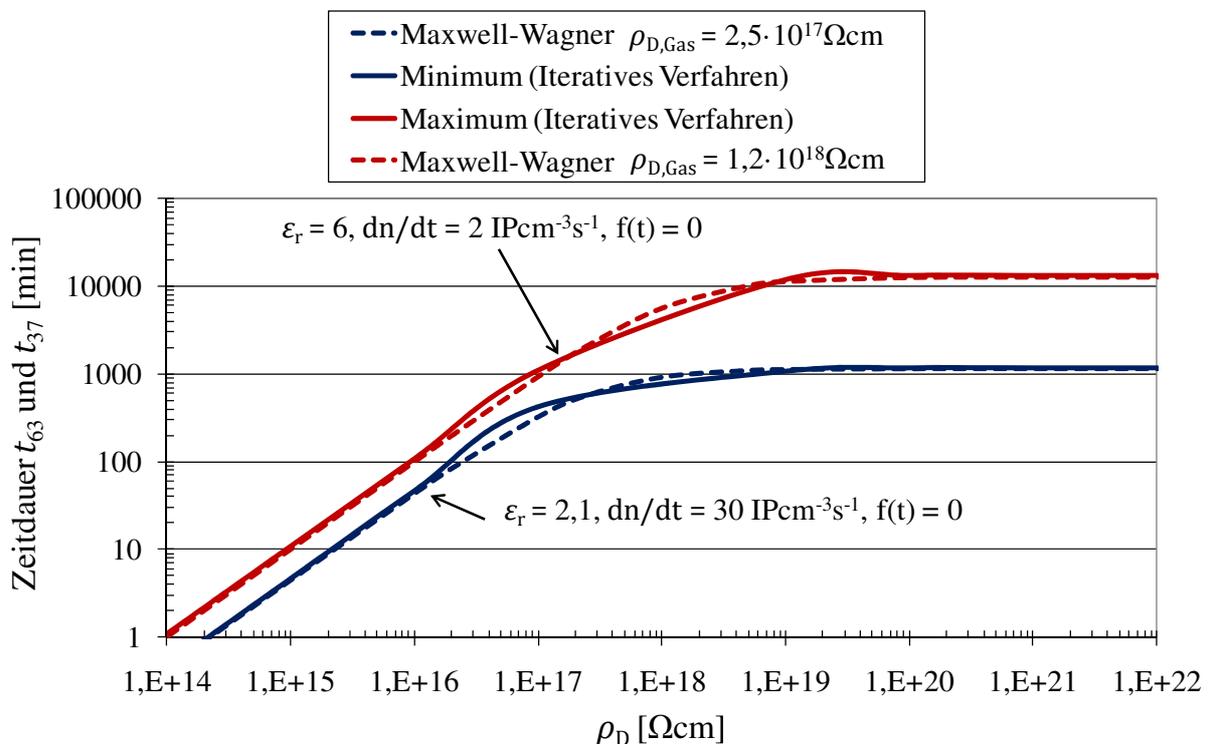


Abbildung 8-15: Bereich der Zeitdauern t_{37} und t_{63} in Abhängigkeit vom spezifischen Durchgangswiderstand des Isolierstoffs ρ_D ; $\frac{dn_{IP}}{dt} = 2 \dots 30 \text{ IPcm}^{-3}\text{s}^{-1}$, $\epsilon_r = 2,1 \dots 6$, $U = 3000 \text{ V}$

8.3 Messung bei verschiedenen Umgebungstemperaturen

Der Einfluss der Umgebungstemperatur auf die DC-Potentialverteilung wurde an rohrförmigen Prüflingen aus RTV, PTFE, EP1, EP2 und PFK bei Temperaturen von 298 K bis 348 K und einer niedrigen relativen Luftfeuchte kleiner als 10% untersucht. Durch die niedrige Luftfeuchte konnten Potentialverzerrungen aufgrund eines ungleichmäßig auf der Rohroberfläche verteilten Oberflächenwiderstands vermieden werden (siehe Kapitel 8.4). Die Prüfgleichspannung betrug bei allen Messungen $U = 3 \text{ kV}$.

Kapazitive Potentialverteilung

Die kapazitive Potentialverteilung (Anfangspotentialverteilung) liegt bei niedrigen relativen Luftfeuchten direkt nach dem Zuschalten der Prüfgleichspannung vor und ist unabhängig von der gewählten Umgebungstemperatur. Diese Potentialverteilung hängt im kapazitiven Fall ausschließlich von den relativen Permittivitäten ϵ_r der rohrförmigen Prüflinge ab, die mithilfe der in Kapitel 5.3 vorgestellten Anordnung an getrockneten rohrförmigen Prüflingen bestimmt wurden (Tabelle 31). Die niedrigste relative Permittivität von 2,1 und damit auch den größten Spannungsabfall im Bereich der Hochspannungselektrode weist der PTFE Prüfling auf (Abbildung 8-16), wohingegen der gefüllte Epoxidharzformstoff EP1 mit einem Wert von 3,7 die größte Permittivität und die gleichmäßigste kapazitive Potentialverteilung besitzt. Auffallend ist, dass der rohrförmige Prüfling aus PFK trotz des Fasergewebes (d.h. Erhöhung des Grenzflächenanteils) dieselbe relative Permittivität wie der EP2-Prüfling hat. Eine denkbare Erklärung hierfür ist die vergleichsweise hohe Prüffrequenz von 50 Hz, bei welcher die durch Grenzflächenpolarisation erhöhte Polarisierbarkeit des PFK-Prüflings noch nicht sichtbar wird. Ein Unterschied in den relativen Permittivitäten wäre demzufolge erst bei niedrigeren Frequenzen zu erwarten. Ferner sind in Tabelle 31 die Werte des bei verschiedenen Temperaturen bestimmten spezifischen Durchgangswiderstands der rohrförmigen Prüflinge aufgeführt (vgl. Kapitel 6.2.2 und 7.1.3).

Werkstoff	Temperatur [K]	PTFE	RTV	EP2	PFK	EP1
ϵ_r	295 ± 3	2,1	2,5	2,9	2,9	3,7
ρ_D [Ωcm]	298	$6,5 \cdot 10^{20}$	$2,0 \cdot 10^{17}$	$3 \cdot 10^{19}$	$> 10^{19}$	$2,7 \cdot 10^{19}$
	333	-	$3,7 \cdot 10^{16}$	-	$2,1 \cdot 10^{18}$	-
	348	$1,9 \cdot 10^{20}$	$1,5 \cdot 10^{16}$	$3,2 \cdot 10^{17}$	$1,0 \cdot 10^{17}$	$1,6 \cdot 10^{17}$

Tabelle 31 Gemessene relative Permittivitäten und spezifische Durchgangswiderstände der rohrförmigen Prüflinge aus verschiedenen Werkstoffen, mittlere Feldstärke $E = 0,13 \text{ kVmm}^{-1}$

Ein Vergleich der am EP1- und RTV-Prüfling gemessenen Anfangspotentialverteilung mit den mit $\epsilon_r = 2,5$ und $\epsilon_r = 3,7$ berechneten kapazitiven Verläufen zeigt eine gute Übereinstimmung im unteren Rohrbereich mit $l < 0,4$ (Abbildung 8-17). Im oberen Rohrbereich liegen die gemessenen Kurven mit einer maximalen relativen Abweichung von 10% oberhalb der simulierten Kurven (durchgezogene Linien in Abbildung 8-17). Obwohl das metallische Gehäuse des Sensors auf das zu messende Potential gehoben wird, tritt demzufolge eine Beeinflussung des elektrischen Feldverlaufs durch den Sensor auf. In diesem Fall bewirkt der Sensor eine scheinbare Vergleichmäßigung des ursprünglichen Potentialverlaufs im Rohrbereich mit $l > 0,4$. Der Einfluss des Sensors auf die Potentialverteilung wird dennoch für die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit als gering eingestuft und für die Diskussion der zeitlichen Potentialänderung vernachlässigt.

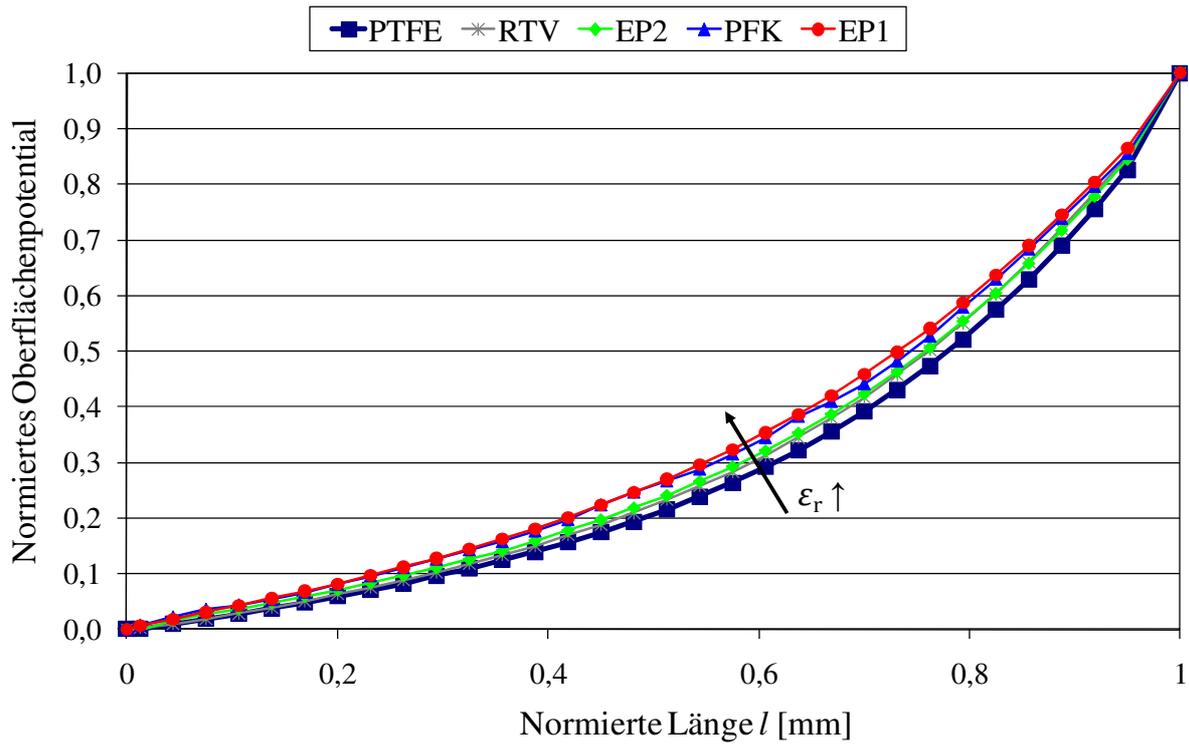


Abbildung 8-16: Gemessene kapazitive Potentialverteilungen an verschiedenen rohrförmigen Prüflingen, $t = 0$, $T = 298 \text{ K}$, $< 10\% \text{ r.F.}$, $U = 3 \text{ kV}$

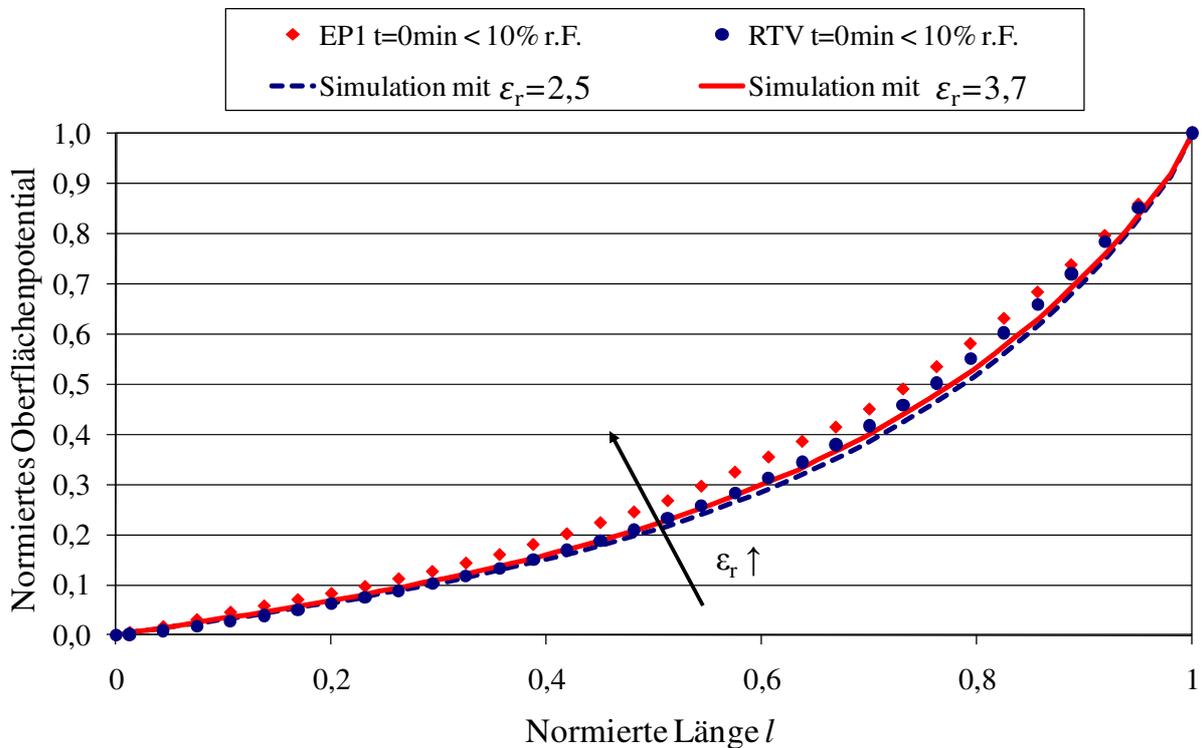


Abbildung 8-17: Gemessene und simulierte kapazitive Potentialverteilungen an verschiedenen rohrförmigen Prüflingen, $t = 0$, $T = 298 \text{ K}$, $< 10\% \text{ r.F.}$, $U = 3 \text{ kV}$

Kapazitiv-resistiver Feldübergang

Zur Darstellung der zeitlichen Potentialänderung werden zunächst die an den Positionen $l=0,35$ ($z = 57$ mm) und $l = 0,73$ ($z = 117$ mm) bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Potentialwerte betrachtet (Abbildung 8-18 für $\rho_D < 5 \cdot 10^{17} \Omega\text{cm}$ und Abbildung 8-19 für $\rho_D > 5 \cdot 10^{17} \Omega\text{cm}$). In Übereinstimmung mit den Simulationsergebnissen in Kapitel 8.2, tritt unabhängig vom rohrförmigen Werkstoffprüfling ein mit der Beanspruchungsdauer zunehmendes Oberflächenpotential auf, wenn der spezifische Durchgangswiderstand des Rohrs kleiner $5 \cdot 10^{17} \Omega\text{cm}$ ist. Im Gegensatz dazu nimmt das Oberflächenpotential mit der Beanspruchungsdauer ab, wenn der rohrförmige Werkstoff sehr hochohmig ist ($\rho_D > 5 \cdot 10^{17} \Omega\text{cm}$). Der zeitliche Potentialverlauf ist jeweils sehr ähnlich zu einer exponentiell zunehmenden bzw. abnehmenden Funktion, so dass die Zeitdauern $t_{63}(l)$ bzw. $t_{37}(l)$ zur Charakterisierung des kapazitiv-resistiven Feldübergangs, gemäß der in Kapitel 8.2.1 vorgestellten Methode, bestimmt werden (Abbildung 8-20).

In diesem Zusammenhang stellt der am PFK-Prüfling bei $T = 298$ K gemessene Potentialverlauf eine Ausnahme dar, da trotz eines sehr hohen spezifischen Durchgangswiderstands $\rho_D > 10^{19} \Omega\text{cm}$ ein mit der Zeit zunehmendes Oberflächenpotential auftritt (Abbildung 8-19). Dieser Effekt ist auf den stark anisotropen Durchgangswiderstand von PFK zurückzuführen, der durch das im Matrixmaterial EP2 eingebettete Fasergewebe verursacht wird. Die Stromdichte im PFK-Volumen ist demzufolge richtungsabhängig, so dass bei einer im Experiment gegebenen Feldstärkebeanspruchung in axialer Richtung ein größerer Strom fließt als bei radialer Beanspruchung (vgl. Messung des spezifischen Durchgangswiderstands in Kapitel 5.3). Diese These konnte durch ein ergänzendes Experiment mit einem 10 mm hohen PFK-Rohrstück in trockener Atmosphäre bestätigt werden, durch welches bei axialer Beanspruchungsrichtung ($E = 0,05 \text{ kVmm}^{-1}$) eine um 5 Größenordnungen größere Stromdichte als durch einen 3 mm dicken Plattenprüfling aus EP2 bei gleicher elektrischer Feldstärke gemessen wurde.

