

Optimierung der Alterungsbeständigkeit von silikonbasierten Freiluft-
Isolierstoffen durch den Einsatz oberflächenmodifizierter, anorganischer
Füllstoffe.

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Ingenieurwissenschaften
(Dr.-Ing.)
der
Naturwissenschaftlichen Fakultät II

der Martin-Luther-Universität
Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Herrn M. Eng. Fabian Heinz Lehretz

Tag der Verteidigung 19.06.2024

Gutachter:

Hr. Prof. Dr. rer. nat. Jörg Kressler

Hr. Prof. Dr. -Ing. Florian Puch (TU Ilmenau)

Hr. Prof. Dr. -Ing. Michael Nase (HAW Hof)

Für Julius und Maximilian

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als Entwicklungsingenieur bei Lapp Insulators / Pfisterer Insulators GmbH und im Asset Management der TenneT TSO GmbH. Mein großer Dank gilt diesen beiden Unternehmen, die meine Forschung finanziell unterstützten. Die universitäre Unterstützung fand durch die Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, insbesondere durch **Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. J. Kressler** statt, dem mein besonderer Dank für die wertvollen fachlichen und gestalterischen Hinweise gilt. Besonders bedanken möchte ich mich für die Betreuung seitens der Hochschule Hof, speziell bei **Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Michael Nase**. Sein großes Interesse an meiner Arbeit und die jahrelange fachliche und persönliche Unterstützung haben einen wesentlichen Anteil an der Fertigstellung dieser Arbeit.

Inhalt

Vorwort	III
Inhalt	V
Symbole und Abkürzungen	VIII
Kurzzusammenfassung.....	X
Abstract	XI
1 Herstellung und anwendungsspezifische Eigenschaften von Silikonelastomeren für die Hochspannungs-Freiluftisolation.....	1
1.1 Herstellung von Siloxanen	2
1.2 Mischungsbestandteile moderner, silikonbasierender Isolierstoffe.....	3
1.2.1 Basissilikon	3
1.2.2 Füllstoffe.....	4
1.2.3 Oberflächenfunktionalisierung von Füllstoffen.....	8
1.2.4 Vernetzer	9
1.2.5 Additive	10
1.3 Aufbau und Herstellung von Verbundisolatoren	10
1.4 Silikone in der Hochspannungs-Freiluftisolation.....	12
1.5 Anforderungsprofil von Freiluftisolierstoffen	13
2 Eingrenzung des Themas und Motivation zur wissenschaftlichen Untersuchung der Alterungsbeständigkeit von silikonbasierten Freiluft-Isolierstoffen.....	20
2.1 Grundlagen zum Alterungsverhalten von Silikonelastomeren in der Hochspannungs-Freiluftisolation.....	25
2.2 Ursachen und Auswirkungen von Alterung auf die Betriebssicherheit von Silikon-Verbundisolatoren	28
2.2.1 Mechanische Belastungen	29
2.2.2 Elektrische Belastungen	29
2.2.3 Chemische Belastungen	33
2.2.4 Physikalische Belastungen.....	36
2.2.5 Biologische/ Organische Belastungen.....	37
2.2.6 Zusammenfassende Übersicht zur Bewertung des Alterungszustands	38
3 Methodischer Ansatz zur Optimierung der Säure- und Alterungsbeständigkeit von Silikonelastomeren in der Hochspannungs-Freiluftisolation	39
3.1 Füllstoffauswahl	39
3.2 Oberflächenfunktionalisierung	40
3.3 Definition der Alterungsfaktoren	42
3.4 Bewertung des Alterungszustands	42

4	Experimentelle Umsetzung.....	45
4.1	Verwendete Materialien und Materialsysteme und Probenpräparation.....	45
4.1.1	Nomenklatur.....	46
4.1.2	Rezepturbestandteile.....	47
4.1.3	Herstellung und Lagerung der Prüflinge	48
4.2	Künstliche und beschleunigte Alterungsverfahren	49
4.2.1	UV-Bewitterung	49
4.2.2	Corona-Alterung	49
4.2.3	Säurelagerung.....	50
4.3	Methoden zur Bewertung des Alterungszustands	51
4.3.1	Visuelle Untersuchung	51
4.3.2	Oberflächeneigenschaften	51
4.3.3	Mechanische Eigenschaften	52
4.3.4	Physikalisch-Elektrische Eigenschaften	53
4.3.5	Analyse der chemischen Materialzusammensetzung.....	55
4.3.6	Messung der Kaltwasseraufnahme.....	56
5	Optimierung der Alterungs- und Säurebeständigkeit von Silikonelastomeren	57
5.1	Darstellung der Ausgangssituation.....	57
5.2	Säurelagerung	57
5.3	Auswirkung der Verwendung von Silanen	62
5.4	Bewertung des Einflusses von Silanen auf die Säurebeständigkeit von ATH-gefüllten Silikonelastomeren	71
5.5	Einsatz inerter Füllstoffe	78
5.5.1	Säurelagerung.....	83
5.5.2	Einfluss der Verwendung von inerten Füllstoffen auf die Säurebeständigkeit	93
5.6	Alterungsbeständigkeit gegenüber UV-Strahlung und Corona	96
5.6.1	UV-Bewitterung	97
5.6.2	Corona-Alterung	101
5.6.3	Zusammenfassende Darstellung des Alterungsverhaltens durch UV-Strahlung und Corona	106
6	Diskussion der Ergebnisse	109
6.1	Verständniszugewinn bezüglich des Alterungsprozess	109
6.1.1	Hohe elektrische Felder und deren Auswirkungen	109
6.1.2	Alterung durch UV-Strahlung	112
6.1.3	Materialveränderungen durch Säuren.....	113
6.1.4	Erweitertes Alterungsmodell.....	118
6.2	Erkenntnisse aus der Materialoptimierung	119

6.2.1	Einfluss der Silanisierung.....	120
6.2.2	Verwendung inerter Füllstoffe	121
6.2.3	Konzept der alterungsoptimierten Silikonmischung	123
7	Zusammenfassung und Ausblick.....	125
	Literaturverzeichnis	127
	Anhang	136
	Veröffentlichungen.....	137
	Lebenslauf	138
	Eidesstattliche Erklärung.....	139
	Danksagung	140

Symbole und Abkürzungen

1M	1-molare Säure
A	Ampere
ATR-FTIR	Attenuated Total Reflection – Fourier Transform-Infrared spectroscopy
BaS	Bariumsulfat-Füllstoff für die Rezepturdarstellung
BaSO₄	Bariumsulfat (chemische Struktur)
C	Kohlenstoff-Atom
GI	Glimmer-Füllstoff für die Rezepturdarstellung
g	Gramm
H₂SO₄	Schwefelsäure
CH₃	Methylgruppe
HDK	Hochdisperse Kieselsäure
HK	Hochspannungs-Kriechtromfestigkeit (Synonym zu Erosionsfestigkeit IPT)
HL	Hochspannungs-Lichtbogenfestigkeit
HNO₃	Salpetersäure
HS-E	Hexadecylsilan Externer Prozess
HTV	High Temperature Vulcanization, Hochtemperaturvernetzend
I	elektrische Stromstärke
IPT	Inclined plane test, Schiefe-Ebene-Prüfverfahren
kBr	Kaliumbromid
kV	Kilovolt
LSR	Liquid Silicone Rubber (Flüssigsilikonkautschuk)
m	Meter
Me-I	Methylsilan Insitu Prozess
N	Newton
O	Sauerstoff-Atom
OH	Hydroxylgruppe
OS-I	Organosilan Insitu-Prozess
PDMS	Polydimethylsiloxan
phr	parts per hundred rubber, Masseanteile bezogen auf das Basissilikon
R	Rest-Molekül

RTV	Room Temperature Vulcanization, Raumtemperaturvernetzend
Si	Silizium-Atom
SiO	Siliziumdioxid-Füllstoff, Quarzmehl für die Rezepturdarstellung
SiO₂	Siliziumdioxid (chemische Struktur)
U	elektrische Spannung
UV	Ultraviolett
V	Volt
VMQ	Vinyl Methyl Silikonelastomer
VS-E	Vinylsilan Externer Prozess
VS-I	Vinylsilan Insitu-Prozess
γ_L	Grenzflächenspannung Flüssigkeit-Luft
γ_s	Grenzflächenspannung Feststoff-Luft
γ_{sl}	Grenzflächenspannung Feststoff-Flüssigkeit
θ	statischer Tropfenrandwinkel, thermodynamischer Gleichgewichtsrandwinkel

Kurzzusammenfassung

Hochtemperaturvernetztes (HTV) Silikonelastomere sind das favorisierte Oberflächenmaterial für Hochspannungs-Freiluftisolatoren, welche weltweit millionenfach im Einsatz sind und den sicheren und zuverlässigen Betrieb von Freileitungen zur elektrischen Energieversorgung gewährleisten. Dies liegt unter anderem an den herausragenden Materialeigenschaften des HTV-Silikons, wie beispielsweise der Hydrophobie, der Hydrophobiewiederkehr und dem Hydrophobietransfer, welche die Bildung von leitfähigen Verschmutzungsschichten, die zu erhöhter Entladungsaktivität und Fremdschichtüberschlägen führen können, deutlich reduzieren. Auch die hohe Beständigkeit gegenüber elektrischen Entladungen und Erosion sind ein wichtiger Vorteil. Um den langen Betrieb der Isolatoren in den Freileitungen sicherstellen zu können, müssen die Auswirkungen schädigender Einflussfaktoren bekannt, und die Alterungsprozesse der Materialien verstanden sein. Aus diesem Grund werden die wichtigsten Eigenschaften in standardisierten Testverfahren überprüft, wobei ein besonderes Augenmerk auf die Alterungsbeständigkeit der Materialien gelegt wird. Die Alterung von Isolatoren im laufenden Netzbetrieb kann zu elektrischen Überschlägen oder zum mechanischen Versagen des Isolators führen, was massive Schäden an der Netzinfrastruktur und Unterbrechungen der Energieversorgung nach sich ziehen kann. Die häufigsten Anzeichen von Alterung bei silikonbasierten Freiluftisoliervstoffen umfassen den Rückgang der Hydrophobie, das Verblässen der Farbe, Veränderungen in den mechanischen Materialeigenschaften und eine Zunahme der Härte. Unter bestimmten Bedingungen wird auch eine dünne, versprödete Oberflächenschicht (Silica-Like-Layer) gebildet, sowie eine spontane Rissbildung beobachtet. Im ersten Teil dieser Arbeit werden die Materialien und der Anwendungsfall kurz vorgestellt, sowie die Gründe für die beobachteten Alterungseffekte ermittelt. Anschließend werden Verfahren zur künstlichen Alterung festgelegt, um mit Hilfe von Optimierungsversuchen die Auswirkungen der Alterung zu reduzieren. Da die verwendeten Füllstoffe einen großen Anteil an der Alterungsbeständigkeit der Silikone haben, wurde die Oberflächenbehandlung des gängigen Füllstoffs Aluminiumhydroxid (ATH) so verändert, dass die Auswirkungen der künstlichen Alterung reduziert werden. Ein weiterer innovativer Optimierungsansatz besteht darin, durch die Beimischung von inerten Füllstoffen eine Verbesserung der Säurebeständigkeit und eine verbesserte Alterungsbeständigkeit der Silikonelastomere zu erzielen. Im Rahmen der entsprechenden Untersuchungsreihe wurden die mittels UV-Strahlung, Corona (Dielektrische Barriereentladung) und Säure vorgealterten Silikone hinsichtlich ihrer mechanischen und elektrischen Eigenschaften überprüft und dabei die rezeptur- und belastungsspezifischen Materialveränderungen diskutiert. Dabei stellte sich heraus, dass die Beimischung von inerten Füllstoffen, in Verbindung mit einer organofunktionellen Füllstoffsilanisierung zu einer deutlichen Verbesserung der Alterungs- und Säurebeständigkeit und verbesserten mechanischen Werkstoffeigenschaften führt. Des Weiteren wurden Hinweise dafür gefunden, dass die elektrische Erosionsbeständigkeit durch einige Einflussparameter stark verändert wird, was zur Verbesserung der Aussagekraft bestehender, standardisierter Testverfahren zur Bewertung der Alterungsbeständigkeit von Freiluft-Isolierstoffen verwendet werden kann.

Abstract

High temperature vulcanized (HTV) silicone elastomers are the favored surface material for high-voltage overhead line insulators, which are used millions of times worldwide and ensure the safe and reliable operation of overhead lines for the electrical power supply. This is partly due to the outstanding material properties of HTV silicone rubber, such as hydrophobicity, hydrophobicity recovery and hydrophobicity transfer, which significantly reduces the formation of conductive contamination layers, that can lead to increased discharge activity and pollution layer flashovers. The high resistance to electrical discharges and erosion is also an important advantage. In order to ensure the long-term operation of insulators in overhead lines, the damaging factors must be known, and the ageing processes of the materials must be understood. For this reason, the most important properties are tested in standardized test procedures, with particular attention being paid to the ageing resistance of the materials. The ageing of insulators during ongoing grid operation can lead to electrical flashovers or mechanical failure of the insulator, which can result in massive damages to the grid infrastructure and interruptions of the power supply. The most common signs of ageing at silicone-based outdoor insulating materials include a decrease in hydrophobicity, color fading, changes in mechanical material properties and an increase in hardness. Under certain conditions, a thin brittle surface layer (silica-like layer) is also formed and spontaneous cracking is observed. In the first part of this thesis, the materials and the application are briefly presented and the reasons for the observed ageing effects are determined. Subsequently, methods for artificial ageing are defined to reduce the effects of ageing in optimization tests. As the fillers used play a major role in the ageing resistance of the silicones, the surface treatment of the common filler aluminum hydroxide (ATH) was modified to reduce the effects of artificial ageing. Another innovative optimization approach is to improve the acid resistance and aging resistance of the silicone elastomers by adding inert fillers. As part of the series of tests, the mechanical and electrical properties of the silicones pre-aged using UV radiation, corona and acid are examined and the formulation- and stress-specific material changes are discussed. It was found that the addition of inert fillers in conjunction with organofunctional filler silanization can lead to a significant improvement in ageing and acid resistance and improved mechanical material properties. Furthermore, indications were found that the electrical erosion resistance is strongly changed by some influencing parameters, which can be used to improve the validity of existing, standardized test methods for evaluating the ageing resistance of outdoor insulating materials.

1 Herstellung und anwendungsspezifische Eigenschaften von Silikonelastomeren für die Hochspannungs-Freiluftisolation

Neben Produkten aus dem Bau- und Medizinbereich spielen Silikonelastomere in der Elektroindustrie eine bedeutende Rolle. Insbesondere im Bereich der elektrischen Isolatoren können die Silikonelastomere aufgrund ihres einzigartigen Eigenschaftsprofils breiten Einsatz finden. Im Vergleich zu rein organischen Polymeren zeigen Silikone hervorragende wasserabweisende Eigenschaften (Hydrophobie), gute dielektrische Eigenschaften, hohe Strahlungsbeständigkeit und eine Stabilität und Flexibilität über einen weiten Temperaturbereich [1, p. 645] [2, p. 1102].

Der Begriff Silikone (gleichbedeutend engl. „Silicone“) ist die technische Bezeichnung von Polysiloxanen. Ursprünglich leitete sich der Begriff von „silicon-ketone“ ab, da aber die Verbindung $R_2Si=O$ im Gegensatz zu der analogen Kohlenstoffverbindung $R_2C=O$ nicht stabil ist, handelt es sich lediglich um eine formale Analogie [2, p. 1098]. Silikone sind oligomere- oder polymere Verbindungen von Silizium- und Sauerstoffatomen, bei denen die Siliziumatome einen oder mehrere organische Substituenten tragen (Abbildung 1).

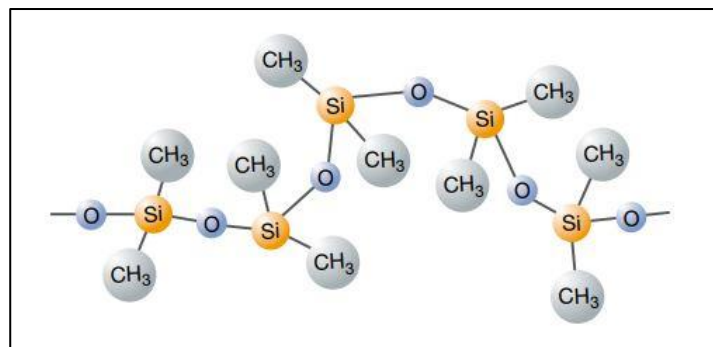


Abbildung 1: Schematischer Aufbau einer Polydimethylsiloxan-Kette mit Methylgruppen (CH_3), Silizium (Si) und Sauerstoff (O)-Atomen [3]

Dabei nehmen die Silikone eine Zwischenstellung zwischen anorganischen Silicaten und organischen Polymeren ein. Von praktischer Bedeutung sind Silikone, in denen die organischen Substituenten aus Methylgruppen bestehen [2, p. 1089]. Dementsprechend besitzt auch die Synthese der Ausgangsprodukte dieser Silikone, die Methylchlorsilane, die größte wirtschaftliche Bedeutung. Silikonelastomere bestehen aus dreidimensional vernetzten Polydiorganosiloxanen. Die Kennzeichnung der Silikone kann nach ISO 1629 bzw. ASTM D-1418 erfolgen, dabei wird die Kurzbezeichnung M (Dimethylsiloxy-), V (Vinylmethoxy-), P (Phenylmethlysiloxy-) oder F (Trifluorpropylmethlysiloxy-) vor dem Kennbuchstaben Q, welcher für Polysiloxane steht, gesetzt. VMQ steht somit für Vinylmethlysiloxan-/Dimethylsiloxan-Copolymere, sowie die entsprechenden Vernetzungsprodukte. Die Vinylgruppen können seiten- oder endständig sein und sind für die Additionsreaktion unverzichtbar und beschleunigen auch die durch Peroxide verursachte radikalische Vernetzungsreaktion [2, p. 1130].

Neben dem Hauptbestandteil, dem Polydiorganosiloxan, enthalten die zu einem Elastomer vernetzbaren Silikonmassen in der Regel eine Reihe weiterer Bestandteile, vor allem Füllstoffe (z.B. pyrogene oder gefällte Kieselsäuren, Quarzmehle, Kreide), der Vernetzung dienende Zusätze (z.B. Vernetzer, Katalysatoren) sowie spezielle Additive, die der gezielten Einstellung der Verarbeitungs- und Gebrauchseigenschaften dienen (z.B. Weichmacher, Lösemittel, Stabilisatoren, Pigmente,

Antistatika) [2, p. 1131]. Die Vermischung der notwendigen Bestandteile bei einem Festsilikonkautschuk wird als Compoundierung bezeichnet und ergibt ein unvernetztes, aber vernetzungsfähiges Compound. Die Überführung in den elastomeren Zustand wird als Vernetzung oder Vulkanisation bezeichnet und ist mit der Ausbildung kovalenter Bindungen zwischen den entsprechend funktionalisierten Siloxanketten verbunden. Bezüglich ihrer Vernetzungscharakteristik können Silikonelastomere in drei Produktgruppen unterschieden werden [2, p. 1131]:

- HTV: Hochtemperaturvernetzender Festsilikonkautschuk (High temperature vulcanization, heat cured rubber oder auch high consistency rubber (HCR)).
- LSR: Hochtemperaturvernetzender Flüssigsilikonkautschuk (liquid silicone rubber).
- RTV: Raumtemperaturvernetzende Silikonkautschuke (room temperature vulcanization silicone rubber)

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit liegt der Fokus auf VMQ-HTV Silikonelastomeren.

1.1 Herstellung von Siloxanen

Polydimethylsiloxane (PDMS), die durch Hydrolyse von Dimethyldichlorsilan entstehen, sind die Grundlage von Silikonölen und Silikonkautschuken und von großer industrieller Bedeutung [2, p. 1119].

Silikone entsprechen in ihrer Struktur organisch modifiziertem Quarz, dessen dreidimensional aufgebautes SiO₂-Gerüst durch den zunehmenden Einbau von Methylgruppen schrittweise bis zu niedermolekularen Polymeren umgebaut wird. Das Polymer weist eine typische Knäuel-Form auf. Um die Si-O-Si-Kette sind die Methylgruppen frei drehbar [4, pp. 12-13]. Rohstoffe für Silikone sind Sand und Erdöl-Salz, der Silikongrundstoff des Methylchlorids wird heutzutage nahezu ausschließlich über die Direktsynthese (Rochow-Müller-Synthese) aus Silizium und Methylchlorid hergestellt (Abbildung 2). Die Reaktion läuft unter dem katalytischen Einfluss von Kupfer bei Temperaturen von 250–300°C ab [4, p. 13].

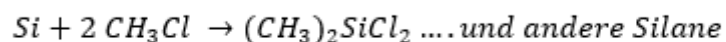


Abbildung 2: Rochow-Müller-Synthese [4]

Die aus Silizium und Methylchlorid entstehenden Chlorsilane werden hydrolysiert. Anschließend findet eine Polykondensationsreaktion zum Polysiloxan statt (Abbildung 3) [4, 20–21].

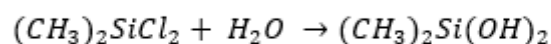


Abbildung 3: Polykondensation zum Polysiloxan [4]

Die für die Herstellung von Isolatoren verwendeten Silikonpolymere sind die ketten- und ringförmigen Siloxane, die mit einer geringen Anzahl von funktionellen Gruppen (z.B. Vinylgruppen) zur Vernetzung ausgestattet sind.

1.2 Mischungsbestandteile moderner, silikonbasierender Isolierstoffe

Die in chemischen Großanlagen hergestellten Silikone müssen für den industriellen bzw. praktischen Anwendungszweck angepasst werden.

1.2.1 Basissilikon

Als Ausgangsstoff dient in dem hier betrachteten Fall das Basissilikon (Silikon-Base, Abbildung 4), welches in separaten Prozessen (z.B. mit Hilfe von Walzen) mit Füll- und Zusatzstoffen zu unvernetzten, jedoch vernetzbaren Silikonmischungen (Compounds) weiterverarbeitet wird. Das Basissilikon ist ein lineares Dimethylpolysiloxan, das mit Hydroxyl- oder Vinylgruppen (funktionelle Gruppen) und mit dem verstärkendem Füllstoff Kieselsäure ausgestattet ist. Bei manchen Vernetzungsprozessen entscheidet die Konzentration der funktionellen Gruppen des Dimethylpolysiloxans über die spätere Vernetzungsdichte (Molekulargewichtsverteilung). In dem hier betrachteten Fall werden organische Peroxide zur Vernetzung verwendet was dazu führt, dass prinzipiell alle Methylgruppen als potenzielle Vernetzungsstellen zur Verfügung stehen. Da das Polymernetzwerk nur einen sehr geringen Beitrag zur mechanischen Widerstandsfähigkeit des Silikonelastomers leistet, ist es erforderlich dieses durch den Einsatz von Füllstoffen zu optimieren. Gängige Praxis ist es dem Dimethylpolysiloxan pyrogene Kieselsäure zuzusetzen. Auf der Oberfläche der Kieselsäure befinden sich siliziumgebundene Hydroxylgruppen, die über Wasserstoffbrückenbindungen mit den Siloxangruppen der Polymerketten in Wechselwirkung treten und auf diese Weise eine mechanische Verstärkung hervorrufen. Durch diesen Zusatz werden die mechanischen Eigenschaften deutlich erhöht. Beispielsweise liegt die Zugfestigkeit von reinem Dimethylpolysiloxan bei $0,5 \text{ N/mm}^2$, wohingegen die mit Kieselsäure gefüllte Variante eine Zugfestigkeit von $6,0 \text{ N/mm}^2$ aufweist [5, pp. 53-55].



Abbildung 4: Silikon-Base mit dispergierter Kieselsäure [6]

Wie zuvor ausgeführt werden Basissilikone häufig mit Füllstoffen und Additiven ausgestattet, um in Form von Silikoncompounds (Abbildung 5) in Spritzguss- oder Extrusionsprozessen zu Formteilen bzw. Isolatoren mit maßgeschneiderten Eigenschaften verarbeitet werden zu können.



Abbildung 5: Silikoncompound [3]

1.2.2 Füllstoffe

Dabei handelt es sich um funktionale Zusatzstoffe auf organischer oder anorganischer Basis, die einen erheblichen Masseanteil an der Silikonmischung ausmachen. In den meisten Fällen werden mineralische Füllstoffe mit feinkörniger Struktur (Pulver) aus Gründen der mechanischen Verstärkung, oder zur Verbesserung der chemischen oder elektrischen Eigenschaften eingesetzt. Beispielgebend seien folgende Füllstoffe erwähnt:

- Kieselsäure oder auch Silica als verstärkender Füllstoff
- Aluminiumhydroxid (ATH) als flammhemmender Füllstoff
- Inerte Füllstoffe

Da die Auswahl der Füllstoffe den Kern dieser Arbeit ausmacht, wird im Folgenden die Funktion der Füllstoffe verdeutlicht.

Kieselsäure „Silica“

Um die mechanischen Eigenschaften von Silikonelastomeren, wie beispielsweise Bruchdehnung, Zug- und Weiterreißfestigkeit (bzw. Weiterreißwiderstand) zu verbessern, sowie die Abriebsfestigkeit zu erhöhen, müssen aktiv verstärkende Füllstoffe in das noch unvernetzte Silikoncompound eingemischt werden [6, pp. 31-34]. Zu den verstärkenden Füllstoffen zählen vor allem pyrogene, bzw. durch Flammhydrolyse hergestellte und gefällte Kieselsäuren, Silica-Aerogele und Ruße. Im Rahmen dieser Arbeit werden feinteilige pyrogene Kieselsäuren als Füllstoff im Silikon in den Fokus der Betrachtungen gerückt. Dabei werden in der Regel zwischen 5 und 45 Ma.-% eingesetzt [2, p. 1135]. Die mit Kieselsäuren versetzten, unvernetzten Silikonmassen werden nachfolgend als Basissilikon oder Base bezeichnet.

Die verwendeten Silikonpolymere sind mit dem verstärkenden (Primär-)Füllstoff pyrogene Kieselsäure, die durch die pyrolytische Zersetzung von Silanen hergestellt wird, ausgestattet [4, p. 26]. Die 5–50 nm großen SiO_2 -Primärpartikel der Kieselsäure liegen nicht in isolierter Form vor, sondern sind zu verzweigten Aggregaten verbunden, deren Durchmesser etwa 100–200 nm betragen. Freiliegende Hydroxyl- [6, p. 31] und Silanolgruppen der Kieselsäure tendieren stark dazu, Wasserstoff-Brückenbindungen zur Siloxankette auszubilden, was die mechanischen Eigenschaften

des Elastomers und die Verarbeitung der unvernetzten Silikoncompounds maßgeblich beeinflusst [2, p. 1135].

Durch den Einsatz der Kieselsäure lässt sich das Eigenschaftsprofil der Silikonelastomere verbessern wie nachfolgend detailliert aufgeschlüsselt ist.

- Die mechanischen Eigenschaften, insbesondere die Zugfestigkeit und der Weiterreißwiderstand, des Silikonelastomers werden erhöht [6] [7, 8, p. 13, 9, p. 200].
- Die Wärmeleitfähigkeit wird erhöht [8, p. 18].
- Die elektrische Erosionsbeständigkeit wird verbessert [8, p. 18].
- Die UV-Beständigkeit wird verbessert [10, p. 646].
- Die Säurebeständigkeit wird verbessert [11, p. 707].

Aluminiumhydroxid

Der Füllstoff Aluminiumhydroxid bzw. Aluminiumtrihydroxid (ATH) (Abbildung 6) wird aufgrund seiner flammhemmenden Eigenschaften bei elektrischen Isolierstoffen standardmäßig zur Verbesserung der elektrischen Erosionsbeständigkeit eingesetzt. Um eine ausreichende Erosionsbeständigkeit von Silikonelastomeren zu erreichen, werden dem Compound zwischen 40 und 60 Ma.-% zugesetzt [12].

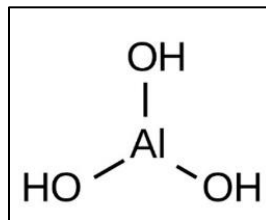


Abbildung 6: Chemische Struktur von Aluminiumhydroxid

Aluminiumorthohydroxid ist in drei verschiedenen kristallinen Modifikationen bekannt: (1) α -, (2) β - und (3) γ -Al(OH)₃. Die gängigste Variante ist γ -Al(OH)₃ (Gibbsit). Sie liegt in einer hexagonalen, plättchenförmigen Struktur vor, ist weiß, geruch- und geschmacklos und kann in hoher Reinheit hergestellt werden [13]. Eine häufig verwendete Qualität von ATH besitzt eine Hydrargillit-/Gibbsit-Kristallstruktur, eine mittlere Korngröße D_{50} von 1,8 μm bei einer spezifischen Dichte von 2,4 g/cm^3 wie in [14] dokumentiert ist. Das verwendete ATH wurde mittels Fällungsreaktion hergestellt. Dadurch hat das ATH länger Zeit zu kristallisieren, was zu einer homogeneren Korngrößenverteilung führt. Dies ist für den Anwendungsfall von besonderer Wichtigkeit, da die Korngrößenverteilung des eingesetzten Füllstoffs die elektrischen Isolationseigenschaften, insbesondere die Permittivität und den spezifischen Durchgangswiderstand, beeinflusst [15].

ATH ist eines der bedeutendsten mineralischen Flammenschutzmittel. Im Anwendungsfall sollen die schädigenden Auswirkungen von elektrischen Entladungen beispielsweise auf eine vorhandene polymere Isolierschicht vermindert werden. Der durch elektrische Entladungen verursachte Hitzeeintrag verursacht eine Zersetzung des Füllstoffs in einer stark endothermen Reaktion unter Wasserabgabe, welche die Stelle der elektrischen Entladung herabkühlt um eine thermische Zersetzung des Matrixpolymers zu reduzieren (Abbildung 7) [12, p. 573, 16].

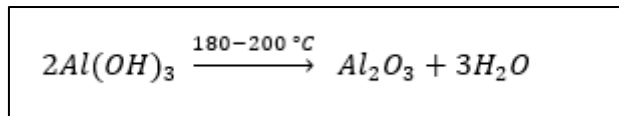


Abbildung 7: Thermische Zersetzung des Füllstoffs [13]

Des Weiteren ist eine zweistufige Reaktion mit dem Zwischenprodukt Aluminiumoxidhydroxid (Böhmit) möglich (Abbildung 8).

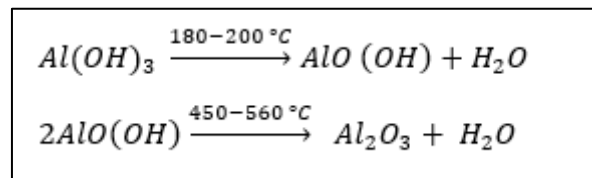


Abbildung 8: Zweistufige Reaktion mit dem Zwischenprodukt Aluminiumoxidhydroxid [13]

Ein weiterer wesentlicher Vorteil des Füllstoffs ATH ist, dass dieser die thermische Leitfähigkeit des Silikonelastomers mit höherem Füllstoffgehalt ansteigen lässt. Die durch elektrische Entladungen eingebrachte Wärmeenergie verteilt sich schneller und in einem größeren Bereich, was zu einer Reduktion der Erosionstiefe führt [8, 12, p. 573, 17, 18].

Neben dem Füllstoffgehalt spielt auch die Anbindung des Füllstoffs an die Matrix eine große Rolle. Diese wird durch die Silanisierung des ATHs deutlich verbessert, was unter anderem durch die verbesserten mechanischen Materialeigenschaften deutlich wird [19, p. 629]. Weiterhin werden in der wissenschaftlichen Literatur folgende Vorteile silanisierter, gegenüber unbehandelten Füllstoffen genannt:

- Der Einsatz von silanisiertem ATH soll die UV- und Säurebeständigkeit des Silikonelastomers verbessern, da besonders die Säurebeständigkeit von unbehandeltem ATH nicht ausreichend ist [20] [7, p. 6, 10, 21, 22].
- Eine reduzierte Wasseraufnahme des Silikonelastomers führt zu verbesserten elektrischen Eigenschaften [23].
- Die hydrophoben Werkstoffeigenschaften der Silikonelastomere werden durch die Füllstoffsilanisierung signifikant beeinflusst [24]. Ein zu hoher ATH-Anteil kann zu einer negativen Beeinflussung der Hydrophobietransfer-Dauer führen [25].
- Der Einsatz von silanisierten Füllstoffen erhöht die thermische Leitfähigkeit der Silikonelastomere [19].

Inerte Füllstoffe

Der Einsatz inerter Füllstoffe in Silikonem speziell für die Freiluftisolation wurde erstmals von *Ruch* und *Lehretz* im Rahmen eines Forschungsprojekts untersucht, veröffentlicht und patentiert [20, 26–28]. Da inerte Substanzen kaum chemische Reaktionen eingehen (lat. „iners“ = ohne Geschicklichkeit), sollen sie die Beständigkeit des Elastomers gegenüber reaktiven Einflussfaktoren erhöhen.

Bariumsulfat

Bariumsulfat (BaSO_4 , Abbildung 9) kann durch den Abbau des Minerals Baryt (Schwerspat) gewonnen werden, dass vor allem in Indien und China abgebaut wird. Nach der Mahlung des Erzes werden weitere Verunreinigungen durch Sedimentation entfernt. Durch physikalische und chemische Aufbereitung wird die Reinheit und der Weißgrad des Minerals weiter erhöht. Außerdem kann Bariumsulfat mittels Fällungsreaktion von Bariumchlorid und Schwefelsäure hergestellt werden [13]. Verwendet wird Bariumsulfat meist als weißes Pulver in verschiedenen Korngrößen und Oberflächenbehandlungen.

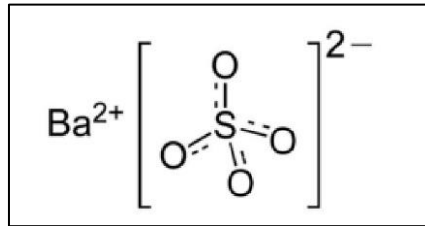


Abbildung 9: Chemische Struktur von Bariumsulfat

Bariumsulfat kommt größtenteils bei der Erdöl- und Erdgasförderung zum Einsatz, sowie als Füllstoff für Polymerwerkstoffe und im Baubereich, z.B. als Zusatz von Spachtelmassen und für Wand- und Fassadenfarben. Ein weiterer wichtiger Anwendungsbereich ist die Medizin. Hier wird Bariumsulfat dazu verwendet, den Kontrast während des Röntgens oder bei der Kernspintomographie zu erhöhen (sog. Röntgenkontrastmittel) [29], oder um Oberflächen antibakteriell auszustatten [30].

Quarzmehl

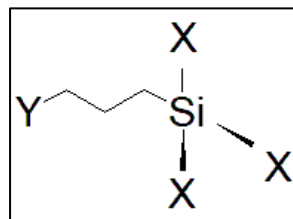
Quarzmehle sind kristalline SiO_2 -Füllstoffe, die durch mechanisches Brechen, eisenfreies Zermahlen und Waschen von Quarzgestein, bzw. spezieller Quarzsande hergestellt werden. Quarzmehle gehören zu den am häufigsten eingesetzten Füllstoffen für elektrotechnische Anwendungen und werden aufgrund ihrer chemischen und thermischen Beständigkeit und der guten elektrischen Isolationseigenschaften eingesetzt [31]. Quarz ist die stabile Form des Siliziumdioxids. Er ist aufgrund seiner mineralischen, tetraedrischen Molekülstruktur besonders stabil und chemisch inert [32]. Die Verwendung von Quarz als Füllstoff in Silikonmischungen für die Hochspannungs-Freiluftisolation nahm in den letzten Jahrzehnten ab, da der Füllstoff durch seine hohe Härte zu erhöhtem Wartungsaufwand an den Produktionsmaschinen durch Abrasion führte (v.a. Abrasion in den Spritzgussformen) [33].

Glimmer

Glimmer ist ein natürliches Mineral, das zu den Schichtsilikaten gezählt wird. Glimmer bildet eine anisotrope Struktur aus und kann dadurch zu dünnen Plättchen gespalten werden. Es ist eines der beständigsten Materialien gegenüber elektrischen Entladungen. Es wird in vielen Anwendungen der Elektrotechnik, aber auch für Beschichtungsstoffe (Farben, Lacke) und als Füllstoff für Kunststoffe eingesetzt. Da Glimmer über gute Isoliereigenschaften und eine hohe Temperaturbeständigkeit verfügt, wird es hauptsächlich in Kabelisolierungen verwendet, die auch bei 1.000°C noch ihre Funktion erfüllen. Bei Verbundisolatoren kommt es aktuell noch nicht zum Einsatz. Glimmergefüllte Silikone bilden bei hohen Temperaturen mit der SiO_2 -Asche des Silikons glasartige Strukturen, die zu einem festen Netzwerk führen und somit als Barriere wirken können (keramisierende Wirkung) [34].

1.2.3 Oberflächenfunktionalisierung von Füllstoffen

Typ, Partikelgröße, Füllgrad und Oberfläche von Füllstoffen beeinflussen maßgeblich die finalen Werkstoffeigenschaften des Partikelverbundwerkstoffs. Um die Füllstoffe optimal anzubinden, werden diese häufig oberflächenbehandelt. Ein möglicher Grund dafür ist, ungewünschte Auswirkungen der Einbindung des Füllstoffs, wie zum Beispiel eine Abnahme der mechanischen Werkstoffeigenschaften, zu reduzieren. Die Oberfläche von ATH ist aufgrund der Hydroxylgruppen hydrophil. Im Falle einer Anbindung des Füllstoffs ATH an Silikon, müssen die Eigenschaften des Silikons Berücksichtigung finden. Da die Silikonmatrix (aufgrund der Methyl-Gruppen) hydrophob ist, muss die Anbindung der beiden Bestandteile optimiert werden. Als Haftvermittler dienen hierbei Chemikalien, die sowohl mit Füllstoff als auch mit Matrix reagieren können. Im hier betrachteten Fall werden in der Regel Silane eingesetzt. Silane, wie beispielhaft in Abbildung 10 dargestellt, besitzen silikonfunktionelle Gruppen („X“), die hydrolysiert sind und mit den Hydroxyl-Gruppen an der Füllstoffoberfläche reagieren können (meist Alkoxy-Gruppen). Weiterhin besitzen Silane einen organischen Rest („Y“), der über eine kurze Kohlenstoffkette eine Anbindung an ein Polymer erzeugen kann. Die organische Gruppe ist auf die Matrix abzustimmen und kann z.B. Vinyl sein. [15].



X = Silikonfunktionelle Gruppe

Y = Organofunktionelle Gruppe

Abbildung 10: Allgemeine Struktur eines Organosilans [16]

Die Anbindung der Silane erfolgt entweder im Grafting-from- oder Grafting-to-Verfahren. Beim Grafting-from-Verfahren werden Polymerketten direkt aus der Monomerlösung auf die Füllstoff-Oberfläche polymerisiert (Abbildung 11, „M“ = Monomer, X = funktionelle Gruppe auf der Füllstoffoberfläche).

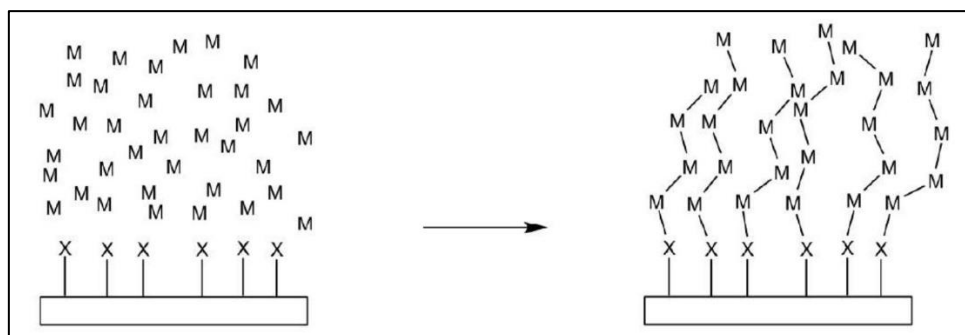
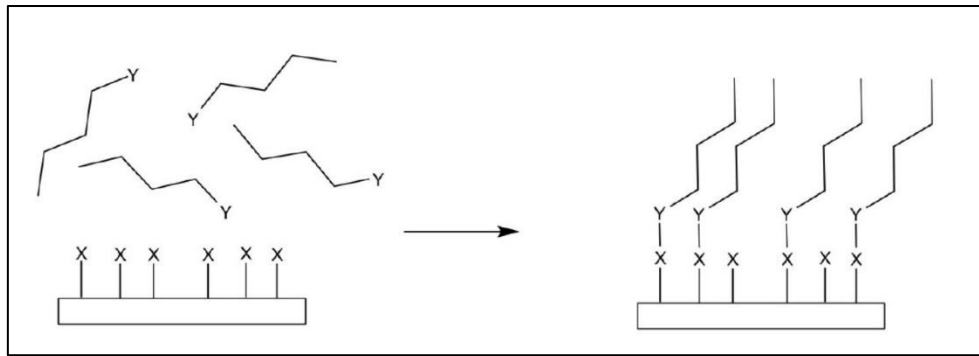


Abbildung 11: Schematische Darstellung des Grafting-from-Verfahrens

Außerdem ist es möglich, Polymerketten mittels kovalenter Bindungen auf die Füllstoffoberfläche aufzupropfen. Dieses Verfahren wird Grafting-to-Verfahren genannt und ist in Abbildung 12 dargestellt. Da hierfür verwendungsfertige Silane eingesetzt werden können, wird dieses Verfahren in großen Industrieanlagen eingesetzt [35].



Y = Funktionelle Gruppe des Polymers
X = Funktionelle Gruppe des Füllstoffs

Abbildung 12: Schematische Darstellung des Grafting-to-Verfahrens

Die Silanisierung der Füllstoffe, insbesondere des gängigen Füllstoffs ATH ist gemäß Literatur aus den folgenden Gründen sinnvoll:

- Silikoncompounds mit silanisierem ATH zeigen eine verbesserte Hydrophobiebeständigkeit und eine schnellere Hydrophobiewiederkehr [23].
- Die Compounds mit silanisierem ATH sind thermisch stabiler [36].
- Die elektrischen Eigenschaften (Erosionsbeständigkeit, Lichtbogenfestigkeit) werden durch die Silanisierung verbessert [37].
- Die Silanisierung schützt den Füllstoff vor Säureangriff [38].
- Die mechanischen Materialeigenschaften werden durch Silanisierung verbessert [15].

1.2.4 Vernetzer

Während Silikonöle und Silikonharze bereits nach der Hydrolyse der entsprechenden Silane vernetzt sind, müssen Silikonkautschuke noch vernetzt (vulkanisiert) werden. Es werden drei verschiedene Vernetzungstypen unterschieden:

- (1) Additionsvernetzung
- (2) Kondensationsvernetzung
- (3) Peroxidische Vernetzung

Für die peroxidische Vernetzung, die auch im Rahmen dieser Arbeit Anwendung findet, werden freie Radikale über einen thermisch- oder strahlungsinduzierten Zerfallsprozess von organischen Peroxiden gebildet. Durch den Einbau von Vinylgruppen (Abbildung 13) in das Polymer (0,5-1,0 Mol-%) erhält man eine gezielte Vernetzung, die zum finalen Silikonelastomer führt. Auf die Additions- und die Kondensationsvernetzung soll nicht näher eingegangen werden, da im Rahmen der Arbeit ausschließlich peroxidische Vernetzung zur Anwendung kommt.

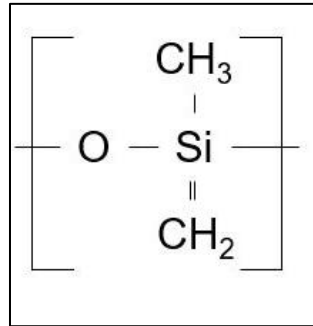


Abbildung 13: Vinylgruppe am PDMS-Molekül [2]

1.2.5 Additive

Additive sind funktionale Zusatzstoffe, die zur Einstellung spezifischer Materialeigenschaften führen. Sie werden in der Regel in kleinen Mengen (bis ca. 2 Ma.-%) zugesetzt. In dem hier betrachteten Fall kommen lediglich Pigmente zur Farbgebung des Silikons zum Einsatz.

1.3 Aufbau und Herstellung von Verbundisolatoren

Die beschriebenen Silikone sind ein Bestandteil von Verbundisolatoren, die unter anderem für die Hochspannungs-Freiluftisolation in elektrischen Freileitungen und Umspannwerken eingesetzt werden. Verbundisolatoren bestehen aus einem isolierenden Kernwerkstoff (GFK-Stab¹), der die mechanischen Kräfte aufnehmen kann, den Metallarmaturen zur Krafteinleitung und der Isolierhülle (meist Silikon) um den Kernwerkstoff vor Umwelteinflüssen und elektrischen Entladungen zu schützen.

Die Hauptaufgabe von Isolatoren besteht darin, eine ausreichend große Distanz zwischen hochspannungsführenden Freileitungscomponenten, wie z.B. Leiterseilen und geerdeten Bauteilen, wie z.B. der Masttraverse sicherzustellen und elektrisch zu isolieren. Dabei müssen die verwendeten Materialien nichtleitend sein. Häufig kommt ein unidirektional glasfaserverstärkter Epoxidharz (GFK)-Stab zum Einsatz. Der geeignete Abstand wird nach den Regeln der Isolationskoordination gemäß IEC 60071-1 [39] festgelegt, um zu verhindern, dass ein Spannungsüberschlag (Lichtbogen) über die Luft erfolgt. Da leitfähige Fremdschichten (Verschmutzung) auf der Isolatoroberfläche zu Fremdschichtüberschlägen führen können, muss der oberflächliche Abstand (Kriechweg) separat anhand der vorliegenden Luftverschmutzung ausgelegt werden [40]. Um Kriechströme über die Isolatoroberfläche zu vermeiden und den Kriechweg zu verlängern, wird um den GFK-Stab (Kernwerkstoff) ein Hüllwerkstoff aus Silikon aufgebracht. Je höher die leitfähige Luftverschmutzung am Verwendungsort ist, umso mehr Schirme werden benötigt, um den Kriechweg zu erhöhen und Fremdschichtüberschläge zu verhindern.

Eine weitere Aufgabe von Isolatoren ist es, mechanische Belastungen wie z.B. von Leiterseilen in einem Abspannabschnitt an die Stützkonstruktion (Mast) zu übertragen. Die Bezeichnung des Isolators gibt hierbei Aufschluss über die Belastungsrichtung: Langstabisolatoren sind nur auf Zug

¹ In der Regel werden für Verbundisolatoren Rundprofile aus unidirektional glasfaserverstärkten Epoxidharz-Verbundwerkstoffen eingesetzt.

belastet, Stützisolatoren sind Druck und Biegung belastet und Freileitungs-Stützisolatoren sind auf Zug und Biegung belastet. Die Krafteinleitung erfolgt über Metallarmaturen, die auf den GFK-Stab gepresst (kaltverformt) werden.

Zum besseren Verständnis der einzelnen Komponenten ist in Abbildung 14 der schematische Aufbau und ein Bild eines Verbundisolators dargestellt.

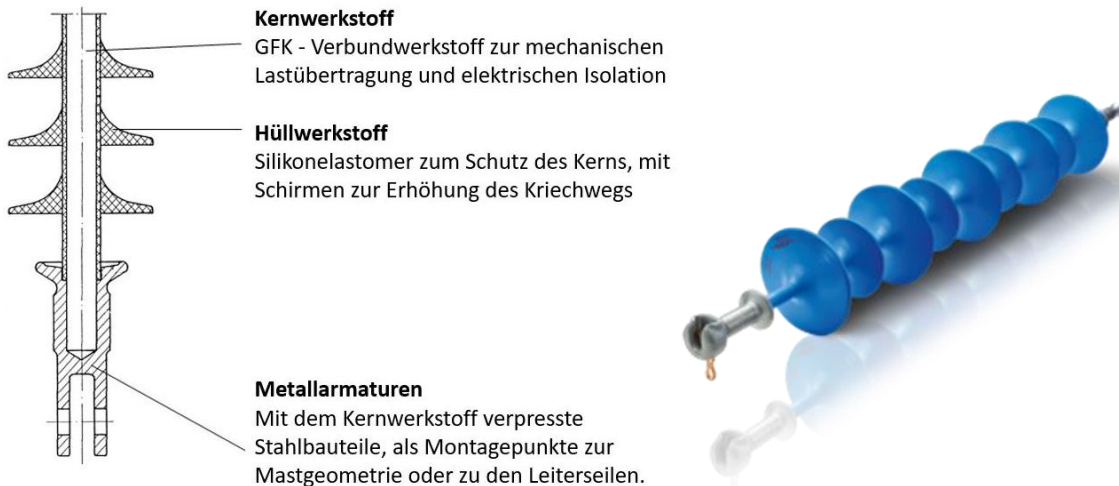


Abbildung 14: Schematischer Aufbau eines Verbundisolators und bildhafte Darstellung [20]

Zur Herstellung von Verbundisolatoren haben sich zwei Produktionsverfahren etabliert:

- Spritzguss-Verfahren: Dabei wird der mit Haftvermittler behandelte GFK-Stab in eine Spritzgussform eingelegt, und der komplette Hüllwerkstoff in einem Prozessschritt aufgespritzt und ausgehärtet.
- Beim seltener verwendeten Modular-Verfahren wird zunächst der GFK-Stab mit einer ca. 3 mm dicken Silikonhülle ummantelt (Extrusionsprozess) und danach werden separat, im Spritzgussprozess hergestellte Silikonformteile (Schirme) auf das Extrudatsilikon geschoben und vulkanisiert. Abschließend werden die Metallarmaturen aufgepresst und der Spalt zwischen Metall und Silikon mit einer dauerflexiblen Silikonpaste abgedichtet.

Um die Dimensionen der standardmäßig in Deutschland verwendeten Isolatoren besser abschätzen zu können, wurden in der nachfolgenden Tabelle 1 einige Abmessungen und Parameter zusammenfassend dargestellt.

Tabelle 1: Standard-Langstabisolatoren im Deutschen Höchstspannungsnetz

Maximale Betriebsspannung	123 kV	245 kV	420 kV
Bauhöhe	1310 mm	2300 mm	3500 mm
Kriechweg, mittlerer Verschmutzungsgrad	3075 mm	6125 mm	10500 mm
Spezifizierte Mindestbruchkraft (Zugbelastung)	225 kN	310 kN	500 kN
Gewicht²	7,9 kg	12,3 kg	31,5 kg
Steh-Blitzstoßspannung	590 kV	1135 kV	1720 kV

1.4 Silikone in der Hochspannungs-Freiluftisolation

Die erste dokumentierte Anwendung von Silikonen in der elektrischen Energieübertragung war in Form einer Silikonpaste, um elektrische Überschläge auf Isoliergehäuse zu verhindern [41]. Die Verwendung von Silikonelastomeren im größeren Umfang startete im Jahre 1967, mit der Erfindung von Silikonverbundisolatoren durch die Rosenthal Technik AG [42, 43]. Diese wurden in den Höchstspannungsleitungen Deutschlands ab ca. 1975 großflächig eingesetzt [44]. Der Aufbau der Verbundisolatoren hat sich seitdem kaum verändert. Diese bestehen bis heute aus dem eigentlichen Isolierwerkstoff, einem glasfaserverstärktem Epoxidharz-Verbundwerkstoff (GFK-Stab), dem Hüllwerkstoff, bestehend aus einem hochspannungsfesten und witterungsbeständigen Polymer (in der Regel Silikon) und den metallischen Armaturen zur Montage des Bauteils an den Freileitungs- oder Umspannwerkskomponenten.

Verbundisolatoren besitzen gegenüber Isolatoren aus Keramik oder Glas einige Vorteile, die in der nachfolgenden Abbildung 15 dargestellt sind. Die Daten von 1990 und 2000 stammen aus zwei separat publizierten Befragungen von Vertretern internationaler Energieversorgungsunternehmen und Netzbetreibern innerhalb der CIGRE³ Arbeitsgruppe 22.03, die über einen langen Zeitraum die Betriebserfahrungen mit Verbundisolatoren untersuchte [45]. Die Daten aus 2022 stammen aus einer kürzlich publizierten Umfrage eines renommierten Beratungsunternehmens, das denselben Ansatz wählte und 99 Netzbetreiber aus aller Welt zu den Gründen der Verwendung von Verbundisolatoren mittels Fragebogen befragte [46]. Wie in der konsolidierten Übersicht der verschiedenen Umfragen ersichtlich, liegen die Hauptgründe für die Verwendung von Verbundisolatoren im verbesserten Verschmutzungsverhalten, der einfacheren Montage und der verbesserten Zuverlässigkeit bei Fällen von Vandalismus⁴. Im Laufe der letzten 30 Jahre scheinen die Fälle von Vandalismus jedoch rückläufig zu sein, da die Wichtigkeit dieses Vorteils gegenüber konventionellen Isolatortechnologien abgenommen hat. Ein weiterer Trend ist beim Kostenvorteil festzustellen. Das leichtere Handling von Verbundisolatoren aufgrund ihres geringeren Gewichts und die im Vergleich zu Keramik- oder Glaskappen-Isolatorketten kürzere

² Beispielhaftes Gewicht eines Herstellers.

³ CIGRE (ist die Abkürzung für Conseil International des Grands Réseaux Électriques (franz. Internationaler Rat für große elektrische Netze) und bezeichnet eine internationale technisch-wissenschaftliche Organisation für den Informationsaustausch von Fachleuten im Bereich elektrische Energieübertragung und -Versorgung.)

⁴ Besonders in den U.S.A. wurde häufig auf Isolatoren geschossen. Dies hat besonders bei Freileitungen mit Glaskappenisolatoren zu Netzausfällen geführt.

Bauform führt zu Vorteilen in der Auslegung der Freileitungsmasten, was einen erheblichen Kostenvorteil mit sich bringt.

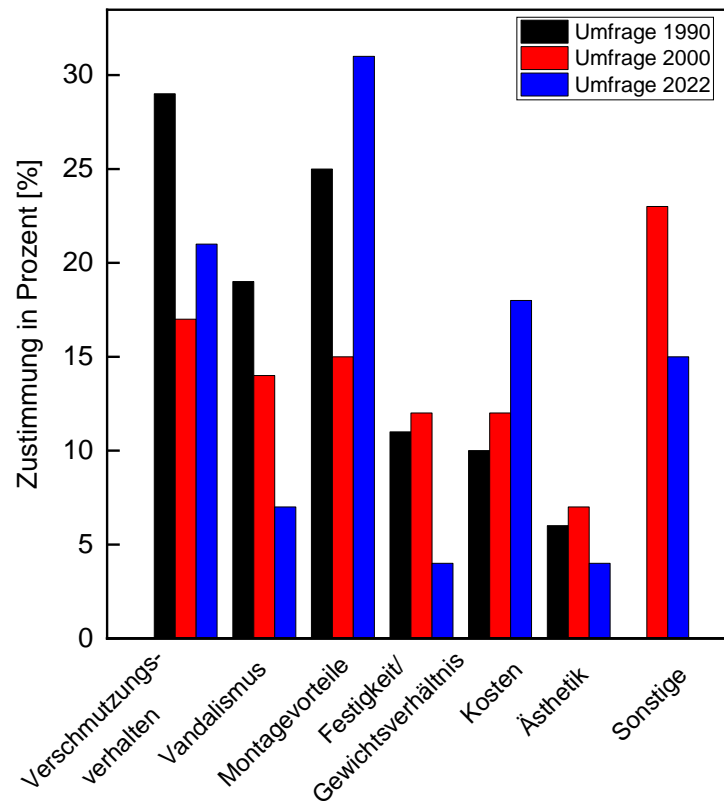


Abbildung 15: Gründe für den Einsatz von Verbundisolatoren [45-47]

1.5 Anforderungsprofil von Freiluftisolierstoffen

Die für die Hochspannungs-Freiluftisolation verwendeten Materialien sollten laut geltender Norm [47] und gemäß eines international besetzten Expertengremiums CIGRE über die folgenden Eigenschaften verfügen.

(a) Elektrische Eigenschaften

Laut CIGRE D1.14 [48] sind für die verwendeten Hüllwerkstoffe die in Tabelle 2 dargestellten elektrischen Eigenschaften ausschlaggebend für den Einsatz in der Freiluftisolation. Silikone zählen zu den Kunststoffen mit den besten dielektrischen Eigenschaften (Isoliervermögen). Die in Tabelle 2 dargestellten Anforderungen stellen für die meisten Silikonkautschukmischungen, die mit einem geeigneten Flammenschutzmittel ausgestattet sind, keine große Herausforderung dar. Bemerkenswert ist bei Silikonen der hohe elektrische Durchgangswiderstand (IEC 60093), der im Bereich von 10^{15} bis 10^{17} Ohm cm liegt, sowie die Durchschlagsfestigkeit (Prüfanordnung gemäß IEC 60243, 1 mm Platte), die im Bereich von 18 bis 27 kV/mm liegt und über einen weiten Temperaturbereich konstant bleibt [2, p. 1164, 4, p. 30].

Tabelle 2: Empfehlung hinsichtlich der Mindestanforderungen an die elektrischen Werkstoffeigenschaften gemäß CIGRE und IEC-Norm, sowie eine aktuelle Kundenanforderung [47] [48]

Beschreibung	Minimal-anforderung	Markt-anforderung ⁵	Test Standard
Resistenz gegenüber Kriechspurbildung und Erosion	3,5 kV/ 0,3 ml/min (1A3,5)	4,5 kV/ 0,6 ml/min (1A4,5)	DIN EN IEC 60587
Niedriges Wasserdiffusionsvermögen	1 min / 12 kV / I < 1mA (eff.)	1 min / 12 kV / I < 0,5mA (eff.)	EN IEC 62217 / IEC TR 62039
Volumenwiderstand	> 10 ¹⁰ Ωm	> 10 ¹⁰ Ωm	EN 62243-1
Durchschlagsfeldstärke	> 23 kV/mm	> 23 kV/mm	EN 60243-1
Lichtbogenfestigkeit	> 300 s	> 300 s	EN 61621

Eine besonders wichtige produktspezifische Materialanforderung für Verbundisolatoren ist die Beständigkeit des Materials gegenüber Kriechspurbildung und Erosion. Durch die bei elektrischen Entladungen entstehende Hitze werden Löcher oder leitfähige Entladungspfade erzeugt, die zu einem Ausfall des Isolators führen können. Um sicherzustellen, dass die eingesetzten Materialien die Mindestanforderungen hinsichtlich der Beständigkeit gegenüber elektrischen Entladungen erreichen, wurde ein spezielles Testverfahren entwickelt, bei dem der Isolierstoff mit einer Elektrolyt-Flüssigkeit befeuchtet wird und gleichzeitig ein so hohes elektrisches Feld angelegt wird, dass die Flüssigkeitstropfen elektrische Entladungen ausbilden.⁶ Eine gute Erosionsbeständigkeit beschreibt in diesem Zusammenhang die Fähigkeit, entsprechend beständig gegenüber diesen elektrischen Entladungen zu sein. Gute Materialien weisen einen geringen Masseverlust auf und können in der beschriebenen Testanordnung mindestens 6 Stunden ohne die Ausbildung von Löchern oder elektrisch leitfähigen Kriechspuren bestehen. Silikonelastomere ohne flammhemmende Füllstoffe sind in der Regel nicht in der Lage, den Test entsprechend der genormten bzw. branchenweit geforderten Grenzwerte zu bestehen. Um die Anforderungen zu erfüllen, müssen dem Silikoncompound z.B. Füllstoffe wie ATH zugesetzt werden. Da ein zu hoher Füllstoffgehalt auch negative Auswirkungen auf andere Materialeigenschaften haben kann, ist es wichtig den optimalen Füllstoffanteil herauszufinden. In der wissenschaftlichen Literatur finden sich hierzu Ergebnisse, welche in der nachfolgenden Abbildung in konsolidierter Form dargestellt sind. Der geforderte Grenzwert liegt bei 360 Minuten. Um diesen zu erreichen ist gemäß vorliegenden Forschungsergebnissen ein ATH-Füllstoffgehalt von ca. 30 – 50 Ma.-% erforderlich (Abbildung 16) [19, 49, 50]. Das Schädigungspotential der elektrischen Entladungen hängt dabei zum einen von der Prüfspannung (Leistung und Mobilität des Lichtbogens) und zum anderen von der Befeuchtungsrate während des Tests ab. Für die hier diskutierten Literaturergebnisse wurde eine Befeuchtungsrate von 0,6 ml/min gewählt.

⁵ Die Anwender der Isolatoren sind in der Regel Übertragungs- und Verteilnetzbetreiber. Hier wurden die Angaben der Deutschen Übertragungsnetzbetreiber Amprion, TenneT, Transnet BW und 50 Hertz angegeben.

⁶ Schiefe-Ebene Prüfverfahren oder auch Inclined-Plane Test (IPT) gem. DIN EN IEC 60587

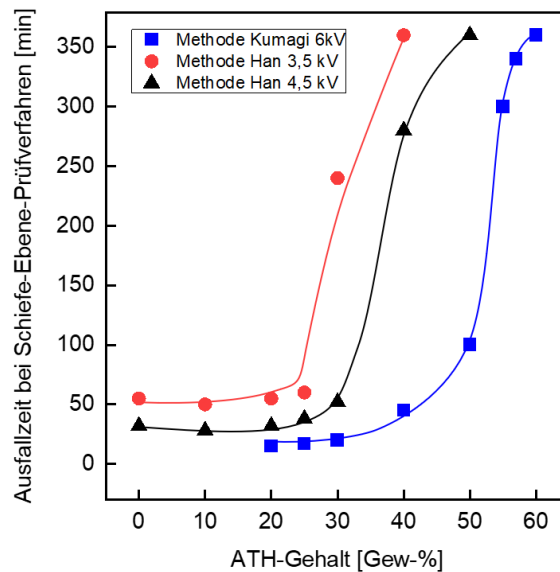


Abbildung 16: Auswirkung des ATH-Füllstoffgehalts und der Prüfspannung auf die Erosionsbeständigkeit [16, 49, 50]

Niedriges Wasserdiffusionsvermögen

Bei der Wasserdiffusionsprüfung wird ein Abschnitt eines Isolators (Kern mit Hüllwerkstoff) für 100 Stunden in kochendem Wasser gelagert und anschließend der Stromfluss bei 12 kV gemessen. Durch diese Prüfung wird hauptsächlich die Qualität des Kernwerkstoffs und der Grenzfläche zwischen Kern- und Hüllwerkstoff überprüft.

Volumenwiderstand und Durchschlagsfeldstärke

Diese Eigenschaften beschreiben die grundsätzlichen, funktionsrelevanten Anforderungen von Isolatoren und sollten durch den Einsatz von Additiven oder Füllstoffen nicht negativ beeinflusst werden. Um diese Anforderungen zu erfüllen, sind anorganische Füllstoffe mit hohem spezifischem Widerstand erforderlich.

Lichtbogenfestigkeit

Die Hochspannungs-Lichtbogenfestigkeit (HL) beschreibt die Widerstandsfähigkeit des Isolierstoffs gegenüber statisch anstehenden elektrischen Entladungen. Dabei wird der Werkstoff einem Lichtbogen mit ansteigender Intensität ausgesetzt und die Zeit gemessen, bis die Oberfläche zwischen den Elektroden leitfähig wird. Die HL-Prüfung ist ein einfach durchzuführendes und kostengünstiges Verfahren, um die Isolierstoffeigenschaften zu ermitteln. Die Lichtbogenfestigkeit wird bei Silikonelastomeren durch den Füllstoffgehalt positiv beeinflusst, wie in Abbildung 17 zu sehen ist. Um die in Fachkreisen geforderte Mindestanforderung von 300 s zu erfüllen, muss demnach ein ATH-Füllstoffgehalt von mindestens 73 Masseanteilen, bezogen auf die Masse des Basissilikons (phr), enthalten sein.

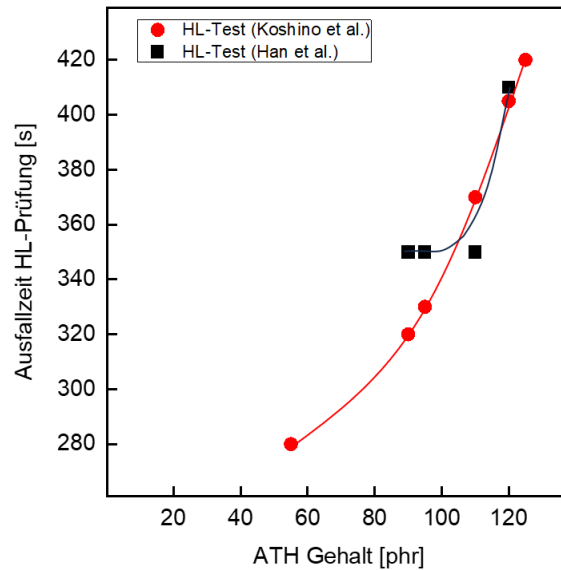


Abbildung 17: Ausfallzeit bei der HL-Prüfung von Silikonproben in Abhängigkeit des ATH-Füllstoffgehalts [50, 51]

(b) Chemische und physikalische sowie mechanische Eigenschaften

In dieser Kategorie werden neben den mechanischen Grundanforderungen auch isolatorspezifische Eigenschaften definiert. Die Isolatoren werden mitunter grob behandelt, z.B. bestiegen oder von Vögeln angepickt, sodass gewisse mechanische Eigenschaften (**Weiterreißwiderstand**, **Zugfestigkeit**) erforderlich sind. Da bei elektrischen Entladungen Temperaturen von bis zu 1.200°C erzeugt werden [52], ist es besonders wichtig, dass die Materialien **nicht entflammbar** (brennbar) sind. Die **UV-Bewitterung** gemäß ISO 4892-2 ist eine Standard-Prüfung und kommt bei einer Vielzahl von polymeren Werkstoffen und Beschichtungssystemen zum Einsatz, so auch bei den Freiluft-Isolierstoffen. Ein besonderes Augenmerk wird auf die **Hydrophobie** der Materialien gelegt. Lambrecht [53] hat den Begriff der Hydrophobie in Bezug auf den speziellen Anwendungsfall der Freiluftisolation folgendermaßen definiert: „*Hydrophobie ist die Eigenschaft der Oberfläche eines Isolierfeststoffes, oder auch einer durch künstliche oder natürliche Verschmutzung des Isolierfeststoffes entstandenen Verschmutzungsschicht, bei Kontakt mit Wasser bzw. mit wässrigen Elektrolytlösungen nicht bzw. nur unvollständig zu benetzen*“.

Im Allgemeinen wird darunter das Benetzungsverhalten des Werkstoffs mit Flüssigkeiten verstanden. Für Isolatoren ist diese Eigenschaft besonders interessant, da eine Vereinzeln der Tropfen eine Verbesserung der Isolierwirkung, bzw. eine bessere Ausnutzung des Kriechwegs mit sich bringt. Legt sich eine wässrige und leitfähige Verschmutzung flächig auf einer Isolierstoffoberfläche ab, muss mehr Kriechweg einkalkuliert werden, als wenn sich die Tropfen vereinzeln und sich trockene bzw. isolierende Trockenbänder zwischen den Tropfen ausbilden.

Wird auf der Silikonoberfläche ein Wassertropfen aufgebracht, bildet sich aufgrund der Hydrophobie kein geschlossener Wasserfilm, sondern Tropfen mit dem charakteristischen Kontaktwinkel θ aus (Abbildung 18). Entscheidend für diesen Kontaktwinkel sind gemäß der Young'schen Gleichung (Gl. 1) die Oberflächenspannungen der beteiligten Materialien (Feststoff γ_s und Flüssigkeit γ_L), sowie die Grenzflächenspannung Flüssig/Fest γ_{sL} . Ist der statische Kontaktwinkel θ größer als 90°, wird ein Material als hydrophob bezeichnet.

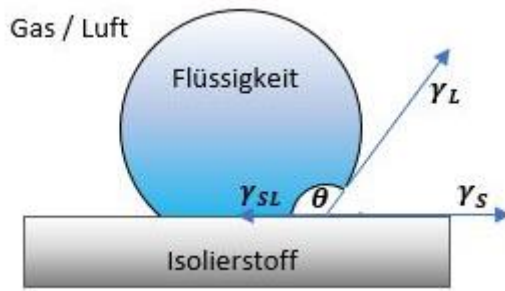


Abbildung 18: Darstellung des statischen Kontaktwinkels zur Bestimmung des Grads der Hydrophobie

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}} \quad (1)$$

Der Isolierstoff muss im ungealterten Ursprungszustand hydrophob sein und sollte diese Eigenschaft auch auf eine sich anlagernde Verschmutzungsschicht übertragen können (Hydrophobie-Transfer). Diese Eigenschaft wird bei Silikonem durch flüchtige, kurzkettige Silikonoligomere verursacht, die die Fremdschicht infiltrieren und diese ebenfalls hydrophobieren [54].

Ein weiterer wichtiger Aspekt ist, dass die Isolierstoffe unter gewissen Einflussfaktoren ihre Hydrophobie verlieren können. Diese Einflussfaktoren können elektrische Entladungen, Bestrahlung oder aggressive Umweltbedingungen sein und kurzfristig für den Verlust der Hydrophobie sorgen. Allerdings ist es möglich, dass die Hydrophobie nach einer Erholungsphase wieder vollständig zurückkehrt (dynamische Hydrophobie-Wiederkehr⁷). Entsprechend dieser Beobachtung ist es möglich, dass über die gesamte Länge des Isolators unterschiedliche hydrophobe bis hydrophile Zustände herrschen, wie in Abbildung 19 zu sehen ist.

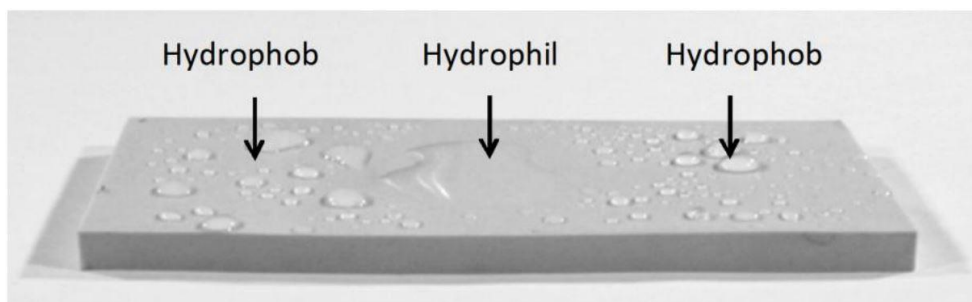


Abbildung 19: Verschiedene Zustände (hydrophob und hydrophil) auf einer Silikonprüfplatte [55]

Die hydrophoben Werkstoffeigenschaften können entweder durch hohe elektromagnetische Strahlung (UV, Corona), durch eine thermische Oberflächenveränderung (elektrische Entladungen), oder durch chemische Einflussfaktoren (aggressive Medien, wie z.B. Säuren) beeinträchtigt werden.

⁷ In den Diskussionen der aktuell zu überarbeitenden Prüfnormen soll für die Messung dieser Eigenschaft ein neues Testverfahren, das „Dynamische Tropfen-Prüfverfahren“, verwendet werden.

Mögliche Gründe dafür sind der Abbau bzw. die Abspaltung der Methylgruppen von der Siloxankette oder die Oxidation und Verbrennung der Oberfläche [56, 57].

Bemerkenswert ist, dass die Empfehlung des Expertengremiums zwar eine Resistenz gegen **Corona und Ozon** einfordert, es aber bis heute kein standardisiertes Testverfahren zum Nachweis dieser Eigenschaft für polymere Isolierstoffe gibt⁸ [58]. Dies ist insofern hervorzuheben, da elektrische Entladungen und Corona eine massive Materialalterung verursachen können. Eine ausführliche Übersicht über das Schädigungspotential von Coronaentladungen wird in den nächsten Kapiteln dargestellt. Ähnlich verhält es sich bei der **Beständigkeit gegenüber Chemikalien** (Säuren). Das Hauptaugenmerk liegt hierbei auf der Beständigkeit des Kernwerkstoffs. Der Hüllwerkstoff wurde zum damaligen Zeitpunkt außer Acht gelassen. Erst vor wenigen Jahren haben erste Energieversorger eine Säurebeständigkeit bezüglich der Hüllwerkstoffe in die jeweiligen Spezifikationen aufgenommen [59]. Diese wesentliche Eigenschaft wird in den nächsten Kapiteln genauer betrachtet. In Tabelle 3 werden zusammenfassend die standardisierten Grundanforderungen an elektrische Isolierstoffe gezeigt. Die Anforderungen basieren auf einer Umfrage innerhalb eines international besetzten Expertengremiums aus dem Jahre 2012 und haben sich seither nicht geändert.

Tabelle 3: Zusammenfassung der chemischen und mechanischen Grundanforderungen an Isolierstoffe [48]

Beschreibung	Minimal-/Marktanforderung	Test / Standard
Weiterreißwiderstand	> 10 N/mm	ISO 34-1 Methode A
Zugfestigkeit	> 4 N/mm ² bei 200 % Dehnung	ISO 37
Nicht-Entflammbarkeit	V0	EN IEC 62217 / EN 60695-11-10
Resistenz gegenüber Bewitterung und UV-Strahlung	X	EN IEC 62217 / ISO 4892-2
Hydrophobie	stat. Kontaktwinkel > 120° im Neuzustand	IEC TS 62073
Hydrophobie Transfer	stat. Kontaktwinkel > 90° nach 48 h	CIGRE TB 442 App. B
Beständigkeit gegenüber Chemikalien	Keine einheitliche Anforderung	IEC 60343 und andere
Resistenz gegenüber Corona und Ozon	Keine einheitliche Anforderung	Keine Norm

Zusammenfassend kann das Anforderungsprofil an polymere Isolierstoffe folgendermaßen beschrieben werden:

- Es wird ein Material benötigt, das aus einer silikonbasierten Polymermatrix besteht und mit geeigneten flammhemmenden Füllstoffen (z.B. ATH) in ausreichender Menge ausgestattet ist.
- Die mechanischen Eigenschaften des Werkstoffs müssen auch grobes Handling und Montagetätigkeiten ermöglichen.

⁸ Es gibt verschiedene standardisierte Testverfahren zur Überprüfung der Coronabeständigkeit von Polymeren, jedoch wird bislang keines in den relevanten Produktnormen für Isolatoren genannt.

- Es muss elektrisch isolierend sein, d.h. einen hohen Durchgangswiderstand, geeignete Permittivität, Durchschlagsfestigkeit und Verlustfaktor aufweisen. Auch die Beständigkeit gegenüber Erosion und Kriechspurbildung und die Lichtbogenbeständigkeit sollte hoch sein.
- Der Werkstoff muss gegenüber UV-Strahlung, Ozon, Chemikalien und Corona beständig sein.

Wie diese Anforderungen erfüllt werden, welche Alterungsmerkmale und Ausfallgründe es gibt und wie die Eigenschaften optimiert werden können, wird in den nachfolgenden Kapiteln beschrieben.

2 Eingrenzung des Themas und Motivation zur wissenschaftlichen Untersuchung der Alterungsbeständigkeit von silikonbasierten Freiluft-Isolierstoffen

Die größten Herausforderungen deutscher Energieversorger sind aktuell der Umbau bestehender Netzinfrastruktur im Zuge der Energiewende und die Bewertung und der Erhalt der bestehenden Systemtechnik [60]. Neben den alternativen Technologien zur Energieübertragung, wie Hochspannungs-Gleichstrom-Kabeltrassen, kommen für neue Freileitungsprojekte fast ausschließlich Verbundisolatoren zum Einsatz. Da viele der derzeit betriebenen Freileitungen in den Jahren zwischen 1960 und 1980 gebaut wurden, werden aktuell, nach ca. 45 Jahren im Betrieb, auch einige Verbundisolatoren der ersten Generationen im Zuge der planmäßigen Zustandsbewertung untersucht. In den bisher untersuchten Fällen decken sich die Erkenntnisse der Laboruntersuchungen mit den erwarteten, vielfach publizierten Alterungsprozessen [61]. Eine im Rahmen dieser Arbeit veröffentlichte Untersuchung [62] an über 80 Verbundisolatoren, die aus dem TenneT-Netz am Ende der festgelegten Betriebsdauer entnommen wurden, kam zu dem Ergebnis, dass die Reduktion der mechanischen Eigenschaften (mechanische Tragfähigkeit der Isolatoren) in der Regel keinen Austausch innerhalb der vorgegebenen Lebensdauer von 50 Jahren rechtfertigen würde⁹. Jedoch wurden bei allen ausgebauten Isolatoren Veränderungen der Silikonoberfläche festgestellt, was die Betriebssicherheit im Netz beeinflussen könnte. Häufig treten nach Jahrzehnten des Betriebs ein Verblässen der Farbe, der Rückgang der Hydrophobie und der Anstieg der Rauheit auf. Diese Erkenntnisse decken sich auch mit prominenten Veröffentlichungen und Erfahrungsberichten verschiedenster Netzbetreiber [46, 61, 63].

Um dies zu verdeutlichen wurden die bekanntesten, bisher vorliegenden Umfragen bei Netzbetreibern aus den USA [63], China und die Analyse einer internationalen Befragung einer Fachzeitschrift [46] in einer Übersicht (Abbildung 20) zusammengefasst. Mithilfe dieser Übersicht lassen sich regionale Unterschiede identifizieren und auch die zeitliche Veränderung der Häufung aufgetretener Fehler unterscheiden.

Hauptgründe für den Austausch von Verbundisolatoren sind demnach, Sprödbruch des GFK-Stabs, Innendurchschlag und Silikonalterung. Der Sprödbruch bei Verbundisolatoren wird durch starke Säuren verursacht, die den GFK-Stab zugbelasteter Isolatoren angreifen und zum mechanischen Versagen der Isolatoren führen [64]. Hervorhebenswert ist, dass bis zum Jahre 2004 noch viele Sprödbrüche in den USA auftraten, der Trend aber stark rückläufig ist¹⁰. Grund für den Rückgang ist die Verwendung von säurebeständigen Glasfasern (ECR-Glasfasern) und eine Erweiterung der bisher durchgeführten Labortests zur Qualifizierung neuer Isolatortypen, um die Anfälligkeit des Designs gegenüber Säureangriff zu analysieren. Durch die genannten Anpassungen kann dieses Fehlerbild nahezu komplett verhindert werden [37, p. 27]. Bemerkenswert ist an dieser Entwicklung, dass der Bedarf nach „säurefesten“ Glasfasern zu einer branchenweiten Anpassung der Isolatorendesigns geführt hat, bzw. der Bedarf erkannt (von E-Glas zu ECR-Glas¹¹) und auch eine

⁹ Die mechanische Auslegung basiert innerhalb Deutschlands auf einem konservativen Berechnungsmodell, welche hohe Sicherheitsfaktoren auf die tatsächlich anliegenden Belastungen berücksichtigt. In der Regel liegt die tagtägliche mechanische Belastung nur bei ca. 40 % der spezifizierten Schadensgrenze des Isolators.

¹⁰ Von 1992–2004 wurden mehr als 30 Ausfälle durch Sprödbruch in den USA berichtet.

¹¹ Elektro-Glasfasern (E-Glas) für elektrotechnische Anwendungen und Elektro-Korrosion-Resistente Glasfasern (ECR) als säurestabile Variante des E-Glases.

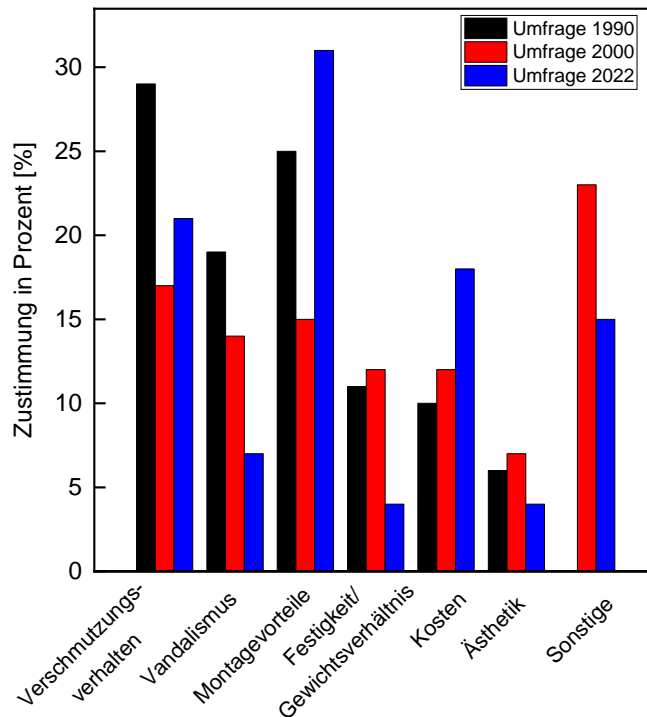


Abbildung 20: Gründe für den Ausbau von Verbundisolatoren [47,62,64]

Testmethode in die Norm implementiert wurde (Spröbruchprüfung gemäß EN IEC 62039) [47]. Dieser Test wird allerdings ausschließlich am GFK-Stab ohne Hüllwerkstoff durchgeführt. Das Versagen des Silikons als initialer Bestandteil des Schadensmechanismus wurde dabei offenbar in Kauf genommen und bis heute nicht weiter optimiert [64]. Eines der Ziele der vorliegenden Arbeit ist diese Lücke zu schließen.