Der kapazitiv-resistive Feldübergang verläuft an den rohrförmigen Prüflingen aus RTV ($T = 298 \text{ K} \dots 348 \text{ K}$) und EP1 ($T = 348 \text{ K}$) im Bereich nahe der Hochspannungselektrode ($l > 0,7$) schneller als im unteren Rohrbereich (Abbildung 8-20). Dieser Effekt ist auf die im feldstarken Elektrodenbereich erhöhte Stromdichte im Isolierstoffvolumen zurückzuführen (vgl. Kapitel 8.2.1). Der kapazitiv-resistive Feldübergang wird demzufolge durch elektrische Volumenleitung im rohrförmigen Werkstoffprüfling dominiert. Gleiches gilt für den rohrförmigen Prüfling aus PFK, wobei das eingebettete Fasergewebe den Hauptstromanteil führt. Eine Bestimmung der Zeitdauern $t_{63}(l)$ des kapazitiv-resistiven Feldübergangs ist aber für PFK nicht möglich, da keine Ähnlichkeit zu einer Exponentialfunktion vorliegt. Stattdessen werden die Zeitdauern bis zum Erreichen des stationären Zustands bestimmt, die sich aufgrund der ausgeprägten Anisotropie von PFK an verschiedenen Positionen l um bis zu Faktor 60 unterscheiden.

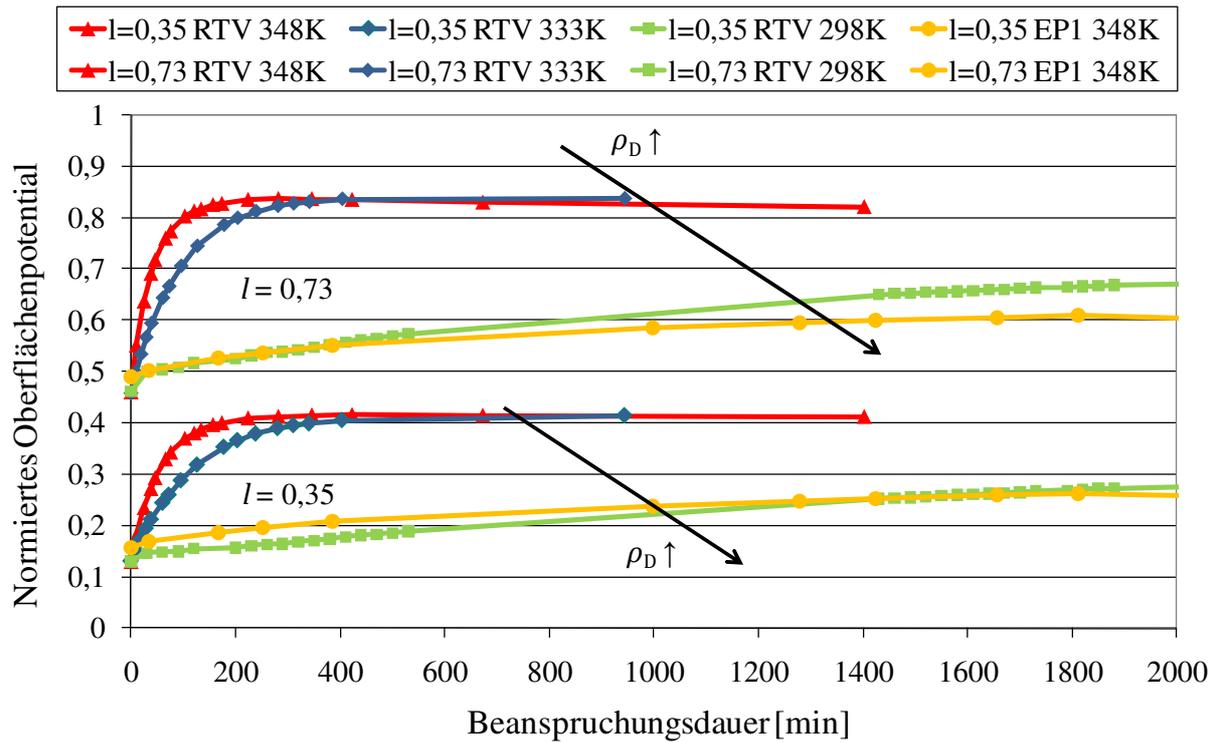


Abbildung 8-18: Zeitliche Änderung des Oberflächenpotentials an den Positionen $l = 0,35$ und $l = 0,73$ an verschiedenen rohrförmigen Prüflingen mit $\rho_D < 5 \cdot 10^{17} \Omega\text{cm}$, $T = 298 \text{ K} \dots 348 \text{ K}$, $< 10\% \text{ r. F.}$, $U = 3 \text{ kV}$

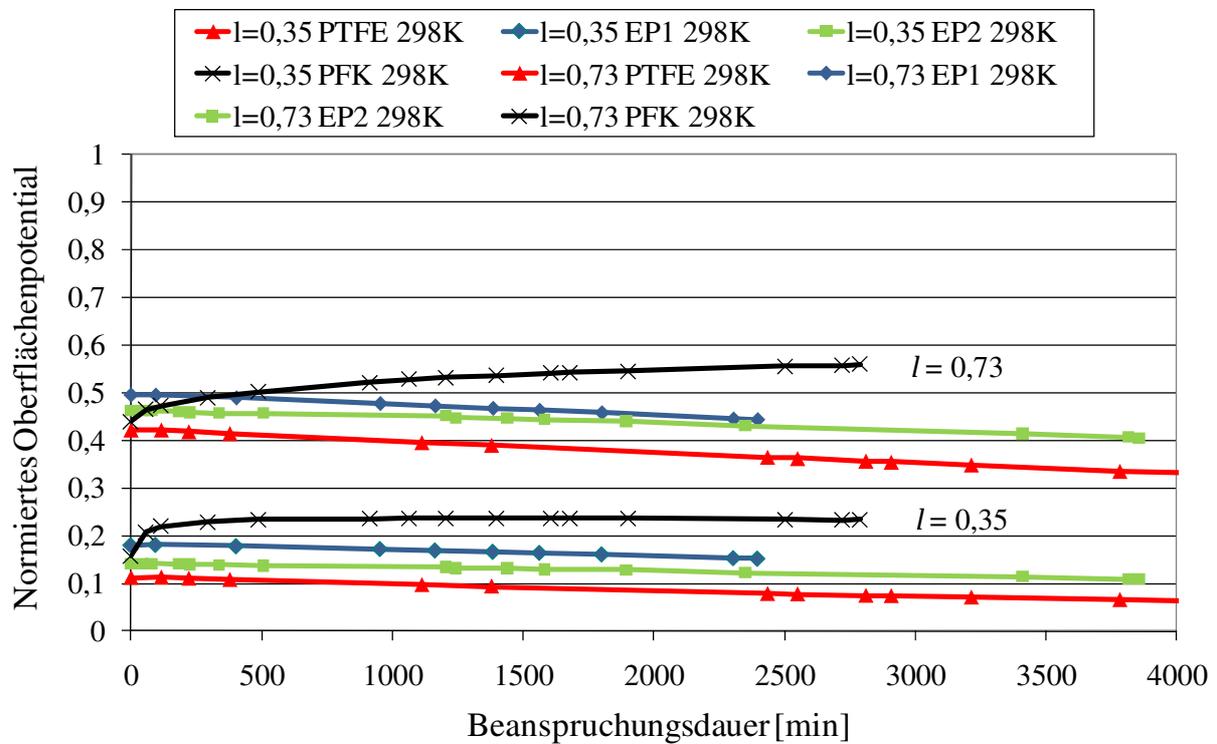


Abbildung 8-19: Zeitliche Änderung des Oberflächenpotentials an den Positionen $l = 0,35$ und $l = 0,73$ an verschiedenen rohrförmigen Prüflingen mit $\rho_D > 5 \cdot 10^{17} \Omega\text{cm}$, $T = 298 \text{ K}$, $< 10\% \text{ r. F.}$, $U = 3 \text{ kV}$

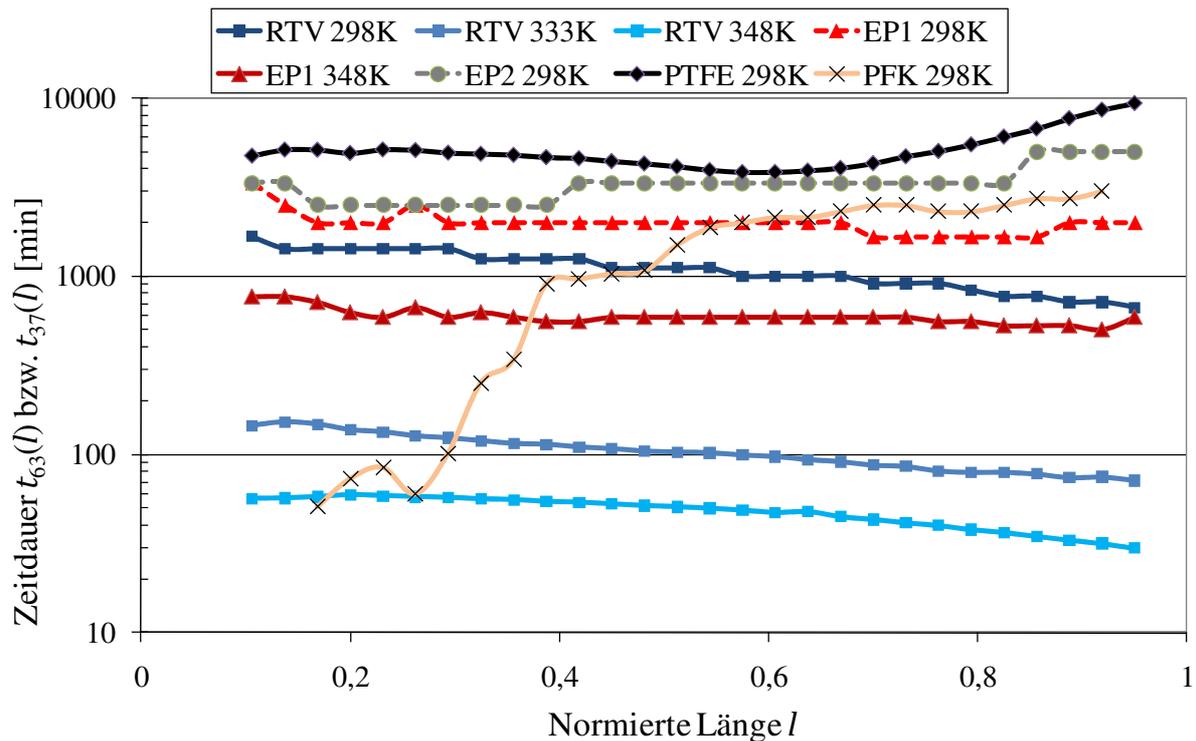


Abbildung 8-20: Zeitdauern $t_{37}(l)$ und $t_{63}(l)$ des kapazitiv-resistiven Feldübergangs an verschiedenen rohrförmigen Prüflingen, $T = 298 \text{ K} \dots 348 \text{ K}$, $< 10\% \text{ r. F.}$, $U = 3 \text{ kV}$

Der stationäre Zustand tritt im unteren Bereich ($l < 0,7$) der rohrförmigen Prüflinge aus PTFE und EP2 bei $T = 298 \text{ K}$ schneller ein als nahe der Hochspannungselektrode. Der kapazitiv-resistive Feldübergang ist also in diesen Fällen durch elektrische Gasleitung bestimmt. Hierbei ist zu beachten, dass die für EP1 und EP2 angegebenen Werte für die Zeitdauer $t_{37}(l)$ (siehe gestrichelte Linien in Abbildung 8-20) durch Extrapolation der gemessenen Potentialwerte gemäß einer Exponentialfunktion ermittelt wurden, da die Experimente vor dem Erreichen des stationären Zustands abgebrochen werden mussten. Die tatsächlichen Zeitwerte $t_{37}(l)$ sind oberhalb der angegebenen Schätzwerte zu vermuten.

Für einen Vergleich werden die experimentell und die durch das iterative Berechnungsverfahren ermittelten Zeitdauern $t_{37}(l)$ bzw. $t_{63}(l)$ des kapazitiv-resistiven Feldübergangs über dem spezifischen Durchgangswiderstand des rohrförmigen Werkstoffprüflings aufgetragen (Abbildung 8-21). Gezeigt werden jeweils die mit den Simulationsparametern $\epsilon_r = 2,1; 4$, $\frac{dn_{IP}}{dt} = 3; 10 \text{ IPcm}^{-3}\text{s}^{-1}$ und $U = 3 \text{ kV}$ berechneten Maximal- und Minimalwerte (obere und untere durchgezogene Kurve) und die Mediane inklusive der Spannweiten aus den experimentell an verschiedenen Positionen l auf der Rohroberfläche bestimmten Zeitwerten. Die gestrichelte Kurve gibt die simulierten Werte wieder, die unter Berücksichtigung der dielektrische Sprungantwort $f(t)$ des RTV Prüflings bei $T = 348 \text{ K}$ und $T = 333 \text{ K}$ berechnet wurden (Erniedrigung von t_{63} um ca. Faktor 2, vgl. Kapitel 8.2.4).

In einem großen Bereich des spezifischen Durchgangswiderstands von $10^{16}\Omega\text{cm}$ bis $10^{21}\Omega\text{cm}$ liegt eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und gemessenen Werten von t_{37} und t_{63} vor. Die Zeitwerte t_{63} sind nahezu proportional zum spezifischen Durchgangswiderstand des rohrförmigen Werkstoffs, wenn dieser Werte kleiner $5 \cdot 10^{17}\Omega\text{cm}$ aufweist. Der kapazitiv-resistive Feldübergang wird bei einem spezifischen Durchgangswiderstand des rohrförmigen Werkstoffprüflings größer $5 \cdot 10^{17}\Omega\text{cm}$ durch elektrische Gasleitung bestimmt. Die gute Übereinstimmung zwischen Simulations- und Messergebnissen lässt den Schluss zu, dass die natürliche Ionenpaarerzeugungsrate im Luftvolumen der Prüfanordnung zwischen 3 und 10 Ionenpaaren pro Kubikzentimeter und Sekunde liegt.

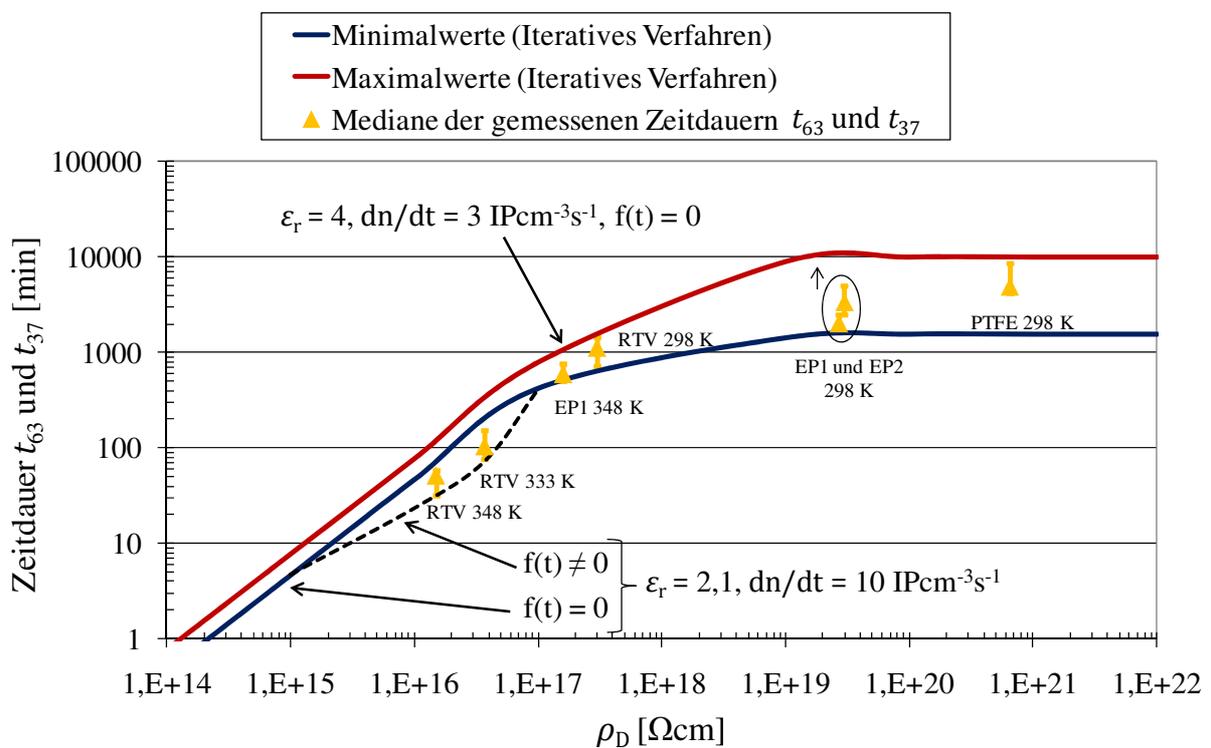


Abbildung 8-21: Zeitdauer t_{37} bzw. t_{63} des kapazitiv-resistiven Feldübergangs in Abhängigkeit vom spezifischen Durchgangswiderstand der rohrförmigen Prüflinge, $T = 298\text{ K} \dots 348\text{ K}$, $< 10\%$ r. F., $U = 3\text{ kV}$

Resistive Potentialverteilung

Im Folgenden werden die an den rohrförmigen Prüflingen aus RTV ($T = 298\text{ K} \dots 348\text{ K}$) und PTFE ($T = 298\text{ K}$) gemessenen stationären Potentialverteilungen für einen Vergleich mit den simulierten Verläufen betrachtet (Abbildung 8-22). Für die Simulationen wurden gemessene spezifische Durchgangswiderstände $\rho_D = 2 \cdot 10^{17}\Omega\text{cm}$ und $\rho_D = 6,5 \cdot 10^{20}\Omega\text{cm}$ (vgl. Tabelle 31), relative Permittivitäten $\epsilon_r = 2,1$ und $\epsilon_r = 2,5$, eine natürliche Ionenpaarerzeugungsrate von $10\text{ IPcm}^{-3}\text{s}^{-1}$ und eine Prüfgleichspannung $U = 3\text{ kV}$ vorgegeben.