Neben Spröbruch werden als häufige Gründe für den Austausch von Verbundisolatoren Silikonalterung und Innendurchschlag genannt. Auch hier kann eine ähnliche Schlussfolgerung gezogen werden. Der Alterungsmechanismus beginnt mit einer Schädigung des Hüllwerkstoffs, z.B. Rissbildung, Erosion. Anschließend kann sich die Entladung aufgrund der mangelhaften Anbindung des Silikons auf dem GFK in der Grenzfläche ausbreiten. Jahrelang anstehende Entladungspfade und Kriechspuren können so zu einem Innendurchschlag führen (Grenzflächenversagen). Ein beständigerer Hüllwerkstoff würde den Durchbruch der Entladungen auf die Silikon-/GFK-Grenzfläche jedoch hinauszögern und somit auch einen positiven Einfluss auf die Betriebssicherheit des Isolators haben.

Darüber hinaus führt auch die Silikonalterung selbst zum Ausbau von Verbundisolatoren, da diese im direkten Zusammenhang mit den kritischen Versagensmechanismen der Isolatoren steht. Sobald dauerhafte elektrische Entladungen und Umwelteinflüsse auf den GFK-Stab einwirken können, ist es eine Frage der Zeit, bis der Isolator mechanisch oder elektrisch versagt (Abbildung 21).

Da die oberflächliche Alterung von Verbundisolatoren durch verschiedene Einflussgrößen einen so großen Einfluss auf die Betriebssicherheit hat und diese Eigenschaftsveränderung als einer der meistgenannten Gründe für den Austausch von Isolatoren aus der Leitung genannt wird, liegt die Haupt-Motivation der vorliegenden Arbeit darin, die Alterungsbeständigkeit der Hüllwerkstoffe gegenüber aggressiven Umweltbedingungen zu optimieren.



Abbildung 21: Mechanisches Versagen eines Isolators durch dauerhafte elektrische Entladungen

Im Anfangsstadium der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen, wurde eine große Anzahl an Schadensberichten bei verschiedenen Betreibern von Hochspannungs-Freileitungen analysiert. Hierbei wurde auf Daten von über 100 CIGRE-Veröffentlichungen [65, 66] zurückgegriffen und diese ausgewertet. In der ersten Analyse soll herausgestellt werden, welche Alterungsmerkmale am häufigsten publiziert wurden (Abbildung 22). Wichtig ist zudem, dass dabei nur die Publikationen berücksichtigt wurden, bei denen alterungsbedingte Oberflächenveränderungen beschrieben wurden.

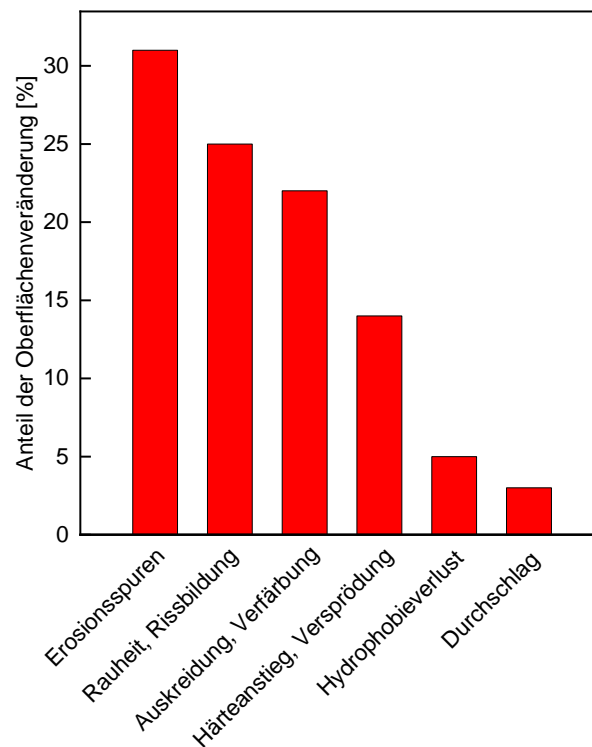


Abbildung 22: Ergebnis der Literaturanalyse zur Identifizierung der am häufigsten publizierten Alterungsmerkmale bei Verbundisolatoren [66,67]

Bei über 175 untersuchten Materialveränderungen an Verbundisolatoren tritt als häufigstes Alterungsphänomen Erosion, Rissbildung und Auskredung¹² auf. Der Begriff Erosion beschreibt in diesem Zusammenhang einen durch elektrische Entladungen (Entladungshitze) verursachten Materialabtrag bzw. Durchschlag. In vielen Fällen führt eine ungeeignete Isolator-Kettenkonfiguration¹³, oder falsch montierte oder defekte Hardware zu elektrischen Feldstärken, die zu Entladungen und elektrischer Erosion führen können. Dieses Ergebnis überrascht insofern, da heutzutage meist Simulationsprogramme eingesetzt werden, um die elektrische Feldstärke auf der Isolatoroberfläche zu berechnen und damit die Betriebssicherheit des Bauteils verbessern zu können. Bereits im Jahre 2004 hat die CIGRE-Arbeitsgruppe D1.14 unter anderem die Beständigkeit gegenüber Corona (dielektrische Barriereentladung) und Ozon als eine der wichtigsten Materialeigenschaften für polymere Isolierstoffe definiert [4]. Aus der Analyse einer Vielzahl an Publikationen geht hervor, dass beispielsweise hohe elektrische Felder an der Isolatoroberfläche weitere negative Konsequenzen haben können. So beschreiben verschiedene Experten im Bereich der Silikon-Verbundisolatoren das Auftreten von Farbveränderungen und den Abbau der mechanischen Materialeigenschaften infolge hoher elektrischer Felder und Corona [68]. Weiterhin ist der Sauerstoffgehalt auf der Isolierstoffoberfläche erhöht (Oxidation), was mit gängigen Laboranalysemethoden nachgewiesen werden konnte [68]. Außerdem wird eine oxidative Vernetzung und Versprödung des Silikonelastomers verursacht [22, 69], die Freisetzung niedermolekularer Siloxanologomere begünstigt und die Veränderung der Molekülstruktur auf der Silikonoberfläche gefördert [70]. Die benannten Materialveränderungen führen im Wesentlichen zum Abbau der mechanischen Materialeigenschaften, dem Rückgang der Hydrophobie und einer Beeinflussung der Beständigkeit gegenüber Umwelteinflüssen, wie z.B. UV-Strahlung, Säuren und elektrischen Entladungen [52]. Zum besseren Verständnis der Schädigungsursachen wurden die in den Literaturquellen gezeigten Schadensbildern und Ursachen gegenübergestellt (Abbildung 23). Neben den beschriebenen Auswirkungen hoher elektrischer Felder spielen vor allem leitfähige Verschmutzung und Säuren auf der Isolierstoffoberfläche eine wichtige Rolle. Daneben kann eine hohe UV-Strahlungsbelastung Oberflächenveränderungen [71] begünstigen. Die Steuerung elektrischer Felder an der Isolatoroberfläche ist durch den Einsatz geeigneter Hardware gut kontrollierbar, jedoch bei der Beständigkeit von Silikonelastomeren gegenüber UV-Strahlung und aggressiven sauren Verschmutzungsschichten gibt es nach wie vor Optimierungsbedarf.

In den allermeisten Fällen werden die an die Verbundisolatoren gestellten Anforderungen erfüllt und ein störungsfreier Betrieb erzielt. Teilweise übererfüllen die Verbundisolatoren sogar ihre mit 50 Jahren erwartete Lebensdauer und können weiterbetrieben werden. Jedoch häufen sich die Fälle, bei denen Verbundisolatoren aufgrund einer ungewöhnlichen Alterung nach wenigen Jahren ausgetauscht werden müssen. Dies tritt vor allem in Ländern auf, in denen eine hohe UV-Belastung und eine massive Luftverschmutzung nachgewiesen wurde [24, 72, 73]. Besonders in küstennahen Gegenden installierte Isolatoren weisen nach kurzer Betriebsdauer eine Reduktion der mechanischen und elektrischen Materialeigenschaften, Rissbildung, Farbveränderungen und Auskredung auf, was auf Coronaentladungen, UV-Belastung und leitfähige Verschmutzungs-

¹² Kredung oder Auskredung ist das Resultat eines ungleichmäßigen Abbauprozesses der Polymeroberfläche. Da das Matrixpolymer schneller abgebaut wird als der Füllstoff, wird dieser oberflächlich freigesetzt. Kredung kann anhand einer rauen, pulverförmigen Oberflächenschicht erkannt werden [67].

¹³ Die Isolatoren werden in der Regel mit metallischen Anbauteilen (Hardware) wie Feldsteuerringen oder Schutzarmaturen zur Steuerung und Beeinflussung des elektrischen Felds ausgestattet. Die Baugruppe aus teilweise mehreren Isolatoren und Anbauteilen wird als Isolator-kette bezeichnet.

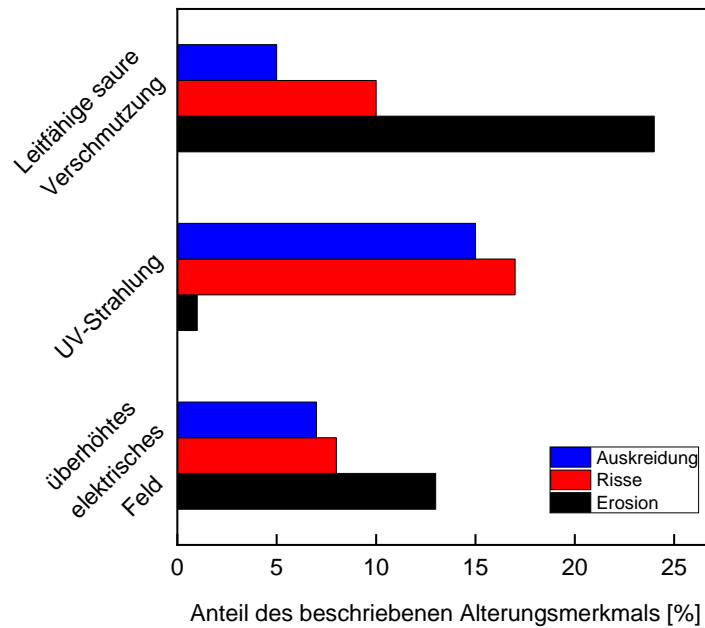


Abbildung 23: Auswirkungen der Einflussfaktoren auf die Alterungsmerkmale gemäß Literaturrecherche [53,72]

schichten zurückgeführt werden kann. Auswirkungen dieses Schadensmechanismus sind in Abbildung 24 und Abbildung 25 dargestellt. Ziel dieser Arbeit ist es, die Auswirkungen dieser aggressiven Umweltbedingungen auf die Materialeigenschaften von Silikonelastomeren abzumildern und somit die Betriebssicherheit von Verbundisolatoren zu erhöhen. Da intensive Landwirtschaft und Düngemiteleinsetz und lokale, inhomogene elektrische Felder (Corona-Entladungen) zur Bildung und Ablagerung von Säuren an der Isolatoroberfläche führen können, wird die Säurebeständigkeit als besonders wichtiges Kriterium festgelegt. Es ist davon auszugehen, dass durch eine Verbesserung der Säurebeständigkeit auch die Auswirkungen anderer schädigender Einflussfaktoren deutlich reduziert werden, da diese in vielen Fällen im Zusammenhang stehen.

Der Fokus der vorliegenden Arbeit liegt dabei ausschließlich auf Verbundisolatoren aus VMQ-HTV Silikonelastomeren wie sie im vorhergehenden Kapitel eingeführt wurden.

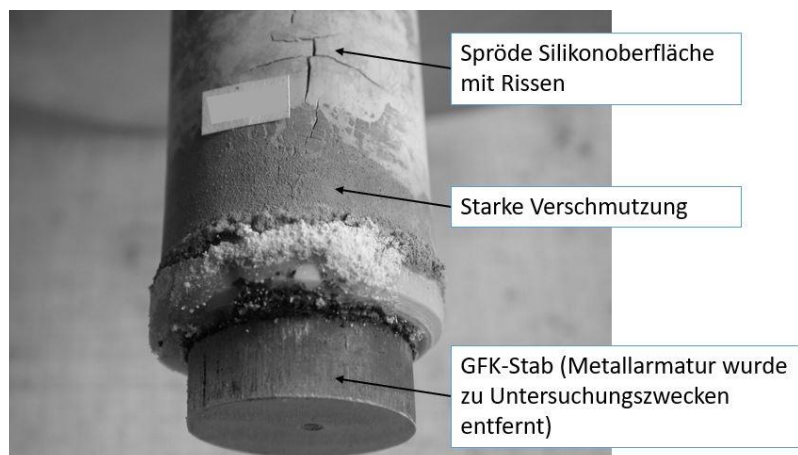


Abbildung 24: Isolator Kern mit gealterter Silikonummantelung [75]

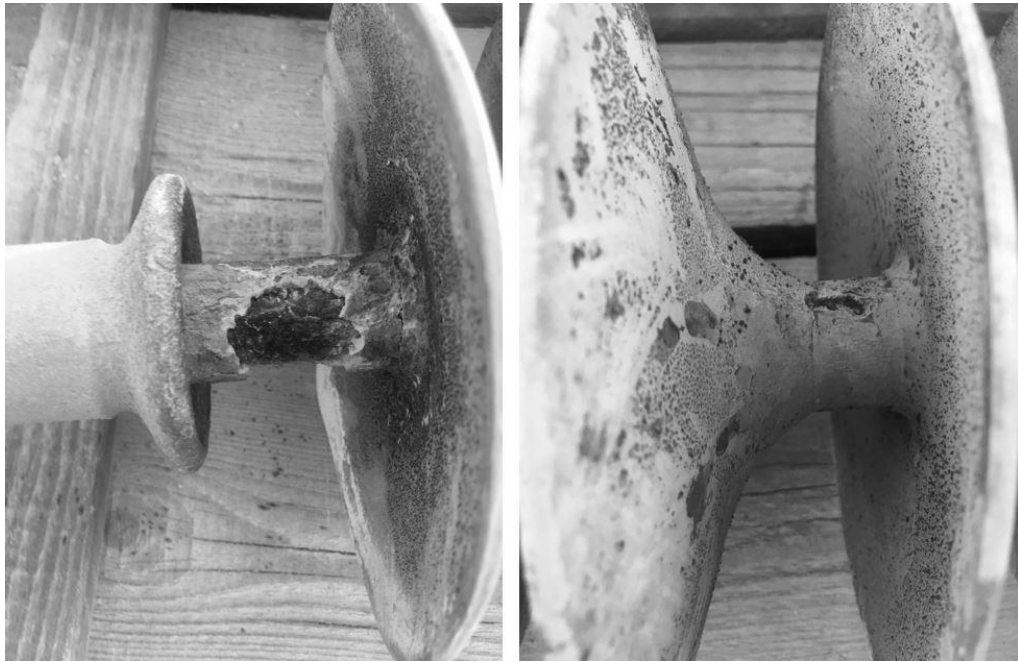


Abbildung 25: Hochspannungsseite eines Isolators mit stark verschmutztem und gealtertem Strunk (GFK-Stab mit Ummantelung), elektrischen Erosions- und Durchschlagsspuren [74]

2.1 Grundlagen zum Alterungsverhalten von Silikonelastomeren in der Hochspannungs-Freiluftisolation

- Die Alterung von Isolierstoffen wird gemäß DIN EN 60505 [75] als die Gesamtheit aller irreversibel verlaufenden, chemischen und physikalischen zeitabhängigen Veränderungen definiert. Die Alterungsbeständigkeit beschreibt somit das Vermögen des Materials, den genannten Veränderungen zu widerstehen.
- Wie in Abbildung 26 ersichtlich, müssen Isolatoren einer Vielzahl von Belastungen standhalten. Erwähnenswert ist an dieser Stelle, dass manche Belastungen ein vielfältiges Schädigungspotential haben. So können durch Corona-Entladungen sowohl UV-Strahlung, Säuren, Ozon und Hitze entstehen.

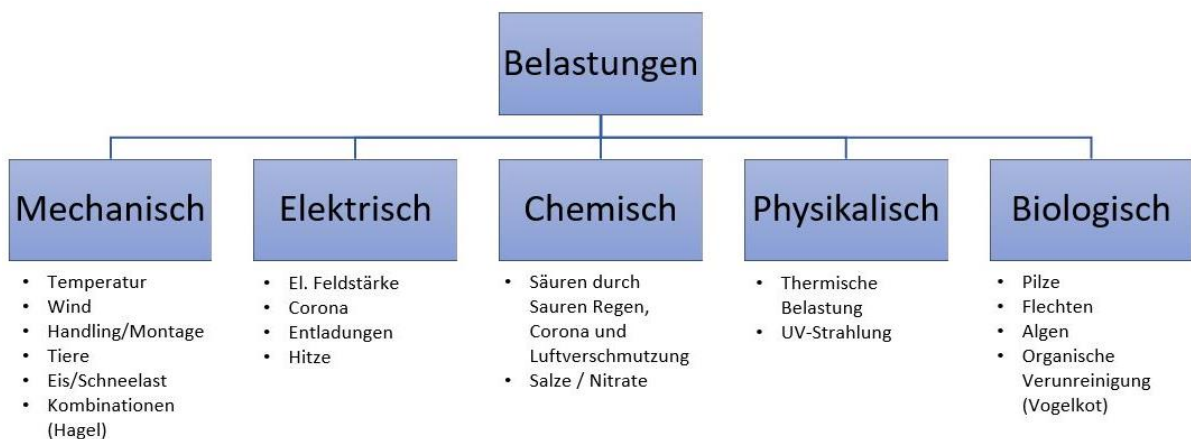


Abbildung 26: Übersicht über die Belastungen eines Isolators im Netzbetrieb

Silikonkautschuk zeigt eine hohe Alterungsbeständigkeit, die durch den Aufbau der Polymerstruktur erklärt werden kann. Beispielsweise weist eine Silizium-Sauerstoff-Kette (Backbone) mit angelagerten Hydroxylgruppen mit ca. 445 kJ/mol eine hohe Bindungsenergie und daher eine besonders hohe Beständigkeit auf [76]. Die anderen im Silikonmolekül vorhandenen chemischen Bindungen besitzen teilweise deutlich niedrigere Bindungsenergien (Tabelle 4).

Tabelle 4: Bindungsenergie ausgewählter chemischer Bindungen im Silikonkautschuk [53, 68, 77–79]

Chemische Bindung	Bindungsenergie in kJ/mol	Bindungsenergie in eV
Si – O	444–445	4,6
C – O	339–358	3,5–3,7
Si – C	306–318	3,2–3,3
C – H	> 104	> 1,1

Basierend auf verschiedenen Alterungserscheinungen wird die Alterung von Verbundisolatoren in zwei Phasen beschrieben.

(1) Die Alterungsfrühphase zeichnet sich durch den teilentladungsbedingten Verlust der Hydrophobie aus [80], die im praktischen Einsatz kritische Kriechströme entlang der Silikonoberfläche durch die Vereinzelnung von elektrisch leitfähigen Wassertropfen unterbinden soll. Durch die schädigenden Auswirkungen von hochenergetischer UV-Strahlung und hohen elektrischen Feldern werden zuerst die Methylgruppen abgespalten, was durch die in Tabelle 4 dargestellten Bindungsenergie deutlich wird. Die Alterungsfrühphase wird durch feuchte Verschmutzung oder kurzfristig auftretende, schädigende elektrische Belastung initiiert, was aber nicht zwangsläufig zu einer dauerhaften Schädigung des Isolierstoffs führen muss, da Silikone in der Lage sind, die Hydrophobie durch die Diffusion von Siloxanoligomeren¹⁴ an die Isolierstoffoberfläche und der Neuausrichtung des Siloxanbackbones zu „heilen“¹⁵ [53, 54]. Leitfähige Fremdschichten erhöhen die Oberflächenleitfähigkeit auf der Isolierstoffoberfläche und erzeugen Entladungen zwischen benetzten Bereichen. Dabei werden impulsförmige Oberflächenströme generiert, die das darunterliegende Silikonkautschuk schädigen können. Neben der lokalen Entladungshitze von bis zu 1.200°C, werden v.a. Säuren freigesetzt [69].

(2) In der Alterungsspätphase treten irreversible Materialveränderungen auf. Bei der Benetzung der äußeren Grenzschicht des Silikonelastomers werden stromstarke Entladungen verursacht, die zur thermischen Zersetzung des Polymers führen (Abbildung 27). Die Folge sind Erosion und Kriechspurbildung. Kriechspuren weisen eine hohe Leitfähigkeit auf und begünstigen zusätzlich den

¹⁴ Diffusion von Silikonoligomeren in Fremdschichten mit anschließender Hydrophobierung der Fremdschicht wird als Hydrophobietransfer genannt.

¹⁵ Auch Hydrophobie – Recovery genannt.

elektrischen Überschlag eines Isolators. Fortschreitende Erosion kann bei Verbundisolatoren den mit Silikon ummantelten GFK-Stab freilegen, der nur über eine geringe Witterungsbeständigkeit verfügt. Durch diese Beschädigung des GFK-Stabs und elektrischer Entladungen kann es zum mechanischen Versagen des Isolators kommen. Die irreversiblen Materialveränderungen wie beispielsweise Rissbildung, Auskredung, Farbverlust und Versprödung des Silikonelastomers lassen sich der Alterungsspätphase zuordnen und spielen im Rahmen dieser Arbeit eine übergeordnete Rolle. Die hohe UV- und Witterungsbeständigkeit verbunden mit einer hohen Hydrophobiebeständigkeit, der rasche Hydrophobietransfer auf angelagerte Fremdschichten und eine hohe Kriechstromfestigkeit sind wichtig, um die genannten Effekte weitestgehend zu vermeiden [55, pp. 6-7].

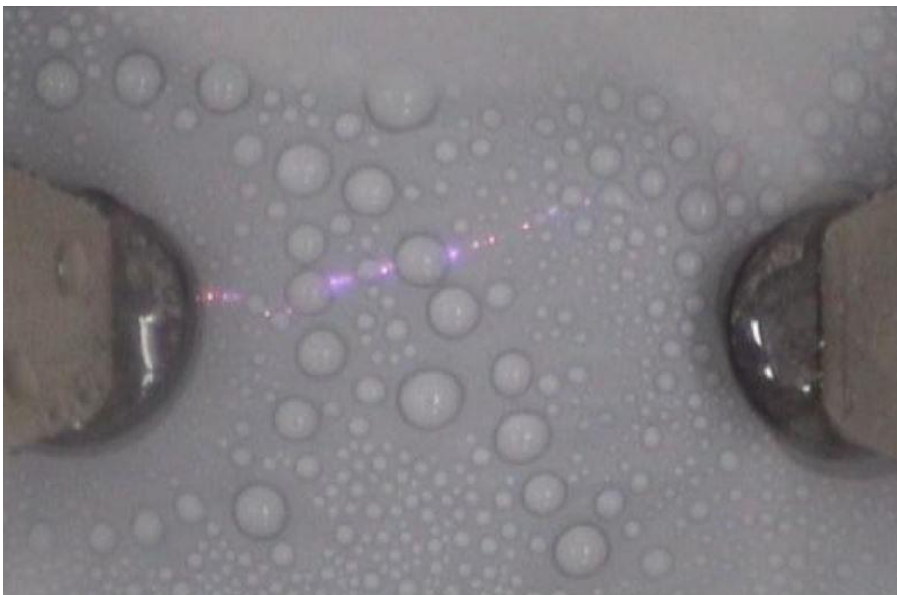


Abbildung 27: Trockenbandentladungen auf einer hydrophoben Isolierstoffoberfläche [52]

Die aktuelle Beschreibung der Alterungsmerkmale bezieht sich allerdings nur auf den Abbauprozess der elektrischen Materialeigenschaften, d.h. vom Verlust der Hydrophobie bis zum elektrisch-thermischen Versagen des Silikon-Hüllwerkstoffs. Eine Beschreibung des erweiterten Alterungsprozesses inklusive der beobachteten Effekte wie z.B. Farbverlust, Abbau der mechanischen Werkstoffeigenschaften, Rissbildung, u.a.m. ist bisher nicht veröffentlicht worden. Es wurde aber eine aus verschiedenen Quellen zusammengetragene umfassende schematische Zusammenstellung der Alterungsfrüh- und Alterungsspätphase mit der schematischen Darstellung in Abbildung 28 erarbeitet.

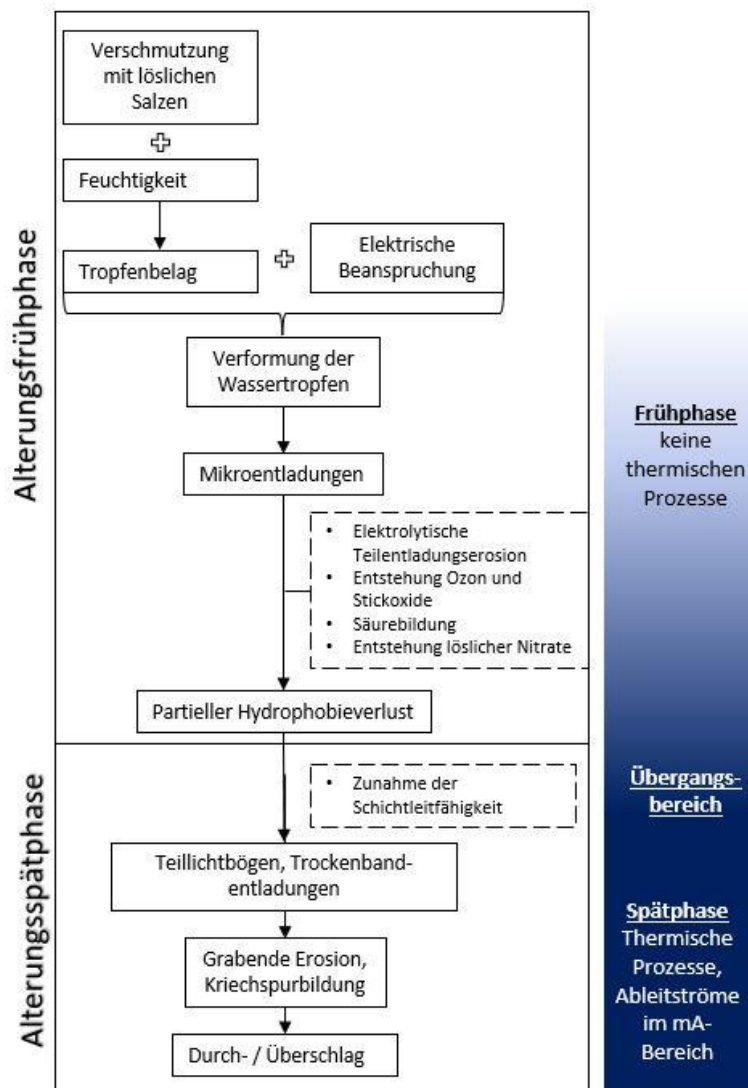


Abbildung 28: Schematische Darstellung zu den Alterungsphasen von polymeren Isolierstoffen durch elektrische Beanspruchung [81–83]

2.2 Ursachen und Auswirkungen von Alterung auf die Betriebssicherheit von Silikon-Verbundisolatoren

Die verschiedenen Ursachen und Auswirkungen der Alterung sind in Abbildung 29 zusammengefasst. Die einzelnen Belastungsarten werden in den nachfolgenden Unterkapiteln genauer beschrieben.

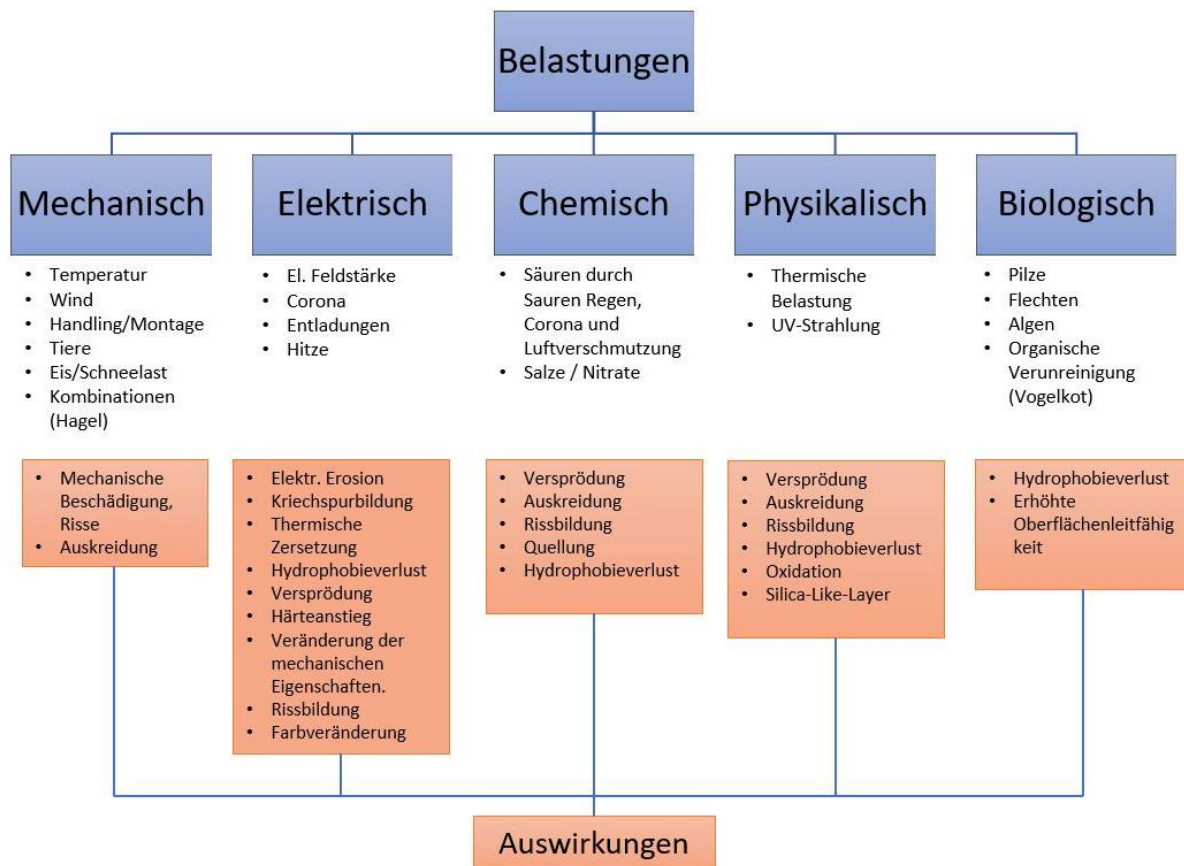


Abbildung 29: Gegenüberstellung von Belastungen und deren mögliche Auswirkungen

2.2.1 Mechanische Belastungen

Durch Wind, Schnee- und Eisanlagerung wird der Hüllwerkstoff von Verbundisolatoren während des Betriebs mechanisch belastet. Auch die elastische Dehnung des Kerns bei Zug- oder Biegebelastung wird auf die Silikonummantelung übertragen, was zum Risswachstum bei vorgeschädigtem Material führen kann. Der Großteil der Schäden wird allerdings durch unsachgemäße Montage oder den Transport verursacht. Häufig werden bei der Montage weiterer Anbauteile, Schirme oder der Hüllwerkstoff selber beschädigt. Auch können Vögel und andere Tiere die Isolatoren während der Lagerung in den Baulagern oder in den Leitungen beschädigen.

Diese Art der Beanspruchung wird im Rahmen der Arbeit nicht weiter untersucht, da die Ursachen nicht in einer ungeeigneten Materialzusammensetzung liegen oder in den Bereich der Materialalterung fallen, die hier im Fokus steht und optimiert werden soll. Ein wichtiger Aspekt ist in diesem Zusammenhang, dass der Mantelwerkstoff über eine ausreichende mechanische Zug- und Weiterreißfestigkeit verfügen muss, um Beschädigungen bei der Montage zu vermeiden.

2.2.2 Elektrische Belastungen

Der größte Anteil der Isolatoren weltweit wird im Bereich von Wechselspannungssystemen betrieben. Dafür liegt bereits langjährige Betriebserfahrung vor und die Auswirkungen hoher elektrischer Felder (E-Feld) sind weitestgehend verstanden [84–86]. Obwohl Isolatoren für den

Einsatz unter hohen elektrischen Spannungen ausgelegt sind, sollte das den Isolator umgebende elektrische Feld durch den Anbau von metallischen Feldsteuerringen gesteuert werden. Hohe elektrische Felder können zu Coronaentladungen, Entladungsaktivität oder zum Spannungsüberschlag führen [87]. Insbesondere im Zusammenspiel mit Feuchtigkeit werden bereits ab geringen Oberflächenfeldstärken im Bereich von 0,4 kV/mm Coronaentladungen an den Tropfenrändern verursacht [88]. Die Wassertropfen werden durch den Einfluss elektrischer Felder verformt [89], benachbarte Tropfen fließen zusammen, stromstärkere Entladungen bilden sich und die Hydrophobie geht lokal verloren [82, 90]. Nach dem Einsetzen stromschwacher Oberflächenentladungen durch leitfähige Verschmutzungen geht die Alterungsfrühphase in die Alterungsspätphase über. In dieser werden irreversible Materialveränderungen verursacht, wie unter anderem die Erosions- und Kriechspurbildung [49], welche in der standardisierten Testanordnung des „Schiefe-Ebene-Prüfverfahrens“ gem. DIN EN IEC 60587 getestet wird [91]. In Tabelle 5 sind die wesentlichen Grenzfeldstärken für elektrische Felder unter Freiluftbedingungen aufgeführt. Um die Alterung von polymeren Isolierstoffen zu verhindern, sollte das elektrische Feld so abgeschirmt werden, dass die dauerhafte elektrische Feldstärke unter 4,2 kV/cm liegt.

Tabelle 5: Elektrische Feldstärken und deren Auswirkungen

	Trockene Isolierstoffoberfläche	Feuchte Isolierstoffoberfläche	Weitere Auswirkungen
> 3,5 kV/cm	-	Beschleunigte Alterungseffekte	„Alterungsfrühphase“ Temporärer Abbau der Hydrophobie
> 4,2 kV/cm (Normalfeld)	-	Beschleunigte Alterung	
> 4,2 kV/cm (Tangentialfeld)	-	Wassertropfencorona (Teilentladung-Einsatz)	UV-Strahlung Erwärmung Säurebildung Ozonbildung Reduktion el. / mech. Materialeigenschaften Rissbildung Hitzeintrag
> 18 kV/cm	Sichtbare Corona Farbveränderung	Entladungsaktivität	Trockenbandentladung Erosion Kriechspurbildung
Höhere	Akkumulation leitfähiger Fremdschichten (Ruß) durch Lichtbögen und Erosion	Bildung leitfähiger Spuren mit Überschlägen und Erosion	Verfärbung Erosion Lichtbögen und Überschläge

Neben der thermischen Zersetzung der Isolierstoffoberfläche durch Entladungen führt auch die reine Corona-Belastung zu irreversiblen Schäden des Isolierstoffs.

Corona wird durch hohe elektrische Feldstärken an der Silikonoberfläche verursacht und kann über einen Zeitraum von mehreren Stunden an der Isolierstoffoberfläche anstehen [37]. Besonders die bereits beschriebene Wassertropfencorona kann zur Alterung des Isolierstoffs führen. In der

nachfolgenden Auflistung in Tabelle 6 und in Abbildung 30 wird der aktuelle Stand des Wissens aus verschiedenen Quellen zur Wirkung der Corona auf Silikonisolatoren zusammenfassend dargestellt.

Tabelle 6: Zusammenfassung des Schädigungspotentials von Corona-Entladungen auf Silikonisolatoren

Schädigungspotential von Corona-Entladungen	Literatur
Risse (Cracking)	[92, p. 122]
Auskreidung	[67, p. 15, 93, p. 838]
Schädigung des Polymers durch Säurebildung	[92, p. 127, 94, 95]
Veränderung der mechanischen Eigenschaften	[68]
Oxidation	[68]
Silica-Like-Layer (Verkieselung)	[68]
Radikalische Vernetzung	[11, 52]
Veränderung der chemischen Zusammensetzung der Silikonoberfläche	[96]
Schädigung des Polymers durch Ozon	[68, 69, p. 1985]
Schädigung des Polymers durch UV-Strahlung	[97, p. 1999]

Der beschriebene Einfluss von Corona ist vielschichtig, sodass eine weitere Abstrahierung, wie in der nachfolgenden schematischen Darstellung in Abbildung 30 aufgezeigt, sinnvoll ist.

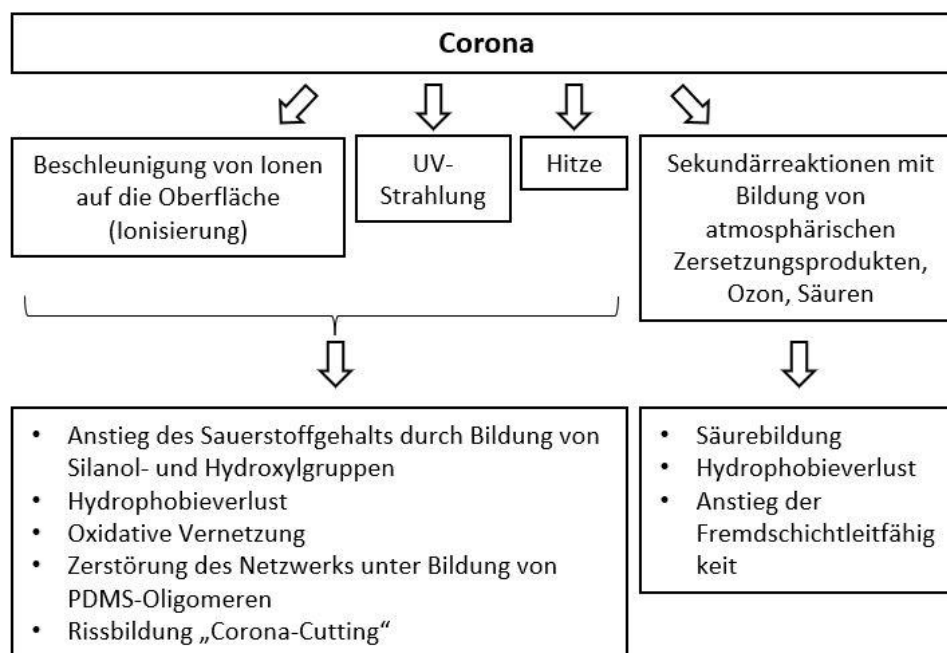


Abbildung 30: Zusammenfassende Übersicht zu den Auswirkungen von Corona-Entladungen gem. [37, 68, 73, 89]

Die Materialalterung wird durch Ionisierung, UV-Strahlung, Entladungshitze und materialschädigenden Zersetzungsprodukten verursacht. Die energiereiche Strahlung (UV, Ionisierung) und die lokale Erwärmung führen zu Oxidation, Hydrophobieverlust, Polymerkettenbrüchen und zur Rissbildung (Abbildung 31). Häufig sind auch Auskredung und der sog. „Silica-Like-Layer“-Effekt zu beobachten. Die Sekundärreaktionen schädigen das Material zusätzlich, da ein saures Milieu erzeugt wird, oder durch reaktive Ozonmoleküle das Material chemisch angegriffen wird.

Wie in Abbildung 30 beschrieben, werden an gealterten Isolatoren häufig Risse, Auskredung und eine spröde Oberflächenschicht festgestellt, welche auf hohe elektrische Feldstärken zurückzuführen sind. Ein Beispiel für Materialalterung ist in Abbildung 31 gezeigt. Häufig sind an den Isolierstoffoberflächen dünne, oberflächliche Risse feststellbar, die sich bei mechanischer Belastung ausbreiten bzw. sich tiefer in das innenliegende Material ausbreiten. Der Effekt des „Silica-Like-Layers“ wurde erstmalig von Sklenicka [98] und Kim beschrieben [57] und untersucht. Bei diesem besonderen Alterungsphänomen bricht eine dünne, oberflächliche Schicht (verkieselte Oberfläche, siehe Abbildung 32) bei mechanischer Spannung spröde auf und das darunterliegende noch flexible Material kommt zum Vorschein. Teilweise sind bereits vor der mechanischen Belastung oberflächliche Spannungsrisse sichtbar, was auch als „Mud-Cracking“ bezeichnet wird [99].

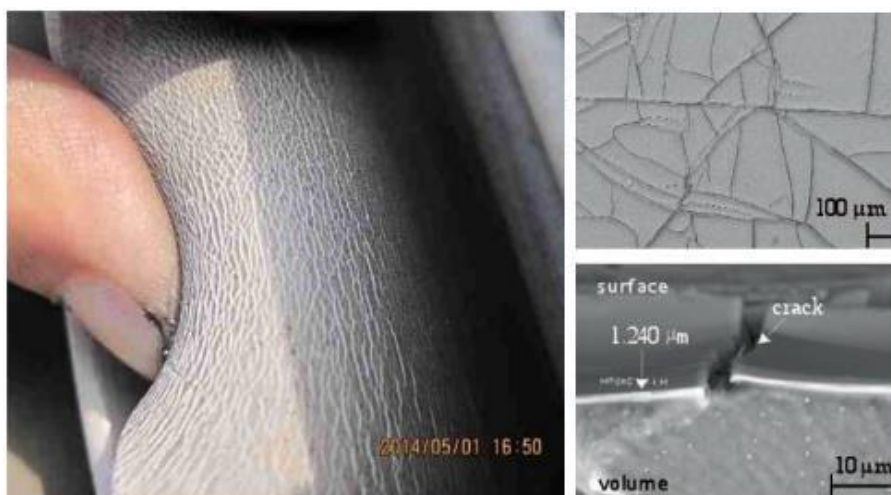


Abbildung 31: Rissbildung ("Mud-Cracking") bei PDMS-Elastomeren durch Corona-Entladungen [53, 101, 102]

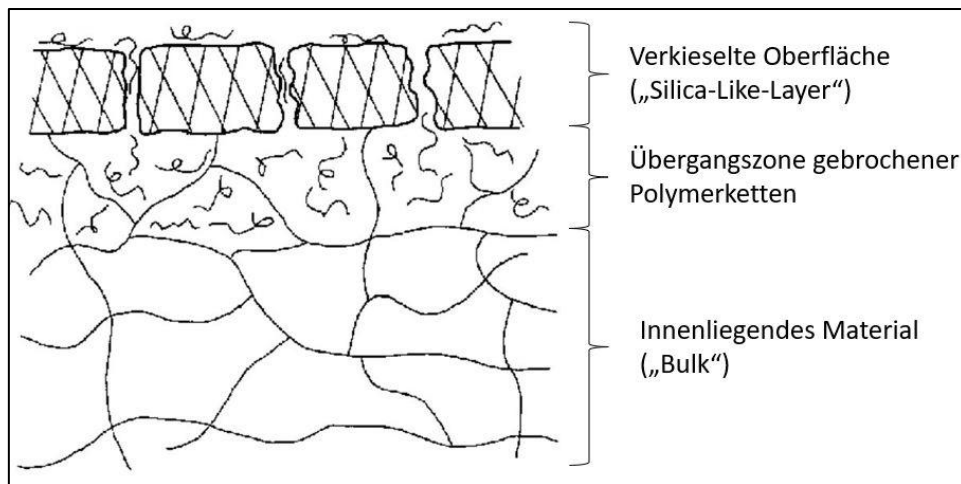


Abbildung 32: Schematischer Aufbau des Silica-Like-Layers nach Kim [57]

2.2.3 Chemische Belastungen

Laut Pachaly et al. [2] sind Silikone gegenüber verdünnten Säuren und Laugen resistent. Konzentrierte Säuren oder erhöhte Temperaturen führen dennoch zur deutlichen Schädigung. Ebenso kritisch zu betrachten sind heiße Öle durch ihren Anteil an oxidierenden und aggressiven Bestandteilen. Apolare Lösungsmittel oder Silikonöle verursachen eine reversible Quellung [2, pp. 1164-1165]. Eine Vielzahl von wissenschaftlichen Publikationen behandelt die Säurebeständigkeit von Silikonen für die Freiluftisolation, da mehrfach ein direkter Zusammenhang zwischen der Säurebeanspruchung und einer daraus resultierenden Materialalterung hergestellt werden konnte [21, p. 913, 24, p. 2]. Des Weiteren besteht wissenschaftlicher Konsens, dass durch hohe elektrische Felder und Corona Säuren erzeugt werden können [89, p. 1, 92, p. 127].

Die Säurebildung wird durch auf der Isolierstoffoberfläche stehende Wassertropfen unter dem Einfluss des elektrischen Felds verursacht. Die Wassertropfen werden durch das elektrische Feld verformt und zu Schwingungen angeregt (Wechselspannung), dadurch kommt es zu Feldverstärkungseffekten zwischen den Tropfenzentren und deren Rändern was zu elektrischen Mikroentladungen führt [80]. Unter Beteiligung des Luftstickstoffs entstehen Stickoxide NO_x , die durch Anwesenheit von Wasser salpetrige Säure (HNO_2) und Salpetersäure (HNO_3) bilden. Salpetrige Säure stellt eine instabile Verbindung dar, die sich zersetzt oder durch Ozon zu Salpetersäure reagiert (Abbildung 33) [37, 82].

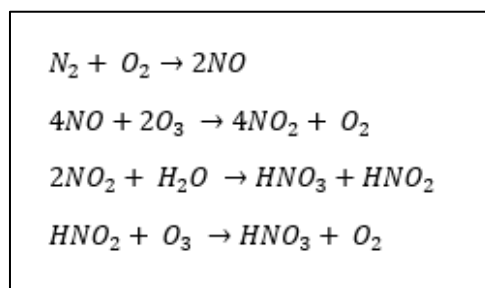


Abbildung 33: Chemische Reaktion von Stickoxiden zu salpetrigen Säuren und Salpetersäure

Elektrische Entladungen an Wassertropfen $< 100 \mu\text{l}$ verursachen bereits nach geringen Einwirkdauern (Sekunden) einen starken Abfall des pH-Wertes von 7 auf 2,5–3 [92]. Von Koshino et

a/. [51] wird beschrieben, dass nach dauerhafter Corona-Belastung ein pH Wert von 0–2 gemessen werden konnte. Für alkalisch wirkende Füllstoffe wie ATH oder Kalziumkarbonat (CaCO_3), die wie beschrieben zur Erhöhung der Resistenz gegenüber Erosion und Kriechspurbildung eingesetzt werden, stellt die sich bildende saure Umgebung auf der Oberfläche eine starke Belastung für den Isolierstoff dar [100]. Salpetersäure kann mit dem im Silikon eingebrachten ATH zu Aluminiumnitrat reagieren, das sehr gut in Wasser löslich ist (Abbildung 34).

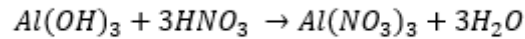


Abbildung 34: Reaktion von Salpetersäure mit Silikon zu Aluminiumnitrat

Es ist weiterhin davon auszugehen, dass an betauten Isolierstoffoberflächen besonders starke Säuren entstehen können, da diese im Vergleich zu beregneten Oberflächen weniger stark verdünnt werden. Des Weiteren werden durch Mikroentladungen auch Hydroxyradikale gebildet, welche stark hydrophil auf das Silikonelastomer wirken können [37, p. 255]. Die Auswirkungen hoher elektrischer Felder und insbesondere die der Säurebildung werden in Fachkreisen immer wieder diskutiert. In den aller meisten Fällen wird eine rissige, versprödete Oberfläche nach dem Säureangriff beobachtet. Untersuchungen haben gezeigt, dass durch Säuren der Füllstoff abgebaut wird, was mittels thermo-gravimetrischer Methoden (Masseverlust) nachgewiesen werden kann (Abbildung 35). Dieser Masseverlust ist von der Säurekonzentration und der Füllstoffoberflächenbehandlung abhängig. Nachfolgend werden aktuelle Forschungsergebnisse stichpunktartig zusammengefasst.

Der E-Feld-bedingte Säureangriff an Freiluft-Isolierstoffen kann laut einschlägiger Literatur zu den folgenden Alterungsmerkmalen führen:

- Reduktion der mechanischen Materialeigenschaften [94, p. 520, 101, p. 7]
- Versprödung und Herabsetzung der Bruchdehnung [101]
- Reduktion der Dichte und Masseverlust [7, p. 4]
- Veränderung der Dielektrischen Eigenschaften (Isoliervermögen) [7, 102, p. 371]
- Reduktion der thermischen Beständigkeit [7] und daraus resultierende Abnahme der elektrischen Erosionsbeständigkeit [21, p. 914, 59, p. 14, 102]
- Härteanstieg und Nachvernetzung [24, p. 2]
- Verlust der Hydrophobie [21, p. 911]
- Rissbildung [73, p. 390, 103]
- Anstieg der Rauheit [43, p. 913]

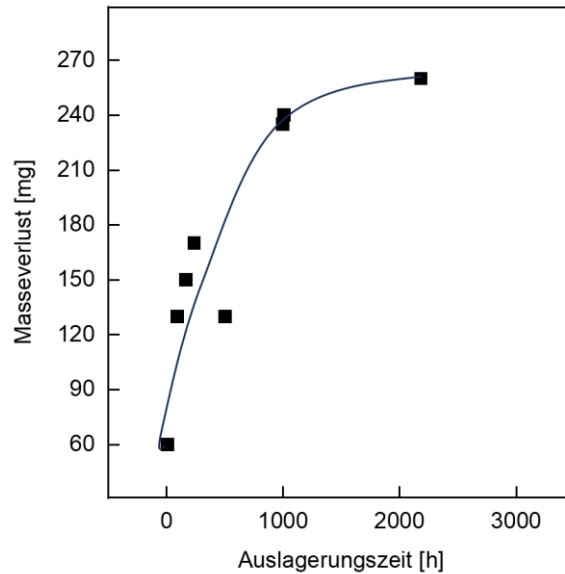


Abbildung 35: Konsolidierte Darstellung zum Masseverlust bei Silikonelastomeren durch Säureauslagerung [22, 59, 104]

Mittels chemischer Analysemethoden können weitere Materialveränderungen durch hohe E-Felder ermittelt werden. Zur Untersuchung der chemischen Oberflächenzusammensetzung wird häufig Infrarotspektroskopie (FTIR) eingesetzt. Diese Methode kann dazu verwendet werden, die Art und Quantität bestimmter funktioneller Gruppen festzustellen wie anhand der wichtigsten, charakteristischen Wellenlängenbereiche [93] in Tabelle 7 dargestellt ist. Die FTIR-Analyse wird in der Regel in einer vergleichenden Prüfung zwischen gealterten und ungealterten Proben verwendet, um feststellen zu können, ob und welche Abbaureaktionen im Polymer stattgefunden haben. Die Auswirkungen chemischer Belastungen auf silikonbasierende Isolierstoffe wurden mehrfach publiziert, wie nachfolgender Überblick unterstreicht:

- Quantitative Analyse der Abbaureaktion von Silikon (PDMS) durch starke Säuren [98, 105]
- Analyse des Abbaus von ATH durch natürliche Alterung [12]
- Photooxidation führt zur Nachvernetzung, Kettenbruch bei PDMS-Molekülen und zur Bildung von Aldehyden, Ketonen [93]
- Die Oxidation von Silikon kann durch die Auswertung des „Oxidation Index“ im FTIR bewertet werden. Charakteristisch für die Oxidation sind die Wellenzahlenbereiche von 1735 cm^{-1} bis 1263 cm^{-1} , welche mit den Verbindungen zwischen Carbonyl- und Methyl-Resten und der Siloxankette in Verbindung gebracht werden können [93].
- Der Chalking Index beschreibt das Verhältnis zwischen Füllstoff ATH ($3300\text{--}3650\text{ cm}^{-1}$) und der Siloxankette ($1100\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$) und kann laut [93] zur Einstufung der Auskreidung des untersuchten Silikonelastomers verwendet werden.

Tabelle 7: Charakteristische Wellenzahlenbereiche einiger funktioneller Gruppen in Silikonelastomeren

Funktionelle Gruppe	Wellenzahlenbereich in cm^{-1}
OH	3.700–3.200
CH in CH_3	2.962–2.960
OH in H_2O	1.640
CH	1.440–1.410
Si- CH_3	1.270–1.255
Si-O-Si	1.100–1.000
Si-(CH_3) ₃	870–850
(Si- CH_3) ₂	840–790

2.2.4 Physikalische Belastungen

In diesem Teilkapitel werden die Auswirkungen der Temperatur und der natürlichen UV-Strahlung dargestellt. Silikone sind über einen weiten Temperaturbereich stabil und flexibel. Gegenüber Umwelteinflüssen sind sie weitestgehend beständig [4]. Jedoch gelten für die Anwendung in Hochspannungs-Freileitungen besondere Anforderungen. Insbesondere die schockartige Entladungshitze führt zur massiven Schädigung des Materials (Erosion). Unter bestimmten Bedingungen kann UV-Strahlung zur Alterung von Silikonelastomeren führen. Die Beständigkeit von Isolierwerkstoffen gegenüber UV-Strahlung wird in verschiedenen, standardisierten Testmethoden überprüft. In der Regel tritt eine Reduktion der mechanischen Werkstoffeigenschaften in Abhängigkeit der UV-Alterung (Abbildung 36), das Verblässen der Farbe oder Auskredung auf.

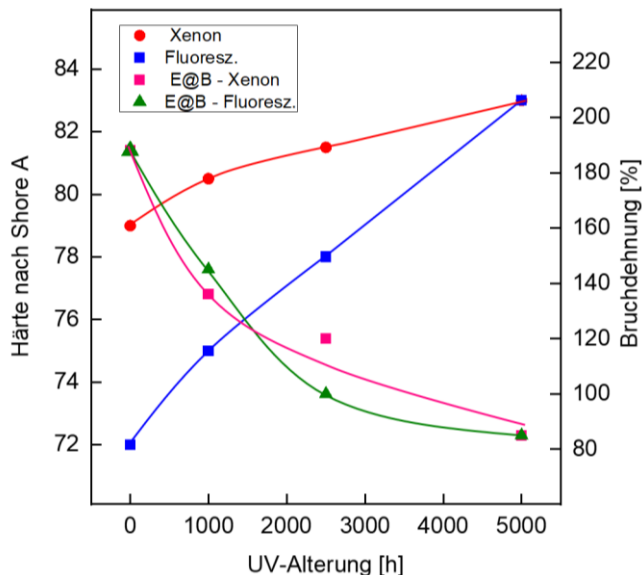


Abbildung 36: Zunahme der Härte und Abnahme der Bruchdehnung bei Silikonem durch UV-Strahlung [106]

Nachfolgend sind die in der Fachliteratur beschriebenen Alterungsmerkmale (Tabelle 8) nochmals zusammengefasst:

Tabelle 8: Zusammenfassender Überblick zu den in der Literatur beschriebenen Eigenschaftsveränderungen bei Silikonelastomeren durch UV-Strahlung

Kategorie	Alterungsmerkmal	Literatur
Veränderung der chemischen Zusammensetzung	- Kettenspaltung, besonders Methyl-Seitengruppen	[22, 71, p. 5937, 107, 326ff]
	- Bildung von reaktiven Silyl-Radikalen (Abbildung 37) oder Polysilylperoxi-Radikale, die wiederum Wasserstoffatome von Methylgruppen abspalten können.	
	- Bildung von Silanol-Gruppen	
	- Oxidierung und Bildung freier Radikale welche zur Nachvernetzung des Silikons führen	[22, 108]
	- Veränderung der chem. Molekülzusammensetzung	[96, 109, p. 12, 110, p. 423, 111]
Veränderung der physikalischen Werkstoffeigenschaften	- Zunahme der Wasseraufnahme	
	- Farbveränderungen (Verblässen)	[78, p. 268, 96, 111–113]
	- Anstieg der Härte	
	- Reduktion der Bruchdehnung	
	- Reduktion der Zugfestigkeit	
	- Rissbildung	
	- Auskreibung	
- Es konnte eine Zunahme der Oberflächenleitfähigkeit und eine leichte Reduktion der Erosionsbeständigkeit durch Auslagerung von Silikonproben für bis zu 5000 Stunden in standardisierten UV-Tests festgestellt werden.	[106]	

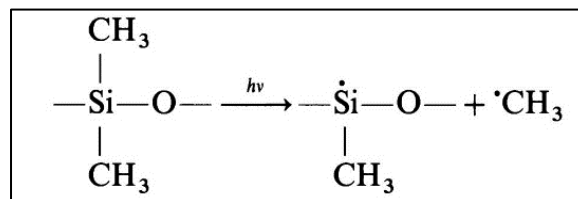


Abbildung 37: Bildung von Silyl-Radikalen durch energiereiche Strahlung [107, p. 332]

2.2.5 Biologische Belastungen

Biogener Bewuchs (Algen, Flechten, Pilze, Sporen und Schimmel) treten an allen Oberflächen in der natürlichen Umgebung auf. Bei unsachgemäßer Lagerung von Verbundisolatoren in feuchten Kisten in Verbindung mit geringem Luftaustausch können sich an Silikonoberflächen Schimmelpilze ausbreiten und zur Veränderung der Materialeigenschaften führen. Bei Glas- und Porzellanisolatoren kann durch biogenen Bewuchs die elektrische Überschlagnspannung deutlich herabgesetzt werden [114, 115]. Diese Reduktion ist auf die feuchte Fremdschicht (z.B. Flechten) zurückzuführen, die direkt an der Isolatoroberfläche entlangwächst. Bei Verbundisolatoren ist dieser Effekt nicht so stark ausgeprägt, wobei mehrfach Fälle von Verbundisolatoren mit

Schimmelpilzbefall berichtet wurden [116–118]. Der Einfluss von biologischen Einflussfaktoren ist an dieser Stelle nur der Vollständigkeit halber dargestellt, wird aber im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter behandelt.

2.2.6 Zusammenfassende Übersicht zur Bewertung des Alterungszustands

Basierend auf den Erkenntnissen aus den ausgewerteten Publikationen zum Stand von Wissenschaft und Technik zur Alterungsbeständigkeit von silikonbasierten Freiluft-Isolierstoffen durch den Einsatz oberflächenmodifizierter, anorganischer Füllstoffe werden für den nachfolgenden Versuchsteil folgende Parameter und Eigenschaften ausgewählt, um das Alterungsverhalten der Silikonprüflinge untersuchen und bewerten zu können.

Beschreibung des **Alterungszustands** mittels Analyse spezifischer Werkstoffeigenschaften:

- Relative Veränderung der Zugfestigkeit, Weiterreißwiderstand, Bruchdehnung
- Veränderung der Härte
- Relative Reduktion der Hydrophobie
- Relative Veränderung der Erosions- und Lichtbogenbeständigkeit
- Analyse der Wasseraufnahme als Maß für die dielektrischen Werkstoffeigenschaften

Zur Bewertung der **Säurebeständigkeit** werden folgende Materialeigenschaften überprüft und verglichen:

- Visuelle Untersuchung der Prüflinge
- Messung der Risstiefe, Eindringtiefe der Medien
- Masseverlust durch Säurelagerung
- Veränderung der chemischen Materialzusammensetzung
- Elektrische Erosionsfestigkeit

Um die **Corona-Beständigkeit** bewerten zu können werden folgende Merkmale kontrolliert:

- Visuelle Kontrolle
- Chemische Analyse
- Erosionsfestigkeit

3 Methodischer Ansatz zur Optimierung der Säure- und Alterungsbeständigkeit von Silikonelastomeren in der Hochspannungs-Freiluftisolation

3.1 Füllstoffauswahl

Der Einsatz von inerten Füllstoffen, um die Säure- und Alterungsbeständigkeit von Verbundisolatoren zu erhöhen, insbesondere der Einsatz von **Bariumsulfat**, wurde bisher kaum untersucht. Die ersten Erkenntnisse wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelt und von *Ruch* [27], *Schubert* [119] und *Lehretz et al.* [20] veröffentlicht. Der Forschungsansatz, die Säurebeständigkeit der Silikonelastomere durch den Einsatz inerter Füllstoffe zu optimieren, basiert auf folgenden, in der Fachliteratur dargestellten Untersuchungsergebnissen:

- Aufgrund der hohen Permittivität von 11,4 eignet sich Bariumsulfat hervorragend als Füllstoff in elektrischen Isolierstoffen.
- Die chemische Widerstandsfähigkeit bzw. Beständigkeit gegenüber aggressiven Medien, insbesondere Säuren, ist einer der Hauptgründe für die Auswahl des inerten Füllstoffs Bariumsulfat, da die Auswirkungen von Säurebeanspruchung auf Verbundisolatoren aus Silikonelastomeren schwerwiegend sind und auch zum Ausfall des Isolators führen können [9, p. 273, 13].
- Die antibakterielle Wirkung kann dem Problem der Bildung von Algen, Pilzen und Flechten entgegenwirken, welche negative Auswirkungen auf die hydrophoben Werkstoffeigenschaften und die elektrischen Eigenschaften des Isolators haben können [29, 118].
- Bariumsulfat bietet das Potential die UV-Beständigkeit der betrachteten Silikonelastomere zu verbessern [13].

Als weiterer inerter Füllstoff kommt **Quarzmehl** zum Einsatz, da dieser mineralische Füllstoff über eine ausgesprochen hohe chemische Beständigkeit verfügt. Quarzmehl wird durch Aufmahlen von Quarz erzeugt. Es besitzt typischerweise Partikeldurchmesser, die unter 250 µm liegen. Quarz besteht aus Siliziumdioxid und ist dessen stabile Form. Als Füllstoff in Silikonkautschuk konnte Quarzmehl die mechanischen Eigenschaften sowohl vor als auch nach einer Alterung verbessern [32]. Wie ATH konnte es ebenfalls den Widerstand gegen Erosion und Kriechspurbildung bei etwa 50 % Gehalt erhöhen [18, 119, 120]. Quarz ist witterungs- und chemisch beständig. Quarz wurde bereits in der Vergangenheit häufig als Füllstoff für Isolierwerkstoffe eingesetzt. Aus diesem Grund soll der Einfluss des Füllstoffs auf die Beständigkeit gegen Säuren getestet werden.

Des Weiteren wird **Glimmer** aufgrund des perfekten Eigenschaftsprofils eingesetzt. Glimmer ist der Überbegriff für eine Mineralgruppe natürlicher Schichtsilikate, und kann unter anderem in Deutschland, Kanada, USA, Indien, Madagaskar, Brasilien, Norwegen und Russland abgebaut werden. Der Muskovit oder Kaliglimmer, der häufigste und bedeutendste Naturglimmer, kommt häufig in elektrotechnischen Anwendungen, wie zum Beispiel Kabelisolierungen, vor. Die Zusammensetzung des Füllstoffs ist in der ISO 3262-12 festgelegt. Die Gründe für die Verwendung von Glimmer zur Verbesserung der Alterungsbeständigkeit von silikonbasierten Isolierstoffen sind nachfolgend zusammengefasst.

- Glimmer ist ein elektrisch isolierendes und hochtemperaturbeständiges Schichtsilikat, das in vielen Werkstoffen des elektrotechnischen Bereichs zum Einsatz kommt. In der Regel wird der Muskovit-Glimmer für Polymerwerkstoffe verwendet.
- Glimmer ist eines der beständigsten Materialien gegenüber elektrischen Entladungen überhaupt [121] und besitzt einen Schmelzpunkt von etwa 1.200–1.340°C. Naturglimmer besitzt in der Regel einen gewissen Anteil an kristallgebundenem Wasser, was die Temperaturbeständigkeit wesentlich beeinflusst. Er besitzt einen niedrigen Temperaturexpansionskoeffizienten, ist nicht brennbar, hat gute dielektrische Eigenschaften und eine sehr hohe Durchschlagsfestigkeit. Er ist kriechstromfest und ist glimmbeständig [122].
- Der Einsatz von Glimmer als Füllstoff wirkt verstärkend auf die mechanischen Eigenschaften von Polymerwerkstoffen.
- Werkstoffe mit Glimmer zeichnen sich durch ihre chemikalien- und Witterungsbeständigkeit aus.
- Die Verwendung von Glimmer als Füllstoff in Silikonelastomeren für die Freiluftisolation wird kaum beschrieben (wissenschaftliche Lücke).

Aus den genannten Gründen wird in der vorliegenden Arbeit die These überprüft, ob der Einsatz inerte Füllstoffe, wie z.B. Bariumsulfat, Quarzmehl oder Glimmer für die Anwendung in Elektroisolierstoffen geeignet ist und ob deren Zusatz die Säure-, UV- und Coronabeständigkeit von Silikonelastomeren nachweislich erhöht. Des Weiteren soll ermittelt werden welcher Füllstoffanteil verwendet werden kann, um die erforderliche Betriebssicherheit der Silikonelastomere in der Hochspannungs-Freiluftisolation sicherzustellen.

3.2 Oberflächenfunktionalisierung

Eine Silanisierung des Füllstoffs ATH ist von entscheidender Wichtigkeit, um die gewünschten elektrischen und mechanischen Materialeigenschaften zu erzielen. Im Rahmen dieser Arbeit sollen verschiedene, kommerziell verfügbare Silane und verschiedene Silanisierungsprozesse untersucht werden, um die optimale Kombination zur Optimierung des Alterungsverhaltens von Silikonelastomeren in der Hochspannungs-Freiluftisolation herauszufinden. Der Ansatz, die Füllstoffe von Elektroisolierstoffen an die Silikonmatrix anzupassen, wurde mit der Einführung der Silikonverbundisolatoren in den 1960er Jahren entwickelt [42]. Der generelle Ansatz, die Alterungs- und Säurebeständigkeit durch die Oberflächenfunktionalisierung der Füllstoffe zu erhöhen, wurde bereits in Kapitel 1.2.3 erläutert. Im Wesentlichen dient der Zusatz von Silanen folgenden Zwecken:

- Erhöhung der Säurebeständigkeit
- Erhöhung der Hydrophobie
- Verbesserung der mechanischen Eigenschaften
- Reduktion der Wasseraufnahme
- Erhöhung der thermischen Leitfähigkeit

Die Auswahl der in dieser Arbeit verwendeten Silane richtete sich nach der chemischen Eignung, aber auch nach der kommerziellen Verfügbarkeit. So stehen für die Untersuchungen ein hexadecyltrimethoxy-silanisiertes ATH, ein vinylsilanisertes ATH und zwei flüssige Silane (Methyl- und Vinylsilan) zur Verfügung. Als Referenz dient eine Mischung eines trockenen Silans („dry-liquid“). Zu diesem wurde ein Kieselsäureträger und ein hoher Anteil an Organosilan zugesetzt (geimpft), welches während des Knetprozesses zugegeben wird. Durch den Mischvorgang verteilt sich das Silan und bindet sich an Füllstoff und Matrix.

Das In-Situ zugegebene multifunktionell einsetzbare Organosilan wurde dazu eingesetzt, die Oberfläche der Füllstoffe zu silanisieren, deren Anbindung in die Matrix zu optimieren und die Füllstoffdispersion zu verbessern. Es enthält Vinyl-, Propyl-, und Ethoxygruppen (Abbildung 38) und reagiert sowohl mit den Füllstoffmolekülen als auch mit den Vinyl-Gruppen des Polymers. Dadurch wird eine hydrolysestabile Verbindung zwischen dem Füllstoff und der Silikonmatrix erzeugt, die durch die Reaktion der Ethoxysilylgruppen des Organosilans verursacht wird.

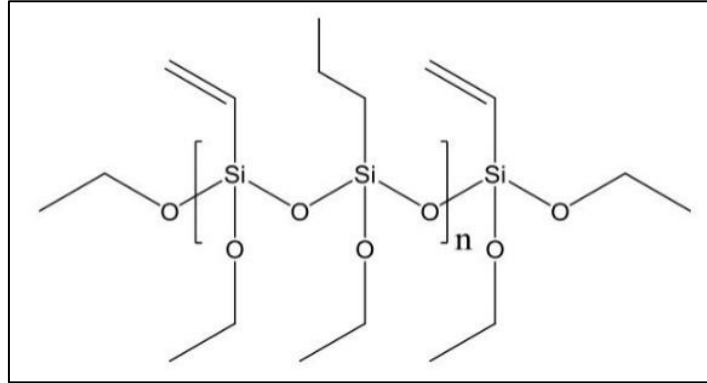


Abbildung 38: Chemische Struktur des Organosilans mit Vinyl-, Propyl-, und Ethoxygruppen

Die anderen zugesetzten oder seitens der Lieferanten aufgebraachten Silane wurden aus denselben Gründen ausgewählt. Die Vinylsilane (Abbildung 39) sind aufgrund ihrer chemischen Struktur besonders für Silikonelastomere geeignet, da diese direkt mit den eingebrachten Vinylgruppen des Polymers reagieren können.

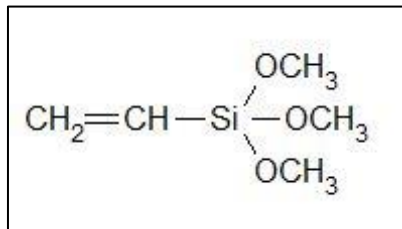


Abbildung 39: Strukturformel des verwendeten Vinyltrimethoxysilans

Ebenso verhält es sich für das in Abbildung 40 gezeigte Methylsilan. Auch hier soll die Füllstoff-Matrix-Wechselwirkung verbessert und somit Alterungserscheinungen minimiert werden.

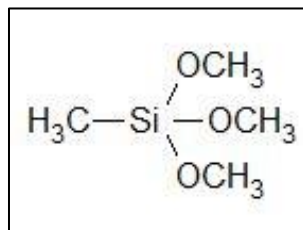


Abbildung 40: Strukturformel des verwendeten Trimethoxymethylsilans

Um den Unterschied zwischen den verschiedenen Silanisierungsprozessen (während des Compoundierungsprozesses und Vorab-Silanisierung in einem separaten Prozessschritt)

herausstellen zu können, war es sinnvoll ein chemisch vergleichbares Produkt zu verwenden, (vinylsilanisiertes ATH). Außerdem sollte ein vom Lieferanten empfohlenes ATH getestet werden, dass die säure- und Alterungsbeständigkeit des Silikonelastomers besonders deutlich verbessern soll. In diesem Fall wird das ATH mit einem Hexadecyltrimethoxysilan (im folgenden Hexadecylsilan genannt, Abbildung 41) ausgestattet werden.

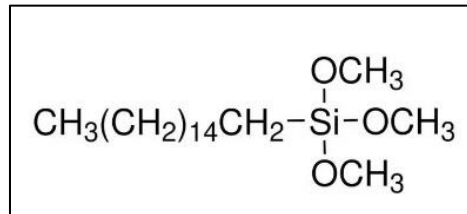


Abbildung 41: Strukturformel des verwendeten Hexadecyltrimethoxysilans

3.3 Definition der Alterungsfaktoren

Wie in den vorhergehenden Kapiteln beschrieben, führen überhöhte elektrische Feldstärken, Coronaentladungen und starke UV-Strahlung zu Eigenschaftsveränderungen bei silikonbasierten, polymeren Isolierstoffen, die zu einem frühzeitigen Ausfall von Hochspannungsisolatoren führen können. Aufgrund dessen werden diese Einflussgrößen dazu verwendet, das Optimierungspotential der in dieser Arbeit hergestellten Silikonmischungen zu ermitteln. Die genauen Parameter der künstlichen Alterung werden in Kapitel 4.2 näher beschrieben.

3.4 Bewertung des Alterungszustands

Nach aktuellem Stand der Technik gibt es kein standardisiertes Verfahren, um den Alterungszustand von polymeren Isolierstoffen zu ermitteln. Aus diesem Grund werden im Folgenden Parameter identifiziert, um den Zustand des Isolierstoffs möglichst umfassend zu beschreiben. Alle stoffspezifischen und alterungsbedingten Eigenschaftsveränderungen werden anhand der gemessenen relativen Veränderungen bzw. mit der aktuell verwendeten Referenzmischung verglichen. Der ungealterte Ausgangszustand wird mit 100 % angegeben, bei den Messgrößen hinsichtlich des Masseverlusts, wird 0 % als Ausgangszustand verwendet. In Tabelle 9 sind Bewertungsgrößen zur Bewertung des Alterungszustands dargestellt.

Das Ziel der Optimierung ist es, die Veränderungen in Bezug auf die aufgeführten mechanischen, elektrischen und chemischen Werkstoffeigenschaften, die durch die Alterungseinflussfaktoren (Säure, UV, Corona) verursacht werden, möglichst gering zu halten. Zur besseren Visualisierung der Eigenschaftsveränderung wird nachfolgende Spinnennetz-Darstellung (Abbildung 42) verwendet.

Tabelle 9: Bewertungsgrößen zur Bewertung des Alterungszustands

Kategorie	Messgröße	Veränderungsrichtung mit zunehmender Alterung	Einstufung
Veränderung der mechanischen Werkstoffeigenschaften	Zugfestigkeit	Reduktion	Mittel
	Weiterreißwiderstand	Reduktion	Mittel
	Reißdehnung	Reduktion	Mittel
Veränderung der Oberflächeneigenschaften	Hydrophobie (stat. Randwinkel)	Reduktion	Niedrig
	Härte	Anstieg oder Reduktion	Niedrig
Veränderung der elektrischen Werkstoffeigenschaften	Masseverlust IPT	Anstieg des Masseverlusts, Kriechspurlänge und der Erosionstiefe = Reduktion der Kriechstromfestigkeit	Hoch
Chemische Beständigkeit	Masseverlust durch Säure	Anstieg	Hoch

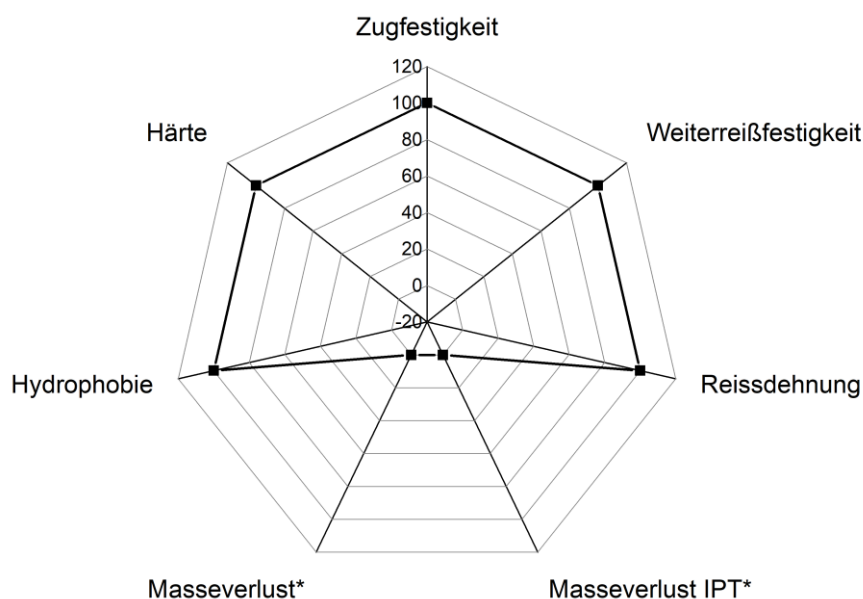


Abbildung 42: Exemplarischer Vergleich von Materialeigenschaften (* Erklärung siehe Text)

Mithilfe dieses Diagramms lassen sich die verschiedenen Veränderungen auf einen Blick erfassen. Die Veränderungen sind in Prozent bezogen auf die Referenzmischung oder den ungealterten Zustand der betrachteten (optimierten) Mischung angegeben. Zur besseren Übersicht ist das

Merkmal „Masseverlust“ in umgekehrter Form und in Promille dargestellt. Bei Masseverlust IPT¹⁶ wurde der Anstieg ebenfalls in Promille angegeben. Wird in dieser Darstellung der Datenpunkt 80 % gezeigt, so ist nicht eine Reduktion um 80 % gemeint, sondern dass die betrachtete Eigenschaft auf 80 % des ursprünglichen Werts gesunken ist. Der Vergleich der einzelnen Kategorien ist nur eingeschränkt möglich. So ist eine Reduktion der Hydrophobie um 10 % (z.B. Reduktion des Kontaktwinkels von 120° auf 108°) deutlich unkritischer zu bewerten als die Erhöhung des Masseverlusts während der Kriechstromfestigkeit. Da es in der Literatur hierzu kein einheitliches Vorgehen gibt, wurde im Rahmen dieser Arbeit versucht, die Auswirkungen der Veränderungen in Bezug auf die Betriebssicherheit der Verbundisolatoren abzuschätzen. Die Bewertung, wie stark sich eine Eigenschaftsveränderung auf die Betriebssicherheit des Isolators auswirkt, ist in Tabelle 9 in der Spalte „Einstufung“ dargestellt [62].

¹⁶ Das Kürzel IPT steht für „Inclined Plane Test“ und ist das gängige Akronym für die Erosionsprüfung mittels Schiefe-Ebene-Prüfverfahren.

4 Experimentelle Umsetzung

In diesem Kapitel wird dargestellt, welche Materialien untersucht wurden, wie diese künstlich gealtert und welche experimentellen Methoden verwendet wurden.

Dabei folgen die Untersuchungen dem in Abbildung 43 dargestellten Schema. Jede Materialveränderung zieht eine Veränderung des spezifischen Eigenschaftsprofils des Elastomers nach sich. Um die stoffspezifischen Eigenschaftsveränderungen von den belastungsbedingten Materialveränderungen unterscheiden zu können, werden zunächst die ungealterten Proben hinsichtlich ihrer mechanischen und elektrischen Eigenschaften untersucht und anschließend mit denen nach der Alterung verglichen. Im Rahmen der experimentellen Untersuchungen wird der Einfluss des Füllstoffs auf die durch elektrische und nicht elektrische Belastungsarten verursachten Eigenschaftsveränderungen untersucht.

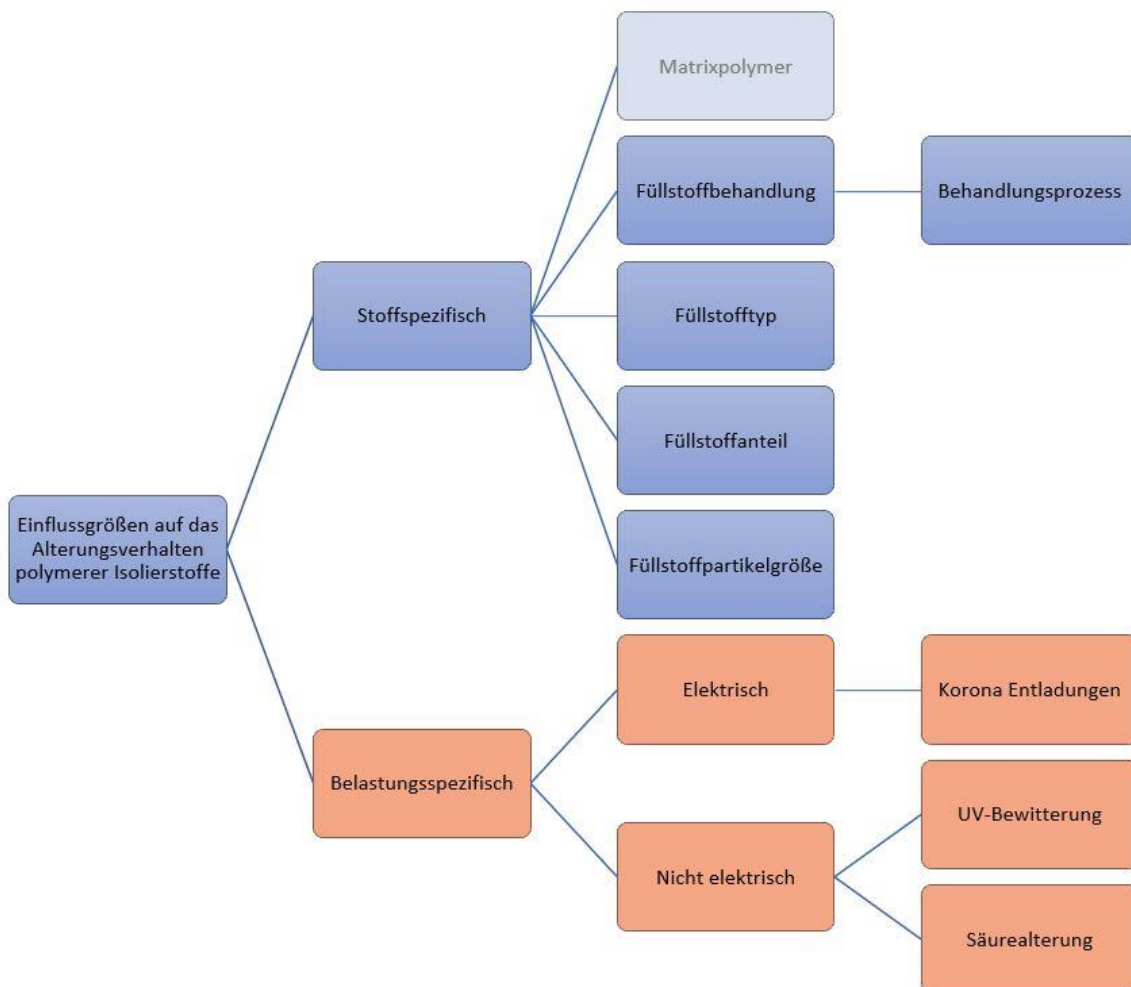


Abbildung 43: Struktureller Aufbau der experimentellen Untersuchungen

4.1 Verwendete Materialien und Materialsysteme und Probenpräparation

Um die Alterungs- und Säurebeständigkeit von Silikonelastomeren zu optimieren, wurde eine Standardmischung zur Herstellung von Freiluftisolierstoffen modifiziert. Die enthaltenen Bestandteile und deren Bezeichnung werden in den folgenden Abschnitten erläutert.