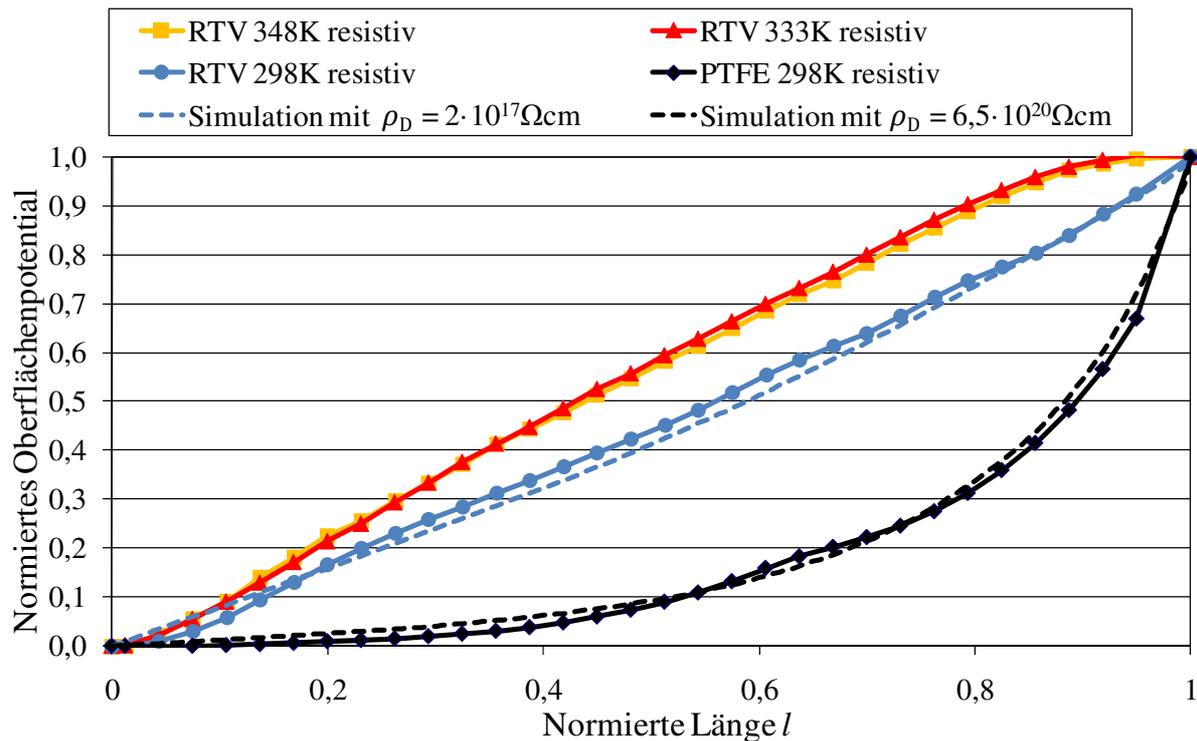


Abbildung 8-22: Resistive Potentialverteilungen an rohrförmigen Prüflingen aus RTV und PTFE bei verschiedenen Temperaturen

Am PTFE-Prüfling tritt eine sehr ungleichmäßige resistive Potentialverteilung mit hohem Spannungsfall nahe der Hochspannungselektrode auf, die in sehr guter Übereinstimmung mit dem berechneten Verlauf ist ($\rho_D = 6,5 \cdot 10^{20} \Omega\text{cm}$, $\epsilon_r = 2,1$). Eine vergleichbar gute Übereinstimmung wird auch zwischen der mit $\rho_D = 2 \cdot 10^{17} \Omega\text{cm}$ und $\epsilon_r = 2,5$ berechneten und der an RTV bei $T = 298 \text{ K}$ gemessenen Potentialverteilung erreicht. Lediglich die am RTV-Prüfling bei $T = 333 \text{ K}$ und $T = 348 \text{ K}$ gemessenen Potentialverteilungen weichen von dem erwarteten linearen Verlauf ab und weisen direkt unterhalb der Hochspannungselektrode ($l > 0,92$) keinen Spannungsabfall auf. Im Bereich mit $l < 0,92$ tritt hingegen ein nahezu linearer Potentialverlauf auf. Eine mögliche Erklärung für diesen Effekt ist ein im Bereich mit $l > 0,92$ sehr geringes effektives Einfangvolumen. Demzufolge wird der Ladungsakkumulationsprozess an der Hochspannungselektrode fast ausschließlich durch elektrische Volumenleitung im Isolierstoff bestimmt und es kommt zu einer Ansammlung von Homoladungen, die nicht durch Ladungsträger aus dem Gasvolumen kompensiert werden können. Das überlagerte elektrische Feld der akkumulierten Homoladungen führt wiederum zu einer Feldschwächung, woraus der vernachlässigbare Spannungsabfall im elektrodennahen Bereich resultiert. Eine Berücksichtigung dieses Effekts für die Simulation ist leider aus Gründen der begrenzten numerischen Genauigkeit des FEM-Programms am Tripelpunkt (= Grenze zwischen Elektrode, Gas und rohrförmigen Werkstoffprüfling) nicht möglich. Dennoch bestätigt der gemessene lineare Spannungsabfall im Bereich mit $l < 0,92$ den maßgeblich durch elektrische Leitung im RTV-Prüfling bestimmten kapazitiv-resistiven Übergang.

Restpotentialverteilung nach dem Abschalten der Prüfspannung

Um eine Aussage über die während des kapazitiv-resistiven Feldübergangs akkumulierte Oberflächenladungsdichte treffen zu können, wurde jeweils nach dem Erreichen des stationären Zustands die Prüfgleichspannung vom Prüfling entfernt und direkt im Anschluss die Restpotentialverteilung gemessen. Zusätzlich wird die für den jeweiligen stationären Zustand berechnete Oberflächenladungsdichte (vgl. Kapitel 8.2.1 und Abbildung 8-11) für eine Feldberechnung als Randbedingung auf der Rohroberfläche vorgegeben (2. Randbedingung $U = 0$) und die resultierende Oberflächenpotentialverteilung ausgelesen.

Die Restpotentialverteilung unterscheidet sich in ihrer Form von der Oberflächenladungsdichteverteilung (Abbildung 8-23). Es besteht folglich kein proportionaler Zusammenhang zwischen dem Oberflächenpotential und der Oberflächenladungsdichte, wie dies bei plattenförmigen Prüflingen der Fall ist (vgl. Kapitel 4.3).

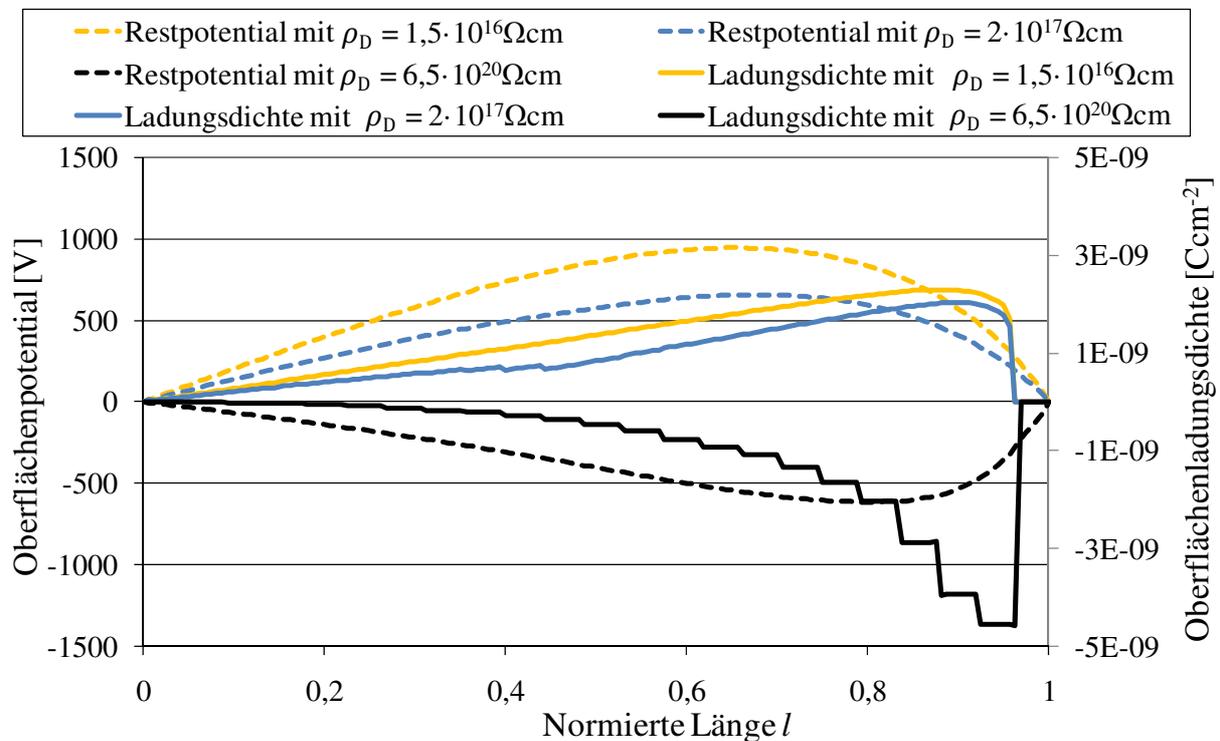


Abbildung 8-23: Berechnete Oberflächenladungsdichte im stationären Zustand und die resultierende Restpotentialverteilung; $\frac{dn_{IP}}{dt} = 10 \text{ IPcm}^{-3}\text{s}^{-1}$; $\rho_D = 1,5 \cdot 10^{16}$; $6,5 \cdot 10^{20} \Omega\text{cm}$, $\epsilon_r = 2,1; 2,5$, $U = 0$

Die aus den stationären Oberflächenladungsdichteverteilungen berechneten Oberflächenpotentialverteilungen stimmen dennoch gut mit den gemessenen Restpotentialverteilungen überein (Abbildung 8-24). Lediglich das am RTV-Prüfling bei $T = 348 \text{ K}$ gemessene Restpotential ist um maximal den Faktor 1,2 größer als die berechneten Potentialwerte. Es kann folglich angenommen werden, dass auf den rohrförmigen Prüflingen im stationären Zustand Oberflächenladungsdichteverteilungen wie in Abbildung 8-23 mit maximalen Werten

von $2,3 \text{ nCcm}^{-2}$ (RTV) und $-4,6 \text{ nCcm}^{-2}$ (PTFE) vorliegen. Die ermittelten Werte der Oberflächenladungsdichte liegen hierbei in derselben Größenordnung wie die von anderen Autoren an Stützisolatoren in Luft und SF_6 gemessenen Werte [NAK-83], [FUJ-89].

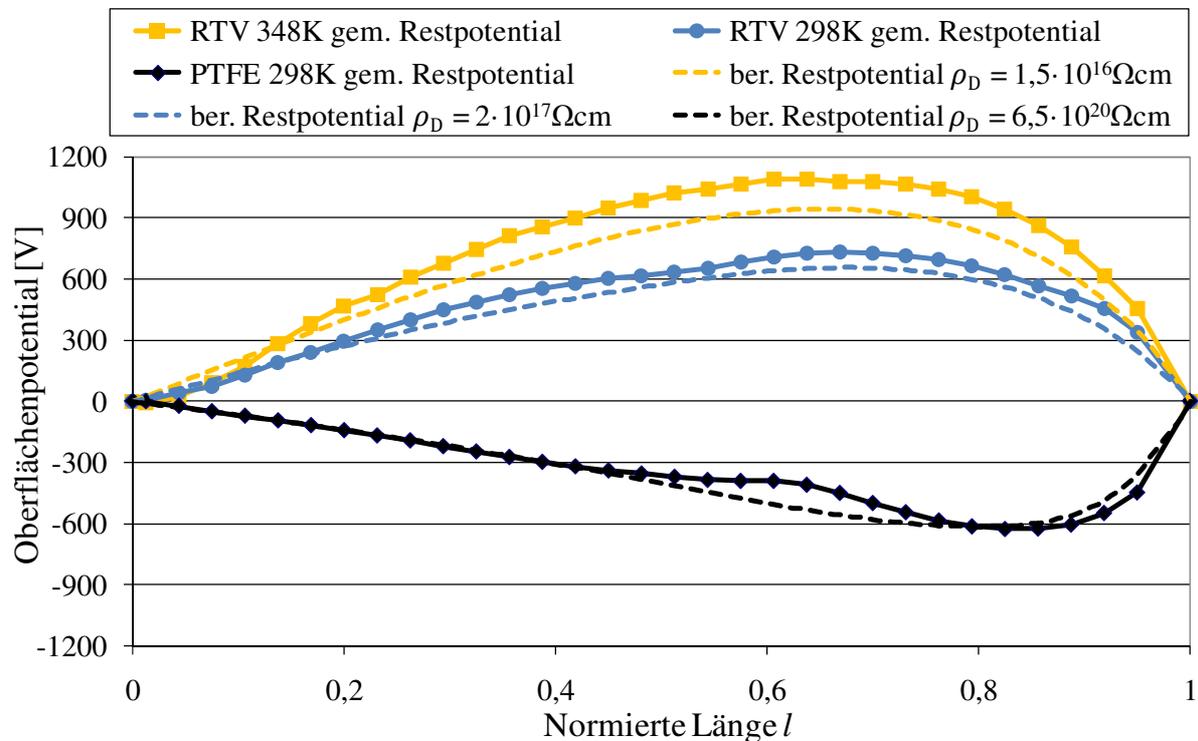


Abbildung 8-24: Vergleich der berechneten und gemessenen Restpotentialverteilungen im stationären Zustand an rohrförmigen Prüflingen aus RTV und PTFE, $U = 0$

8.4 Messung bei verschiedenen relativen Umgebungsfeuchten

Der Einfluss der relativen Umgebungsfeuchte (30% r. F....80% r. F.) auf die Potentialverteilung bei Gleichspannungsbelastung wurde an rohrförmigen Prüflingen aus EP1, EP2, PFK, PTFE und RTV untersucht ($T = 298 \text{ K}$). Die Prüfgleichspannung betrug bei allen Messungen $U = 3 \text{ kV}$. Da bei den Prüflingen aus EP1, EP2 und PFK ein vergleichbarer Einfluss der relativen Luftfeuchte auftrat, werden im Folgenden exemplarisch für diese Werkstoffe nur die Ergebnisse des rohrförmigen EP1-Prüflings gezeigt.

Anfangspotentialverteilung

Die Anfangspotentialverteilungen direkt nach dem Zuschalten der Prüfgleichspannung ($t = 0 \text{ min}$) sind bei den RTV- und PTFE-Prüflingen unabhängig von der relativen Umgebungsfeuchte. Selbst bei 80% r. F. liegen dieselben kapazitiven Potentialverteilungen vor wie in trockener Atmosphäre (vgl. Abbildung 8-16). Zudem tritt bei 80% r. F. am RTV- und PTFE-Prüfling mit zunehmender Beanspruchungsdauer eine vergleichbare Potentialänderung wie in trockener Atmosphäre auf. Dieses Ergebnis war aufgrund des

nahezu feuchteunabhängigen spezifischen Oberflächenwiderstands von PTFE und RTV zu erwarten (vgl. Kapitel 6.5). Der Beitrag von elektrischer Oberflächenleitung zum kapazitiv-resistiven Feldübergang ist demzufolge bei diesen Werkstoffen vernachlässigbar.