4.1.1 Nomenklatur

Alle untersuchten Materialkompositionen basieren auf der folgenden Grundrezeptur (Tabelle 10):

Tabelle 10: Grundrezeptur der Silikoncompounds

Basissilikon	100 Masseanteile (phr)
Füllstoff 1	Unterschiedlich, je nach Typ (phr)
Füllstoff 2	Unterschiedlich, je nach Typ (phr)
Füllstoff-Funktionalisierung	Unterschiedlich, je nach Typ (phr)
Vernetzer	1,2 phr
Pigmentmischung	1,3 phr

Die Bezeichnung der unterschiedlichen Materialkompositionen in den folgenden Abbildungen, Diagrammen ist nach dem folgenden Schema aufgebaut:

$$\#\#_1 \text{ ABC } (\#\#_2) / \#\#_3 \text{ DEF} / \text{GH-I}$$

Hierbei steht $\#\#_1 \text{ ABC}$ für den neu eingebrachten Füllstoff (Optimierungsversuch). Dieser kann Bariumsulfat (BaS), Siliziumdioxid (SiO) oder Glimmer (Gl) sein. Der in den Klammern dargestellte numerische Wert $\#\#_2$ bezieht sich auf die Partikelgröße des Füllstoffs D_{50} in μm . Zum Beispiel steht „120 BaS (4,0)“ für den Zusatz von 120 phr Bariumsulfat mit der Partikelgröße D_{50} von 4,0 μm .

Die sich anschließende Bezeichnung $\#\#_3 \text{ DEF}$ folgt dem gleichen Schema, allerdings wird hier ausschließlich der Anteil des flammhemmenden Füllstoffs Aluminiumhydroxyd (ATH) beschrieben. „65 ATH“ steht demnach für einen Anteil von 65 phr ATH mit der Standard-Partikelgröße von 1,8 μm .

Abschließend wird die Oberflächenfunktionalisierung (Silanisierung) und der Silanisierungsprozess genannt. Mögliche Optionen sind „OS-I“, was für die während des Knetprozesses aufgebrachte Silanisierung mittels Organosilan (Alkylsilan) steht. Hexadecylsilan, das durch einen externen Dienstleister aufgebracht wurde (HS-E), Vinylsilan (VS-I oder VS-E), das sowohl während des Knetprozesses als auch vor der Compoundierung vom Lieferanten oberflächenbehandelt wurde, oder Methylsilan (Me-I), das ausschließlich während des Knetprozesses silanisiert wurde kommen als Silane infrage. Die in-situ-Silanisierung erfolgte mit 2 Ma.-% des Silans, bezogen auf den zugesetzten ATH-Anteil. Nach der Homogenisierung von Basissilikon, Farbmasterbatch und Vernetzer wurde der Mischung die Hälfte des ATH-Anteils und das jeweilige Silan zugesetzt. Nachdem der Füllstoff gleichmäßig dispergiert war, wurde der restliche Teil hinzugegeben und für einen längeren Zeitraum geknetet.

Beispiel:

55 BaS(4,0) / 65 ATH / OS-I

Die Bezeichnung steht o.g. ausgeführtem Konzept nach für eine Silikonrezeptur aus Basissilikon, Vernetzer, Farbstoff, 55 phr Bariumsulfat der Korngröße D_{50} 4,0 μm , einem ATH-Füllstoffanteil von 55 phr (1,8 μm) und einer in-situ-Füllstoffbehandlung mittels Organosilan.

4.1.2 Rezepturbestandteile

Als **Basissilikon** (Base) kamen zwei verschiedene Base-Varianten mit unterschiedlicher Shore A Härte zum Einsatz, die jeweils zu gleichen Teilen verwendet wurde. Die Basissilikone sind kommerziell verfügbare Produkte der Wacker Silicones AG und haben eine Dichte von rund $1,2 \text{ g/cm}^3$. Wie beschrieben besteht das Basissilikon aus dem Silikonpolymer und bis zu 45 % pyrogener Kieselsäure. Das PDMS wird zur Einstellung der Vernetzungsdichte und der mechanischen Eigenschaften mit seitlich oder am Kettenende angebrachten Vinylgruppen ausgestattet, deren geschätzter Stoffmengenanteil bei 0,02–1 % liegt [2].

Es kamen verschiedene **Füllstoffe** zum Einsatz, um die Säure, Corona und Alterungsbeständigkeit zu optimieren. Jede Mischung wurde mit ATH ausgestattet, um die zwingend erforderlichen flammhemmenden Eigenschaften bzw. die Erosions- und Lichtbogenfestigkeit sicherstellen zu können. Dazu wurde ein gefälltes ATH der Nabaltec AG verwendet. Es besitzt eine Reinheit von 99,5 %, hat eine Partikelgröße D_{50} von $1,8 \mu\text{m}$, eine Dichte von $2,42 \text{ g/cm}^3$ und eine spezifische BET-Oberfläche von $3,5 \text{ m}^2/\text{g}$.

Die verwendeten Bariumsulfat-Füllstoffe besitzen eine Reinheit von 98 %, eine Dichte von $4,4 \text{ g/cm}^3$ und einen Partikeldurchmesser D_{50} von $4 \mu\text{m}$ bzw. $1,3 \mu\text{m}$.

Das Siliziumdioxid (Quarzmehl) besitzt eine Partikelgröße von $16 \mu\text{m}$, eine Dichte von $2,65 \text{ g/cm}^3$ und wird von der Quarzwerke GmbH vertrieben.

Für die Prüflinge mit Glimmer kommt ein Muskovit-Glimmer von Ziegler Minerals mit einer Dichte von $2,85 \text{ g/cm}^3$ und einer Partikelgröße D_{50} von $17 \mu\text{m}$ zum Einsatz.

Die Silane wurden entweder während des Knetprozesses in Form einer Flüssigkeit oder eines Pulvers (Dry-Silan) zugegeben oder bereits im Vorfeld vom Lieferanten des Füllstoffs aufgebracht.

Die Referenzmischung enthält ein ATH, das mit Dry-Silan oberflächenbehandelt wurde. Das Dry-Silan ist ein weißliches Pulver, das 70 % Organosilan auf Kieselsäure enthält und eine Dichte von $1,4 \text{ g/cm}^3$ besitzt. Die Strukturformel ist in Abbildung 38 dargestellt. Es enthält funktionelle Vinyl-, Propyl- und Ethoxygruppen. Das verwendete Vinyltrimethoxysilan (*in-situ-Vinylsilan*) ist eine hellgelbe Flüssigkeit mit einer Reinheit von ca. 98 %. Bei 25°C beträgt die relative Dichte $0,968 \text{ g/cm}^3$. Des Weiteren wird Trimethoxymethylsilan (*in-situ-Methylsilan*), eine farblose Flüssigkeit mit einer Dichte von $0,955 \text{ g/cm}^3$ bei 25°C verwendet. Zum Vergleich werden zwei weitere Silane getestet, wobei diese bereits durch den Füllstofflieferanten auf das ATH-Pulver aufgebracht wurden. Die beiden ATH-Varianten wurden mit Vinylsilan und Hexadecylsilan oberflächenbehandelt.

Für die **Vernetzung** von Silikonen kommen in der Regel organische Peroxide zum Einsatz. Diese zerfallen strahlungsinduziert oder durch erhöhte Temperaturen zu freien Radikalen, welche mit Methyl- oder Vinylgruppen reagieren. Die Zerfallstemperatur richtet sich nach der chemischen Struktur des Peroxids und muss auf die Prozessführung und die Bauteilabmessungen abgestimmt werden. Das verwendete DTBPH (Abbildung 44) ist ein bifunktionelles Peroxid und benötigt Temperaturen von ca. 175°C . Zur Herstellung des Compounds wurde dieses Peroxid in einer kieselsäurestabilisierten Silikonöl-Paste der Konzentration 4.84–5.06 % verwendet.

Die final verwendeten Mischungen sind im Anhang in Tabelle 33 dargestellt.

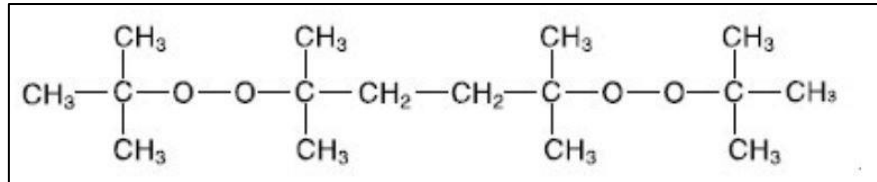


Abbildung 44: Chemische Struktur von 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)hexan

Zur Farbgebung wurden **Pigmente** in Form einer zugekauften HTV-Silikon-Pigmentmischung (Pigmentkonzentrat bzw. Farb-Masterbatch) zugesetzt. Um eine ungleichmäßige Verteilung der Farbpigmente (Ruß) zu verhindern und die Dosierung zu vereinfachen, wurde diese Form der Einfärbung angewendet. Es wurde ein schwarzes Farbmasterbatch mit ca. 60 % Pigmentanteil und einer Dichte von 1,19 g/cm³ von Caparol Industrial Solutions verwendet.

4.1.3 Herstellung und Lagerung der Prüflinge

Die Materialien wurden mit einem 1,5 l-Universalknetzer Typ UMIX-L 1,0 T von HF Mixing Group hergestellt (Abbildung 45). Dazu wurde das Basissilikon zusammen mit dem Farbmasterbatch und dem Vernetzer für 120 s bei 25 Umdrehungen pro Minute (UpM) und anschließend für 360 s bei 70 UpM vermischt. Danach wurden 50 % des Füllstoffs inklusive des ggf. benötigten Silans zugegeben und wiederum für 150 s bei 25 UpM geknetet. Im Anschluss daran wurde der restliche Füllstoff zugegeben, für 810 s bei 70 UpM gemischt und abschließend 600 s bei 25 UpM unter Vakuum geknetet. Während des gesamten Mischvorgangs wurde die Mischkammer mit Wasser auf unter 30°C gekühlt. Nach dem Mischen wurde das Silikoncompound aus dem Mischer entnommen auf Raumtemperatur abgekühlt, verpackt und bei Raumtemperatur gelagert.



Abbildung 45: Universalknetzer (Sigma-Knetzer) [123]

Die benötigten Prüflinge (Abbildung 46) wurden auf einer 1000 kN-Hydraulik-Laborpresse hergestellt. Dazu wurde die unvernetzte Silikonmasse in eine auf 180 ± 5°C aufgeheizte, beschichtete Prüfplattenform (150 x 150 x 2 mm³, bzw. 120 x 60 x 6 mm³ und Ø 26 x 10 mm²) gegeben und die Presse geschlossen. Nach einer Haltezeit von 2 min wurden die Prüfplatten entnommen und für weitere 10 min in einem Umluftofen bei 180°C getrocknet/ausgelagert.

Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden sämtliche Prüflinge entsprechend der späteren Verwendung ausgestanzt und für mindestens 7 Tage bei $23 \pm 2^\circ\text{C}$ und einer relativen Luftfeuchtigkeit von $50 \pm 5\%$ gelagert.

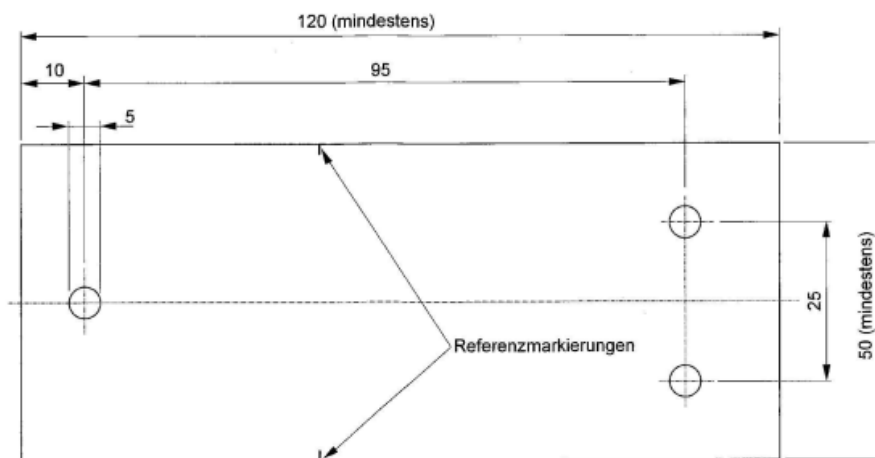


Abbildung 46: Abmessungen des Standard-Prüflings (HK-Prüfling) gem. DIN EN 60587 (6mm dick) [124]

4.2 Künstliche und beschleunigte Alterungsverfahren

Die Literaturrecherche hat ergeben, dass die Hauptursachen der Alterung von silikonbasierten Elektro-Isolierstoffen UV-Strahlung, elektrische Felder (Corona) und Säurebeanspruchung sind. Um die Auswirkungen der Alterungsfaktoren auf die Materialien untersuchen zu können, wurden die nachfolgend definierten künstlichen Alterungsverfahren verwendet.

4.2.1 UV-Bewitterung

Die Prüflinge wurden für 1.000 Stunden in der Bewitterungskammer Q-SUN Xe-3 HDS von Q-Lab Deutschland GmbH nach DIN EN ISO 4892-2, Verfahren A mit Filtern für Globalstrahlung-Zyklusnummer 1 künstlich gealtert (Tabelle 11).

Tabelle 11: Prüfzyklus UV-Bewitterung gemäß DIN EN ISO 4892-2

Beanspruchungs- periode	Bestrahlungsstärke		Schwarz- standard- temperatur in °C	Prüfkam- mer- tempera- tur in °C	Relative Luftfeuchte in %
	Breitband (300-400nm) W/m ²	Schmal-Band (340 nm) W/ (m ² · nm)			
102 min trocken	60 ± 2	0,51 ± 0,02	65 ± 3	38 ± 3	50 ± 10
18 min Sprühwasser	60 ± 2	0,51 ± 0,02	-	-	-

4.2.2 Corona-Alterung

Die Prüflinge wurden für 8 Stunden bei 15 kV in der in Abbildung 47 dargestellten Testanordnung (Dielektrische Barriereentladungs-Anordnung) coronagealtert.

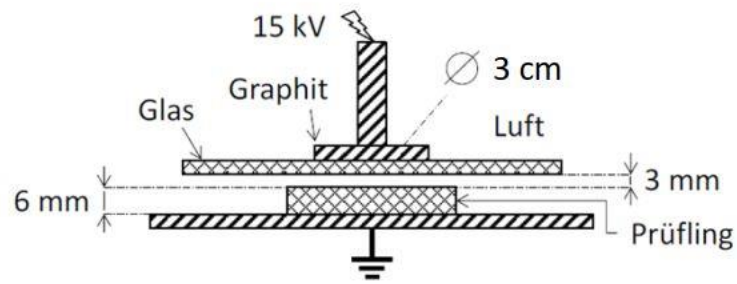


Abbildung 47: Corona-Testanordnung

4.2.3 Säurelagerung

Die Auslagerung in Säure wurde jeweils für 168 h in einer Memmert UF260 Universal-Klimakammer bei $30 \pm 2^\circ\text{C}$ durchgeführt (Abbildung 48). Dies deckt sich weitestgehend mit den in der Literatur dargestellten Prüfzyklen, bei denen die Proben bei 30°C in 1-molarer Salpetersäure (HNO_3) für sieben Tage gelagert wurden [94]. Um sicherzustellen, dass der theoretische pH-Wert von 0 (gemessen 0,11) bei 1-molarer Salpetersäure konstant bleibt, wurde pro Auslagerung eine Säuremenge von 100 ml verwendet. Für die Auslagerungsversuche wurde sowohl 1-molare (pH 0) als auch 0,01-molare (pH 2) Säure verwendet.



Abbildung 48: Säurelagerung im Klimaschrank

Für die Ermittlung des relativen Masseverlusts wurden 10 mm dicke, münzförmige Prüflinge $\varnothing 26$ mm, und die in Abbildung 46 gezeigten HK-Prüflinge verwendet. Für die Berechnung wurde der relative Masseverlust verwendet, um evtl. auftretende Dichteunterschiede zwischen den verschiedenen Materialien auszuschließen.

Um die Auswirkungen der Säure auf die mechanischen und elektrischen Werkstoffeigenschaften zu analysieren, wurden jeweils die entsprechend benötigten Probenformen in Säure gelagert.

Zur Ermittlung des relativen Masseverlust in Promille wurde Gl. 2 angewendet.

$$m_{\text{loss}} = \frac{m_{\text{vorher}} - m_{\text{Nachher}}}{m_{\text{vorher}}} \cdot 1000 \quad (2)$$

4.3 Methoden zur Bewertung des Alterungszustands

Um den aktuellen Alterungszustand der Isolierstoffe zu bewerten, gibt es zwar eine Reihe an gängigen Analysemöglichkeiten, jedoch keine standardisierte Test- und Bewertungsprozedur. Die zu erwartende verbleibende Lebensdauer eines Silikonbauteils (Isolator) ist schwer zu ermitteln, da es sich bei den Alterungsprozessen häufig um nicht-lineare Abhängigkeiten handelt, weil sich die Schädigungsprozesse gegenseitig beeinflussen.

4.3.1 Visuelle Untersuchung

Die lichtmikroskopischen Aufnahmen wurden mit dem Digitalmikroskop VHX-950F der Firma Keyence bei einer 20- bzw. 200-fachen Vergrößerung erstellt.

4.3.2 Oberflächeneigenschaften

Hydrophobie (stat. Kontaktwinkel)

Der statische Kontaktwinkel der Silikonoberfläche wurde mithilfe eines optischen Kontaktwinkel-Messsystems (Optical Contact Angle Measuring System OCA 20) am liegenden Wassertropfen ermittelt. Da die Hydrophobie eine wesentliche Eigenschaft von Silikonelastomeren ist, und die Veränderung (in der Regel Reduktion) der Hydrophobie zur beschleunigten Alterung von Verbundisolatoren führen kann, wurde dieser Materialeigenschaft eine besondere Bedeutung zugeschrieben [52]. Hydrophobe Oberflächen weisen Kontaktwinkel zwischen 90° und 180° auf. Ist der Kontaktwinkel geringer als 90°, spricht man von einer hydrophilen Oberfläche. Die Prüflinge wurden horizontal auf einen Prüflingshalter montiert, anschließend ein diskreter Wassertropfen (3 µl) platziert und ein digitales Bild aufgenommen (Abbildung 49). Zur Berechnung des Kontaktwinkels wird der Tropfen von der Analysesoftware durch verschiedene mathematische Modelle (z.B. Kreis, Ellipsengleichung, Young-Laplace-Verfahren) nachgebildet. Des Weiteren kann der Kontaktwinkel durch das Anlegen einer Tangente an die Tripelpunkte des Tropfens mit der umgebenden Gasphase und der Isolierstoffoberfläche gemessen werden. Die Messmethode hat einen signifikanten Einfluss auf das Messergebnis, da z.B. beim Young-Laplace Verfahren die Schwerkraft berücksichtigt wird und bei den anderen vorgestellten Verfahren nicht. Demzufolge wurden alle Messungen mit dem gleichen Verfahren, dem Tangentenverfahren, durchgeführt, das sich optimal für kleinere Wassertropfen eignet [125].

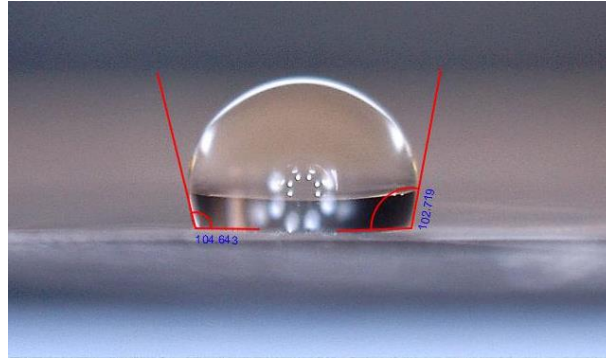


Abbildung 49: Messung des statischen Kontaktwinkels an einem aufgesetzten Wassertropfen

Härte

Die Eindruckhärte des Elastomers wurde mittels Shore-Durometer Typ A (Shore A) gemäß DIN EN ISO 868 ermittelt. Für die Härtemessung wurden fünf Einzelmessungen an den in Abbildung 46 dargestellten Prüflingen durchgeführt und der arithmetische Mittelwert ermittelt.

4.3.3 Mechanische Eigenschaften

Zugfestigkeit, Bruchdehnung (Reißdehnung)

Diese Prüfungen erfolgten gemäß DIN 53504 „Prüfung an Schulterstäben Typ S1“ an einer Wolpert-Universaltestmaschine bei einer Prüfgeschwindigkeit von 200 mm/min. Es wurden 115 mm lange und 25 mm breite Prüflinge verwendet. Die Vorbereitung der Prüflinge erfolgte gem. DIN ISO 23529.

Weiterreißwiderstand

Mit dieser Untersuchung wurde ermittelt, wie hoch der Widerstand gegen das Weiterreißen bei einer vorhandenen Kerbe ist (Abbildung 50). Die Messungen wurden an Crescent-Prüfkörpern gemäß DIN ISO 34-1 durchgeführt. Die Prüfgeschwindigkeit betrug 500 mm/min. Der angegebene Weiterreißwiderstand entspricht der maximal aufgetretenen Kraft bis zum kompletten Zerreißen des Prüflings, bezogen auf die Probendicke in mm und wird in N/mm angegeben.

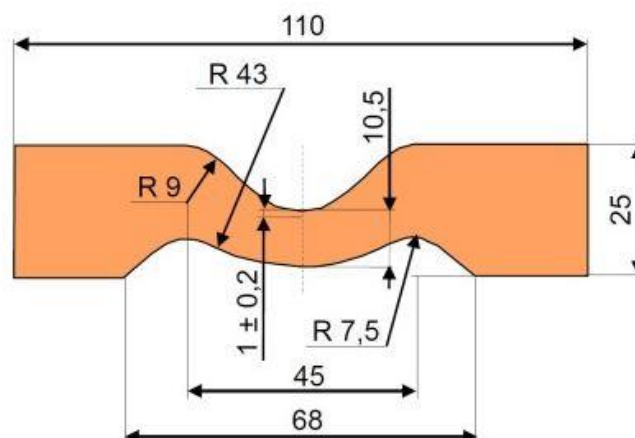


Abbildung 50: Crescent-Prüfkörper zur Ermittlung des Weiterreißwiderstands (Dicke 2,0 mm \pm 0,2 mm) [126]

4.3.4 Physikalisch-Elektrische Eigenschaften

Die wichtigsten Eigenschaften von Freiluft-Isolierstoffen sind die Erosions- und Lichtbogenfestigkeit. Diese wurden mittels der nachfolgend beschriebenen Testverfahren ermittelt.

Erosionsbeständigkeit mittels Schiefe-Ebene-Prüfverfahren DIN EN 60587

Diese Prüfung wurde verwendet, um die entwickelten Isolierstoffe hinsichtlich ihrer Widerstandsfähigkeit gegen Kriechwegbildung und Erosion unter Verwendung einer flüssigen Verunreinigungsflüssigkeit zu untersuchen.

Die Standardprüflinge (vgl. Abbildung 46) wurden nach vorheriger Prüflingskonditionierung und vor dem Test mit einem geeigneten Lösungsmittel (2-Propanol (Isopropylalkohol)) abgewaschen und mit destilliertem Wasser abgespült.

Anschließend wurde je ein Prüfling in die Prüfanordnung zur Bestimmung der Beständigkeit gegen Kriechwegbildung und Erosion gemäß DIN EN 60587 eingelegt und verschraubt (siehe Prüfanordnung Abbildung 51). Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Erosionsbeständigkeit mittels Verfahren 1, Festspannungsverfahren 1A4,5 ermittelt. Dazu wurde der Prüfling über das Filterpapierkissen kontinuierlich mit einer standardisierten Verunreinigungsflüssigkeit befeuchtet, so dass sich während des Testzeitraums von sechs Stunden ein gleichmäßiger Durchfluss von 0,6 ml/min zwischen der oberen und unteren Elektrode einstellt. Zusätzlich wurde an den Elektroden eine konstante Wechselspannung von $4,5 \text{ kV} \pm 5 \%$ angelegt. Beim Abtropfen der Flüssigkeitstropfen bilden sich aufgrund der hohen elektrischen Spannung elektrische Entladungen. Mit fortlaufender Prüfdauer wird die Hydrophobie zunehmend abgebaut und die Entladungen führen zu Erosion (Verbrennen) des Isolierstoffs. Neben dem Masseunterschied vor und nach der Prüfung wurden auch die Abmessungen der Entladungsspur (Kriechspur) erfasst. Die Prüfung wurde an fünf Prüflingen durchgeführt.

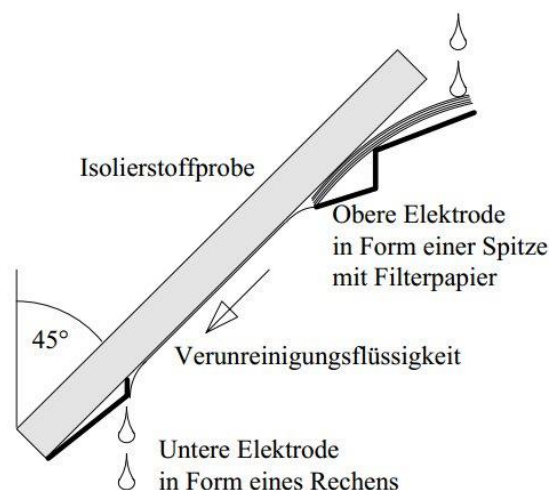


Abbildung 51: Prüfanordnung für Schiefe-Ebene-Prüfverfahren gem. DIN EN 60587

Der Ausfall ist erreicht, wenn der Strom im Hochspannungskreis 60 mA überschreitet, ein Prüfkörper infolge intensiver Erosion ein Loch aufweist ($> 6 \text{ mm}$ Lochfraß), sich entzündet oder wenn der Kriechweg eine Referenzmarkierung auf der Oberfläche des Prüfkörpers erreicht, die 25 mm von der unteren Elektrode entfernt ist [91].

Neben dem relativen Masseverlust in Promille, berechnet nach Gl. 3, wurde auch die Erosionstiefe und die Erosionslänge dokumentiert.

$$m_{Erosion} = \frac{m_{Vorher} - m_{Nachher}}{m_{Vorher}} \cdot 1000 \quad (3)$$

Lichtbogenfestigkeit gemäß DIN EN 61621

Um die verschiedenen Isolierstoffe auf ihre Beständigkeit gegenüber einem stromschwachen, oberflächennahen Hochspannungslichtbogen zu untersuchen, wurde die Hochspannungslichtbogenprüfung gemäß DIN EN 61621 gewählt.

Dazu wurde der Prüfling nach vorhergehender Konditionierung und Reinigung analog zur Erosionsprüfung in einer Prüfanordnung unter zwei Nadelelektroden eingespannt und eine Prüfspannung von 12,5 kV eingestellt. Durch die hohe Prüfspannung entzündet sich ein Lichtbogen auf der Oberfläche des Prüflings zwischen den beiden Elektroden. Die Prüfung erfolgte in 7 Stufen je 60 Sekunden, wobei zuerst die Brenndauer und später der Strom mit jeder Stufe erhöht wurde (s. Stufen gemäß Norm in Tabelle 12). Als Messgröße wurde die Gesamtdauer der Prüfung in Sekunden angegeben, während der sich keine leitfähige Verbindung zwischen den Elektroden ausbildete. Die leitfähige Verbindung kann folgendermaßen festgestellt werden:

- Entflammen des Prüflings
- Glühen des Prüflings bzw. Verschwinden des Lichtbogens in einer glühenden Verbindung zwischen den Elektroden
- Starke Verkohlung des Prüflings und Verschwinden des Lichtbogens

Während der Versuchsdurchführung konnte festgestellt werden, dass die Ausbildung einer leitfähigen Verbindung zwischen den Elektroden (Ausfallkriterium) meist mit einer deutlichen Veränderung des Geräuschpegels einhergeht. Sobald sich eine leitfähige Verbindung zwischen den Elektroden ausbildete, war es nicht mehr möglich eine Unterbrechung (Rauschen) des Lichtbogens zu hören.

Tabelle 12: Anstieg der Brenndauer und Stromstärke während der Lichtbogenprüfung

Stufe	Strom in mA	Brenndauer des Lichtbogens (Zeitzyklus in s)	Gesamtzeit in s
1/8	10	1/8 ein, 7/8 aus	60
1/4	10	1/4 ein, 3/4 aus	120
1/2	10	1/4 ein 1/4 aus	180
10	10	Dauernd	240
20	20	Dauernd	300
30	30	Dauernd	360
40	40	Dauernd	420

In der Regel fallen Silikonprüflinge in den Stufen 20–40 aus. Die Mindestanforderung deutscher Netzbetreiber liegt bei Stufe 30.

Im Rahmen der hier durchgeführten Prüfungen wurden 10 quaderförmige Einzelprüflinge mit den Abmessungen 30 x 15 x 10 mm³ in der Prüfanordnung gem. Abbildung 52 getestet.

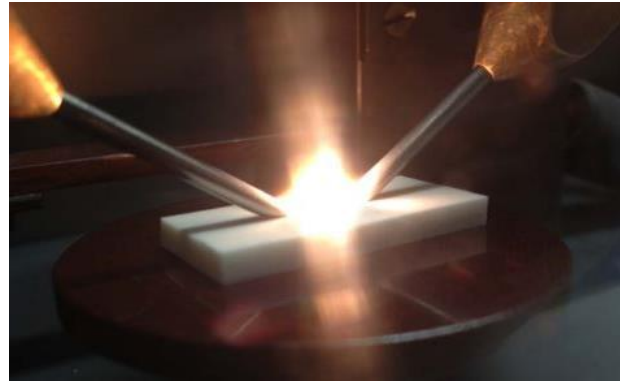
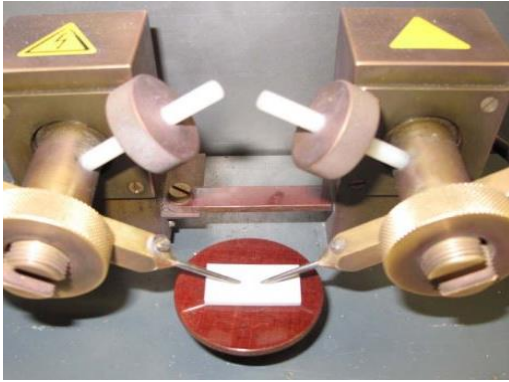


Abbildung 52: Prüfanordnung der Lichtbogenprüfung gemäß DIN EN 61621 (links) und Prüfling mit anstehendem Lichtbogen während der Prüfung (rechts) [36]

4.3.5 Analyse der chemischen Materialzusammensetzung

ATR FTIR-Analyse¹⁷

Die Infrarotspektroskopie beruht auf der Anregung funktioneller Gruppen in Molekülen durch Infrarotstrahlung (IR). Hierbei wird die Reflektion der Strahlung gemessen. IR-aktive Bindungen absorbieren frequenzabhängig Energie. Dadurch entsteht über einen Wellenzahlenbereich von 400 cm^{-1} – 4000 cm^{-1} ein charakteristisches Spektrum. Die Peaks dieses Spektrums sind für die jeweiligen Bindungen spezifisch, wodurch Materialien identifiziert und verglichen werden können. Bei einer chemischen Alterung tritt ein Abbau der polymeren Molekülstruktur und damit verbunden auch eine Änderung der Absorptionsmaxima innerhalb des FTIR-Spektrums auf. Im Falle von Silikonen werden die Si-O-Si-Bindungen sowie die Si-C-Bindungen (Peaks zwischen 1300 und 1000 cm^{-1}) aufgebrochen. Diese Änderung in der chemischen Struktur kann durch eine Verringerung der Fläche unterhalb des betrachteten Wellenzahlenbereichs quantifiziert werden. Je stärker die Alterung die gemessene Absorptionsrate reduziert, desto geringer wird die Fläche unterhalb des Peaks. Der relative Flächenunterschied dient somit der Beurteilung, wie stark die betrachtete funktionelle Gruppe angegriffen bzw. zersetzt wurde. Neben der Polymermatrix kann auch der eingesetzte Füllstoff Aluminiumhydroxid im FTIR-Spektrum nachgewiesen und analysiert werden. Hierzu werden die Wellenzahlen 665 und 730 cm^{-1} und der Wellenzahlenbereich zwischen 3700 und 3300 cm^{-1} für die Hydroxylgruppe des ATHs betrachtet. Um den relativen Abbau des Polymers durch die verschiedenen, schädigenden Einflussfaktoren vergleichen zu können, wurden die Flächen unterhalb der charakteristischen Wellenzahlen der funktionellen Gruppen „Si-C“ und „Si-O-Si“ (relative Veränderung Silizium – Si) und der Hydroxylgruppe (relative Veränderung ATH) berechnet und deren relative Veränderung in Bezug auf den ungealterten Zustand angegeben.

Gerät: Vertex 70 (Fa. Bruker Optics)

Lichtquelle: MIR (mittleres Infrarot)

Strahlenteiler: KBr

Messdauer: 16 scans / Messung

Auflösung: 4 cm^{-1}

Messmethode: ATR-Kristall

¹⁷ Engl. Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy

4.3.6 Messung der Kaltwasseraufnahme

Da der verwendete Füllstoff ATH hydrophil ist, stellt die Kaltwasseraufnahme eine Möglichkeit dar, die Reaktion der Füllstoffbehandlung (Silan) mit den Partikeln zu messen. Nichtmodifizierte, hydrophile Partikel werden mehr Wasser absorbieren als hydrophobierte. Dieser Versuch wurde bereits in anderen Publikationen zu diesem Zweck durchgeführt [127]. Zur Ermittlung der Kaltwasseraufnahme wurden jeweils drei Prüflinge für 7 Tage in einem Exsikkator mit Silicagel bei $24 \pm 1^\circ\text{C}$ getrocknet (Trocknung 1) und gewogen. Anschließend wurden die Prüflinge für 7 Tage in destilliertem Wasser gelagert, vorsichtig abgetrocknet und gewogen (m_{Nass}). Abschließend wurden die Prüflinge erneut, analog zu Trocknung 1, ausgelagert und gewogen (Trocknung 2). Die relative Wasseraufnahme in Promille wird über Gl. 4 errechnet.

$$m_{\text{Wasseraufnahme}} = \frac{m_{\text{Nass}} - m_{\text{Trocknung2}}}{m_{\text{Trocknung1}}} \cdot 1000 \quad (4)$$

5 Optimierung der Alterungs- und Säurebeständigkeit von Silikonelastomeren

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen zur Alterungs- und Säurebeständigkeit von Silikonelastomeren dargestellt. Zunächst wurden die ungealterten Proben analysiert um anschließend die Eigenschaftsveränderung durch künstliche Alterungsverfahren bewerten und vergleichen zu können. Die dargestellten Messwerte entsprechen, wenn nicht anders angegeben, dem arithmetischen Stichprobenmittelwert \bar{x} aus fünf Einzelmessungen, unter Angabe der Standardabweichung.

5.1 Darstellung der Ausgangssituation

Nachfolgend wird das Eigenschaftsprofil des ungealterten Referenzmaterials dargestellt. Gemäß obiger Nomenklatur kann dieses auch als „-/120 ATH (1,8)/OS-I“ bezeichnet werden. Neben den genannten Inhaltsstoffen Base, Vernetzer und Pigment wurden diesem Compound 120 Masseanteile ATH mit der Partikelgröße $D_{50} = 1,8 \mu\text{m}$ und ein Organosilan in-situ zugesetzt. Im Folgenden werden die mechanischen Eigenschaften (Tabelle 13) und die Ergebnisse der elektrischen Tests (Tabelle 14) gezeigt. Das Referenzmaterial ist ein gängiges, häufig zur Herstellung von Isolatoren eingesetztes Silikonelastomer.

Tabelle 13: Mechanische Eigenschaften der Ausgangsmischung

Bezeichnung	Dichte	Zugfestigkeit	Weiterreißwiderstand	Bruchdehnung	Härte
Einheit	g/cm^3	N/mm^2	N/mm	%	ShoreA
Referenz	$1,60 \pm 0,30$	$5,23 \pm 0,10$	$21,06 \pm 0,47$	$276,00 \pm 9,00$	$76,00 \pm 0,50$

Tabelle 14: Elektrische Eigenschaften der Ausgangsmischung

Bezeichnung	Kriechstromfestigkeit 1A4,5 (Relative Massedifferenz m_{50})	Lichtbogenfestigkeit
Einheit	‰	s
Referenz	$0,29 \pm 0,23$	$336,30 \pm 0,30$

Des Weiteren besitzt das Referenzmaterial eine hydrophobe Oberfläche mit einem statischen Kontaktwinkel $\theta = 125,0 \pm 3,8^\circ$.

5.2 Säurelagerung

Wie aus mehreren Literaturquellen geschlussfolgert, haben hohe elektrische Felder vielfache schädliche Auswirkungen auf Freiluftisoliertstoffe. Diese können unter anderem zur Bildung von Säuren führen. Aus diesem Grund ist eine hohe Säurebeständigkeit von Vorteil, was zwischenzeitlich auch von einigen Netzbetreibern gefordert wird. Um die Säurebeständigkeit der verwendeten Elastomere überprüfen und vergleichen zu können, wurde die Referenzmischung einer 7-tägigen Säurelagerung ausgesetzt. Die Auswirkungen der Säure ist deutlich sichtbar (Abbildung 53 - Abbildung 55). Die säurebeanspruchte Oberfläche wies eine deutliche Rissbildung auf. Dieser Effekt war bei den salpetersäuregelagerten Proben (1M HNO_3) deutlicher feststellbar im Vergleich zu den schwefelsäuregelagerten Proben ($1\text{M H}_2\text{SO}_4$). Die Säurelagerung führte zur Bildung

von Rissen, wie in Abbildung 54 ersichtlich ist. Besonders die Auslagerung in 1-molarer Salpetersäure (HNO_3) schädigte das Material bis in tieferliegende Schichten (ca. 2,7 mm). Dieser Effekt konnte bei konzentrierter Schwefelsäure (H_2SO_4) nicht beobachtet werden.

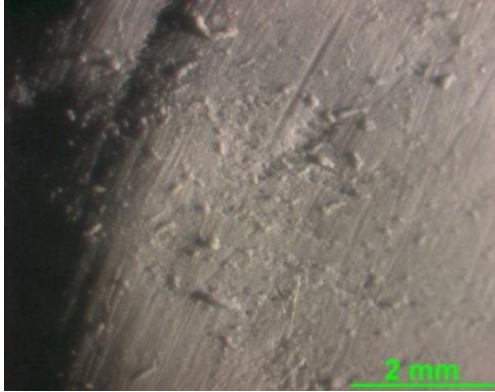


Abbildung 53: Lichtmikroskopische Aufnahme der ungealterten Referenzmischung

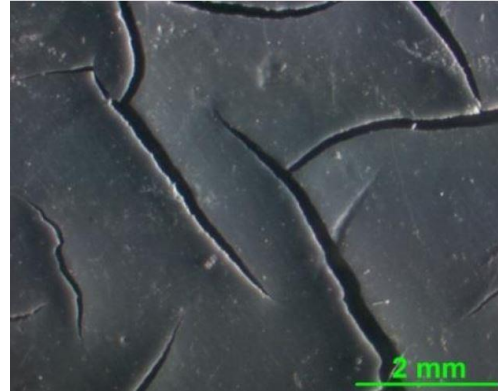


Abbildung 54: Referenzmischung nach Lagerung für 168 Stunden in 1-molarer Salpetersäure (1M HNO_3)

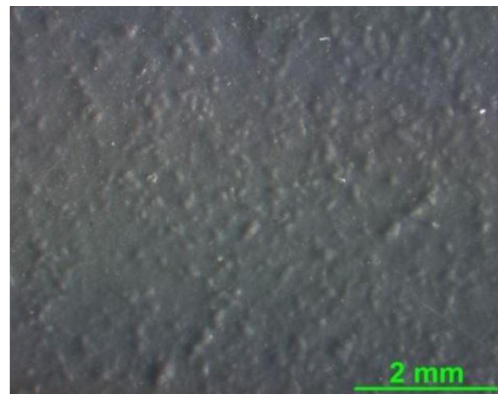


Abbildung 55: Referenzmischung nach Lagerung für 168 Stunden in 1-molarer Schwefelsäure (1M H_2SO_4)

Die ausgeprägte Rissbildung nach der Lagerung in Salpetersäure verursachte eine massive Reduktion der mechanischen Eigenschaften¹⁸ wie Tabelle 15 entnommen werden kann. Auch die anderen betrachteten Werkstoffeigenschaften, wie die Shore A-Härte sowie die Kriechstrom- und Lichtbogenfestigkeit nahmen deutlich ab (Tabelle 15, Tabelle 16).

¹⁸ Es ist anzumerken, dass die gemessenen Werte für die Zugfestigkeit der unterschiedlich gelagerten Proben nicht direkt vergleichbar sind, da die vorhandenen Risse (unterschiedlichster Ausprägung in Abhängigkeit der Auslagerung) die Ergebnisse stark beeinflussen.

Tabelle 15: Eigenschaftsprofil der Referenzmischung nach Säurelagerung

Bezeichnung Einheit	Masse- verlust Δ in ‰	Zug- festigkeit N/mm ²	Weiterreiß- widerstand N/mm	Bruch- dehnung %	Härte ShoreA
Referenz	-	5,23 ± 0,10	21,06 ± 0,47	276,00 ± 9,00	76,00 ± 0,5
Referenz Säuregelagert 1M HNO ₃	15,58 ± 0,01	0,53 ± 0,03	4,60 ± 0,45	16,00 ± 1,00	48,00 ± 4,50
Säuregelagert 1M H ₂ SO ₄	4,93 ± 0,00	5,25 ± 0,11	20,50 ± 1,00	510,00 ± 23,00	54,00 ± 1,30

Tabelle 16: Elektrische Eigenschaften der Ausgangsmischung nach Säurelagerung

Bezeichnung Einheit	Kriechstromfestigkeit 1A4,5 (Relative Massedifferenz) ‰	Lichtbogenfestigkeit s
Referenz	0,29 ± 0,23	336,3 ± 0,30
Referenz Säuregelagert 1M HNO ₃	58,93 ± 45,87	86,00 ± 26,00
Referenz Säuregelagert 1M H ₂ SO ₄	1,80 ± 0,37	293,00 ± 2,00
Referenz Säuregelagert pH2 HNO ₃ 1000h	3,24 ± 1,89	318,00 ± 6,00

Durch die Säurebeanspruchung wurden die elektrischen Eigenschaften stark reduziert. Diese Verminderung verdeutlicht nochmals den Optimierungsbedarf an dieser Stelle. Durch Säurebeanspruchung wird die Betriebssicherheit der Isolatoren so stark herabgesetzt, dass es zum vorzeitigen Ausfall des Isolators kommen kann.

Da die Hydrophobie der Silikonelastomere eine wesentliche Materialeigenschaft darstellt, wurde die Veränderung dieser Eigenschaft vor und nach der Säurelagerung untersucht. Die Ergebnisse in Tabelle 17 zeigen, dass die Säure einen wesentlichen Einfluss auf die freie Oberflächenspannung des Silikons hat. Es wird deutlich, dass die Schwefelsäure ein signifikant niedrigeres Schädigungspotential birgt als die Salpetersäure.

Tabelle 17: Veränderung der Hydrophobie (stat. Kontaktwinkel) nach Säurelagerung

Bezeichnung Einheit	Kontaktwinkel θ am ruhenden Tropfen °	
Referenz für 1M HNO ₃ Ungealtert	125,00 ± 3,80	
Säuregelagert 1M HNO ₃	102,00 ± 4,40	-18,40 %
Referenz für 1M H ₂ SO ₄ Ungealtert	117,50 ± 5,00	
Säuregelagert 1M H ₂ SO ₄	111,00 ± 5,00	-5,50 %

Zur Ermittlung der chemischen Auswirkungen des Säureangriffs wurden die Proben vor und nach der Säurelagerung mittels FTIR untersucht. Dabei wird die Intensität spezifischer Anregungswellenzahlenbereiche von funktionellen Gruppen verglichen. Besonders beobachtet werden die Unterschiede bei den Hydroxylgruppen (-OH), die in großer Menge im Aluminiumhydroxyd vorhanden sind und für die flammhemmenden Eigenschaften verantwortlich sind. Um den Grad der Veränderungen des Silikonpolymers (bzw. Polymer-Kettenbrüche oder die Umwandlung in Siliziumoxid (Silifizierung)) feststellen zu können, wurde zudem die Intensität der Si-O-Si-Streckschwingung verglichen. Die in Tabelle 18 gezeigten Werte repräsentieren eine Zunahme (> 100 %) oder eine Abnahme (< 100 %) der integrierten Fläche unterhalb der spezifischen Wellenzahlenbereiche. Die Abnahme eines Wellenzahlenbereichs würde mit einem Abbau des beschriebenen Moleküls einher gehen. Die Analyse wurde immer an zwei vergleichbar behandelten Prüflingen durchgeführt.

Tabelle 18: ATR-FTIR-Analyse der gealterten Silikonproben (n= 2)

Bezeichnung Einheit	Relative Veränderung OH (ATH) %	Relative Veränderung Si-O-Si (PDMS) %
Referenz Säuregelagert 1M HNO ₃	86,96	6,73
Referenz Säuregelagert 1M H ₂ SO ₄	70,32	5,20
Referenz Säuregelagert pH2 HNO ₃	64,43	19,96

Die Auswirkungen der Säure werden durch die Betrachtung der relativen Eigenschaftsveränderungen (Abbildung 56) deutlich. Im Grunde wurden die mechanischen und elektrischen Materialeigenschaften so stark abgebaut, dass dieses Material nicht mehr für den betriebssicheren Einsatz geeignet ist. Durch die Lagerung der Proben in Salpetersäure wurden massive Risse und Oberflächenbeschädigungen verursacht, was unter anderem zum Abbau der mechanischen Werkstoffeigenschaften geführt hat. Auch die Oberflächeneigenschaften wurden deutlich reduziert. Das Material wurde im Vergleich zur ungealterten Probe weicher, was für eine gewisse Quellung oder dem Verlust der oberflächennahen Polymerstruktur spricht. Zusätzlich führten die Schäden auch zu einer deutlichen Reduktion der elektrischen Eigenschaften.

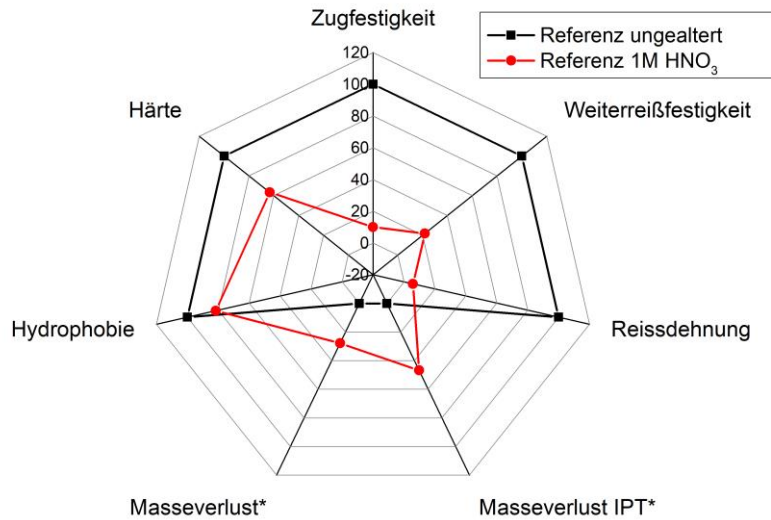


Abbildung 56: Exemplarischer Vergleich zwischen dem ungealterten und säuregealterten Referenzmaterial

Offenbar hat die Säurebeanspruchung zur Reduktion der Hitzebeständigkeit und dem Anstieg der Leitfähigkeit geführt. Gründe hierfür können die Reduktion des wirkungsvollen ATH-Anteils oder der Anstieg leitfähiger Zersetzungsprodukte sein. Untermauert wird diese These durch die in Tabelle 18 dargestellten Messergebnisse. Nachfolgend werden die wichtigsten Erkenntnisse stichpunktartig zusammengefasst:

- Das zur Herstellung von Isolatoren verwendete Material (Referenz) erfüllt im ungealterten Zustand alle Vorgaben seitens Normen oder Kundenvorgaben
- Wird das Material in 1-molarer Salpetersäure gelagert, ist es für den Einsatzzweck nicht mehr geeignet, da wesentliche Eigenschaften vermindert werden.
- Durch die Säurelagerung gehen Materialbestandteile in Lösung, was durch den signifikanten Masseverlust festgestellt wurde.
- Durch die Säurealterung werden die mechanischen Werkstoffeigenschaften stark vermindert und es entstehen sichtbare, oberflächliche Risse wie sie auch bei feldgealterten, ausgefallenen Isolatoren beobachtet wurden. Zusätzlich trat eine gewisse Quellung des Materials auf, die zur Verminderung der Oberflächenhärte geführt hat und ca. 2,7 mm tief nachgewiesen werden konnte.
- Die chemische Analyse ergab einen signifikanten Abbau des Füllstoffs ATH. Die Auswirkungen dieser Veränderung werden auch bei der Überprüfung der elektrischen Erosionsfestigkeit und Lichtbogenfestigkeit deutlich.
- Die Beständigkeit des Referenzmaterials gegenüber Schwefelsäure oder Salpetersäure mit niedrigerer Konzentration ist deutlich höher. Hier ist keine Rissbildung feststellbar, auch andere Eigenschaftsveränderungen fallen deutlich geringer aus.

5.3 Auswirkung der Verwendung von Silanen

Neben der Partikelgröße und dem Füllgrad kann auch die Füllstoffoberflächenbehandlung einen großen Einfluss auf die Säure- und Alterungsbeständigkeit von Silikonelastomeren haben. Dieser Zusammenhang soll nun anhand eines Vergleichs von vier verschiedenen Varianten untersucht werden. Neben der Referenzmischung wird ein ATH ohne Füllstoff-Oberflächenbehandlung (keine Silanisierung), ein Hexadecylsilanisiertes ATH, vinylsilanisiertes ATHs und ein methylsilanisertes ATH getestet. Der Zusatz „extern“ und „in-situ“ beschreibt den Prozess, in welcher Form die Füllstoffoberflächenbehandlung durchgeführt wurde. Die Mischungen mit der Bezeichnung „extern“ wurden mit einem Füllstoff, der im Vorfeld durch den Lieferanten silanisiert wurde, hergestellt. Bei den in-situ-Mischungen wurde 2 Ma.-% des Silans, bezogen auf den ATH-Anteil, während des Knetprozesses in flüssiger Form zugegeben.

Im Folgenden werden die Messergebnisse der mechanischen Prüfung (Abbildung 57 - Abbildung 60) dargestellt. Auf die Dichte haben die unterschiedlichen Silane keinen signifikanten Einfluss. Durch den Einsatz unterschiedlicher Silane ergeben sich typische, teilweise gewünschte stoffspezifische Materialveränderungen. Da der Füllstoff ATH hydrophil ist und die Silikonmatrix hydrophob, ist die Füllstoff-Matrix-Anbindung erschwert. Die Silane können als Haftvermittler dienen und die Anbindung des Füllstoffs verbessern. Diese Verbesserung sollte mit einem Anstieg der mechanischen Werkstoffeigenschaften einhergehen. Beim Betrachten der Ergebnisse wird der Effekt deutlich. Besonders das eingesetzte Vinylsilan führt zu einem Anstieg der Zugfestigkeit und des Weiterreißwiderstands und einer Reduktion der Reißdehnung, was für zusätzliche

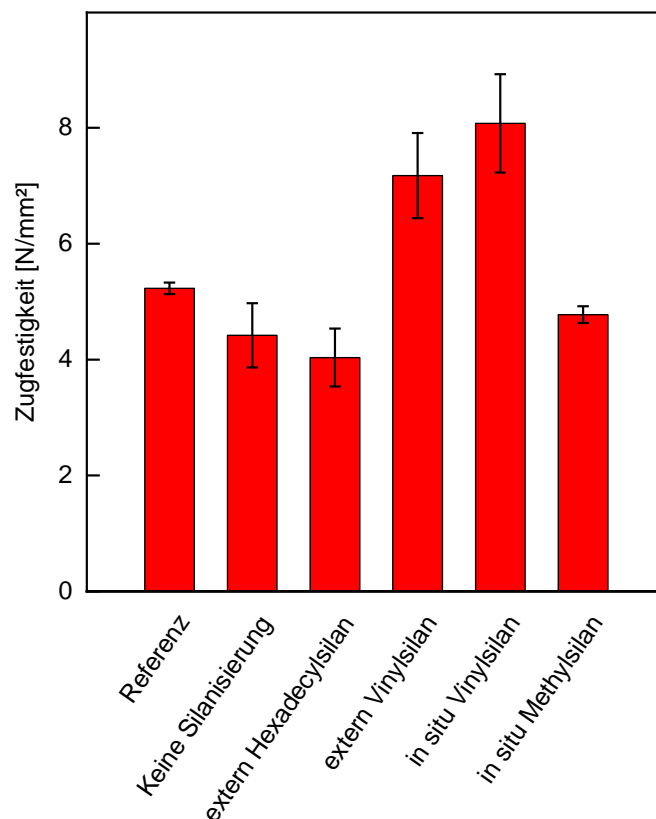


Abbildung 57: Zugfestigkeit in Abhängigkeit von der Füllstoffoberflächenbehandlung

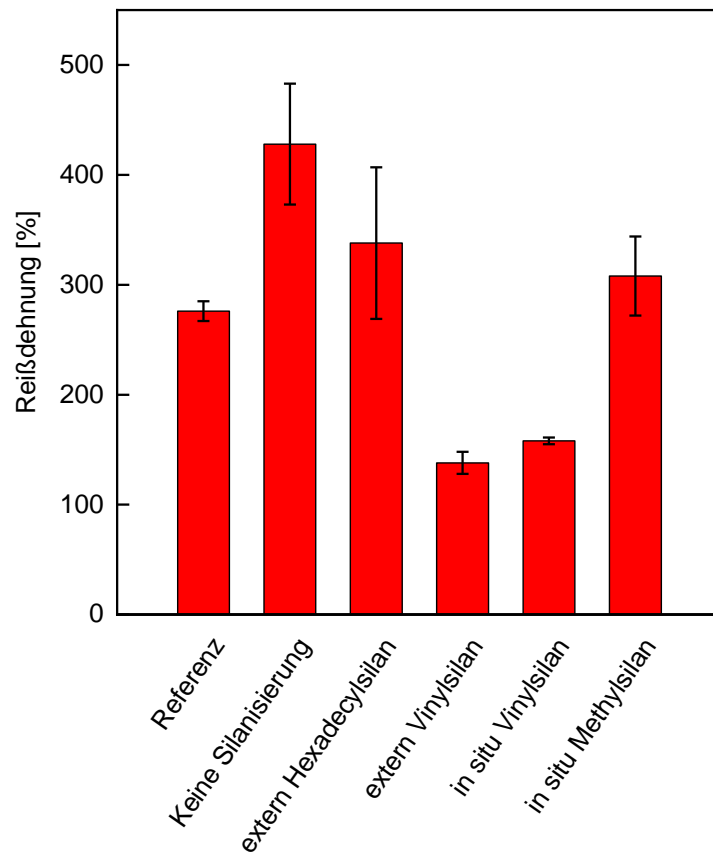


Abbildung 58: Reißdehnung in Abhängigkeit von der Füllstoffoberflächenbehandlung

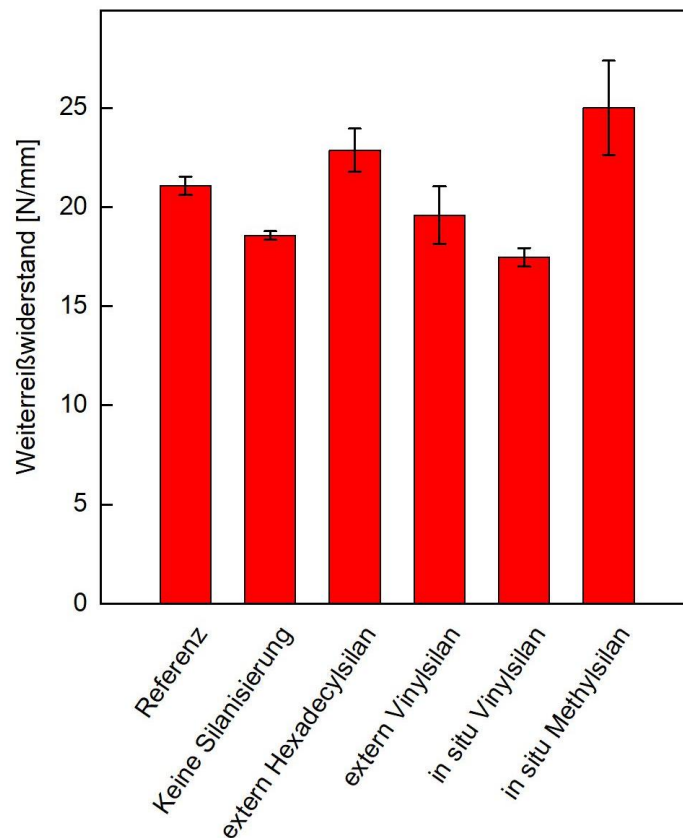


Abbildung 59: Weiterreißwiderstand in Abhängigkeit von der Füllstoffoberflächenbehandlung

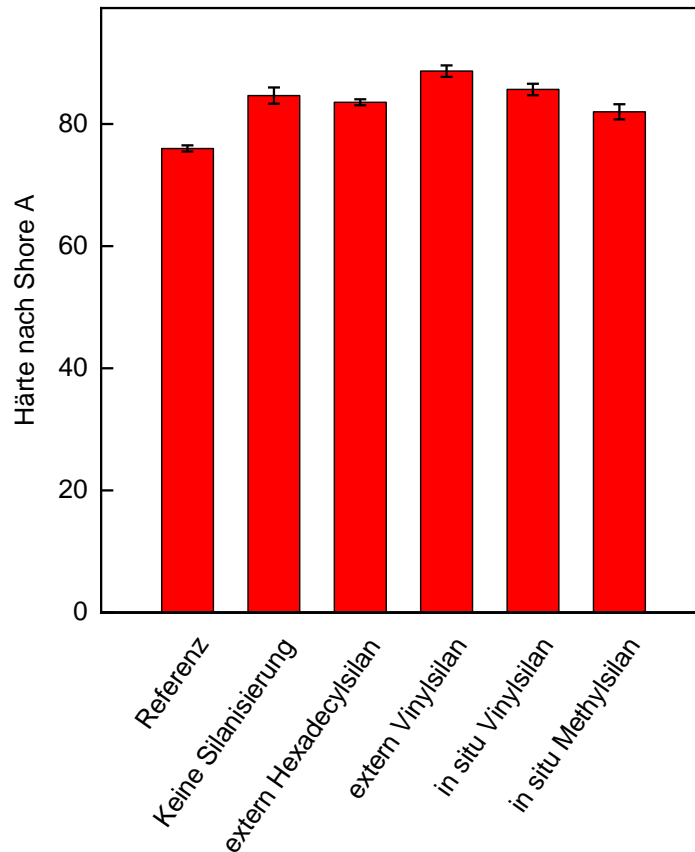


Abbildung 60: Shore A-Härte in Abhängigkeit von der Füllstoffoberflächenbehandlung

Vernetzungsstellen spricht. Das Methylsilan führt zu einer Erhöhung des Weiterreißwiderstands und einer leichten Verbesserung der Reißdehnung. Es lässt sich festhalten, dass vermutlich durch das vinylsilanierte ATH andere chemische Bindungen aufgebaut werden, als mit einem methylsilanierten ATH. Der Silanisierungsprozess scheint ebenfalls einen Einfluss zu haben. Die in-situ-Zugabe verstärkt offensichtlich den Effekt des Silans. Die dargestellten Effekte werden auch anhand des Vergleichs der Kaltwasseraufnahme deutlich (Tabelle 19). Durch die Silanisierung wird die Wasseraufnahme stark reduziert. Der größte Effekt wird mit der in-situ-Silanisierung mit Vinylsilan erzielt, gefolgt vom extern behandelten vinylsilanierten ATH. Überraschenderweise ist die hydrophobierende Wirkung des Hexadecylsilans nicht so hoch, obwohl diese ATH-Variante im direkten Kontakt mit Wasser komplett hydrophob erscheint.

Tabelle 19: Wasseraufnahme in Promille

Bezeichnung	Kaltwasseraufnahme
Einheit	‰
Referenz	1,36
Extern Hexadecylsilan	1,31
Extern Vinylsilan	1,18
In situ Vinylsilan	1,04
In situ Methylsilan	1,69
Keine Silanisierung	3,68

Die in Tabelle 20 dargestellte Übersicht des Masseverlusts beim Schiefe-Ebene-Prüfverfahren lässt den Schluss zu, dass die Silanisierung des Füllstoffs keinen signifikanten Einfluss auf die Kriechstromfestigkeit hat. Dennoch stellt sich heraus, dass die Referenz einen niedrigeren relativen

Masseverlust hat im Vergleich zu den anderen Mischungen. Offenbar ist die Wärmeleitfähigkeit des Compounds höher.

Tabelle 20: Erosionsbeständigkeit in Abhängigkeit von der Füllstoffbehandlung

Bezeichnung	Kriechstromfestigkeit 1A4,5 (relative Massedifferenz der erodierten Masse)
Einheit	‰
Referenz	0,29 ± 0,23
Extern Hexadecylsilan	0,68 ± 0,06
Extern Vinylsilan	0,73 ± 0,08
In-situ Vinylsilan	0,78 ± 0,33
In-situ Methylsilan	0,62 ± 0,08
Keine Silanisierung	1,43 ± 0,07

Die Zugfestigkeit wird durch Säurebeanspruchung stark reduziert (Abbildung 61). Dabei verringert sich die Zugfestigkeit des Referenzmaterials um ca. 90 %, während durch eine Zugabe von silanisiertem ATH die Zugfestigkeit um 57,22 % (extern Hexadecyl) bzw. 76,77 % (in-situ Vinylsilan) verringert wird. Die Prozesse zum Aufbringen von Silanen auf den Füllstoff scheinen eine eher untergeordnete Rolle zu spielen, tendenziell ist aber die Verminderung der Zugfestigkeit bei in-situ-silanisierten ATHs höher als bei extern silanisierten ATHs. Die Säurekonzentration hat einen deutlichen Einfluss auf die Veränderung der Zugfestigkeit. Die in pH 2-Salpetersäure ausgelagerten Proben zeigten in der Regel keine signifikante Verminderung dieser mechanischen Kenngröße.

Ein analoges Verhalten zur Zugfestigkeit zeigt die Bruchdehnung (Reißdehnung) in Abhängigkeit der Füllstoffbehandlung und Säurekonzentration (Abbildung 62). Beim Referenzmaterial wird diese um ca. 95 % durch die Säureauslagerung (1M HNO₃) reduziert. Ähnlich verhalten sich die Hexadecyl-, extern Vinyl- und unsilanisierten Proben. Lediglich die Rezeptur mit in-situ-methylsilanisiertem ATH weist kaum eine Veränderung der Reißdehnung (9 %) auf. Generell ist zu beobachten, dass die Silanisierung einen erheblichen Einfluss auf die Reißdehnung hat. Das Hexadecylsilan und das Methylsilan erzeugen hohe Werte, Vinylsilane eher niedrigere Werte. Diese Beobachtung lässt den Schluss zu, dass die Silane in die Vernetzungsprozesse des Elastomers in unterschiedlicher Weise eingebunden sind.

In Abbildung 63 ist ersichtlich, dass auch der Weiterreißwiderstand von der Art der Füllstoffbehandlung und durch die Säurelagerung beeinflusst wird, jedoch sind hier die Unterschiede nicht so deutlich wie bei der Abhängigkeit der Zugfestigkeit und der Bruchdehnung von der Füllstoffbehandlung und der Säurekonzentration. Die methylsilanisierten Prüflinge zeigten dabei das beste Verhältnis zwischen Anfangszustand und Abbauverhalten durch Säurelagerung.

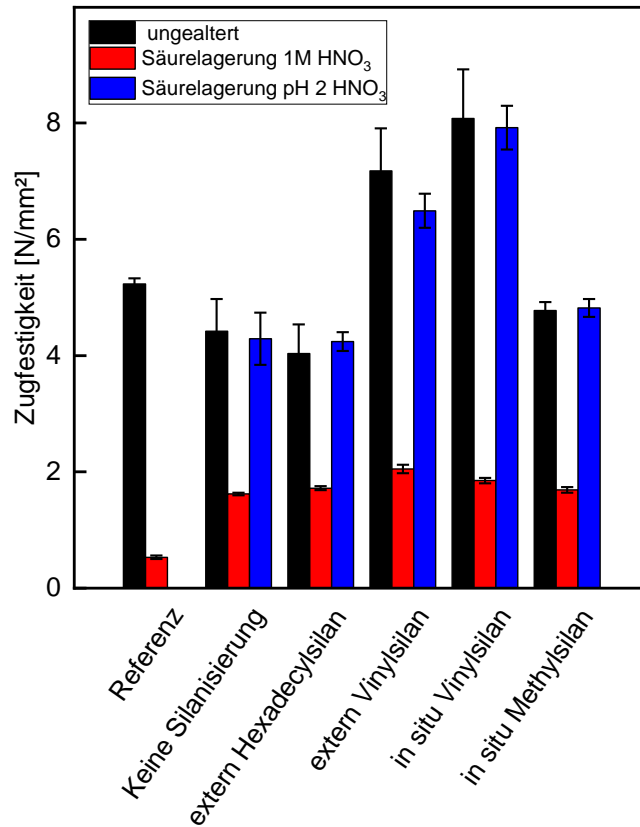


Abbildung 61: Zugfestigkeit in Abhängigkeit der Füllstoffbehandlung und Säurekonzentration

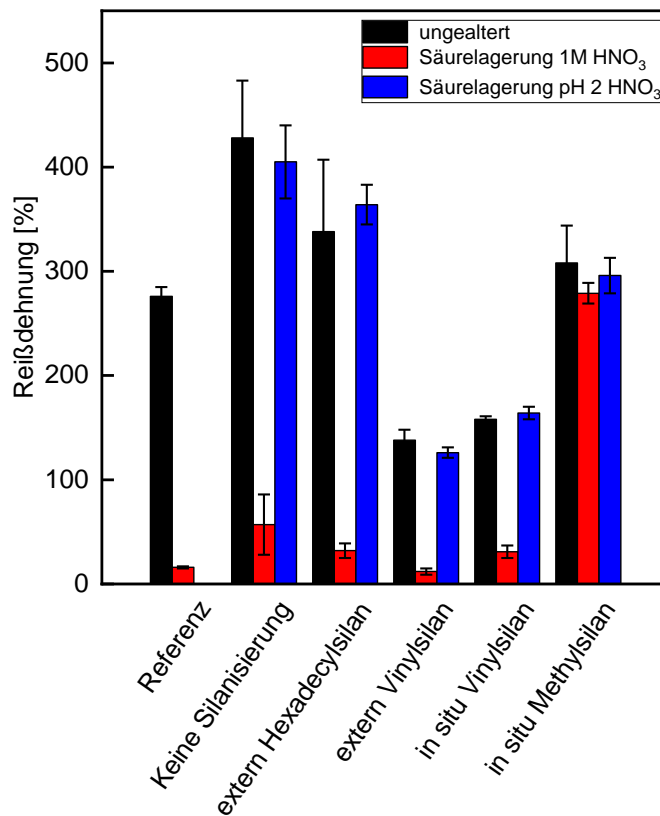


Abbildung 62: Reißdehnung in Abhängigkeit von der Füllstoffbehandlung und der Säurekonzentration

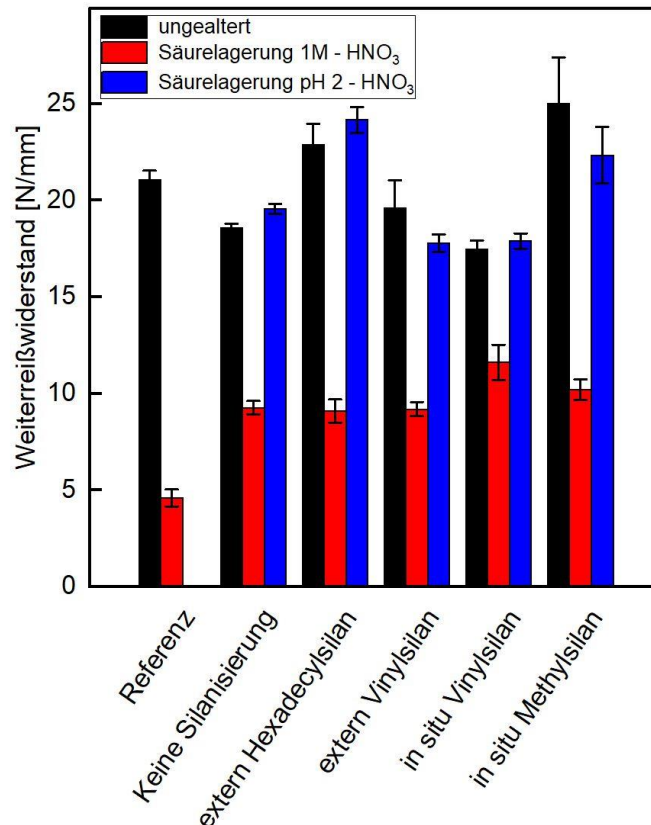


Abbildung 63: Weiterreißwiderstand in Abhängigkeit von der Füllstoffbehandlung und der Säurekonzentration

Die Messungen der Shore A-Härte in Abhängigkeit von der Füllstoffoberflächenbehandlung und der Säurebeanspruchung lieferten die in Abbildung 64 gezeigten Ergebnisse. Die Shore A-Härte nimmt nach Säurelagerung deutlich ab. Weitere Interpretationen lässt die Abhängigkeit der Härte nicht zu.

Der relative Masseverlust in Abhängigkeit von der Füllstoffoberflächenbehandlung und der Säurebeanspruchung lieferten die in Abbildung 65 gezeigten Ergebnisse. Der Masseverlust ist in der stärkeren 1-molarigen Salpetersäure grundsätzlich erheblich höher als in der schwächeren Säure. Auch lässt sich feststellen, dass es mit keiner Behandlungstechnik gelingt den Masseverlust deutlich unter den der Referenz zu drücken. Einen in beiden Säuren nur gering gestiegenen relativen Masseverlust kann man durch die Behandlung mit externem Vinylsilan erreichen.

Werden die Proben nach der Säurelagerung dem IPT-Test unterzogen kann identifiziert werden, welchen Einfluss Säuren auf die elektrischen Eigenschaften des Silikonwerkstoffs haben und inwiefern diese elektrischen Eigenschaften durch die Füllstoffoberflächenbehandlung beeinflusst werden können. Der ermittelte relative Masseverlust der IPT-Prüfung ist in Abbildung 66 dargestellt. Es kann nachgewiesen werden, dass der IPT-Test grundsätzlich eine hohe Sensitivität gegenüber der Säurelagerung aufweist. Der relative Masseverlust steigt exponentiell mit der Konzentration der verwendeten Salpetersäure von unter 0,5 ‰ auf 2,5 ‰ bei Salpetersäure mit pH 2 und auf knapp 20,0 ‰ für 1M Salpetersäure an. Der Effekt der Füllstoffoberflächenbehandlung mittels verschiedener Substanzen ist eher als gering bzw. inkonsistent einzustufen. Besonders beim Referenzmaterial ist der relative Masseverlust beim IPT-Test immer gestiegen. Nach der Behandlung mit der 1M Salpetersäure sind die Werte ebenfalls alle gestiegen und es ist kein für die Anwendung positiver Effekt festzustellen. Lediglich bei der Prüfung nach Säurelagerung in pH 2 Salpetersäure lassen sich deutliche Effekte hin zu geringen relativen Masseverlusten erkennen. Die

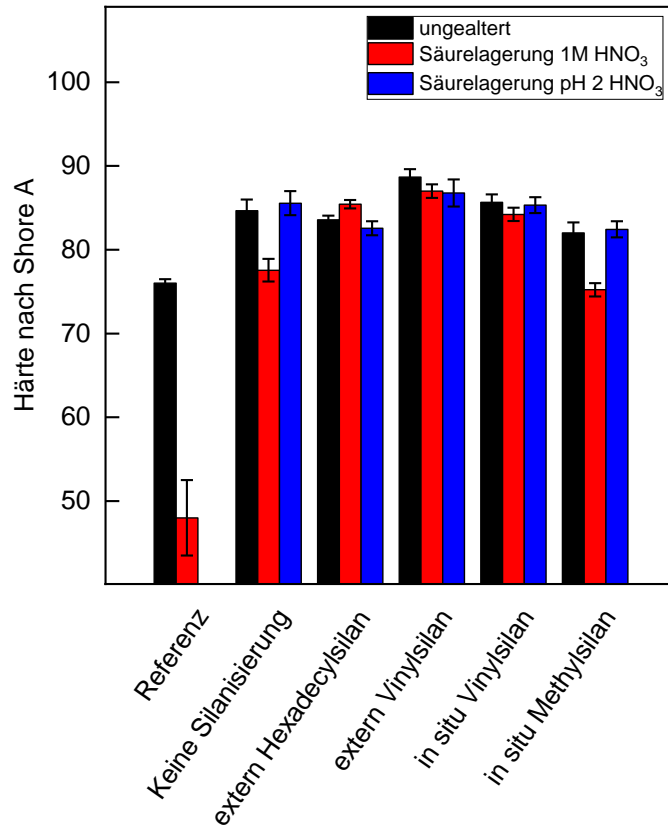


Abbildung 64: Härteveränderung in Abhängigkeit der Säurekonzentration und der Füllstoffbehandlung

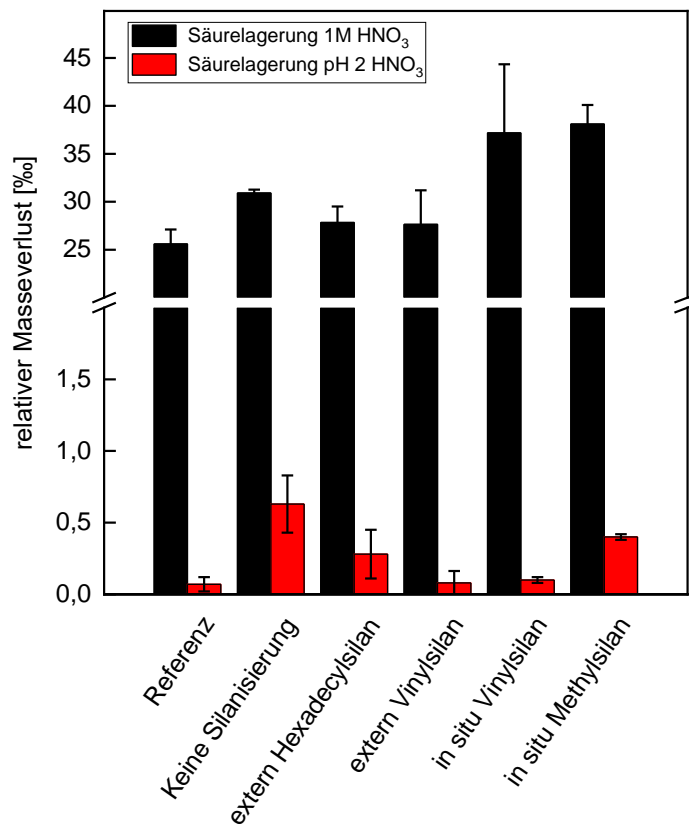


Abbildung 65: Relativer Masseverlust durch Säurelagerung in Abhängigkeit von der Füllstoffkonzentration und der Säurekonzentration

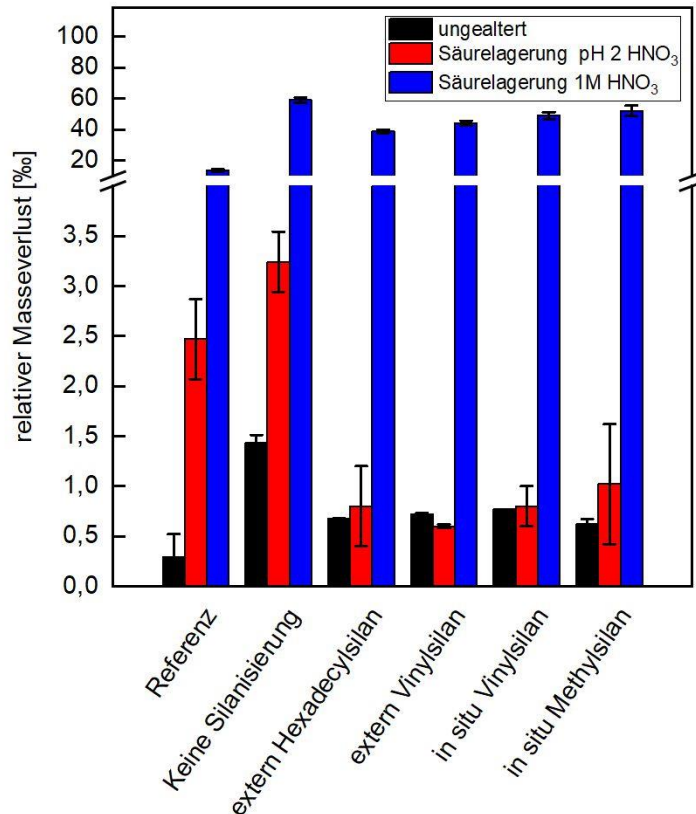


Abbildung 66: Relativer Masseverlust bei IPT mit vorheriger Säurelagerung

besten Ergebnisse mit dem geringsten relativen Masseverlust konnten erneut mit der Behandlung mit externen Vinylsilan festgestellt werden. Hier sinkt der relative Masseverlust von 2,5 ‰ auf 0,5 ‰. Dieses Ergebnis ist für die praktische Anwendung als besonders vorteilhaft zu bewerten, da in der Praxis davon auszugehen ist, dass eine Säurebildung auf dem Silikonwerkstoff mit einem pH-Wert von 2 wahrscheinlicher ist als die Bildung einer Säure mit einem pH-Wert nahe 0. Vermutet wird, dass Silane das Füllstoffnetzwerk schützen.

Mit und ohne Säurelagerung wurde in Abhängigkeit der Füllstoffoberflächenbehandlung der Randwinkel von diskreten Wassertropfen auf der Silikonwerkstoffoberfläche mittels Kontaktwinkelmessungen bestimmt. Die Ergebnisse der Messung sind in Abbildung 67 dargestellt. Die Säurealterung in 1M Salpetersäure verringert nahezu durchweg den Randwinkel. Bei der Referenz sinkt der Kontaktwinkel um 20°, bleibt jedoch noch im hydrophoben Bereich über 90°. Nach der Füllstoffoberflächenbehandlung liegen, wie bereits diskutiert, die Randwinkel bereits bei der Referenz um über 20° niedriger und sind somit bereits vor der Alterung nur noch knapp im hydrophoben Bereich. Durch die Säurelagerung sinkt der Randwinkel bei allen Behandlungsmethoden außer der Behandlung mit externen Vinylsilan zwischen 10 – 30° weiter ab. Daher stellen diese Füllstoffoberflächenbehandlungsmethoden keinen Benefit für die Hydrophobie des Silikonwerkstoffe dar. Jedoch konnten Randwinkel- und damit Hydrophobieerhöhungen durch die Behandlung mit externen Vinylsilan nachgewiesen werden. Die Proben bleiben auch nach dem Alterungsprozess mit einer Steigerung des Randwinkels leider im nicht hydrophoben Bereich. Dennoch zeigt dieses Resultat, dass es möglich ist, positive Effekte mit einer Füllstoffoberflächenbehandlung zu erreichen.