Direkt nach dem Zuschalten der Prüfgleichspannung ($t = 0$ min) stellt sich bei relativen Feuchten kleiner 30% am unbehandelten rohrförmigen EP1-Prüfling als Anfangsverteilung eine kapazitive Potentialverteilung mit einem höheren Potentialgradienten im Nahbereich der Hochspannungselektrode ein (Abbildung 8-25). Eine Erhöhung der Umgebungsfeuchte führt zur Ausbildung von lokalen Bereichen mit erniedrigtem Oberflächenwiderstand und nahezu keinem Spannungsfall, so dass sich eine stufenförmige Anfangspotentialverteilung einstellt. Der stufenförmige Verlauf kann mit dem gemessenen, ungleichmäßigen spezifischen Oberflächenwiderstand entlang der Rohroberfläche erklärt werden (vgl. Tabelle 25 in Kapitel 6.5.2). Hierbei entsprechen die Bereiche „Unten“, „Mitte“ und „Oben“ den Positionen mit $20 \text{ mm} \leq z \leq 40 \text{ mm}$, $70 \text{ mm} \leq z \leq 90 \text{ mm}$ und $120 \text{ mm} \leq z \leq 140 \text{ mm}$. Es ist zu beachten, dass der spezifische Oberflächenwiderstand jeweils als integraler Wert um den gesamten Rohrumfang bestimmt wurde, während in Abbildung 8-25 lediglich die Potentialverteilung entlang eines Rohrpfades gezeigt wird. Ergänzende Messungen an weiteren Positionen um den Rohrumfang zeigen vergleichbare stufenförmige Verläufe, die jedoch um den Umfang nicht gleichförmig sind. Es liegen vielmehr „fleckenförmige“ Gebiete mit erhöhter Oberflächenleitfähigkeit vor (Abbildung 8-26).

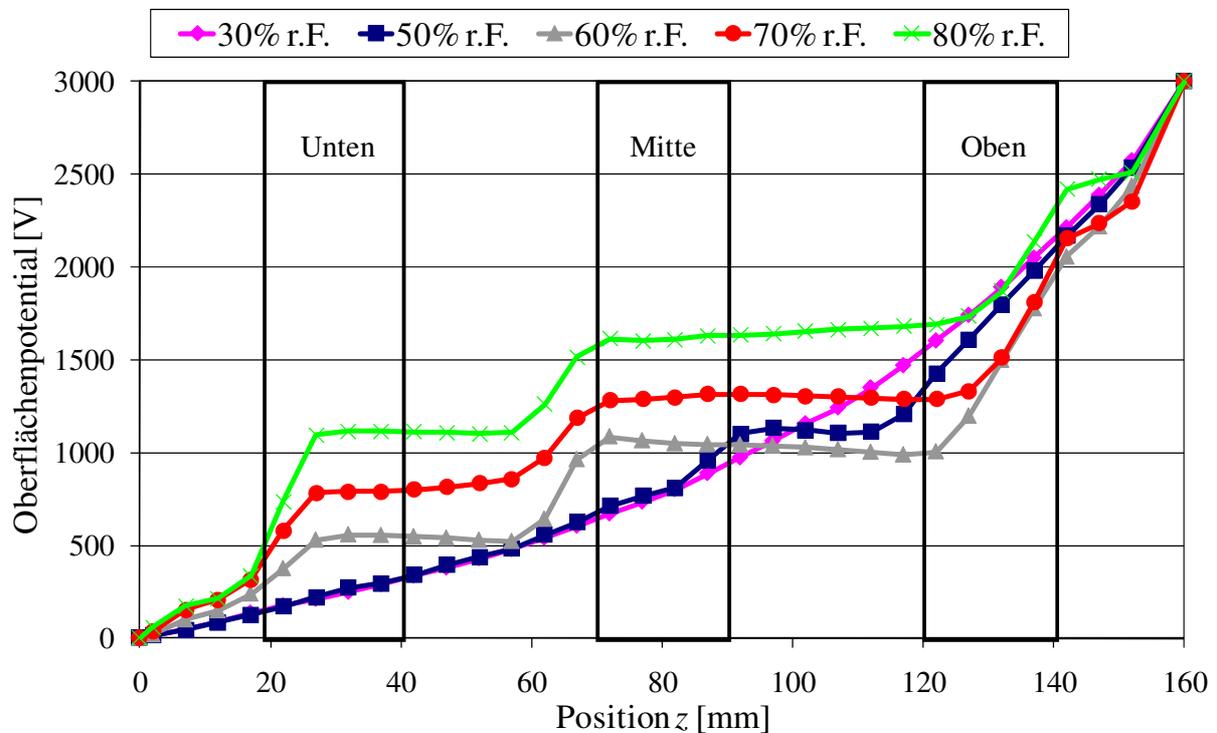


Abbildung 8-25: Anfangspotentialverteilung ($t = 0$) am rohrförmigen EP1-Prüfling bei verschiedenen relativen Luftfeuchten, $T = 298 \text{ K}$, $U = 3 \text{ kV}$

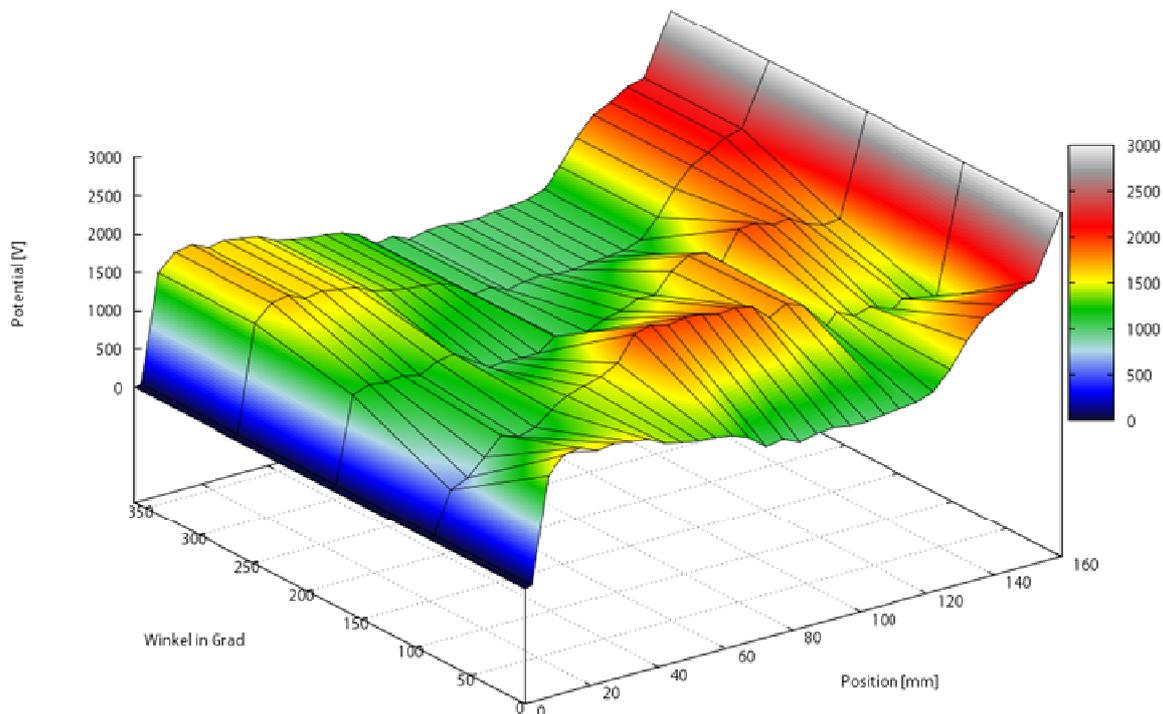


Abbildung 8-26: Anfangspotentialverteilung bei 80% r. F. an verschiedenen Positionen um den Umfang des rohrförmigen EP1-Prüflings, $T = 298 \text{ K}$, $U = 3 \text{ kV}$

In Abbildung 8-26 werden die Messwerte von vier um 90 Grad zueinander versetzten Rohrfäden ($0 \text{ mm} < \text{Position} < 160 \text{ mm}$) um den Rohrumfang gezeigt. Die Länge der Bereiche mit erniedrigtem Oberflächenwiderstand wächst mit zunehmender relativer Feuchte an, so dass bei 80% r. F. nahezu 80% der Prüfspannung in Bereichen nahe den Elektroden mit $z > 120 \text{ mm}$ und $z < 20 \text{ mm}$ abfallen. Die Stufenform ändert sich mit zunehmender Belastungsdauer nur mehr geringfügig, so dass die Anfangspotentialverteilungen direkt nach dem Zuschalten der Prüfspannung den jeweils resistiven Verteilungen entsprechen. Die benötigte Zeitdauer zum Erreichen des resistiven Zustands kann folglich am unbehandelten EP1-Prüfling bei Feuchten größer 50% und spezifischen Oberflächenwiderständen kleiner $10^{17} \Omega$ als sehr gering angenommen werden. Auf eine Simulation des kapazitiv-resistiven Feldübergangs unter Berücksichtigung von elektrischer Oberflächenleitung wurde aus diesem Grund im Rahmen dieser Arbeit verzichtet.

Restpotentialverteilung nach dem Abschalten der Prüfspannung

Um eine Aussage über den maßgebenden Ladungsakkumulationsmechanismus bei hohen relativen Umgebungsfeuchten treffen zu können, wurde das nach Abschalten der Prüfgleichspannung verbleibende Restpotential auf dem rohrförmigen EP1-Prüfling gemessen. Zunächst wurde eine stark verzerrte Potentialverteilung bei 80% r. F. hergestellt, die durch den ungleichmäßig auf der Rohroberfläche verteilten Oberflächenwiderstand bedingt ist

(Abbildung 8-27, die gezeigte Potentialverteilung wurde an einer anderen Position um den Umfang gemessen und unterscheidet sich deshalb zur Verteilung in Abbildung 8-25). Direkt nach dem Abschalten der Prüfspannung bei 80% r. F. lag jedoch kaum mehr Restpotential auf der Rohroberfläche vor. Aus diesem Grund wurde der Prüfling erneut beansprucht und anschließend die relative Feuchte mit angelegter Prüfspannung von 80% auf 30% r. F. erniedrigt. Dies führte zu einer vernachlässigbaren Änderung der Potentialverteilung, so dass die ausgeprägte Stufenform erhalten blieb. Nach dem Abschalten der Prüfspannung bei 30% r. F. liegt dann eine messbare Restpotentialverteilung vor, die bei $z = 87$ mm einen Nulldurchgang, bei $z = 27$ mm ein Maximum und bei $z = 127$ mm ein negatives Minimum aufweist. Während der Spannungsbeanspruchung bei 80% r. F. wandern demzufolge negative Ladungsträger in Richtung der positiven Hochspannungselektrode und akkumulieren an der Grenzfläche zwischen zwei Gebieten mit unterschiedlichem Oberflächenwiderstand, die gemäß dieser Vorstellung an der Position $z = 127$ mm vorliegt. Folglich tritt dort ein negatives Maximum des Restpotentials auf. Am unteren Ende der Potentialstufe mit $z = 27$ mm liegt ebenfalls eine Grenze zwischen zwei unterschiedlich leitfähigen Oberflächengebieten vor. Hier tritt eine Verarmung an negativen Ladungsträgern auf, die entlang des gering leitfähigen Bereichs mit $z < 27$ mm nicht nachgeliefert werden können, woraus letztlich ein positives Maximum des Restpotentials resultiert.

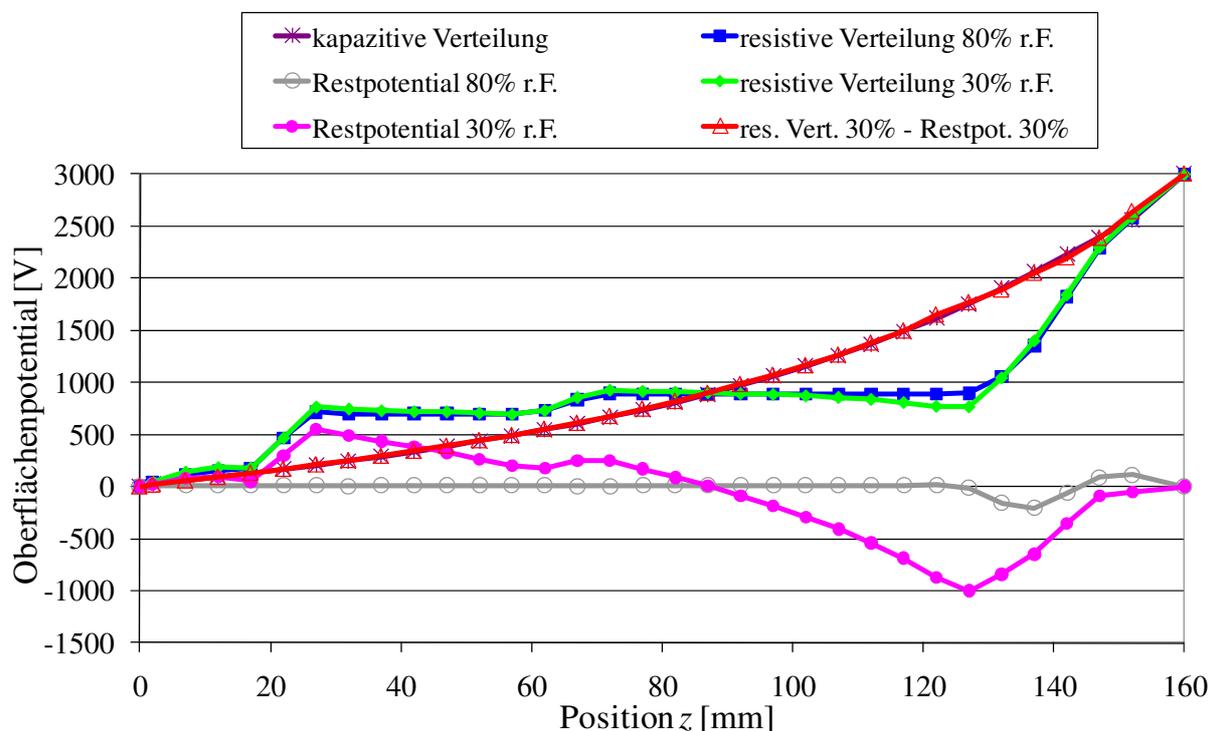


Abbildung 8-27: Kapazitive und resistive Potentialverteilungen am rohrförmigen EP1-Prüfling bei veränderlicher relativer Umgebungsfeuchte, $T = 298$ K, $< 10\%$ r. F., $U = 3$ kV

Es wird deutlich, dass der kapazitiv-resistive Feldübergang am rohrförmigen EP1-Prüfling maßgeblich durch elektrische Oberflächenleitung bestimmt wird. Die eben diskutierten

Zusammenhänge sind in gleicher Weise für die rohrförmigen Prüflinge aus EP2 und PFK gültig.

Der Ladungsabbauprozess bei 80% relativer Feuchte ist ebenfalls durch elektrische Oberflächenleitung bestimmt (vgl. Kapitel 7.2), was durch das kaum vorhandene Restpotential nach dem Abschalten der Spannung verdeutlicht wird. Bei einer geringen relativen Feuchte von 30% liegt ein spezifischer Oberflächenwiderstand größer als $10^{17}\Omega$ vor (vgl. Kapitel 6.5.2) und der Ladungsabbau erfolgt signifikant langsamer infolge von elektrischer Leitung durch den rohrförmigen Werkstoffprüfling und durch das Gasvolumen. Aus diesem Grund bleiben die während der Beanspruchungsphase bei 80% r. F. akkumulierten Oberflächenladungen zunächst erhalten, wenn die Prüfgleichspannung nach der Reduzierung der relativen Luftfeuchte auf 30% zu Null gesetzt wird.

Auffallend ist zudem, dass die Differenz zwischen der stationären Potentialverteilung bei 30% r. F. und der Restpotentialverteilung bei 30% r. F. mit guter Übereinstimmung die anfängliche kapazitive Verteilung ergibt (Abbildung 8-27). Dieses Ergebnis war in Anbetracht des Superpositionsprinzips zu erwarten. Das Superpositionsprinzip besagt, dass das lokale elektrische Feld an jedem Punkt im Feldraum durch die Überlagerung des durch Raum- bzw. Oberflächenladungen erzeugten Feldes zustande kommt. Im Experiment tragen die durch das Anlegen der Prüfgleichspannung auf der Hochspannungselektrode vorliegenden Oberflächenladungen und die auf der Rohroberfläche akkumulierten Ladungen zum gesamten Feldverlauf bei. Die Überlagerung der kapazitiven Potentialverteilung (diese resultiert nur aus Ladungen auf der Elektrode) und der Restpotentialverteilung (diese resultiert aus akkumulierten Ladungen auf der Rohroberfläche und den influenzierten Ladungen an den Elektrodenoberflächen) muss demzufolge die resistive Potentialverteilung im stationären Zustand ergeben. Dieser Zusammenhang konnte bei allen im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Potentialmessungen bestätigt werden.

Einfluss der Oberflächenbehandlung

Das Schleifen der EP1-Rohroberfläche mit einem feinen Schleifpapier (320er Körnung) bewirkt an verschiedenen Positionen z eine Widerstandserhöhung, so dass selbst bei sehr hohen Feuchten der Oberflächenwiderstand meist oberhalb der Messgrenze von $10^{17}\Omega$ liegt (vgl. Tabelle 26 in Kapitel 6.5.3). Lediglich ein mittlerer Rohrbereich mit $70\text{ mm} < z < 90\text{ mm}$ weist bei relativen Feuchten größer 60% noch einen messbaren Widerstand auf, der um etwa 5 Größenordnungen größer ist als im unbehandelten Zustand (Originalzustand). Das Schleifen der rohrförmigen Prüflinge aus EP2 und PFK bewirkt denselben Effekt. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, dass durch das Schleifen der Prüflinge eine chemisch gebundene, den Adsorptionsprozess begünstigende und durch Reinigung mit Isopropanol nicht entfernbare Schicht abgetragen wurde (vgl. Kapitel 6.5).