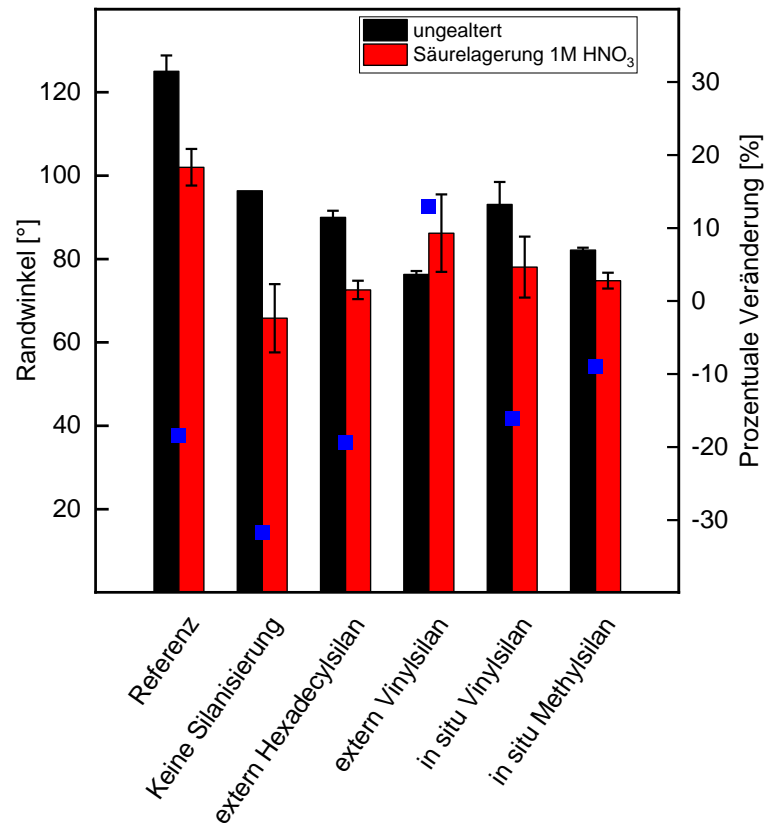


Abbildung 67: Veränderung der Hydrophobie durch Säurelagerung

Die Säurelagerung der Silikonwerkstoffe beeinflusst signifikant die Eigenschaften des Isolationswerkstoffs und ist damit ein wichtiger Faktor zur Bewertung der Funktionalität der Silikonwerkstoffe. Bezüglich der Füllstoffoberflächenbehandlung wurden durchwachsene Ergebnisse festgestellt. Insgesamt konnte mit der externen Vinylsilanbehandlung der Füllstoffoberfläche bei jeder durchgeführten Prüfung, die am stärksten positiven Effekte nach der Säurelagerung nachgewiesen werden.

5.4 Bewertung des Einflusses von Silanen auf die Säurebeständigkeit von ATH-gefüllten Silikonelastomeren

Im Folgenden sollen die allgemeinen stoffspezifischen Werkstoffeigenschaften und die Säurebeständigkeit der Silikonmischung mit unterschiedlich behandeltem (silanisiertem) ATH bewertet werden. Um den polaren Füllstoff ATH optimal an die unpolare Silikonmatrix binden zu können, ist eine Oberflächenbehandlung vorteilhaft. Ziel der Oberflächenbehandlung ist die Optimierung der mechanischen Eigenschaften, die Reduktion der Löslichkeit, die Verbesserung der UV-/Witterungs- und Temperaturbeständigkeit und die Erhöhung der maximal einarbeitbaren Füllstoffmenge. In der Regel werden dafür bifunktionelle Verbindungen wie Silane eingesetzt, wobei sich hydrolysierbare, reaktive Endgruppen mit dem Füllstoff verbinden und organofunktionelle Gruppen (Silan) mit der Polymermatrix reagieren können. Da ATH einen amphoteren Charakter besitzt und sowohl mit Säuren als auch mit Basen reagieren kann, wird durch die Verwendung von Silanen und die damit verbundene optimierte Einbindung in die Silikonmatrix versucht die Säurebeständigkeit zu erhöhen.

Durch die Säurebeanspruchung werden alle Werkstoffeigenschaften beeinflusst. Die Versuche haben gezeigt, dass Zugfestigkeit, Weiterreißwiderstand und Bruchdehnung (bzw. Reißdehnung) im Durchschnitt um ca. 70 % abnehmen. Die Oberflächeneigenschaften wie Härte und Hydrophobie werden ebenfalls vermindert (ca. 12 %). Am stärksten wird die Erosionsbeständigkeit vermindert. Der im Schiefe-Ebene-Test verursachte Masseverlust erhöht sich nach der Säurelagerung im Durchschnitt um den Faktor 59.

a) Silikonmischung mit unsilanisiertem ATH

Aufgrund der oben genannten Gründe sollte die mit unsilanisiertem ATH gefüllte Silikonmischung, wie sie in den durchgeführten Versuchen verwendet wurde, verminderte mechanische Eigenschaften, erhöhte Knetzeit und niedrige Säurebeständigkeit aufweisen. Diese Ergebnisse konnten allerdings nur teilweise nachgewiesen werden. Die Einarbeitung des unsilanisierten ATHs erforderte nachweislich nicht mehr Zeit als die Homogenisierung einer Mischung mit silanisiertem ATH. Die mechanischen Eigenschaften der Silikonmischung sind vergleichbar mit den anderen Silikonmischungen, lediglich die Bruchdehnung ist wesentlich höher als bei Vergleichsmischungen, bei denen der Füllstoff mit anderen Silanen behandelt wurde. Im Vergleich zur Referenz zeigt sich eine leicht niedrigere Zugfestigkeit sowie Weiterreißwiderstand. Deutliche Unterschiede zeigen sich bei der Hydrophobie, die unterhalb der Referenzmischung lag, aber im Vergleich zu den anderen Mischungen mit am höchsten war. Die Erosionsfestigkeit der mit unsilanisiertem ATH gefüllten Mischung liegt (Masseverlust = 1,43 %) deutlich unter dem Durchschnitt (0,8 %). Die stoffspezifischen Eigenschaften sind in Abbildung 68 schematisch dargestellt.

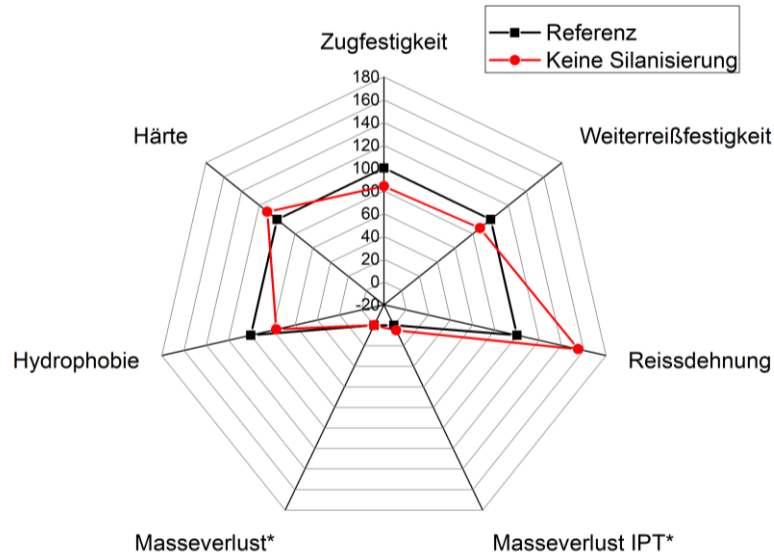


Abbildung 68: Eigenschaftsprofil des Silikons mit unsilanisiertem ATH

Durch die Säure werden die mechanischen Eigenschaften stark reduziert, deutliche Unterschiede im direkten Vergleich zu den anderen Mischungen waren aber nicht zu erkennen. Überraschend ist, dass auch Säuren mit niedrigeren Konzentrationen massive Eigenschaftsveränderungen hervorrufen konnten. Der relative Masseverlust durch Säurelagerung lag über dem Durchschnitt, was für die These spricht, dass die Silanisierung einen positiven Einfluss auf die Säurebeständigkeit von ATH-gefüllten Silikonelastomeren hat. Dies zeigt sich auch bei der Messung der Erosionsbeständigkeit nach Säurelagerung. Hier hat das Silikon mit unsilanisiertem ATH den höchsten Masseverlust. Die Veränderungen der Materialeigenschaften durch die Säurebeanspruchung werden nachfolgend in Abbildung 69 gezeigt.

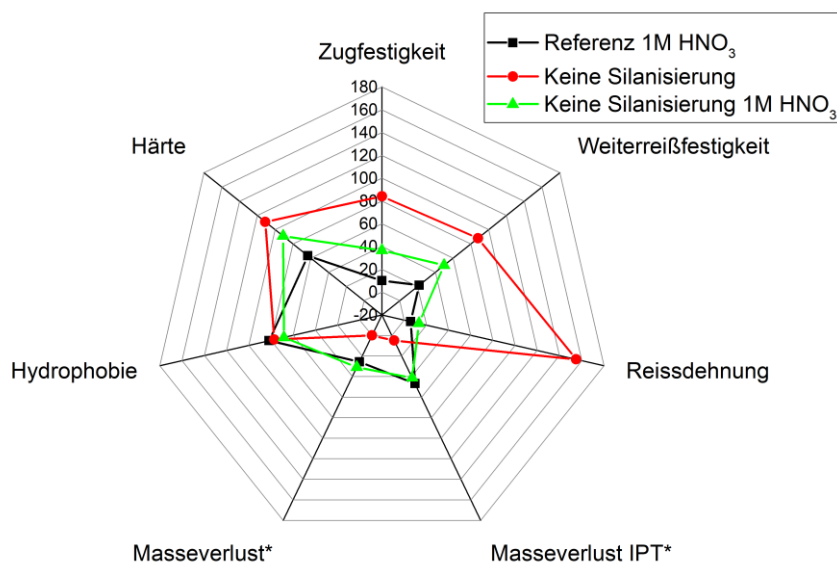


Abbildung 69: Eigenschaftsprofil des Silikons mit unsilanisiertem ATH nach Säurelagerung

b) Silikonmischung mit hexadecylsilanisierem ATH

Dieses Silikon weist im ungealterten Zustand die geringste Zugfestigkeit auf, ist von allen mit silanisierten ATH gefüllten Mischungen die dehnbarste. Da auch der Weiterreißwiderstand (Weiterreißfestigkeit) hoch ist, würde man hier auf eine eher gute Anbindung des Füllstoffs an die Matrix schließen. Die elektrischen Eigenschaften des Silikons sind leicht schlechter als die der Referenzmischung. Die Unterschiede zwischen der Referenzmischung und dem ungealterten, optimierten Material sind in Abbildung 70 gezeigt.

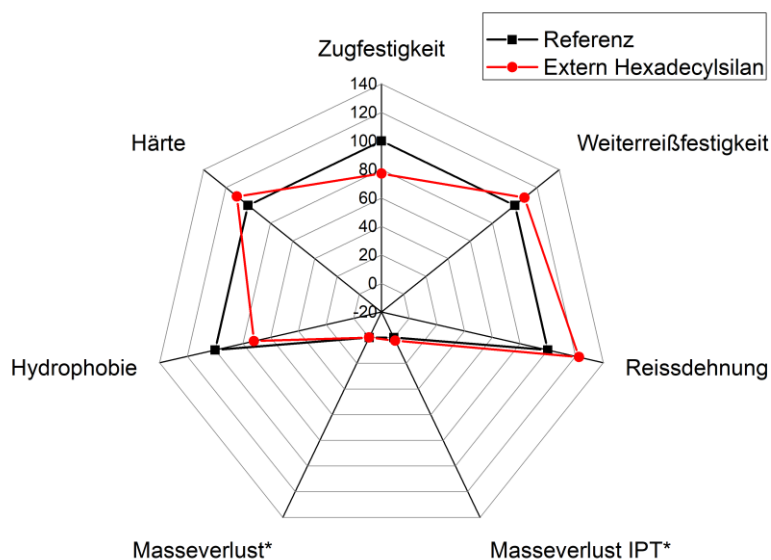


Abbildung 70: Eigenschaftsprofil des Silikons mit extern hexadecylsilanisierem ATH

Wie in Abbildung 71 dargestellt, wird durch die Säure hauptsächlich die Weiterreißfestigkeit (Weiterreißwiderstand) und die Reißdehnung vermindert. Offenbar wird das Material durch die Säurebeanspruchung spröde, was auch anhand der gestiegenen Shore A-Härte festgestellt werden kann. Der Masseverlust durch Säurelagerung ist geringer als bei anderen Mischungen und auch die elektrischen Eigenschaften werden durch die Säurealterung weniger stark reduziert als bei den Vergleichs-Mischungen.

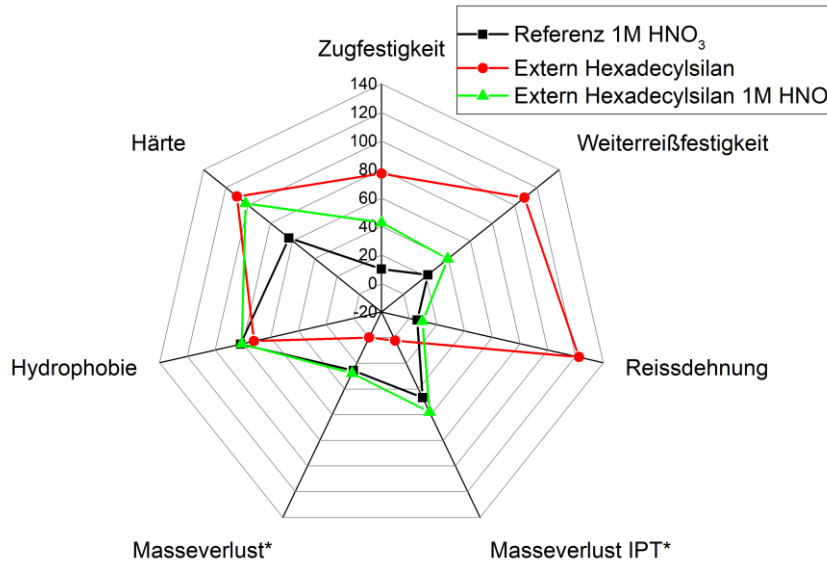


Abbildung 71: Eigenschaftsprofil des Silikons mit extern hexadecylsilanisierem ATH nach Säurelagerung

c) Silikonmischung mit vinylsilanisierem ATH

Auffallend bei diesen Silikonmischungen ist die hohe Zugfestigkeit, die geringe Reißdehnung und die hohe Härte. Diese Silikone sind merklich spröder und härter als die anderen Varianten, auch das Rückstellvermögen nach Biegebeanspruchung (Resilienz) ist subjektiv niedriger. Möglicherweise dienen die Vinylgruppen auf der Füllstoffoberfläche als gute Reaktionspartner zum Peroxid, was zu einer erhöhten Vernetzungsdichte zwischen Polymer und Füllstoff führen und somit der Grund für die erhöhten mechanischen Werkstoffeigenschaften sein könnte. Die elektrischen Werkstoffeigenschaften sind vergleichbar mit den anderen Silikonem, jedoch ist der Kontaktwinkel des aufgesetzten Wassertropfens am niedrigsten unter allen untersuchten Mischungen. Durch die in-situ-Silanisierung werden die geschilderten Eigenschaften verstärkt (Abbildung 72).

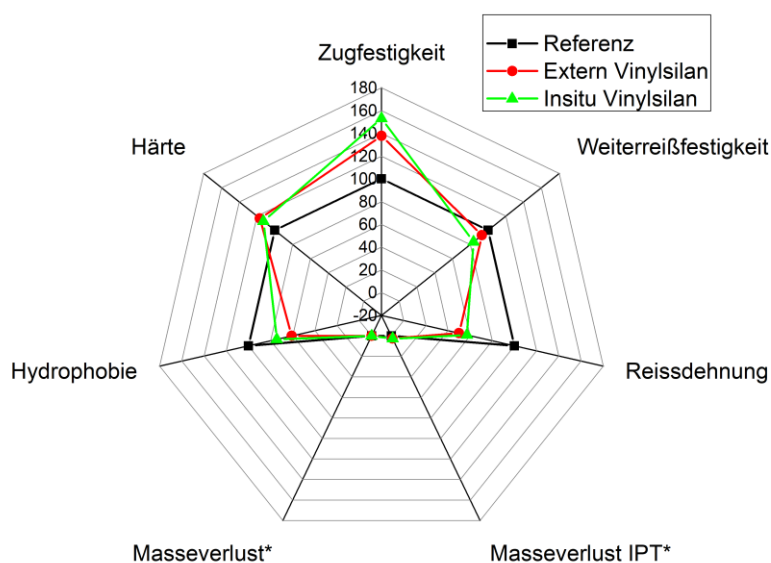


Abbildung 72: Eigenschaften der Mischungen mit vinylsilanisierem ATH

Durch die Säure wird das Material stark geschädigt. Besonders auffallend ist die Verminderung der Reißdehnung. Ungewöhnlich ist, dass durch die Säurebeanspruchung die Hydrophobie steigt, möglicherweise werden hierbei vermehrt Silikon-Oligomere freigesetzt, die durch die stark vernetzte Molekülstruktur im ungealterten Zustand nicht zur Oberfläche gelangt sind. Durch die in-situ-Silanisierung wird die Säurebeständigkeit herabgesetzt. Die Verminderung der mechanischen Eigenschaften ist stärker ausgeprägt als bei der extern silanisierten Mischung (Abbildung 73).

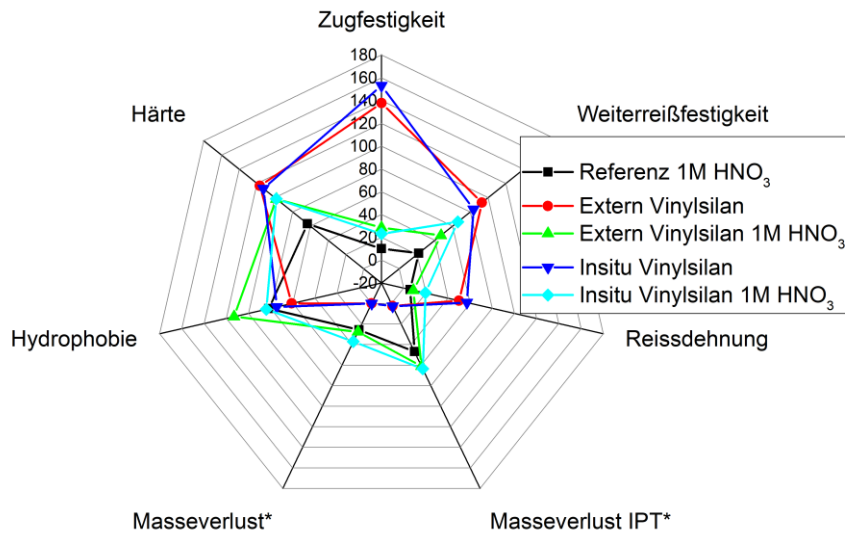


Abbildung 73: Eigenschaften des Silikons nach Säurealterung

d) Silikonmischung mit methylsilanisertem ATH

Diese Mischung hat eine geringere Zugfestigkeit als die Referenz, jedoch eine sehr gute Weiterreißfestigkeit (Weiterreißwiderstand) und Reißdehnung. Die Mischung ist weicher und zäher als die vergleichbaren Silikone hat aber eine vergleichsweise niedrige Hydrophobie. Die elektrischen Eigenschaften sind aus ingenieurtechnischer Sicht gut. Das Eigenschaftsprofil ist in Abbildung 74 dargestellt.

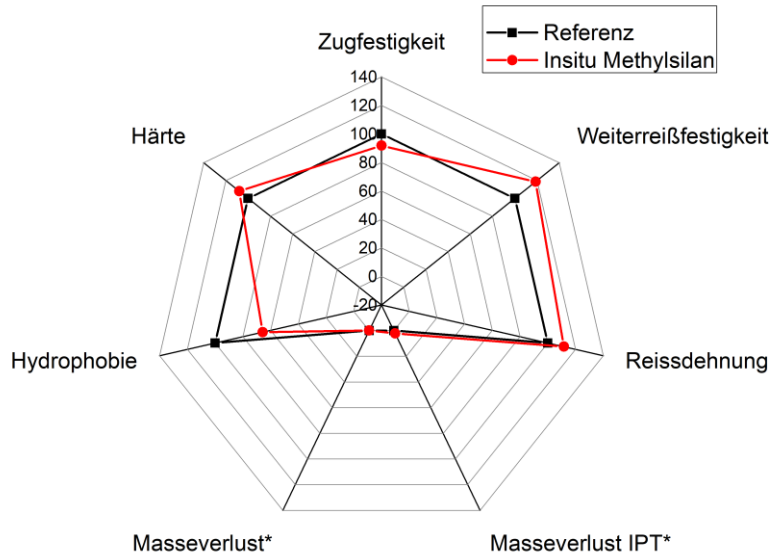


Abbildung 74: Eigenschaftsprofil des Silikons mit methylsilanisierem ATH

Wie auch bei den anderen Silikonen nehmen die mechanischen Werkstoffeigenschaften durch die Säurebeanspruchung massiv ab. Ebenso nehmen die Hydrophobie und die Härte des Materials deutlich ab, wobei die relative Veränderung über der der Referenzmischung liegt. Der Masseverlust während des Schiefe-Ebene-Tests nach Säurelagerung ist im Vergleich zu den übrigen untersuchten Mischungen am höchsten (Abbildung 75).

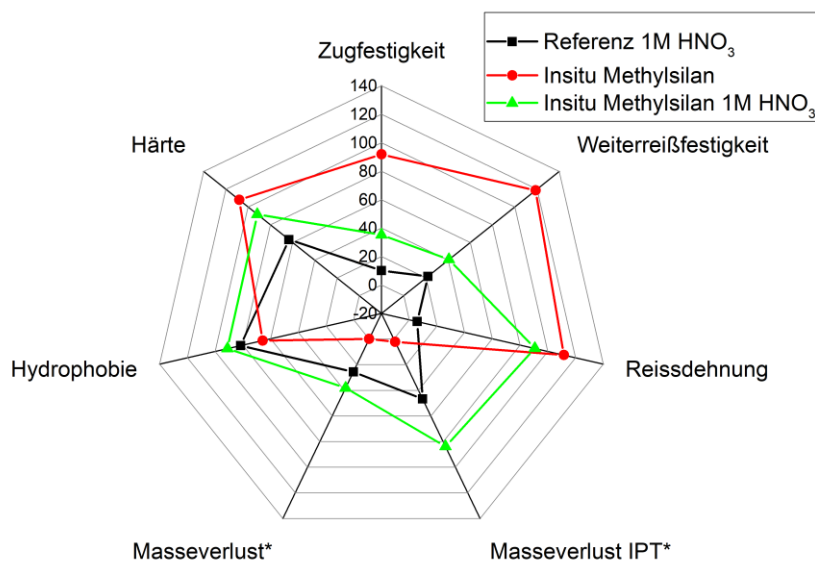


Abbildung 75: Eigenschaften des Silikons mit Methylsilanisierem ATH nach Säurelagerung

e) Unterschied zwischen in-situ und extern aufgetragenen Silanen

Die Beurteilung der Werkstoffeigenschaften, welche durch den Silanisierungsprozess verursacht wurden, ist nicht trivial. Dies liegt vor allem daran, dass sich Vinylsilan und Methylsilan so

unterschiedlich verhalten. Das Vinylsilan wirkt verstärkend und erhöht die Sprödigkeit des Materials. Das Methylsilan wirkt genau gegensätzlich. Es scheint so, als würde der Vernetzer mit den Vinylgruppen des flüssigen Silans reagieren, wohingegen dieser Effekt beim Methylsilan nicht beobachtet wurde. Dass hier unterschiedliche Effekte vorliegen, ist auch anhand der Kaltwasseraufnahme feststellbar. Hier weist das vinylsilanierte ATH die geringste Wasseraufnahme auf. Im Gegensatz dazu weist das methylsilanierte ATH die höchste Wasseraufnahme unter den Silikonen auf, die mit silanisierem ATH hergestellt wurden. Auch die Referenzmischung, die mit einem in-situ-Alkylsilan hergestellt wurde, zeigt vergleichbare Eigenschaften. Somit bleibt als eine wesentliche Erkenntnis, dass in-situ eingebrachte Silane die Vernetzungsprozesse stark beeinflussen können. Dieser Effekt tritt bei extern oberflächenbehandelten Füllstoffen nicht auf.

f) Zusammenfassender Überblick

In diesem Kapitel wurden die stoffspezifischen und alterungsspezifischen Eigenschaftsänderungen von Silikonmischungen mit unterschiedlich oberflächenbehandeltem ATH vorgestellt. Dabei wurden die Eigenschaften mit der zu optimierenden Referenzmischung und dem Verhalten unter Säureeinfluss verglichen. Durch die Säure hat sich das Material mit unsilanisiertem ATH am wenigsten verändert, jedoch war diese Mischung aufgrund der schwachen elektrischen Eigenschaften nur bedingt für den Einsatzzweck geeignet. Das Silikon mit der besten Vergleichbarkeit zur Referenz ist dasjenige mit extern-vinylsilanisierem ATH. Allerdings fällt diese Rezeptur wegen der hohen Sprödigkeit und Härte negativ auf. Die Mischung mit in-situ-vinylsilanisierem ATH zeigt leider eine sehr schwache Erosionsfestigkeit, was für den Einsatzzweck ungünstig erscheint. Ebenso verhält es sich beim methylsilanisierem ATH, besonders im gealterten Zustand. Unter Abwägung aller Eigenschaftsänderungen erscheint die Rezeptur mit **hexadecylsilanisierem ATH** als die geeignetste, da sie sowohl im ungealterten als auch im gealterten Zustand gute Materialeigenschaften verursacht, welche aber teilweise geringer (schlechter) als die der Referenzmischung sind.

5.5 Einsatz inerter Füllstoffe

Wie in Kapitel 3.1 beschrieben, wird der Füllstoff ATH durch den Einfluss von Säuren, elektrischen Entladungen und Bewitterung abgebaut, was zur Verminderung der mechanischen und elektrischen Werkstoffeigenschaften führt. Ein Ansatz den Isolierstoff widerstandsfähiger zu machen, besteht darin, das ATH teilweise gegen chemisch beständigere Füllstoffe zu substituieren. In diesem Kapitel wird diese Herangehensweise überprüft. Dabei kommen zwei verschiedene Bariumsulfat-Typen (BaS) mit unterschiedlicher Partikelgröße ($D_{50} = 1,3 \mu\text{m}$ und $D_{50} = 4,0 \mu\text{m}$) und die Füllstoffe Glimmer (Gl) und Siliziumdioxid (SiO_2) mit verschiedenen Füllstoffanteilen zum Einsatz. Im Folgenden werden die Eigenschaften der inert gefüllten Silikonelastomere verglichen und bezüglich ihrer Eignung als Freiluft-Isolierstoffe überprüft.

Bei Betrachtung der Tabelle 21 wird deutlich, dass der Zusatz an Bariumsulfat (Dichte von $4,4 \text{ g/cm}^3$) zu einem deutlichen Anstieg der Materialdichte führt. Ein großer Vorteil von Verbundisolatoren ist das geringe Gewicht im Vergleich zu Glas oder Keramikisolatoren. Dieser Trend, der durch die deutlich höhere Dichte des Bariumsulfats im Vergleich zum ATH ($2,4 \text{ g/cm}^3$), Glimmer ($2,85 \text{ g/cm}^3$) oder Quarzmehl ($2,65 \text{ g/cm}^3$) verursacht wird, wirkt dem Vorteil des geringen Gewichts der Verbundisolatoren entgegen.

Tabelle 21: Dichte inert gefüllter Silikonmischungen

Bezeichnung Einheit	Dichte g/cm^3
Referenz	$1,60 \pm 0,30$
20 BaS(4,0)/100 ATH/OS-I	$2,65 \pm 0,07$
30 BaS(4,0)/90 ATH/OS-I	$2,87 \pm 0,03$
40 BaS(4,0)/80 ATH/OS-I	$3,02 \pm 0,04$
50 BaS(4,0)/70 ATH/OS-I	$3,23 \pm 0,10$
80 BaS(4,0)/40 ATH/OS-I	$3,82 \pm 0,09$

Offenbar wirkt sich besonders das Bariumsulfat mit einer Partikelgröße $D_{50} = 4,0 \mu\text{m}$ positiv auf die mechanischen Eigenschaften des Silikons aus (Abbildung 76). Durch den Zusatz von 13 phr Bariumsulfat steigt die Zugfestigkeit um 12,8 %. Ebenso verhält es sich beim Bariumsulfat mit geringerer Partikelgröße ($D_{50} = 1,3 \mu\text{m}$). Allerdings ist der hierbei beobachtete Effekt nicht so stark. Negativ auf die Zugfestigkeit wirkt sich der Zusatz von Siliziumdioxid (Quarzmehl) aus. Hier sinkt die Zugfestigkeit deutlich mit zunehmender Füllstoffmenge. Beim Zusatz von Glimmer bleibt die Zugfestigkeit auf einem annähernd gleichbleibenden Niveau.

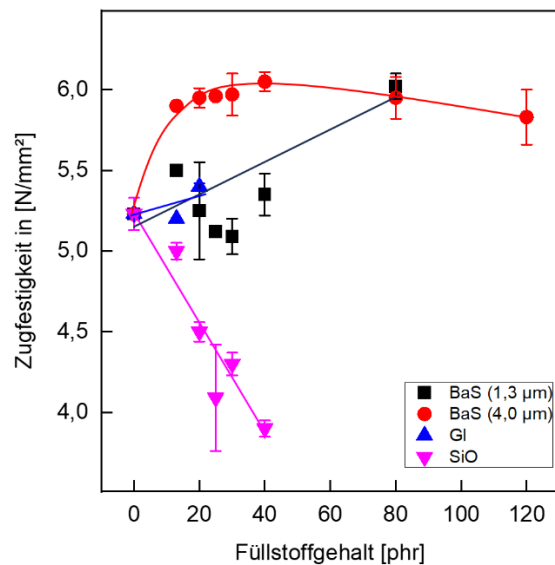


Abbildung 76: Veränderung der Zugfestigkeit in Abhängigkeit des Füllstofftyps und des Füllstoffgehalts

Hinsichtlich des Weiterreißwiderstands zeigt sich kein so deutlicher Trend, wie er beim Einfluss des Füllstofftyps und des Füllstoffgehalts auf die Zugfestigkeit zu beobachten war. Hinsichtlich des Weiterreißwiderstands sorgt der Zusatz von Bariumsulfat zu gleichbleibenden bzw. niedrigeren Werten (Abbildung 77). Glimmer und Quarzmehl verursachen in bestimmten Bereichen eine Erhöhung des Weiterreißwiderstands, allerdings ist die Streuung der Werte sehr hoch. Größere Partikeldurchmesser (Bariumsulfat mit einem $D_{50} = 4,0 \mu\text{m}$) führen erwartungsgemäß zu einem abnehmenden Weiterreißwiderstand. Die größeren Partikel wirken rissfördernd.

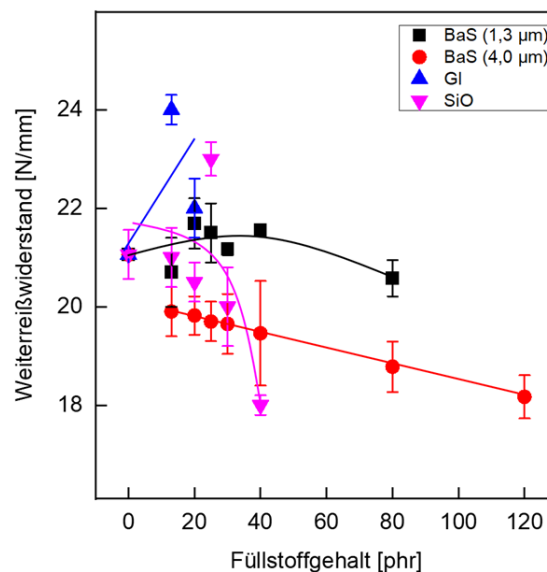


Abbildung 77: Veränderung des Weiterreißwiderstands in Abhängigkeit des Füllstofftyps und des Füllstoffgehalts

Wie aus den in Abbildung 78 dargestellten Ergebnissen hervorgeht, führt der Zusatz von Bariumsulfat zur Verminderung der Härte. Der Zusammenhang zwischen Härte und Füllstoffanteil

an Bariumsulfat ist unabhängig von der Partikelgröße linear. Eine Zumischung von 120 phr Bariumsulfat führt zu einer Verminderung der Härte um 25%. Gegenätzlich verhält es sich bei der stufenweisen Substitution von ATH durch Siliziumdioxid. Der Zusatz von Siliziumdioxid führt zu einer deutlichen Erhöhung der Shore A-Härte. Die ca. 6 mm dicken Prüflinge mit zunehmenden Glimmergehalt konnten nicht entformt werden.

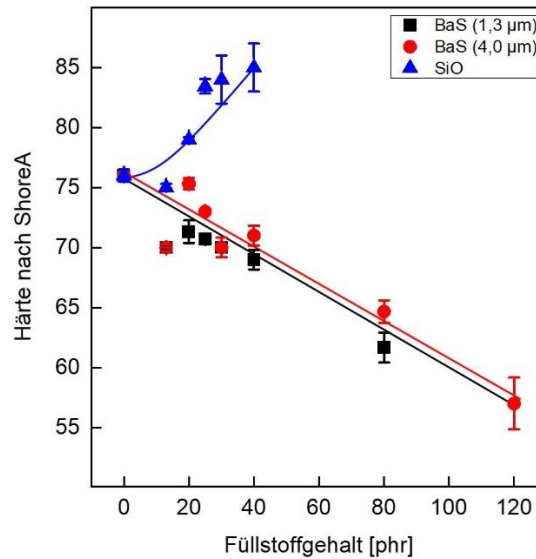


Abbildung 78: Veränderung der Shore A-Härte in Abhängigkeit des Füllstofftyps und des Füllstoffgehalts

Abbildung 79 zeigt die Veränderung der Reißdehnung mit zunehmendem Inertfüllstoff-Anteil. Besonders die mit Bariumsulfat gefüllten Systeme zeigen einen deutlichen Anstieg der Reißdehnung, unabhängig vom Partikeldurchmesser des Füllstoffs. Der Einsatz von Glimmer und Siliziumdioxid vermindert die Reißdehnung deutlich.

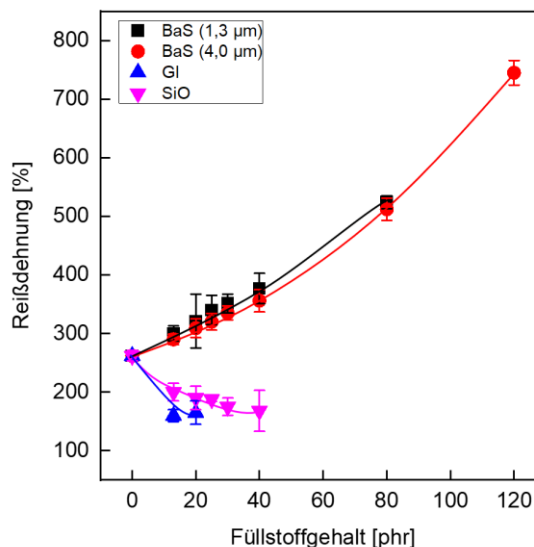


Abbildung 79: Veränderung der Reißdehnung in Abhängigkeit des Füllstofftyps und des Füllstoffgehalts

Bei der in Abbildung 80 dargestellten Lichtbogenfestigkeit in Abhängigkeit vom Füllstofftyp und Füllstoffgehalt zeichnet sich kein klarer Trend ab. Die Compounds liegen in der Regel über den Vorgaben, jedoch ist die Streuung der Werte sehr hoch.

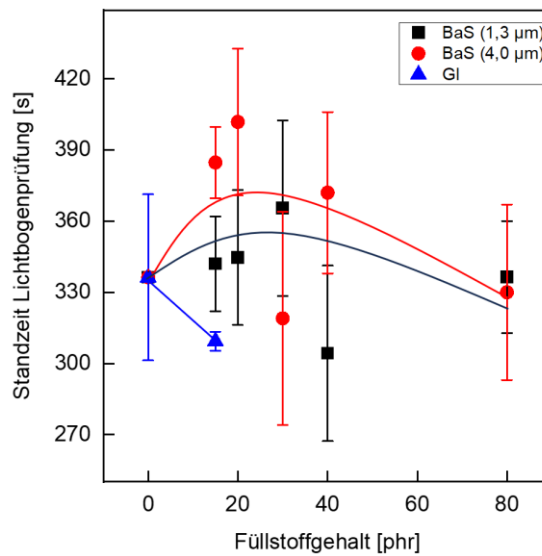


Abbildung 80: Lichtbogenfestigkeit in Abhängigkeit des Füllstofftyps und des Füllstoffgehalts

Laut einschlägiger Fachliteratur (vgl. Abbildung 16, Seite 15) sind mindestens 30–50 Ma.-% des Füllstoffs ATH erforderlich, um eine ausreichende Erosionsbeständigkeit bei Silikonelastomeren zu erreichen. Dieser Wert konnte auch bei den in Tabelle 22 gezeigten Ergebnissen nachgewiesen werden. Diejenigen Silikone, die mit 80 phr Inertfüllstoff-Anteil gefüllt waren, was einem relativen Masseanteil von 36 % entspricht, fielen im Test aus. An der Perkolationschwelle von ca. 30 % scheint eine starke Reduktion der Erosionsfestigkeit vorzuliegen, da die Mischungen mit 25 % oder 27 % (entspricht 55 und 60 phr) problemlos bestanden haben. Möglicherweise spielt auch die relative Wärmeleitfähigkeit des Elastomers eine Rolle, da bei den bariumsulfatgefüllten Systemen ein deutlicher Trend hinsichtlich der Kriechspurlänge feststellbar ist, was bei den siliziumoxidgefüllten Systemen nicht der Fall ist. Die Kombination des Inertfüllstoffs mit silanisiertem ATH (letzte Zeile der Tabelle) führte nicht zu einer nachweisbaren Verbesserung der Erosionsfestigkeit.

Die unterschiedlichen Füllstoffe wirken sich kaum auf die Hydrophobie im ungealterten Zustand aus. Die Untersuchungen zeigten, dass der Kontaktwinkel θ am ruhenden Wassertropfen aller Mischungen im Bereich von 119° und 125° liegt und es keine signifikanten Unterschiede zwischen der Referenzmischung und den untersuchten Silikonem gibt.

Tabelle 22: Erosionsbeständigkeit inertgefüllter Silikonelastomere

Bezeichnung	Relativer mittlerer Masse-verlust m_{50} ‰	Mittlere Erosions-länge l_{50} mm	Mittlere Erosions-tiefe t_{50}	Testergebnis
Einheit				
Referenz	0,29	5,20	0,52	Bestanden
20 BaS(4,0)/ 100 ATH/OS-I	1,34	5,80	0,64	Bestanden
30 BaS(4,0)/ 90 ATH/OS-I	1,41	5,80	0,66	Bestanden
40 BaS(4,0)/ 80 ATH/OS-I	0,97	5,00	0,58	Bestanden
55 BaS(4,0)/ 55 ATH/OS-I	0,86	6,67	0,54	Bestanden
80 BaS(4,0)/ 40 ATH/OS-I	55,56	25,80	3,89	3/5 Nicht bestanden*
20 BaS(1,3)/ 100 ATH/OS-I	1,20	5,23	0,57	Bestanden
30 BaS(1,3)/ 90 ATH/OS-I	1,02	6,40	0,74	Bestanden
40 BaS(1,3)/ 80 ATH/OS-I	1,61	6,60	1,03	Bestanden
80 BaS(1,3)/ 40 ATH/OS-I	65,8	46,00	5,58	5/5 Nicht bestanden**
55 SiO(16)/ 65 ATH/OS-I	0,38	4,08	0,4	Bestanden
55 SiO(16)/ 65 ATH/HS-E	0,64	4,51	0,35	Bestanden

*) Ausfallgrund: 3 von 5 Prüflingen überschritten das Lochfraß-Kriterium

***) Ausfallgrund: 3 von 5 überschritten die maximalen Erosionslänge und 2 das Lochfraß-Kriterium

5.5.1 Säurelagerung

Durch die Säurelagerung wird die Werkstoffmorphologie, die mechanischen und elektrischen Eigenschaften stark angegriffen und vermindert. In diesem Kapitel wird untersucht, welchen Einfluss der Zusatz inerter Füllstoffe auf die Säurebeständigkeit von ATH-gefüllten Silikonen hat.

Auffallend ist vor allem die starke Rissbildung, die nach der Säurebeanspruchung der Referenzmischung sichtbar wird. Nachfolgend wird der Einfluss des Inert-Füllstoffanteils auf die Rissneigung des Silikons analysiert. Wie mehrfach in dieser Untersuchung nachgewiesen, hat die Salpetersäure einen deutlich schädlicheren Effekt auf die Silikonoberfläche als die Schwefelsäure. Um die Unterschiede zwischen den einzelnen Mischungen deutlich herausstellen zu können, wurden die nachfolgend gezeigten Silikonproben für 168 h in 1-molarer Salpetersäure gelagert.