Die Anfangspotentialverteilung nach dem Zuschalten der Prüfspannung ($t = 0$ min) weist an allen geschliffenen rohrförmigen Prüflingen bei allen eingestellten relativen Feuchten einen kapazitiven Verlauf auf. Im Gegensatz zu den unbehandelten rohrförmigen Prüflingen ändert sich bei 80% relativer Feuchte ausgehend von einer kapazitiven Verteilung ($t = 0$ min) die Form der Potentialverteilung mit fortschreitender Beanspruchungsdauer, was exemplarisch für den rohrförmigen EP1-Prüfling in Abbildung 8-28 gezeigt wird.

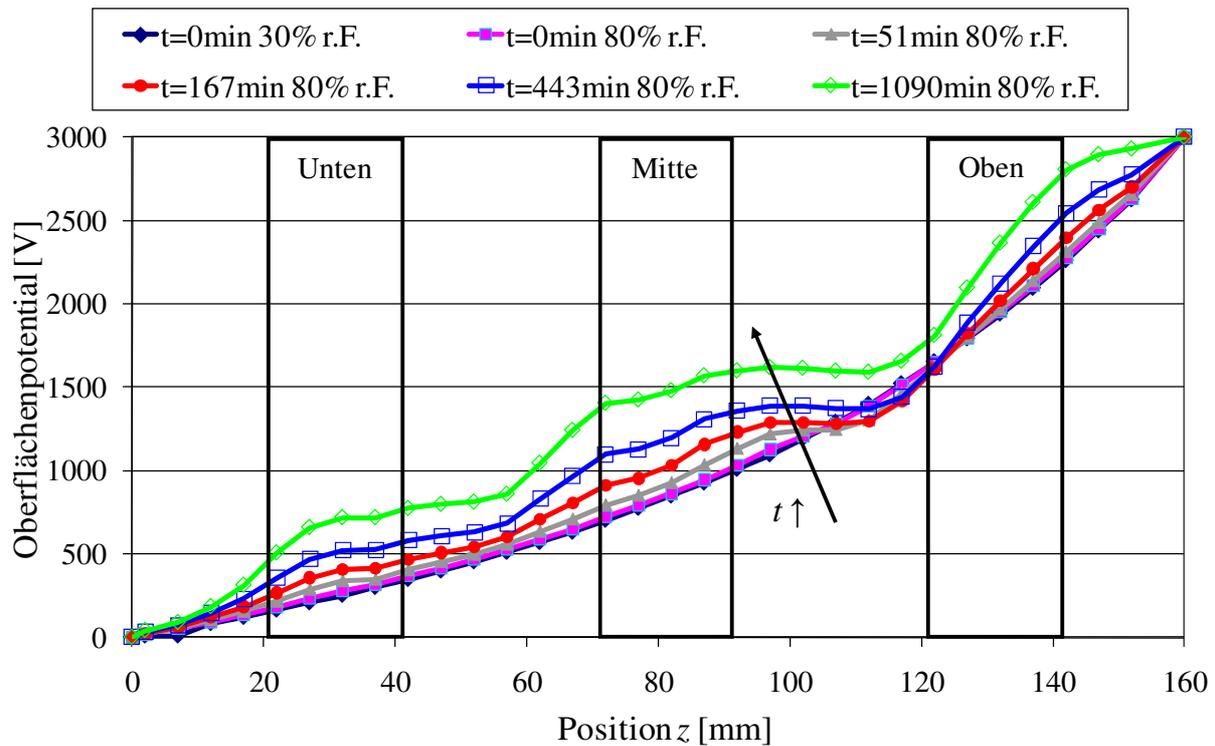


Abbildung 8-28: Zeitliche veränderliche Potentialverteilung am geschliffenen rohrförmigen EP1-Prüfling ($R_z = 3 \dots 5 \mu\text{m}$) bei 80% r. F, $T = 298 \text{ K}$, $U = 3 \text{ kV}$

Nach etwa 1000 min stellt sich ein nahezu stationärer Zustand mit einer ausgeprägten Stufe im Bereich $70 \text{ mm} < z < 120 \text{ mm}$ ein, was mit dem im mittleren Rohrbereich gemessenen geringeren Oberflächenwiderstand korreliert (vgl. Tabelle 26 in Kapitel 6.5.3). Ergänzende Messungen an weiteren Positionen um den Rohrumfang zeigen ein vergleichbares Verhalten. Auch die Potentialverteilungen an den rohrförmigen Prüflingen aus EP2 und PFK weisen ausgehend vom kapazitiven Verlauf bei 80% r. F. eine zeitliche Änderung und im stationären Zustand eine ausgeprägte Stufenform auf. Der insgesamt größere Oberflächenwiderstand nach der Oberflächenbehandlung führt folglich zu einem verlangsamten Übergang vom kapazitiven in den resistiven Zustand. Der Übergang zu einer stufenförmigen Potentialverteilung bei hohen relativen Luftfeuchten wird zwar durch das Schleifen der Rohroberfläche verlangsamt, jedoch nicht verhindert.

8.5 Fazit

Die Untersuchungen zum Einfluss der Umgebungstemperatur und der relativen Umgebungfeuchte auf die Potentialverteilung an rohrförmigen Prüflingen bei Gleichspannungsbelastung haben gezeigt, dass elektrische Oberflächenleitung in trockener Atmosphäre, wie dies in gasisolierten Anlagen und Hochspannungsschaltgeräten meist der Fall ist, einen vernachlässigbaren Beitrag zum kapazitiv-resistiven Feldübergang liefert. Der Feldübergang wird maßgeblich durch elektrische Leitungsprozesse im Isolierstoff- und im Gasvolumen bestimmt. Rohrförmige Werkstoffprüflinge mit einem spezifischen Durchgangswiderstand kleiner $5 \cdot 10^{17} \Omega \text{cm}$ begünstigen hierbei einen schnellen Übergang von einer kapazitiven Potentialverteilung mit erhöhter Feldbeanspruchung an der Hochspannungselektrode zu einer gleichmäßigen Potentialverteilung (Sättigungsdauer $t_s < 4 \text{ d}$). An sehr hochohmigen rohrförmigen Werkstoffprüflingen ($\rho_D > 5 \cdot 10^{17} \Omega \text{cm}$) findet hingegen ein Übergang zu einer kritischeren Potentialverteilung mit starker Feldbeanspruchung im Bereich nahe der Hochspannungselektrode statt (Sättigungsdauer $14 \text{ d} < t_s < 35 \text{ d}$). Der experimentell gefundene Grenzwert $\rho_D \approx 5 \cdot 10^{17} \Omega \text{cm}$ wurde für die betrachtete Prüfanordnung ebenfalls mithilfe eines Simulationsprogramms ermittelt, das elektrische Leitungsvorgänge in Gasen in Abhängigkeit von der Geometrie und der natürlichen Ionenpaarerzeugungsrate berücksichtigt. Hierbei gilt, je näher der spezifische Durchgangswiderstand des Werkstoffs am ermittelten Grenzwert $\rho_D = 5 \cdot 10^{17} \Omega \text{cm}$ liegt, desto geringer ist die akkumulierte Ladungsmenge an der Rohroberfläche. Das Simulationsprogramm kann prinzipiell für jedes beliebige Isoliersystem mit gasförmigen und festen Isolierstoffen und für eine optimale Auslegung derselben für Gleichspannungsbelastung verwendet werden.

Ferner wurde gezeigt, dass die Anisotropie des spezifischen Durchgangswiderstands des Verbundwerkstoffs PFK einen maßgeblichen Einfluss auf die DC-Potentialverteilung besitzt. Für den betrachteten Fall eines axial beanspruchten rohrförmigen Werkstoffprüflings mit axial angeordneten Fasern, die leitfähiger als das Matrixmaterial sind, kommt es zu einer Homogenisierung der Potentialverteilung. Lokale Felderhöhungen im Inneren des Werkstoffs und ein damit verbundener Alterungseffekt können jedoch nicht ausgeschlossen werden.

Relative Umgebungfeuchten größer als 50% führen an rohrförmigen Prüflingen aus den „feuchteempfindlichen“ Werkstoffen EP1, EP2 und PFK zu einer stufenförmigen Potentialverteilung mit erhöhter Feldbeanspruchung im Nahbereich der Hochspannungs- und Erd-elektrode. Der wesentliche Grund für die erhöhte Feldbeanspruchung ist der ungleichmäßig über der Rohroberfläche verteilte spezifische Oberflächenwiderstand. Hierbei treten fleckenförmige Gebiete mit geringem Oberflächenwiderstand und geringem Spannungsabfall auf. Die mechanische Behandlung der Rohroberflächen mit Schleifpapier führt zwar zu einem verlangsamten Übergang zu einer stufenförmigen Potentialverteilung, kann deren Ausbildung aber nicht verhindern. Stark hydrophobe und gering polare Werkstoffe wie PTFE und RTV weisen hingegen Potentialverteilungen auf, die nahezu unabhängig von der relativen Umgebungfeuchte sind.

9 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Phänomene untersucht, die in Isoliersystemen mit polymeren und gasförmigen Isolierstoffen bei Gleichspannungsbelastung zu kritischen elektrischen Beanspruchungen führen können. Hierfür wurden unterschiedliche polymere Isolierstoffe für den Einsatz innerhalb und außerhalb von Hochspannungsschaltgeräten und gasisolierten Anlagen aus den typischen Werkstoffgruppen der Thermoplaste (PTFE), Duroplaste (gefüllter und ungefüllter Epoxidharzformstoff) und Elastomere (Silikonelastomere) verwendet. Zusätzlich wurde ein Verbundwerkstoff, bestehend aus Epoxidharzformstoff und Fasergewebe (PFK), für Untersuchungen herangezogen.

Einflussaktoren auf den spezifischen elektrischen Widerstand

Der spezifische elektrische Widerstand (d.h. spezifischer Oberflächen- und Durchgangswiderstand) von polymeren Werkstoffen ist maßgeblich für die elektrische Feldverteilung in Isoliersystemen bei Gleichspannungsbelastung verantwortlich und unterliegt zahlreichen Einflussfaktoren. Im Rahmen dieser Arbeit wurden deshalb die wesentlichen Einflussfaktoren identifiziert und deren Einfluss auf den spezifischen elektrischen Widerstand quantifiziert.

Der Einfluss der elektrischen Feldstärke E ist in dem untersuchten Bereich mit $E \leq 3,3 \text{ kVmm}^{-1}$ als gering einzustufen und es tritt vorwiegend ohmsches Leitungsverhalten auf. Die Temperaturabhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstands aller Werkstoffe mit Ausnahme von PTFE kann bei Temperaturen $T \leq 373 \text{ K}$ mit einer für Ionenleitung charakteristischen Exponentialfunktion beschrieben werden (Arrhenius-Verhalten). Der spezifische Durchgangswiderstand der Epoxidharzformstoffe weist eine starke Abhängigkeit vom Feuchtegehalt auf, die durch Experimente zum Wasseraufnahme- und Wasserabgabeverhalten quantifiziert werden konnte. Mithilfe eines im Rahmen dieser Arbeit entwickelten und verifizierten Simulationsmodells kann die zeitliche Widerstandsänderung abgeschätzt werden, die während der Lagerung der Epoxidharzformstoffe bei hohen relativen Luftfeuchten auftritt.

Auch wenn eine komplette Durchfeuchtung von technischen Isolierungen im Betrieb aufgrund der langen Sättigungsdauern nicht zu erwarten ist, erfolgt bei den „feuchteempfindlichen“ Epoxidharzformstoffen nach vergleichsweise kurzen Zeitdauern von wenigen Stunden eine feuchtebedingte, signifikante Reduzierung des spezifischen Oberflächenwiderstands. Ein solcher Effekt kann mit einer Verzerrung des elektrischen Feldverlaufs in Isoliersystemen bei Gleichspannungsbelastung und mit einer Verringerung der Überschlagspannung von technischen Isolierungen einhergehen, wenn diese beispielsweise vor und während der Montage in Betriebsmitteln hohen Umgebungsfeuchten ausgesetzt sind.

Der spezifische Oberflächenwiderstand der Epoxidharzformstoffe und des Verbundwerkstoffs ist stark abhängig von der relativen Umgebungsfeuchte und weist bei Luftfeuchten größer 50% r. F. eine signifikante Reduzierung auf. Dieser Zusammenhang konnte bei den stark hydrophoben und gering polaren Silikonelastomeren und bei PTFE nicht beobachtet werden. Die Hydrophobie und die relative Permittivität von Werkstoffen können in diesem Zusammenhang bereits einen Hinweis auf das Adsorptionsvermögen und die Empfindlichkeit des spezifischen Oberflächenwiderstands gegenüber Wasserdampf geben.

Die mechanische und chemische Behandlung von Isolierstoffoberflächen ist ein wichtiger Bearbeitungsschritt für den Einsatz von polymeren Isolierstoffen bei Gleichspannungsbelastung und in feuchter Umgebung. Die wesentliche Schwierigkeit besteht in der Herstellung eines homogenen Oberflächenwiderstands. Eine Oberflächenbehandlung mit feinem Schleifpapier wurde im Rahmen dieser Arbeit als effektive Methode zur Erhöhung des spezifischen Oberflächenwiderstands und zur Verringerung der Feuchteempfindlichkeit identifiziert. Ein gleichmäßig verteilter Oberflächenwiderstand konnte jedoch auf keinem Isolierstoffprüfling beobachtet werden. Für weiterführende Untersuchungen empfiehlt sich deshalb eine detaillierte chemische und strukturelle Analyse von Isolierstoffoberflächen.

Ladungsabbau auf Isolierstoffoberflächen

Die Untersuchungen zum Einfluss der Umgebungstemperatur und der relativen Luftfeuchte auf den Ladungsabbau haben gezeigt, dass der Abbau von Oberflächenladungen auf Isolierstoffplatten, die einen spezifischen Oberflächenwiderstand größer $10^{16}\Omega$ besitzen und in metallischen Gefäßen mit sehr geringem Gasvolumen gelagert werden, maßgeblich durch elektrische Volumenleitung dominiert wird. Diese Geometrie ist prinzipiell vergleichbar mit gasisolierten, metallgekapselten Anlagen mit begrenztem Gasvolumen, so dass die Ergebnisse im Rahmen dieser Arbeit auch für die Entwicklung solcher Anlagen für HGÜ-Systeme nützlich sind. Für diesen Zweck wird die Abschätzung und Gegenüberstellung der maßgeblichen Stromdichtekomponenten (d.h. Leitungsstromdichte durch Gas, Isolierstoffvolumen und über die Isolierstoffoberfläche) mithilfe von numerischer Feldrechnung empfohlen, da hierdurch Informationen über das für den Zweck eines raschen Ladungsabbaus optimale Verhältnis zwischen verfügbarem Gasvolumen, spezifischem Durchgangs- und Oberflächenwiderstand gewonnen werden. Diese Informationen können dann für die optimale Auswahl von polymeren Werkstoffen oder von dielektrischen Beschichtungen für den Einsatz in gasisolierten Anlagen bei Gleichspannungsbelastung berücksichtigt werden.

Potentialverteilung an Isolierstoffrohren bei Gleichspannungsbelastung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Potentialverteilung bei Gleichspannungsbelastung und bei verschiedenen Umgebungsbedingungen an 170 mm hohen rohrförmigen Prüflingen gemessen, die sich in einem geerdeten Zylinder befanden. Die Untersuchungen zum Einfluss der Umgebungstemperatur und der relativen Umgebungsfeuchte auf die Potentialverteilung

haben gezeigt, dass elektrische Oberflächenleitung auf gereinigten Isolierstoffoberflächen in trockener Atmosphäre, wie dies in gasisolierten Anlagen und Hochspannungsschaltgeräten meist der Fall ist, einen vernachlässigbaren Beitrag zum kapazitiv-resistiven Feldübergang liefert. Der Feldübergang wird maßgeblich durch elektrische Leitungsprozesse im Isolierstoff- und im Gasvolumen bestimmt. Rohrförmige Werkstoffprüflinge mit einem spezifischen Durchgangswiderstand $\rho_D < 5 \cdot 10^{17} \Omega\text{cm}$ begünstigen hierbei einen vergleichsweise schnellen Übergang von einer kapazitiven Potentialverteilung mit erhöhter Feldbeanspruchung an der Hochspannungselektrode zu einer gleichmäßigen Potentialverteilung (d.h. Ansammlung von „Homoladungen“). An sehr hochohmigen rohrförmigen Werkstoffprüflingen mit $\rho_D > 5 \cdot 10^{17} \Omega\text{cm}$ findet hingegen ein Übergang zu einer kritischen Potentialverteilung mit starker Feldbeanspruchung im elektrodennahen Bereich statt (d.h. Ansammlung von Heteroladungen). Der experimentell gefundene Grenzwert für den spezifischen Durchgangswiderstand $\rho_D \approx 5 \cdot 10^{17} \Omega\text{cm}$ wurde auch mithilfe eines Simulationsprogramms berechnet, welches elektrische Leitungsvorgänge in Gasen in Abhängigkeit von der Geometrie und der natürlichen Ionenpaarerzeugungsrate berücksichtigt. Hierbei gilt, je näher der spezifische Durchgangswiderstand des rohrförmigen Werkstoffprüflings am ermittelten Grenzwert $\rho_D = 5 \cdot 10^{17} \Omega\text{cm}$ liegt, desto geringer ist die akkumulierte Ladungsmenge an der Rohroberfläche. Das Simulationsprogramm kann prinzipiell für jedes beliebige Isoliersystem mit gasförmigen und festen Isolierstoffen und für eine optimale Auslegung derselben für Gleichspannungsbelastung verwendet werden.

Ferner wurde gezeigt, dass die Anisotropie des spezifischen Durchgangswiderstands des Verbundwerkstoffs PFK einen maßgeblichen Einfluss auf die DC-Potentialverteilung besitzt. Für den betrachteten Fall eines axial beanspruchten rohrförmigen Werkstoffprüflings mit axial angeordneten Fasern, die leitfähiger als das Matrixmaterial sind, kommt es mit zunehmender Beanspruchungsdauer zu einer Homogenisierung der Potentialverteilung und damit zu einer weniger kritischen Feldbeanspruchung. Lokale Felderhöhungen im Inneren des Werkstoffs und ein damit verbundener Alterungseffekt können jedoch nicht ausgeschlossen werden und erfordern weitergehende Untersuchungen.

Relative Umgebungsfeuchten größer als 50% führen an den rohrförmigen Prüflingen aus Epoxidharzformstoff und Verbundwerkstoff zu einer stufenförmigen Potentialverteilung mit erhöhter Feldbeanspruchung im Nahbereich der Hochspannungs- und Erdelektrode. Der wesentliche Grund für die erhöhte Feldbeanspruchung ist der ungleichmäßig über der Rohroberfläche verteilte spezifische Oberflächenwiderstand. Hierbei treten bereits nach sehr kurzen Beanspruchungsdauern von wenigen Minuten fleckenförmige Gebiete mit geringem Oberflächenwiderstand und geringem Spannungsfall auf. Die mechanische Behandlung der Rohroberflächen mit Schleifpapier führt zwar zu einem verlangsamten Übergang zu einer stufenförmigen Potentialverteilung, kann deren Ausbildung aber nicht verhindern. Stark hydrophobe und gering polare Werkstoffe weisen hingegen Potentialverteilungen auf, die nahezu unabhängig von der relativen Umgebungsfeuchte sind.

10 Literaturverzeichnis

- [ADA-78] Adamec, V., Calderwood, J. H.
Electrical conduction and polarization phenomena in polymeric dielectrics at low fields
J. Phys. D.: Appl. Phys., Vol. 11, 1978
- [ADA-89] Adamec, V., Calderwood, J. H.
Electrode Polarization in Polymeric Dielectrics
IEEE Transactions on Electrical Insulation, Vol. 24, No. 2, 1989
- [ADN-97] Adamson, A. W.
Physical Chemistry of Surfaces
6th edition, John Wiley & Sons, New York, 1997
- [AWA-72] Awakuni, Y., Calderwood, J. H.
Water Vapour Adsorption and Surface Conductivity in Solids
J. Phys. D.: Appl. Phys., Vol. 5, 1972
- [BAR-83] Bartnikas, R., Eichhorn, R. M.
Electrical Properties of Solid Insulating Materials: Molecular Structure and Electrical Behavior
In Engineering Dielectrics Vol. IIA, ASTM Special Technical Publication 783, Philadelphia, USA, 1983
- [BER-03] Berleze, S. L. M.; Robert, R.
Response Functions and After-Effect in Dielectrics
IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 10, No. 4, 2003
- [BEY-86] Beyer, M.; Boeck, W.; Möller, K.; Zaengl, W.
Hochspannungsetchnik
Springer Verlag, Berlin, 1986
- [BLA-01] Blaise, G.
Charge Localization and Transport in Disordered Dielectric Materials
Elsevier Journal of Electrostatics, Vol. 50, pp. 69-89, 2001
- [BLY-05] Blythe, T., Bloor, D.
Electrical Properties of Polymers

- 2nd edition, Cambridge University Press, 2005
- [BOE-68] De Boer, J. H.
Dynamical Character of Adsorption
Clarendon Press, Oxford, 1968
- [BOY-07] Boyd, R. H., Smith, G. D.
Polymer Dynamics and Relaxation
Cambridge University Press, 2007
- [BOU-05] Boufayed, F.; Leroy, S.; Teyssède, G.; Laurent, C.; Ségur, P.; Dissado, L. A.; Montanari, G. C.
Simulation of Bipolar Charge Transport in Polyethylene Featuring Trapping and Hopping Conduction Through an Exponential Distribution of Traps
IEEE ISEI, Kitakyushu, June, 2005
- [BRA-90] Braun, J. M., Chu, F. Y.; Seethapathy, R.
A Surface Resistivity Probe for Assessing Solid Insulators in GIS
IEEE ISEI, Toronto, June, 1990
- [BRD-69] Brdicka, R.
Grundlagen der physikalischen Chemie
8. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1969
- [BRU-38] Brunauer, S.; Emmett, P.H.; Teller, E.
Adsorption of Gases in Multimolecular Layers
Journal of the American Chemical Society, 60 (2), pp. 309-319, 1938
- [CAR-78] Carter, H. G.; Kibler, K. G.
Langmuir-Type Model for Anomalous Moisture Diffusion in Composite Resins
J. Composite Materials, Vol. 12, pp. 118-131, 1978
- [CHO-98] Chow, T. S.
Wetting of Rough Surfaces
J. Phys.: Condens. Matter, Vol. 10, pp. 445-451, 1998
- [CIG-00] CIGRE Working Group 33.13
Polluted Insulators: A Review of Current Knowledge
CIGRE 158, Task Force 33.13.01 of Working Group 33.13 (Dielectric Strength of Internal and External Insulation), 2000
- [CLA-79] Clausius, R.
Die mechanische Wärmetheorie

- Vieweg Verlag, Braunschweig, 1879
- [COT-82] Cotinaud, M.; Bonniau, P.; Bunsell, A. R.
The Effect of Water Absorption on the Electrical Properties of Glass-Fibre Reinforced Epoxy Composites
Journal of Material Science, 17, pp. 867-877, 1982
- [CRA-68] Crank, J.; Park, G. S.
Diffusion in Polymers
Academic Press, London New York, 1968
- [CRA-75] Crank, J.
The Mathematics of Diffusion
2nd edition, Clarendon Press, Oxford, 1975
- [CRI-98] Crisci, A.; Gosse, B.; Gosse, J.-P.; Ollier-Duréault, V.
Surface-Potential Decay due to Surface Conduction
Eur. Phy. J. AP, Vol. 4, pp. 107-116, 1998
- [CUR-89a] Curie, J.
Recherches sur le pouvoir inducteur spécifique et la conductibilité des corps cristallisés
In: Annales de chimie et de physique, 6. Serie, Band 17, S. 385-434, 1889
- [CUR-89b] Curie, J.
Recherches sur la conductibilité des corps cristallisés
In: Annales de chimie et de physique, 6. Serie, Band 18, S. 203-268, 1889
- [DAS-88] Das-Gupta, D. K.
Environmental Dependence of Dielectric and Electrical Conduction Processes in Insulating Polymers
IEEE Transactions on Electrical Insulation, Vol. 23, No. 1, 1988
- [DAS-92] Das-Gupta, D. K.
Electrical Properties of Surfaces of Polymeric Insulators
IEEE Transactions on Electrical Insulation, Vol. 27, No. 5, Oct. 1992
- [DAS-97] Das-Gupta, D. K.
Conduction Mechanisms and High-field Effects in Synthetic Insulating Polymers
IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 4, No. 2, April 1997
- [DAV-69] Davies, D. K.

- Charge Generation on Dielectric Surfaces*
Brit. J. Appl. Phys. (J. Phys. D.), Ser. 2, Vol. 2, 1969
- [DEB-29] Debye, P.
Polar Molecules
Dover Publications, Inc., USA, 1929
- [DEL-08] Delpino, S.; Fabiani, D.; Montanari, G. C.; Laurent, C.; Teyssedre, G.; Morshuis, P. H. F.; Bodega, R.; Dissado, L. A.
Polymeric HVDC Cable Design and Space Charge Accumulation: Part 2: Insulation Interfaces
IEEE Electrical Insulation Magazine, Vol. 24, No. 1, 2008
- [DEL-09] De Lorenzi, A.; Grando, L.; Pesce, A.; Bettini, P.; Specogna, R.
Modeling of Epoxy Resin Spacers for the 1 MV DC Gas Insulated Line of ITER Neutral Beam Injector System
IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 16, No. 1, February 2009
- [DIN-99] DIN EN ISO 62, Deutsche Norm
Kunststoffe: Bestimmung der Wasseraufnahme
Deutsche Fassung EN ISO 62, August 1999
- [DIN-06] DIN EN ISO 483
Kunststoffe – Kleine Kammern für die Konditionierung und Prüfung bei konstanter relativer Luftfeuchte über wässrigen Lösungen
Deutsche Fassung EN ISO 483, Februar 2006
- [DIS-79] Dissado, L. A., Hill, R. M.
Non-Exponential Decay in Dielectrics and Dynamics of Correlated Systems
Nature, Vol. 279, June, 1979
- [DIS-83] Dissado, L. A., Hill, R. M.
A Cluster Approach to the Structure of Imperfect Materials and Their Relaxation Spectroscopy
Proc. of The Royal Society London, Vol. 390, pp. 131-180, 1983
- [DIS-92] Dissado, L. A., Fothergill, J. C.
Electrical Degradation and Breakdown in Polymers
The Redwood Press, Wiltshire, UK, 1992
- [DIS-97] Dissado, L. A., Mazzanti, G.; Montanari, G. C.
The Role of Trapped Space Charges in the Electrical Aging of Insulating

Materials

- IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 4, No. 5, October 1997
- [DIS-05] Dissado, L. A., Laurent, C.; Montanari, G. C.; Morshuis, P. H. F.
Demonstrating a Threshold for Trapped Space Charge Accumulation in Solid Dielectrics under DC Field
IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 12, No. 3, June 2005
- [DOM-05] Domininghaus, H.
Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften
6. Aufl., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005
- [EHR-99] Ehrenstein, G. W.
Polymer Werkstoffe
2. überarb. Aufl., Carl Hanser Verlag, München Wien, 1999
- [ENG-65] Engel, A. v.
Ionized Gases
Oxford Press, 1965
- [FAB-07] Fabiani, D.; Montanari, G. C.; Laurent, C.; Teyssedre, G.; Morshuis, P. H. F.; Bodega, R.; Dissado, L. A.; Campus, A.; Nilsson, U. H.
Polymeric HVDC Cable Design and Space Charge Accumulation. Part I: Insulation/Semicon Interface
IEEE Electrical Insulation Magazine, Vol. 23, No. 6, 2007
- [FON-02] Fong, F.
Operational Experience on HVDC and HVAC Insulators at Sylmar Converter Station
IEEE ISEI, Boston, 2002
- [FRE-38] Frenkel, J.
On the Pre-Breakdown Phenomena in Insulators and Electronic Semi-Conductors
J.: Phys. Rev., Vol. 54, pp. 647-648, 1938
- [FRÖ-58] Fröhlich, H.
Theory of Dielectrics
2nd edition, Oxford University Press, London, 1958
- [FUJ-89] Fujinami, H.; Takuma, T.; Yashima, M.; Kawamoto, T.
Mechanism and Effect of DC Charge Accumulation on SF6 Gas Insulated

- Spacers*
IEEE Transactions on Power Delivery, Vol. 4, No. 3, 1989
- [FU-08] Fu, M.; Dissado, L. A.; Chen, G.; Fothergill, J. C.
Space Charge Formation and its Modified Electric Field under Applied Voltage Reversal and Temperature Gradient in XLPE Cable
IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 15, No. 3, June 2008
- [GAE-84] Gaertner, T. J. M.; Stoop, Th.; Tom, J.; Verhaart, H. F. A.; Verhage A. J. L.
Decay of Surface Charges on Insulators in SF₆
IEEE International Symposium on Electrical Insulation, Montreal, 1984
- [GAL-05] Gallot-Lavallé, O.; Teyssèdre, G.; Laurent, C.; Rowe, S.
Space Charge Behavior in an Epoxy Resin: the Influence of Fillers, Temperature, and Electrode Material
J. Phys. D.: Appl. Phys., Vol. 38, pp. 2017-2025, 2005
- [GON-03] Gonon, P., Sylvestre, A., Bustarett, E.
Investigation of Fluorocarbon Thin Films as Dielectric Materials for Electronic Applications
IEEE 7th ICPADM, Nagoya, Japan, June 2003
- [GON-05] Gonon, P.; Pham Hong, T.; Lesaint, O.; Bourdelais, S.; Debruyne, H.
Influence of High Levels of Water Absorption on the Resistivity and Dielectric Permittivity of Epoxy Composites
Elsevier Polymer Testing, Vol. 24, pp. 799-804, 2005
- [GUI-06] Guillermin, C., Rain, P., Rowe, S. W.
Transient and steady-state currents in epoxy resin
J. Phys. D.: Appl. Phys., Vol. 39, pp. 515-524, 2006
- [HAK-06] Haken, H., Wolf, H. C.
Molekülphysik und Quantenchemie
5. Aufl., Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 2006
- [HAM-92] Hammer, F., Küchler, A.
Insulating Systems for HVDC Power Apparatus
IEEE Transactions on Electrical Insulation, Vol. 27, No.2, 1992
- [HAN-85] Hanspach, J., Hänsel, H., Kryszewski, M., Gaulke, R.
Zum Einfluß des Kristallinitätsgrades und der Orientierung auf die Elektronenbeweglichkeit in Polyethylenterephthalat

- Acta Polymerica 36, Nr. 4, S. 234 - 238, 1985
- [HER-70] Hersping, A.
Polarisations- und Depolarisationseffekte bei Isolierstoffen mit geringer elektrischer Leitfähigkeit
ETZ-Archiv, Band 91, Heft 5, 1970
- [HIP-54] Von Hippel, A. R.
Dielectrics and Waves
M.I.T. Press, Cambridge, Massachusetts, 1954
- [HOL-05] Holé, S.; Dissado, L. A.; Ajour, M. N.; Fothergill, J. C.
Space Charge Behavior in Epoxy Laminates under High Constant Electric Field
J. Phys. D.: Appl. Phys., Vol. 38, pp. 2890-2898, 2005
- [HUI-91] van der Huir, R.
Untersuchung Volumen- und Oberflächenspezifischer Eigenschaften polymerer Isolierstoffe für den Hochspannungs-Freilufteinsatz
Dissertation, TU Braunschweig, 1991
- [IED-84] Ieda, M.
Electrical Conduction and Carrier Traps in Polymeric Materials
IEEE Transactions on Electrical Insulation, Vol. EI-19, No. 3, 1984
- [JAN-99] Janssen, H.
Ursache und Lebensdauer der Hydrophobie polymere Werkstoffe für Hochspannungs-Freiluftisolatoren
Dissertation, TU Braunschweig, 1999
- [JON-83] Jonscher, A. K.
Dielectric Relaxation in Solids
Chelsea Dielectrics Press, London, 1983
- [JON-96] Jonscher, A. K.
Universal Relaxation Law
Chelsea Dielectrics Press, London, 1996
- [JUN-97] Jun, X.; Chalmers, I. D.
The Influence of Surface Charge upon Flash-Over of Particle –Contaminated Insulators in SF₆ under Impulse Voltage Conditions
J. Phys. D: Appl. Phys. 30, pp. 1055-1063, 1997
- [KAH-88] Kahle, M.

- Elektrische Isoliertechnik*
VEB Verlag Technik, Berlin, 1988
- [KAN-05] Kaneko, K.; Ozaki, T.; Nakane, E.; Mizutani, T
Effects of Absorbed Water on Space Charge and Conduction Phenomena in Polyimide Films
IEEE CEIDP, Annual Report, 2005
- [KIN-86] Kindersberger, J. S.
The Statistical Time Lag to Discharge Inception in SF₆
Dissertation, TU München, 1986
- [KLO-74] Klopfer, H.
Wassertransport durch Diffusion in Feststoffen
Bauverlag GmbH, Wiesbaden Berlin, 1974
- [KNE-84] Knecht, A.
Das Isolationssystem Schwefelhexafluorid-Feststoffisolator bei Gleichspannungsbeanspruchung
Dissertation, ETH Zürich, 1984
- [KRV-90] Van Krevelen, D. W.
Properties of Polymers
3rd edition, Elsevier, Amsterdam, London, New York, Tokyo, 1990
- [KRE-03] Kremer, F.; Schönhals, A.
Broadband Dielectric Spectroscopy
Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2003
- [KRO-78] Krohne, R.
Über die Ausbildung von Raumladungen in Polyäthylen bei hohen Gleich-, Wechsel- und Mischspannungsbeanspruchungen
Dissertation, TU Hannover, 1978
- [KUM-04] Kumada, A.; Okabe, S.
Charge Distribution Measurement on a Truncated Cone Spacer under DC Voltage
IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 11, No. 6, 2004
- [KUP-63] Kuper, C. G.; Whitfield, G. D.
Polarons and Excitons
Oliver and Boyd Ltd., Edinburgh, London, 1963

- [LAM-70] Lampert, M. A.; Mark, P.
Current Injection in Solids
Academic Press, New York, London, 1970
- [LAM-01] Lambrecht, J.
Über Verfahren zur Bewertung der Hydrophobieigenschaften von Silikonelastomer-Formstoffen
Dissertation, TU Dresden, 2001
- [LAN-66] Langer, H.
Über den Einfluß von Wasser auf die dielektrischen Eigenschaften von Epoxydharzformstoffen
Dissertation, TH Braunschweig, 1966
- [LAU-09] Laurent, C.; Teyssedre, G.; Le Roy, S.; Baudoin, F.
Knowledge-Based Modelling of Charge Transport in Insulating Polymers: From Experiments to Model Optimization
IEEE ICPADM, Harbin, 2009
- [LED-08] Lederle, Ch.
Isoliervermögen SF₆-isolierter Elektrodenanordnungen mit dielektrischer Beschichtung
Dissertation, TU München, 2008
- [LEW-78] Lewis, T. J.
The Movement of Electrical Charge Along Polymer Surfaces
In "Polymer Surfaces", ed. By D.T. Clark and W.J. Feast, John Wiley & Sons, Chapter 4, pp. 65 – 89, 1978
- [LEW-80] Lewis, T. J.; Toomer, R.
Time-of-Flight Studies of Charge-Carrier Mobility in Hydrated Bovine Serum Albumin
J. Chem. Soc., Faraday Trans.1, Vol. 77, pp. 2087-2104, 1980
- [LEW-84] Lewis, T. J.
The Role of Electrodes in Conduction and Breakdown Phenomena in Solid Dielectrics
IEEE Transactions on Electrical Insulation, Vol. EI-19, No. 3, 1984
- [LEW-94] Lewis, T. J.
Basic Electrical Processes in Liquids
IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 1, No. 4,

- 1994
- [LEW-02] Lewis, T. J.
Polyethylen under Electrical Stress
IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 9, No. 5,
Oktober 2002
- [LEW-04] Lewis, T. J.
Interfaces are the Dominant Feature of Dielectrics at the Nanometric Level
IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 11, No. 5, pp.
739-753, 2004
- [LIN-75] Link, W.-D.
*Überschlag von Stützisolierungen in Luft in Abhängigkeit von Temperatur
und Luftfeuchte*
Dissertation, Universität Stuttgart, 1975
- [LI-07] Li, C. R.; Qi, Bo
*Experimental Study on the Ion Migration of Rod Samples for High Voltage
DC Porcelain Support Insulators*
IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 14, No. 2,
April 2007
- [LOV-74] Lovell, R.
Decaying and Steady Currents in an Epoxy Polymer at High Electric Fields
J. Phys. D.: Appl. Phys., Vol. 7, 1974
- [LOW-90] Lowell, R.
Absorption and Conduction Currents in Polymers: A Unified Model
J. Phys. D.: Appl. Phys., Vol. 23, pp. 205-210, 1990
- [MAN-62] Many, A.; Rakavy, G.
*Theory of Transient Space-Charge-Limited Currents in Solids in the Presence
of Trapping*
Physical Review, Vol. 126, No. 6, 1962
- [MAN-78] Mangelsdorf, C. W.; Cooke, C. M.
*Static Charge Accumulated by Epoxy Post Insulation Stressed at High DC
Voltages*
Annual Report, IEEE CEIDP, pp. 220-227, 1978
- [MAX-54] Maxwell, J. C.
A Treatise on Electricity and Magnetism

- 3rd edition, Volume one, Clarendon Press, Oxford, 1954
- [MCC-67] McCrum, N. G., Read, B. E., Williams, G.
Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids
John Wiley & Sons, London New York Sydney, 1967
- [MES-01] Messerer, F.
Gas-Insulated Substation (GIS) for HVDC
Dissertation, TU München, 2001
- [MEU-00] Meunier, M.; Quirke, N.
Molecular Modeling of Electron Trapping in Polymer Insulators
Journal of Chemical Physics, Vol. 113, Number 1, 2000
- [MIZ-83] Mizutani, T., Mitani, K., Ieda, M.
Influence of Antistatic Agent on Electrical Conduction of Polyethylene
Japanese Journal of Appl. Phys., Vol. 22, No. 4, p. 677 – 680, 1983
- [MOL-95] Molinié, P.; Goldman, M.; Gatellet, J.
Surface Potential Decay on Corona-Charged Epoxy Samples due to Polarization Processes
J. Phys. D.: Appl. Phys., Vol. 28, pp. 1601-1610. 1995
- [MOL-05] Molinié, P.
Measuring and Modeling Transient Insulator Response to Charging: the Contribution of Surface Potential Studies
IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 12, No. 5, 2005
- [MON-97] Montanari, G. C.; Ghinello, I.; Motori, A.; Das Gupta, D.
An Investigation of Conduction Mechanisms at High-Field in PET
IEEE CEIDP, Minneapolis, Oct. 1997
- [MON-00] Montanari, G. C.
The Electrical Degradation Threshold of Polyethylen Investigated by Space Charge and Conduction Current Measurements
IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 7, No. 3, June 2000
- [MON-05] Montanari, G. C.; Morshuis, P. H. F.
Space Charge Phenomenology in Polymeric Insulating Materials
IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 12, No. 4, August 2005

- [MOR-97] Morshius, P.; Jeroense, M.
Space Charge Measurements on Impregnated Paper: A Review of the PEA Method and a Discussion of Results
IEEE Electrical Insulation Magazine, Vol. 13, No. 3, 1997
- [MOS-50] Mosotti, O. F.
Memoria di Matematica e di Fisica della Società Italiana delle Scienze Residente in Modena
Pt. 24, Vol. 2, p. 49, 1850
- [MOT-48] Mott, N. F.; Gurney, R. W.
Electronic Processes in Ionic Crystals
2nd edition, Clarendon Press, Oxford, 1948
- [NAK-83] Nakanishi, K.; Yoshioka, A.; Arahata, Y.; Shibuya, Y.
Surface Charging on Epoxy Spacer at DC Stress in Compressed SF₆ Gas
IEEE Transactions on Power Apparatus and Systems, Vol. PAS-102, No. 12, Dec. 1983
- [NAK-91] Nakanishi, K.
High Voltage DC Gas Insulation
Gaseous Dielectrics VI, Plenum Press, New York, pp. 433-441, 1991
- [NEM-03] Németh, E.
Triboelektrische Aufladung von Kunststoffen
Dissertation, TU Bergakademie Freiberg, 2003
- [NIT-91] Nitta, T.; Nakanishi, K.
Charge Accumulation on Insulating Spacers for HVDC GIS
IEEE Transactions on Electrical Insulation, Vol. 26, No. 3, 1991
- [ODW-73] O'Dwyer, J. J.
The Theory of Electrical Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics
Clarendon Press, Oxford, 1973
- [OES-95] Oesterheld, J.
Dielektrisches Verhalten von Silikonelastomer-Isolierungen bei hohen elektrischen Feldstärken
Dissertation, TU Dresden, 1995
- [OKA-07] Okabe, S.
Phenomena and Mechanism of Electric Charges on Spacers in Gas Insulated Switchgears

- IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 14, No. 1, 2007
- [OLS-79] v. Olshausen, R.
Durchschlagprozesses in Hochpolymeren und ihr Zusammenhang mit den Leitungsmechanismen bei hohen Feldstärken
Habil. Schrift, Universität Hannover, 1979
- [ONS-34] Onsager, L.
Deviations from Ohm's Law in Weak Electrolytes
J. Chem. Phys., Vol 2, pp. 599-615, 1934
- [PAI-75a] Pai, D. M.; Enck, R. C.
Onsager Mechanism of Photogeneration in Amorphous Selenium
Physical Review B, Vol. 11, No. 12, pp. 5163-5174, 1975
- [PAI-75b] Pai, D. M.
Electric-Field-Enhanced Conductivity in Solids
J. Phys. D.: Appl. Phys., Vol. 46, No. 12, pp. 5122-5126, 1975
- [RIE-01] Riechert, U.
Eignung von Polyethylen für Gleichspannungs-Energiekabel
Dissertation, TU Dresden, 2001
- [RIZ-91] Rizk, F. A. M.; Kamel, S. I.
Modelling of HVDC Wall Bushing Flashover in Nonuniform Rain
IEEE Transaction on Power Delivery, Vol. 6, No. 4, October 1991
- [ROB-01] Robert, R.; Berleze, S. M.
Integro-Differential Equation of Absorptive Capacitors
IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 8, No.2, April 2001
- [SAA-84] Saad, A.; Tobazeon, R.
Surface Conduction and Losses of an Insulator Wetted by a Liquid Dielectric
IEEE Transactions on Electrical Insulation, Vol. EI-19, No. 3, 1984
- [SAC-79] Sacher, E.; Susko, J. R.
Water Permeation of Polymer Films. II. Dual-Mode Absorption in Teflon FEP
J. Appl. Polym. Sci., Vol. 24, pp. 1997 – 2003, 1979
- [SAE-07] Saechtling, H.
Saechtling Kunststoff Taschenbuch

30. überarb. Aufl., Carl Hanser Verlag, München, 2007
- [SAI-68] Saito, S.; Sasabe, H.; Nakajima, T.; Yada, K.
Dielectric Relaxation and Electrical Conduction of Polymers as a Function of Pressure and Temperature
Journal of Polymer Science, Part A-2, Vol. 6, pp. 1297-1315, 1968
- [SAW-71] Sawa, G.; Calderwood, H.
Dependence of Surface Conduction Current in Oxidized Polyethylene on Electric Field at Various Humidities
J. Phys. C: Solid St. Phys., Vol. 4, 1971
- [SCH-07] v. Schweidler, E. R.
Studien über die Anomalien im Verhalten der Dielektrika
Annalen der Physik, Band 329, Heft 24, 1907
- [SCH-92] Schrader, M. E.; Loeb, G. I.
Modern Approaches to Wettability
Plenum Press, New York London, 1992
- [SCH-96] Schiller, G.
Das Durchschlagverhalten von vernetztem Polyethylen (VPE) bei unterschiedlichen Spannungsformen und Vorbeanspruchungen
Dissertation, Universität Hannover, 1996
- [SCÜ-93] Schütz, A.
Grenzflächenprobleme in faserverstärkten Kunststoffen
Dissertation, TU Braunschweig, 1993
- [SEA-82] Seanor, D. A.
Electrical Properties of Polymers
Academic Press, London New York, 1982
- [SEI-98] Seifert, J.
Grenzflächen- und Verbundprobleme in mineralisch gefüllten Epoxidharzformstoffen
Dissertation, TU Braunschweig, 1998
- [SES-87] Sessler, M.
Electrets
2. Auflage, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1987
- [SHE-90] Sheu, J. S.; Maa, J. R.
The Inception of Condensation of Water Vapor on Smooth Solid Substrates

- Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 135, pp. 178-184, 1990
- [SHR-75] Scher, H.; Montroll, E. W.
Anomalous Transit-Time Dispersion in Amorphous Solids
Physical Review B, Vol. 12, No. 6, 1975
- [SIL-37] Sillars, R. W.
The Properties of a Dielectric Containing Semiconducting Particles of Various Shapes
Journal Inst. Elec. Engrs (London), Vol. 80, pp. 378-394, 1937
- [STE-99] Steinbrink, D.
Zerstörungsfreie IRC-Analyse: Lebensdauer-Monitoring an Energiekabeln und anderen Polymersystemen
Dissertation, Shaker Verlag, Aachen, 1999
- [STI-84] Stietzel, U.
Untersuchungen zum Einfluss von Feuchtigkeit auf die elektrischen Eigenschaften organischer Isolierstoffe für Freiluft-Hochspannungs-Anwendung
Dissertation, TU Braunschweig, 1984
- [SWA-90] Schwab, A. J.
Begriffswelt der Feldtheorie
3. Aufl., Springer Verlag, Berlin, 1990
- [TAN-07] Tanaka, H.; Ohki, Y.; Fukunaga, K.; Maeno, T.; Okamoto, K.
Space Charge Distributions in Glass Fibre/Epoxy Composites under DC 10 kVmm^{-1} Electric Field
J. Phys. D: Appl. Phys., Vol. 40, pp. 1489-1496, 2007
- [TAY-71] Taylor, D. M.; Lewis, T. J.
Electrical conduction in polyethylene terephthalate and polyethylene films
J. Phys. D: Appl. Phys., Vol. 4, 1971
- [TEY-05] Teyssedre, G.; Laurent, C.
Charge Transport Modeling in Insulating Polymers: From Molecular to Macroscopic Scale
IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 12, No. 5, Oct 2005
- [TRE-02] Noras, M.
Non Contact Surface Charge/Voltage Measurements – Field Meter and

- Voltmeter Methods*
Trek Application Note, Number 3002, 2002
- [VDE-69] VDE 0303 Teil 4/12.69
Bestimmungen für elektrische Prüfungen von Isolierstoffen – Bestimmung der dielektrischen Eigenschaften
Oktober 1969
- [VDE-93] DIN IEC 93, VDE 0303 Teil 30
Prüfverfahren für Elektroisolierstoffe – Spezifischer Durchgangswiderstand und spezifischer Oberflächenwiderstand von festen, elektrisch isolierenden Werkstoffen
Deutsche Norm, Dezember 1993
- [VDE-96] DIN EN 61325, VDE 0446 Teil 5
Isolatoren für Freileitungen mit einer Nennspannung über 1000 V: Keramik- und Glasisolatoren für Gleichspannungssysteme – Begriffe, Prüfverfahren und Annahmekriterien
Deutsche Norm, April 1996
- [VDE-02] DIN EN 60694, VDE 0670 Teil 1000
Gemeinsame Bestimmungen für Hochspannungs-Schaltgeräte-Normen
Deutsche Norm, September 2002
- [VER-83] Verma, M. P.
Insulation Performance of DC Apparatus-Housing under Pollution
ETZ Archiv Bd. 5, H.9, 1983
- [VLM-75] Vollmann, W., Poll, H.-U.
Electrical Conduction in Thin Polymer Fluorocarbon Films
Elsevier Sequoia S.A., Thin Solid Films, 26, pp. 201-222, 1975
- [VOL-03] Volpov, E.
Electric Field Modeling and Field Formation Mechanism in HVDC SF₆ Gas Insulated Systems
IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 10, No.2;
April 2003
- [VOL-04] Volpov, E.
Dielectric Strength Coordination and Generalized Spacer Design Rules for HVAC/DC SF₆ Gas Insulated Systems
IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 11, No.6;

- December 2004
- [WAG-24] Wagner, K. W.
Theoretische Grundlagen
In „Die Isolierstoffe der Elektrotechnik“ von H. Schering, Verlag von Julius Springer, Berlin, 1924
- [WED-70] Wedler, G.
Adsorption
Verlag Chemie, Weinheim, 1970
- [WEE-85] Weedy, B. M.
DC Conductivity of Voltalit Epoxy Spacers in SF₆
IEE Proceedings, Vol. 132, Pt. A, No. 7, 1985
- [WIN-03] Winter, A.
Elektrische Ladungen auf Isolierstoffoberflächen und deren Wirkung auf die Durchschlagspannung von Elektrodenanordnungen
Dissertation, TU München, 2003
- [WU-97] Wu, D.; Hartings, R.; Aström, U.; Almgren, B.; Nord, S.
The Performance of Station Post Insulators for UHVDC Applications
10th ISH, Montreal, 1997
- [XAV-90] Xavier, R. J.; Narayana Rao, Y.
Surface Tracking on Porcelain Insulating Material and Determination of DC Pollution Performance of Insulators
IEEE CEIDP, Pocono Manor, 1990
- [YOK-84] Yokoyama, T.; Kinjo, N.
Electric Conductivity of Silicone Elastomers Vulcanized by the Hydrosilation Reaction
Journal of Applied Polymer Science, Vol. 29, pp. 2665-2670, 1984
- [YOU-05] Young, T.
An Essay on the Cohesion of Fluids
Phil. Trans. R. Soc. Lond., Vol. 95, pp. 65-87, 1805
- [ZAE-03a] Zaengl, W. S.
Dielectric Spectroscopy in Time and Frequency Domain for HV Power Equipment, Part I: Theoretical Considerations
IEEE Electrical Insulation Magazine, Vol. 19, No. 5, 2003
- [ZAE-03b] Zaengl, W. S.

-
- Applications of Dielectric Spectroscopy in Time and Frequency Domain for HV Power Equipment*
IEEE Electrical Insulation Magazine, Vol. 19, No. 6, 2003
- [ZHI-03] Zhiyi, S.; Jianbin, F.
The Effect of Ion Migration on Mechanical Strength of Composite Insulator Core
13th ISH, Delft, 2003
- [ZIS-64] Zisman, W. A.
Relation of the Equilibrium Contact Angle to Liquid and Solid Constitution
Advances in Chemistry, Series 43, 1964
- [ZOU-07] Zou, C.; Fu, M.; Fothergill, J. C.; Rowe, S. W.
The Influence of Water on Dielectric Behavior of Silica-Filled Epoxy Nanocomposites and Percolation Phenomenon
Annual Report, IEEE CEIDP, 2007

11 Abkürzungs- und Formelverzeichnis

Abkürzungen

EP	Epoxidharzformstoff
EP1	mineralisch gefüllter Epoxidharzformstoff
EP2	ungefüllter Epoxidharzformstoff
GR	General Response Function
LSR	Liquid Silicone Rubber
PCTFE	Polychlortrifluorethylen
PE	Polyethylen
PEN	Polyethylenaphthalat
PET	Polyethylenterephthalat
PFK	Polyesterfaserverstärkter Kunststoff
PMMA	Polymethylmethacrylat
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVC	Polyvinylchlorid
RTV	Raumtemperatur vernetzender Silikonkautschuk
$\tan \delta$	Verlustfaktor
ZMK	Zwischenmolekulare Kräfte (auch van der Waalsche Kräfte)

Formeln

a	mittlerer Abstand zwischen Gitterplätzen oder Haftstellen (in m)
$A(r)$	Teilfläche zwischen zwei aus der Oberfläche austretenden Feldlinien (in m ²)
B	Konstante der „General Response Function“ (in A)
c	BET-Konstante
c	Teilchenkonzentration (in m ⁻³)
$c(x, t)$	orts- und zeitabhängige Teilchenkonzentration (in m ⁻³)
c_{krit}	kritische Wasserkonzentration (in m ⁻³)
c_s	Sättigungskonzentration (in m ⁻³)
C_0	geometrische Kapazität (in F)

d	Dicke (in m)
d_1, l_1	Durchmesser bzw. Länge der Messelektrode Nr. 1
d_m	Kantenlänge eines würfelförmigen Wassermoleküls (in m)
$\frac{dn_{IP}}{dt}$	natürliche Ionenpaarerzeugungsrate (in Ionenpaaren pro m^3 und s)
dt	Zeitintervall (in s)
D	Diffusionskoeffizient (in m^2s^{-1})
D_0	stoffabhängige Konstante (Diffusion, in m^2s^{-1})
$D_{0,5}$	Diffusionskoeffizient bestimmt mithilfe der Halbwertszeit $t_{0,5}$ (in m^2s^{-1})
D_O	oberer Grenzwert des Diffusionskoeffizienten (in m^2s^{-1})
D_U	unterer Grenzwert des Diffusionskoeffizienten (in m^2s^{-1})
D	dielektrische Verschiebungsdichte (Cm^{-2})
\mathbf{D}_i	Vektor der dielektrischen Verschiebungsdichte (verläuft in Dielektrikum \mathbf{i})
$D(t)$	zeitlich veränderliche dielektrische Verschiebungsdichte (Cm^{-2})
$D_G(r, t)$	Normalkomponente der dielektrischen Verschiebungsdichte im Gas
$D_I(r, t)$	Normalkomponente der dielektrischen Verschiebungsdichte im Isolierstoff
e	Elementarladung (in C)
E	elektrische Feldstärke (in Vm^{-1})
\mathbf{E}_i	Vektor der elektrischen Feldstärke an Grenzflächen (verläuft im Dielektrikum \mathbf{i})
E_c	Einfanggrenzfeldstärke (in Vm^{-1})
E_{in}	Normalkomponente des Vektors \mathbf{E}_i
E_{it}	Tangentialkomponente des Vektors \mathbf{E}_i
$E(t)$	zeitlich veränderliche elektrische Feldstärke (in Vm^{-1})
$E_G(r, t)$	Normalkomponente der elektrischen Feldstärke im Gas
$E_I(r, t)$	Normalkomponente der elektrischen Feldstärke im Isolierstoff
$E_S(r, t)$	Tangentialkomponente der elektr. Feldstärke auf der Isolierstoffoberfläche
E_0	Höhe eines Feldstärkesprungs zum Zeitpunkt t_0 (in V)
E_a	Adsorptionswärme (in $kJmol^{-1}$)
E^L	lokale elektrische Feldstärke (innerhalb von Werkstoffen, in Vm^{-1})
E_j^L	lokale elektrische Feldstärke im j -ten Volumenelement (in Vm^{-1})

E_k	Kondensationswärme des Adsorptivs (z.B. Wasserdampf, in Jmol^{-1})
f	Frequenz (in Hz)
f	Freiheitsgrad (Anzahl an Richtungen, in die sich eine Vakanz bewegen kann)
$f(t)$	dielektrische Sprungantwort (in s^{-1})
g	Abstand zwischen Mess- und Schutzelektrode (in mm)
$g(\theta_j)$	Korrelationsfunktion
$g(t)$	dimensionslose, monoton steigende Funktion
ΔG	Gibbs-Energie (in eV)
h	Dicke einer Grenzflächenschicht (in m)
h	Planck-Konstante (in eVs)
H	relative Luftfeuchte (in %)
ΔH	Enthalpie (in eV)
$i_c(t)$	Ladestroms (in A)
$i_d(t)$	Entladestroms (in A)
I_0	Ladestrom nach einer Beanspruchungsdauer von 1 min
$\bar{I}_c(\Delta t_c)$	Median aus den letzten 30 gemessenen Stromwerten (in A)
I_s	stationärer Strom nach dem Abklingen aller Polarisationsmechanismen (in A)
J	Teilchenstromdichte (in m^{-2})
J	Stromdichte (in Am^{-2})
\mathbf{J}	Vektor der Stromdichte
$J(t)$	zeitlich veränderliche Stromdichte (in Am^{-2})
$J_1(\alpha)$	Bessel-Funktion 1. Ordnung
$J_G(r, t)$	Normalkomponente der Stromdichte im Gas
$J_I(r, t)$	Normalkomponente der Stromdichte im Isolierstoff
$J_S(r, t)$	Tangentialkomponente der Stromdichte auf der Isolierstoffoberfläche
k	Boltzmann-Konstante (in JK^{-1})
k_a	Adsorptionskonstante nach de Boer
K	feldstärkeabhängige Konstante (in As)
l	normierte Rohrlänge

m	Exponent der „General Response Function“
m	Elektronenruhemasse (in kg)
m	adsorbierte Stoffmenge (in mol)
m_0	Trockengewicht (in g)
m_m	adsorbierte Menge bei monomolekularer Belegung (in mol)
m_p	induziertes elektrisches Dipolmoment (in Atom oder Molekül, in Cm)
$m(t)$	Prüflingsgewicht zum Zeitpunkt t nach Beginn des Lagerungsversuchs (in g)
M_W	Molare Masse (in gmol^{-1})
n	Polymerisationsgrad
n	Exponent der Curie-von Schweidler Funktion
n_0	Dichte ursprünglich vorhandener Elektronen (ohne Injektionsprozesse)
n_B	Brechungsindex
n_D	Dichte an neutralen, noch nicht ionisierten Donatoren
n_E	Elektronendichte (in m^{-3})
n_H	Ladungsträgerdichte in Haftstellen (in m^{-3})
n_I	Ionendichte (in m^{-3})
n_L	Lochdichte (in m^{-3})
N	Moleküldichte (in m^{-3})
N_A	Avogadro-Konstante (in mol^{-1})
N_D	Donatoren-Dichte (in m^{-3})
N_{eff}	effektive Zustandsdichte im Leitungsband (in m^{-3})
N_I	Dichte ionisierbarer Atome und Moleküle (in m^{-3})
N_j	Moleküldichte im j -ten Volumenelement (in m^{-3})
N_V	Teilchendichte der Verunreinigungsmoleküle
$N(W)$	energiebezogene Zustandsdichte (in $\text{m}^{-3}\text{eV}^{-1}$)
$N_H(W)$	energiebezogene Haftstellendichte (in $\text{m}^{-3}\text{eV}^{-1}$)
$N_{OH}(W)$	energiebezogene Oberflächenhaftstellendichte (in $\text{m}^{-3}\text{eV}^{-1}$)
p	Dampfdruck der Gasphase (in Pa)
p_0	Sättigungsdampfdruck (in Pa)

p_h	Wahrscheinlichkeit eines Hopping-Prozesses
$p_I(+a)$	Wahrscheinlichkeit eines Vakanz-Transports in Feldrichtung
$p_I(-a)$	Wahrscheinlichkeit eines Vakanz-Transports entgegen Feldrichtung
$p(W, T)$	Wahrscheinlichkeit, dass ein Zustand (W, T) mit einem Elektron besetzt ist
P	elektrische Polarisierung (in Cm^{-2})
$P(t)$	zeitliche veränderliche elektrische Polarisierung (in Cm^{-2})
$q(t)$	zeitabhängige Ladungsdichte an den Platten eines Kondensators (in Cm^{-2})
q_P	stationäre Ladungsdichte (Plattenkondensator mit Dielektrikum, in Cm^{-2})
q_0	stationäre Ladungsdichte (Plattenkondensator ohne Dielektrikum, in Cm^{-2})
r	Radius (in m)
r_M	Abstand des Maximums der potentiellen Energie vom ionisierten Donator
R	Reflexionskoeffizient
R	molare Gaskonstante (in $\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$)
s	Plattendicke (in m)
S	Entropie (in eVK^{-1})
t	Zeit (in s)
t_0	Zeitpunkt der Beanspruchung mit einer sprungförmigen Feldstärke (in s)
$t_{0,5}$	Halbwertszeit (Diffusion)
t_{2s}	Zeitdauer bis zum Erreichen des zweifachen Sättigungsstroms (in s)
t_{37}	Zeitdauer bis zum Erreichen von 37% des Anfangsoberflächenpotentials
t_{63}	Zeitdauer bis zum Erreichen von 63% des stationären Oberflächenpotentials
t_a	materialspezifischer Adsorptions-Konstante (in s)
t_A	mittlere Verweildauer eines adsorbierten Moleküls auf der Oberfläche (in s)
Δt_c	Ladedauer (in s)
t_H	Verweildauer in Haftstellen (in s)
t_R	Ladungsabbaudauer, bei der gilt $f(t) \approx 0$ (in s)
t_T	Transitzeit von injizierten Ladungsträgern (in s)
T	absolute Temperatur (in K)
T_g	Glasübergangstemperatur (in K)

U	Spannung (in V)
U_0	Höhe eines Spannungssprungs zum Zeitpunkt t_0 (in V)
v	Elektronengeschwindigkeit (in ms^{-1})
$dv_x dv_y dv_z$	Richtungskomponenten der Elektronengeschwindigkeit (in ms^{-1})
ν	Frequenz der Gitterschwingungen
ν_0	Escape-Frequenz (in Hz)
ν_d	Driftgeschwindigkeit
V	Molekülvolumen oder adsorbiertes Volumen (in m^3)
V	Vakanz im Kristallgitter
$V(r)$	potentielle Energie in Abhängigkeit vom Abstand r
$V(x)$	potentielle Energie in Abhängigkeit vom Abstand x
$V_c(r, t)$	effektives Einfangvolumen
V_m	adsorbiertes Volumen bei monomolekularer Belegung (in m^3)
ΔV_M	Faktor, um welchen das Maximum der potentiellen Energie reduziert wird
V_W	molares Volumen (in $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)
$w(t)$	zeitabhängiger Wassergehalt (in Gewichts-%)
w_s	Sättigungsmenge an Wasser (in Gewichts-%)
W	Energieniveau im Bändermodell (in eV)
ΔW	Energieunterschied verschiedenen Energieniveaus (in eV)
ΔW	Aktivierungsenergie (Diffusion, in eV)
$\Delta W_h(a)$	Energieunterschied zwischen benachbarten Haftstellen im Abstand a
W_a	Aktivierungsenergie (in eV)
W_D	Dissoziationsenergie (in eV)
W_{ea}	Elektronenaffinität (in eV)
W_f	Fermie-Energie (in eV)
W_g	energetischer Abstand zwischen Valenz- und Leitungsband (in eV)
W_H	Haftstellen-Energieniveau (in eV)
W_I	Ionisierungsenergie (in eV)
W_L	niedrigstes Energieniveau des Leitungsbands (in eV)

W_V	höchstes Energieniveau des Valenzbands (in eV)
x_0	Integrationskonstante (in m)
x_{krit}	Eindringtiefe (in m)
x_M	Abstand des Maximums der potentiellen Energie von der Elektrode (in m)
x_S	Oberflächenschicht mit durch Kontaktaufladung injizierten Elektronen
X	Substituent eines Makromoleküls
z_m	Anzahl an adsorbierten Monolagen
Δz	Abstand zwischen aus der Rohroberfläche austretenden Feldlinien (in m)
Z_W	Wertigkeit von Ionen
α	Bindungskoeffizient (in s^{-1})
α_O	molekulare Polarisierbarkeit für Orientierungspolarisation (in Fm^2)
α_V	molekulare Polarisierbarkeit für Verschiebungspolarisation (in Fm^2)
β	Mobilisierungskoeffizient (in s^{-1})
γ	Parameter berücksichtigt örtlich Ausdehnung der Elektronen-Wellenfunktion
γ_L	Grenzflächenspannung von Flüssigkeiten (in Nm^{-1})
γ_S	Grenzflächenspannung von festen Werkstoffen (in Nm^{-1})
γ_{LV} :	Grenzflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Gas (in Nm^{-1})
γ_{SL}	Grenzflächenspannung zwischen Werkstoff und Flüssigkeit (in Nm^{-1})
γ_{SV}	Grenzflächenspannung zwischen Werkstoff und Gas (in Nm^{-1})
$\delta(t)$	Dirac-Funktion (in s^{-1})
ϵ_0	elektrische Feldkonstante des Vakuums (in $CV^{-1}m^{-1}$)
ϵ_i	Permittivität des Dielektrikums i
ϵ_r	relative Permittivität
ϵ_{rHF}	Hochfrequenzwert der relativen Permittivität ($f \rightarrow \infty$)
ϵ_{rS}	statischer Wert der relativen Permittivität ($f = 0$)
η	Viskosität (in Nsm^{-2})
θ	Bindungswinkel zwischen Molekülen (in $^\circ$)
θ	Korrekturfaktor berücksichtigt die beweglichkeitsmindernden Haftstellen

θ_A	molare Belegung mit Adsorpt (mol m ⁻²)
κ	spezifische elektrische Leitfähigkeit (in Scm ⁻¹)
κ_0	Stoffkonstante (in Scm ⁻¹)
κ_I	Volumenleitfähigkeit eines Isolierstoffs (in Scm ⁻¹)
κ_S	spezifische Oberflächenleitfähigkeit (in S)
κ_S^*	Schichtleitfähigkeit (in S)
μ	permanentes Dipolmoment (in Cm)
μ	Ladungsträgerbeweglichkeit (in cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)
μ_E	Elektronenbeweglichkeit (in cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)
μ_h	Elektronenbeweglichkeit für Hopping-Transport (in cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)
μ_I	Ionenbeweglichkeit (in cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)
μ_L	Lochbeweglichkeit (in cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)
ρ	Dichte eines Werkstoffs (in kgm ⁻³)
ρ	Raumladungsdichte (in Cm ⁻³)
ρ_D	spezifischer Durchgangswiderstand (in Ω cm)
$\rho_D(t)$:	„Fiktiver“ zeitabhängiger spezifischer Durchgangswiderstand (in Ω cm)
ρ_m	spezifischer Schichtwiderstand einer monomolekularen Wasserschicht (in Ω)
ρ_S	spezifischer Oberflächenwiderstand (in Ω)
σ	Flächenladungsdichte (in Cm ⁻²)
$\sigma(t)$	zeitabhängige Flächenladungsdichte (in Cm ⁻²)
τ	Relaxationszeit (in s)
τ	Zeitkonstante (in s)
τ	dimensionsloser Zeitparameter (Diffusion)
$\varphi(r, t)$	orts- und zeitabhängiges Oberflächenpotential (in V)
$\varphi_0(r)$	lokales Oberflächenpotential direkt nach Aufsprühen der Oberflächenladungen
$\varphi(l, t)$	normiertes Oberflächenpotential auf der Rohroberfläche
χ	elektrische Suszeptibilität
χ_{HF}	„plötzliche“ elektrischen Suszeptibilität ($f \rightarrow \infty$)
χ_S	statischer Wert der elektrischen Suszeptibilität ($f = 0$)

$\chi(t)$	zeitlich veränderliche elektrische Suszeptibilität
ϑ_G	Gleichgewichtsrandwinkel (in °)
ϑ_S	statischer Randwinkel (in °)
Γ	Anzahl an benachbarten, leeren Haftstellen
$\Phi(z, t)$	berechnetes Oberflächenpotential auf der Rohroberfläche (in V)
$\Psi(t)$	Verteilung an Verweildauern in Haftstellen t_H
ϕ	Austrittsarbeit (in eV)
$\Delta\phi$	Ionisierungsenergie des Donators (in eV)
ϕ_{eff}	effektive Ionisierungsenergie, die Donatoren zugeführt werden muss
ϕ_m	Austrittsarbeit der metallischen Elektrode
ϕ_p	Austrittsarbeit des polymeren Werkstoffs
\emptyset	Durchmesser (in m)