Wie in den lichtmikroskopischen Aufnahmen (Abbildung 81 - Abbildung 91) zu sehen ist, hat der Zusatz von Bariumsulfat einen positiven Einfluss auf die Säurebeständigkeit der ATH-gefüllten Silikone. So wird die Rissneigung kontinuierlich durch den Zusatz von Bariumsulfat verbessert, bis ab einem Füllstoffanteil von > 40 phr Bariumsulfat keine Risse mehr festgestellt werden konnten. Dieser Effekt tritt bei der Vergleichsmischung mit dem Füllstoff Bariumsulfat der Korngröße von 4,0 µm bereits ab einem Füllstoffanteil von > 30 phr ein.



Abbildung 81: Referenzmischung nach Säurelagerung
(1M HNO₃)

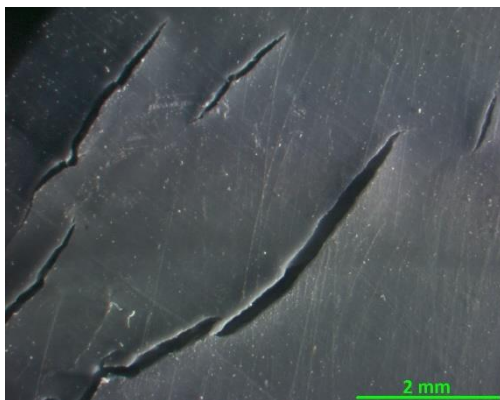


Abbildung 82: 20 BaS(1,3)/100 ATH/OS-I säuregealtert



Abbildung 83: 20 BaS(4,0)/100 ATH/OS-I säuregealtert

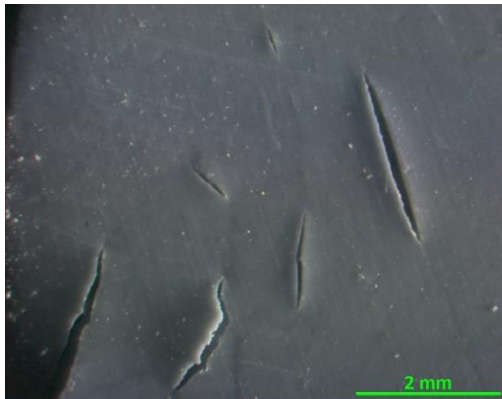


Abbildung 84: 30 BaS(1,3)/100 ATH/OS-I säuregealtert

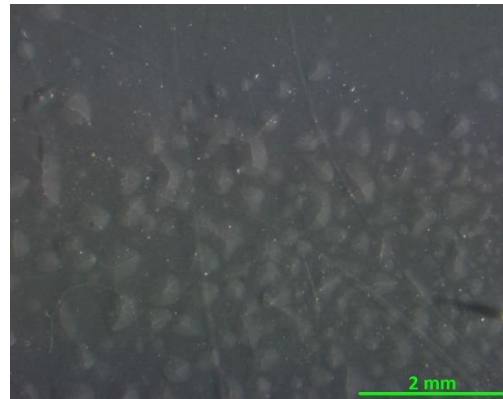


Abbildung 85: 30 BaS(4,0)/100 ATH/OS-I säuregealtert



Abbildung 86: 40 BaS(1,3)/100 ATH/OS-I säuregealtert

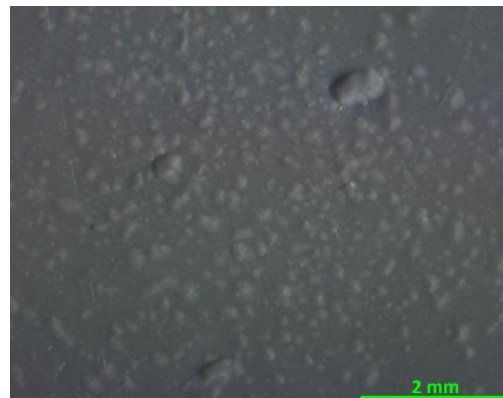


Abbildung 87: 40 BaS(4,0)/100 ATH/OS-I säuregealtert

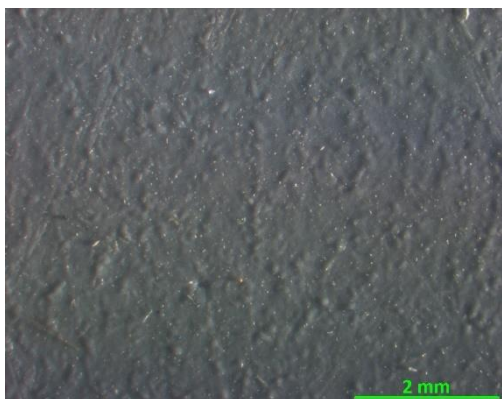


Abbildung 88: 80 BaS(1,3)/100 ATH/OS-I säuregealtert

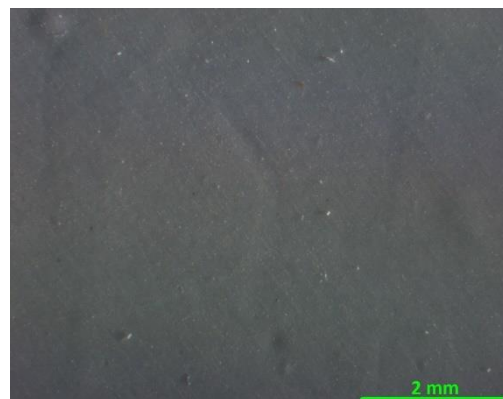


Abbildung 89: 80 BaS(4,0)/100 ATH/OS-I säuregealtert

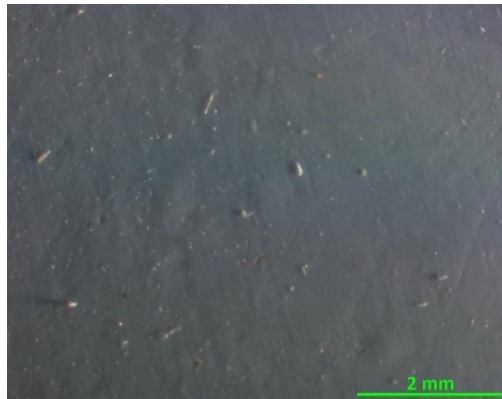


Abbildung 90: 120 BaS(1,3)/100 ATH/OS-I
säuregealtert

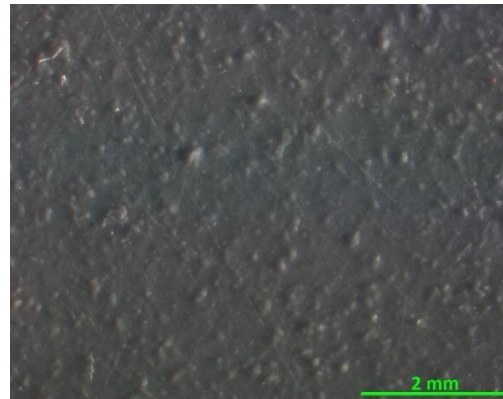


Abbildung 91: 120 BaS(4,0)/100 ATH/OS-I
säuregealtert

Auch bei der mit Siliziumdioxid gefüllten Silikonmischung wurden nach der Säurelagerung Risse festgestellt (Abbildung 92). Jedoch muss hierbei eine deutlich größere Menge an Siliziumdioxid (im Vergleich zum Füllstoff Bariumsulfat) zugegeben werden, um die Bildung von Rissen zu verhindern. Bei reduzierter Säurekonzentration (pH 2) wurden keine Risse festgestellt.

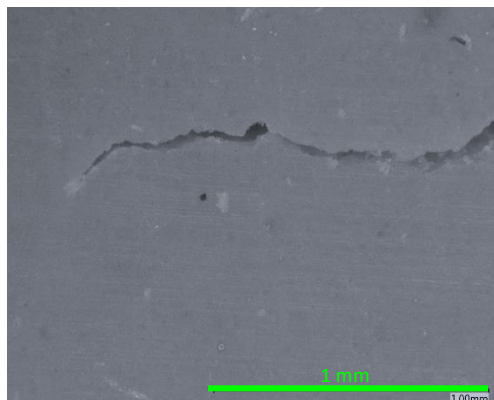


Abbildung 92: 55 SiO(16)/55 ATH/OS-I säuregealtert

Durch die Säurelagerung werden bekannterweise auch die mechanischen Werkstoffeigenschaften abgebaut. Erwartungsgemäß wird das Material vor allem durch Salpetersäure geschädigt. Durch den Zusatz von Bariumsulfat wird die Beständigkeit deutlich erhöht. Dies gilt unabhängig von der verwendeten Korngröße des Füllstoffs (Abbildung 93 und Abbildung 94). Der Einsatz von Siliziumdioxid führt zu einem vergleichbaren Ergebnis nach Säurelagerung. Allerdings wird die Zugfestigkeit im ungealterten Zustand mit steigendem Füllstoffgehalt stark vermindert.

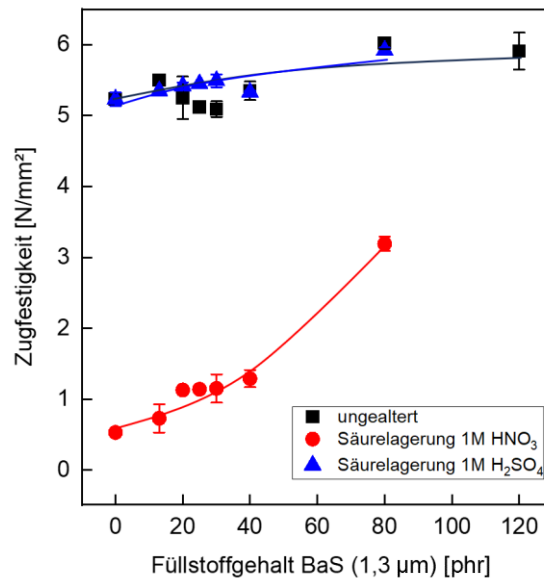


Abbildung 93: Zugfestigkeit nach Säurelagerung von inert gefüllten Silikonmischungen

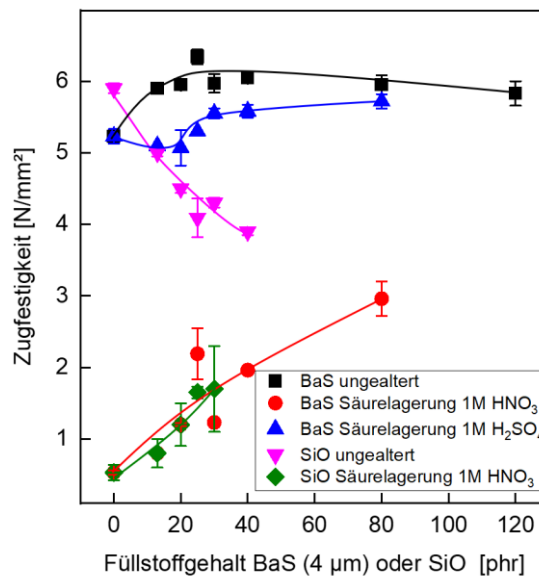


Abbildung 94: Zugfestigkeit inert gefüllter Silikone nach Säurelagerung

Vergleichbare Trends bzw. Auswirkungen des Füllstoffanteils und der Säurelagerung können auch beim Weiterreißwiderstand festgestellt werden (Abbildung 95). Die Salpetersäure schädigt das Material sehr stark. Durch den Einsatz von inerten Füllstoffen (Bariumsulfat $D_{50} = 1,3 \mu\text{m}$) und Siliziumdioxid) kann die durch Säurelagerung verursachte Verminderung des Weiterreißwiderstands abgemildert werden. In Abbildung 96 ist ersichtlich, dass der Füllstoff Siliziumdioxid zu einer deutlicheren Verbesserung führt als die Mischung mit Bariumsulfat mit der größeren Korngröße ($D_{50} = 4,0 \mu\text{m}$). Dieser Effekt ist wie in den zuvor gezeigten Abhängigkeiten auf die rissfördernde Auswirkung größerer Partikel zurückzuführen.

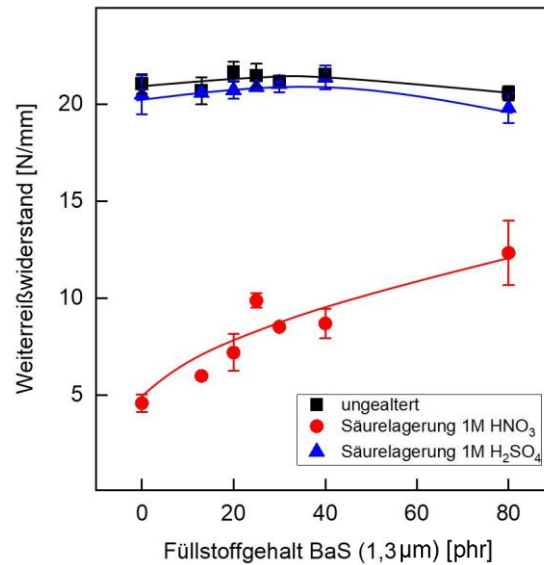


Abbildung 95: Weiterreißwiderstand nach Säurelagerung von inert-gefüllten Silikonmischungen

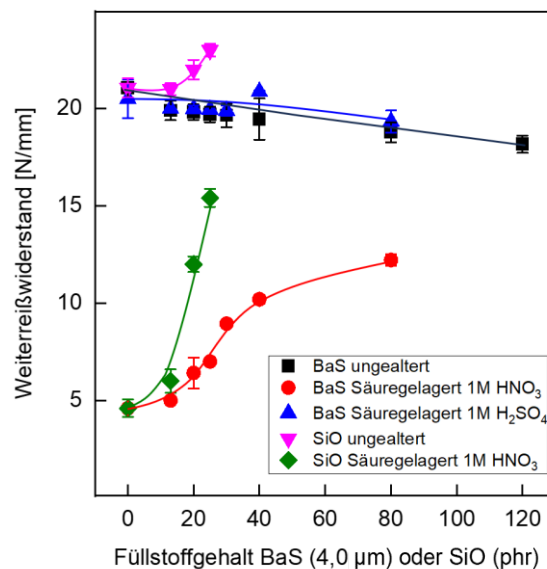


Abbildung 96: Weiterreißwiderstand von inert-gefüllten Silikonmischungen

Wie in Abbildung 97 und Abbildung 98 zu sehen ist, hat der Zusatz von Bariumsulfat einen deutlich positiven Effekt auf die Reißdehnung. Diese wird in der Referenzmischung durch Säurebeanspruchung von 276 % auf 16 % reduziert. Ein solcher Effekt kann bei den inert-gefüllten Mischungen nicht nachgewiesen werden. Bemerkenswert ist, dass der positive Effekt auf die Reißdehnung unabhängig vom Bariumsulfattyp ($D_{50} = 1,3 \mu\text{m}$ bzw. $D_{50} = 4,0 \mu\text{m}$) ist. Hinsichtlich des Einsatzes von Siliziumdioxid zeigt sich ähnlich zur Abhängigkeit der Zugfestigkeit inert-gefüllter Silikone nach Säurelagerung, dass dieser Füllstoff zu einem vergleichbaren Trend wie der Einsatz von Bariumsulfat nach Säurelagerung führt. Allerdings wird die Reißdehnung ähnlich zur Zugfestigkeit im ungealterten Zustand mit steigendem Füllstoffgehalt an Siliziumdioxid stark vermindert (vgl. Abbildung 94).

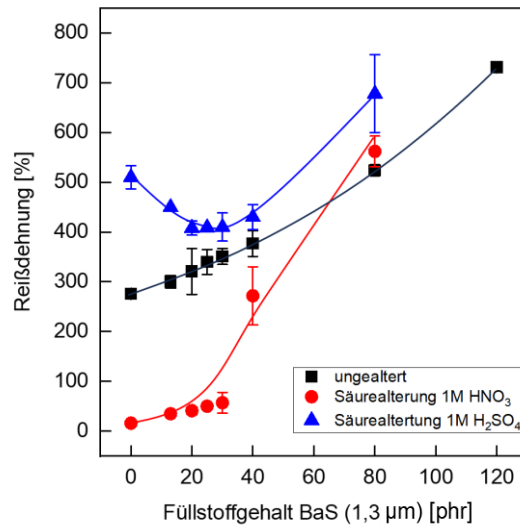


Abbildung 97: Reißdehnung nach Säurelagerung von inert gefüllten Silikonmischungen

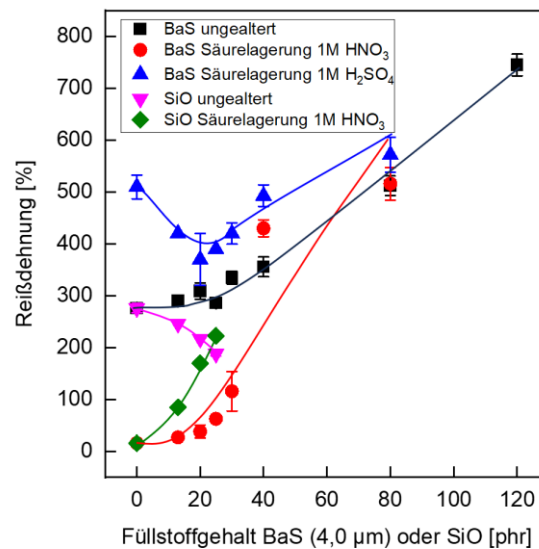


Abbildung 98: Reißdehnung von Säuregelagerten Silikonmischungen

Wie aus den in Abbildung 99 dargestellten Ergebnissen hervorgeht, führt der Zusatz von Bariumsulfat zur Verminderung der Härte. Insbesondere im ungealterten Zustand ist der Zusammenhang zwischen Härte und Füllstoffanteil an Bariumsulfat linear. Für die in Säure ausgelagerten Silikonmischungen zeigt sich zunächst eine Zunahme der Härte mit zunehmendem Anteil an Bariumsulfat bis ca. 30 phr Füllstoff, gefolgt von einer direkten Verminderung. Im Ergebnis der Untersuchung der Shore A-Härte kann ein Füllstoffanteil von 30 phr als optimal angesehen werden.

Durch den Einsatz von Bariumsulfat wird das Material weicher, Siliziumdioxid verstärkt eher und wirkt lt. der in Abbildung 99 und Abbildung 100 gezeigten Messergebnisse härtend. Durch die Säure wird das Material noch weicher. Der Füllstoffgehalt und die Korngröße scheinen auf diesen Effekt keinen Einfluss zu haben.

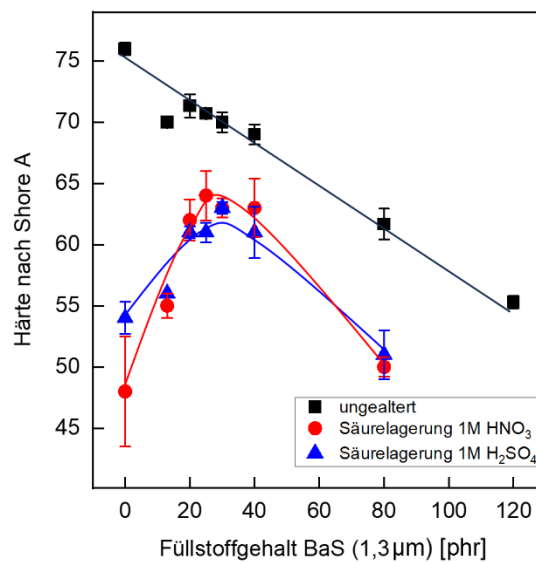


Abbildung 99: Shore A-Härte nach Säurelagerung von inert gefüllten Silikonmischungen

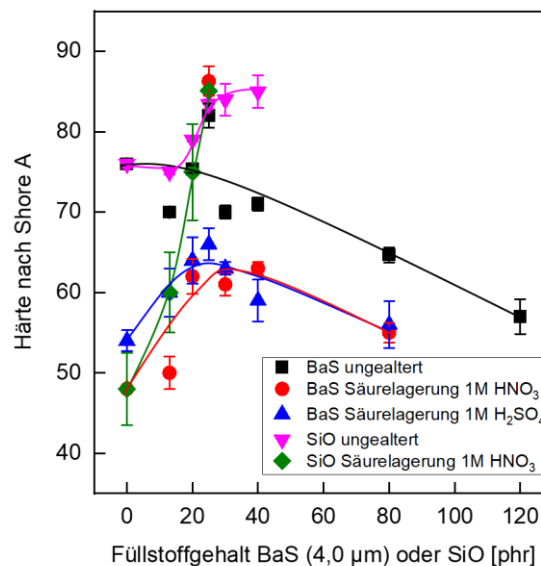


Abbildung 100: Shore A-Härte nach Säurelagerung von inert gefüllten Silikon (BaS und SiO)

Beim relativen Masseverlust (Abbildung 101) ist ein klarer Trend erkennbar. Mit Zunahme des Bariumsulfat-Anteils wird die Abbaureaktion reduziert. Insbesondere bei Lagerung in Salpetersäure ist dieser Effekt zu beobachten. In Summe ist der Einfluss von Bariumsulfat unabhängig von der Partikelgröße für die Lagerung in Salpetersäure. Die Schwefelsäure schädigt das Material in deutlich geringerem Umfang, wobei der relative Massenverlust beim Füllstoff Bariumsulfat mit einem $D_{50} = 4,0 \mu\text{m}$ größer im Vergleich zur geringeren Partikelgröße ($D_{50} = 1,3 \mu\text{m}$) ist.

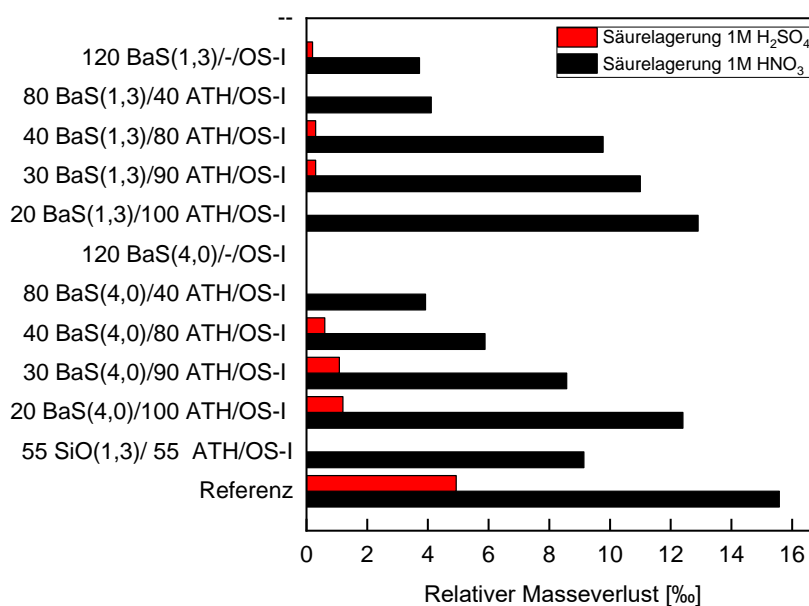


Abbildung 101: Relativer Masseverlust durch Säurelagerung von inert gefüllten Silikonelastomeren

Aufgrund der Annahme, dass die ATH-Partikel durch die Säure angegriffen werden, würde auch die Erosionsfestigkeit sinken. Diese Hypothese wird durch die in Abbildung 101 gezeigten Ergebnisse untermauert. Das ATH-gefüllte Referenzmaterial wird stark durch die Säurebeanspruchung beeinflusst, was bei den Silikonen, die mit Bariumsulfat und Siliziumdioxid gefüllt sind, nicht in dem Ausmaß festgestellt werden kann. Der geringste Masseverlust wird bei den Bariumsulfat-gefüllten Systemen nachgewiesen. Die Mischungen, die mit Siliziumdioxid gefüllt sind, zeigen einen deutlich geringeren Masseverlust, allerdings spielt hier zusätzlich die Oberflächenbehandlung des ATH-Füllstoffs eine Rolle, der beim Silikon mit hexadecyl-silanisiertem ATH zu einem etwas geringeren Masseverlust führt.

Tabelle 23: Erosionsfestigkeit säuregealterter, inert gefüllter Silikonelastomere

Bezeichnung	Relativer mittlerer Masseverlust m_{50} IPT - Ungealtert	Relativer mittlerer Masseverlust m_{50} IPT - pH2 HNO ₃	Relativer mittlerer Masseverlust m_{50} IPT - 1M HNO ₃
Einheit	%	mm	
Referenz	0,29	-	58,93
55 BaS(4,0)/65 ATH/OS-I	0,51	1,80	1,90
55 SiO(16)/65 ATH/OS-I	0,38	2,80	2,80
55 SiO(16)/65 ATH/HS-E	0,64	1,60	2,30

Auch die hydrophoben Oberflächeneigenschaften des Silikons werden durch die Säurebeanspruchung herabgesetzt, was jedoch anhand der Ergebnisse in Abbildung 102 und Abbildung 103 stark vom verwendeten Füllstoff abhängt. Erwartungsgemäß ist der Effekt bei Lagerung in Salpetersäure und dem Referenzmaterial am größten. Das mit Bariumsulfat ($D_{50} = 1,3 \mu\text{m}$) gefüllte Silikon weist im Hinblick auf den Einsatz als Isolatormaterial leicht bessere Eigenschaften im Vergleich zum Füllstoff mit der größeren Partikelgröße auf. Ein klarer Trend hinsichtlich des Füllstoffgehalts ist nicht zu erkennen.

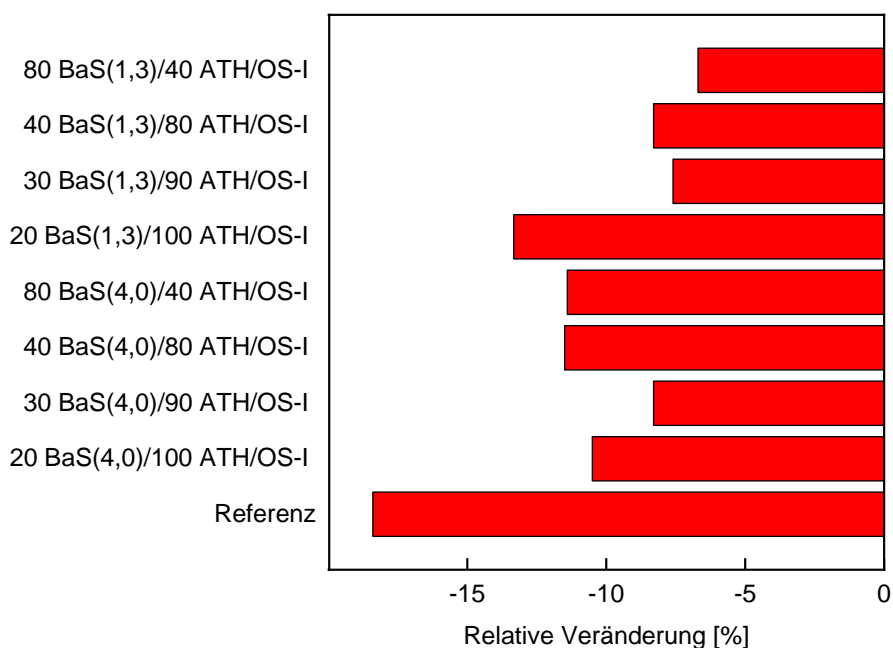


Abbildung 102: Prozentuale Veränderung des statischen Randwinkels nach Säurelagerung (1M HNO_3)

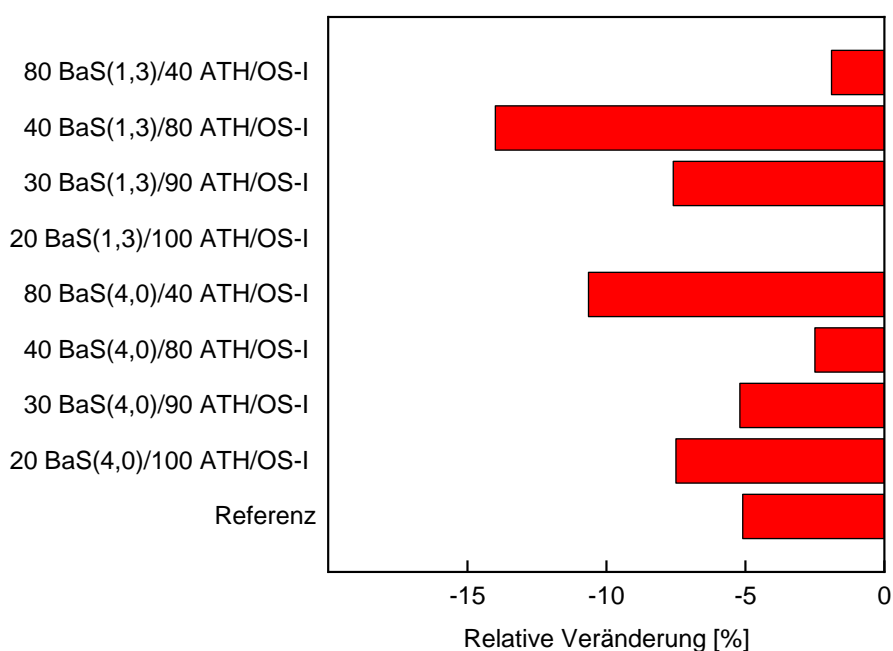


Abbildung 103: Prozentuale Veränderung des statischen Randwinkels nach Säurelagerung (1M H_2SO_4)

Für die Untersuchung der Auswirkungen auf chemische, strukturelle Veränderungen wurden die Prüflinge einer FTIR-Analyse unterzogen. Die Moleküle des Polymers besitzen im FTIR eine spezifische Wellenzahl, welche den Inhaltsstoffen zugeordnet werden kann. Eine Reduktion des Absorptionsgrads geht mit einem chemischen Abbau der betrachteten Verbindung einher. Im Falle von Silikonen wird häufig die Si-O-Si und die Si-C Bindung (Wellenzahlenbereich zw. 1300–1000 cm^{-1}) geschädigt und daher auch analysiert. Der chemische Abbau funktioneller Gruppen geht mit einer Reduktion der Fläche unterhalb der betrachteten Wellenzahlenbereiche einher. Der Vergleich der Flächen ist somit ein geeignetes Verfahren, die Abbaureaktion zu quantifizieren. Neben der Silikonmatrix (PDMS) kann auch der Füllstoff (ATH) im FTIR-Spektrum nachgewiesen und verglichen werden. Hierzu dienen die Wellenzahlen 665 und 730 cm^{-1} und der Wellenzahlenbereich zwischen 3700 und 3300 cm^{-1} als Referenz für die Hydroxylgruppe des ATHs (Tabelle 24).

Tabelle 24: FTIR-Analyse Säuregealterter, inert gefüllter Silikonelastomere

Alterung	Alterungsart	Relative Abnahme Si-O Verbindungen (PDMS)	Relative Abnahme OH-Verbindungen (ATH)
Einheit		%	%
Referenz	1M HNO ₃	6,73	86,96
Referenz	pH2 HNO ₃	19,96	64,43
55 BaS(4,0)/65 ATH/OS-I	1M HNO ₃	9,9	73,21
55 BaS(4,0)/65 ATH/OS-I	pH2 HNO ₃	18,81	24,17
55 SiO(16)/65 ATH/OS-I	1M HNO ₃	19,01	41,32
55 SiO(16)/65 ATH/OS-I	pH2 HNO ₃	29,26	30,80
55 SiO(16)/65 ATH/HS-E	1M HNO ₃	13,37	62,54
55 SiO(16)/65 ATH/HS-E	pH2 HNO ₃	13,76	80,58

Auffallend bei der Untersuchung der chemischen Abbaureaktion mittels FTIR ist, dass die geringe Säurekonzentration offensichtlich stärker die PDMS-Matrix schädigt als die große. Zudem überrascht es, dass die unterschiedliche Silanisierung des ATHs einen deutlichen Unterschied bei

der Abbaureaktion des ATHs verursacht. Das Ergebnis deutet darauf hin, dass das extern-hexadecylsilanierte ATH weniger zur Säurebeständigkeit beiträgt als das in-situ-Alkylsilan. Zudem scheint der Zusatz von Bariumsulfat den Abbau des ATHs negativ zu beeinflussen, während der Zusatz von Siliziumdioxid dies nicht tut. Offenbar liegt hier eine gewisse Unschärfe vor, da die im Siliziumdioxid enthaltenen Hydroxylgruppen auch im FTIR nachgewiesen werden können. Laut den dargestellten Ergebnissen schützt der Zusatz von Siliziumdioxid in Kombination mit in-situ-alkylsilanisiertem ATH am besten vor der Säurebeanspruchung.

5.5.2 Einfluss der Verwendung von inerten Füllstoffen auf die Säurebeständigkeit

In diesem Kapitel wird der Einsatz von inerten Füllstoffen auf die Säurebeständigkeit des Silikonelastomers hin untersucht. In der Regel altern die Silikone durch die Säurebeanspruchung stark, was vor allem durch die beobachtete Rissbildung, den Masseverlust, die Verminderung der mechanischen und elektrischen Eigenschaften und die Verminderung der Hydrophobie deutlich wird. Dabei ist die Alterung von Silikonem durch Salpetersäure deutlich stärker ausgeprägt als durch Schwefelsäure. Die negativen Auswirkungen der Säurebeanspruchung können durch den Einsatz inerter Füllstoffe nachweislich vermindert werden.

a) Einsatz von Glimmer

Nachdem die Herstellung des Silikoncompounds mit Glimmerzusatz problemlos verlief, war die Entformung der Prüflinge äußerst schwierig. In vielen Fällen war es nur mit erheblichem Aufwand möglich, Prüflinge aus dem Material zu fertigen. Aus diesem Grund konnten einige Untersuchungen am Glimmercompound nicht durchgeführt werden. Es war zudem nicht möglich, eine große Vielfalt an Glimmercompounds herzustellen, da maximal 20 phr Füllstoff zugesetzt werden konnten. Beim Öffnen der Pressform zerrissen die Probekörper häufig und glitzerten charakteristisch an der Bruchfläche, was für eine gewisse Orientierungsrichtung der Glimmerplättchen im Silikon spricht. Gründe, die für die Verwendung von Glimmer als Füllstoff von silikonbasierten Freiluftisolierstoffen sprechen sind die vergleichbare Dichte zum ATH, die elektrisch isolierenden Eigenschaften, die hohe Temperaturbeständigkeit, die mechanisch verstärkende Wirkung und die chemische Beständigkeit.

Leider konnten die offensichtlichen Vorteile des Füllstoffs in der vorliegenden Untersuchung nicht nachgewiesen werden. Offenbar war der verwendete Glimmertyp, dessen Korngröße oder die verwendete Oberflächenfunktionalisierung nicht geeignet.

Durch den Einsatz von Glimmer konnte im Rahmen dieser Untersuchungen lediglich eine Reduktion der Reißdehnung und der Lichtbogenfestigkeit festgestellt werden.

b) Einsatz von Siliziumdioxid (Quarzmehl)

Der Füllstoff Siliziumdioxid (Quarzmehl) hat sich sehr gut in das Material einarbeiten lassen. Aufgrund der vergleichbaren Dichte zum gängigen Füllstoff ATH wurde keine deutliche Zunahme der Materialdichte beobachtet. Die mechanischen Eigenschaften des Silikoncompounds wurden durch den Zusatz Siliziumdioxid deutlich verändert. Es wurde ein Anstieg der Härte des Materials und eine Verminderung der Zugfestigkeit, Reißdehnung und des Weiterreißwiderstands festgestellt. Die elektrischen Eigenschaften und die Hydrophobie sind vergleichbar zur Referenzmischung.

Durch Säurelagerung werden ATH-gefüllte Silikonelastomere stark abgebaut. Diesem Effekt kann durch den Einsatz von Siliziumdioxid nachweislich entgegengewirkt werden. Je höher der Anteil des Füllstoffs ist, desto geringer fällt die relative Abnahme der mechanischen Eigenschaften aus. Ebenso verhält es sich mit den elektrischen Werkstoffeigenschaften. Durch den Einsatz von Siliziumdioxid

wird auch die chemische Zersetzung des PDMS und des Füllstoffs ATH reduziert und somit die Beständigkeit des Silikonelastomers gegenüber einem Säureangriff erhöht.

Wie aus der grafischen Darstellung¹⁹ in Abbildung 104 ersichtlich ist, erhöht der Zusatz von Siliziumdioxid die chemische Beständigkeit des Silikons, was allerdings mit einer leichten Verminderung der mechanischen Eigenschaften einhergeht.

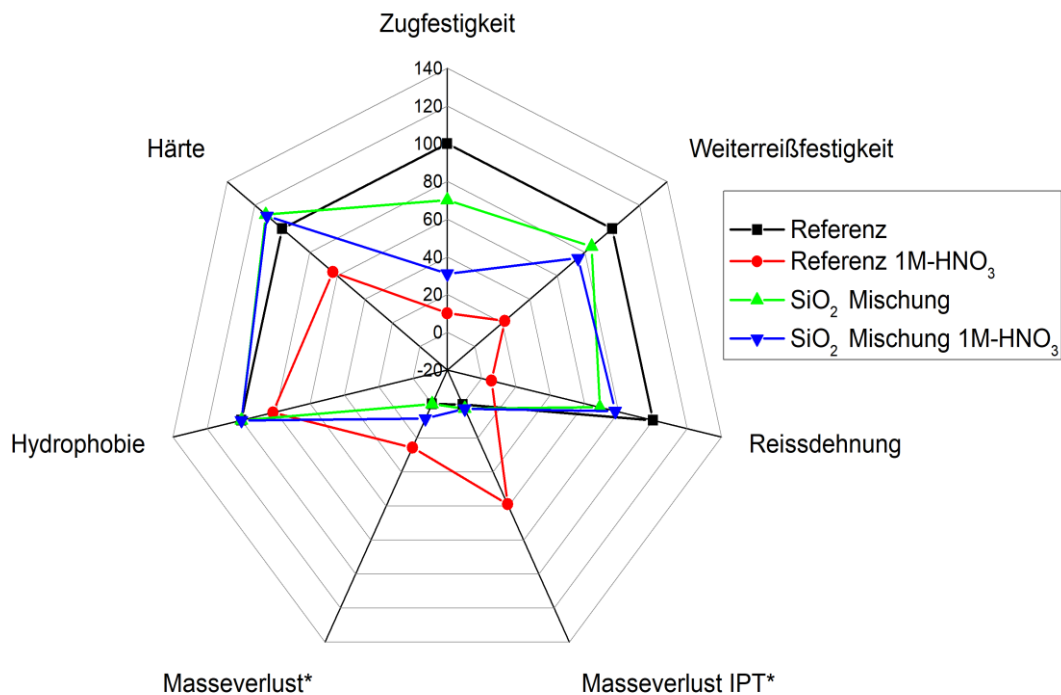


Abbildung 104: Prozentuale Eigenschaftsveränderungen bezogen auf die Referenzmischung eines SiO₂-gefüllten Silikonelastomers

c) Einsatz von Bariumsulfat

Bariumsulfat bringt viele Eigenschaften mit, die für die Verwendung als Füllstoff in Freiluft-Isolierstoffen sprechen. Allerdings wurde bisher keine Anwendung in Silikonen für Freiluftisolatoren beschrieben (bis auf die im Rahmen dieser Forschungsarbeit publizierten Berichte). Die Untersuchungen haben gezeigt, dass sich der Füllstoff sehr gut in die PDMS-Polymermatrix einarbeiten lässt, aber zu Mischungen deutlich höherer Dichte führt. Die mechanischen Eigenschaften werden durch den Zusatz ebenfalls beeinflusst. So steigt mit höheren Füllstoffgehalten die Zugfestigkeit an. Dieser Effekt ist beim Zusatz von Bariumsulfat mit größerem Partikeldurchmesser besonders deutlich. Der Weiterreißwiderstand wird durch den Bariumsulfatzusatz leicht negativ beeinflusst. Des Weiteren wird das Silikon deutlich weicher und dehnbarer, was sich positiv auf die Resilienz des Materials auswirkt. In Bezug auf die elektrischen Eigenschaften und die Hydrophobie, können bei Füllgraden bis ca. 60 phr keine negativen Eigenschaftsveränderungen festgestellt werden. Über 60 phr wird aufgrund des damit einhergehenden geringen ATH-Anteils die Erosionsfestigkeit nicht mehr sicher erfüllt.

Die Säurebeständigkeit des ATH-gefüllten Silikons wird durch den Zusatz von Bariumsulfat deutlich erhöht. So ist eine generell reduzierte Rissneigung bei den inert-gefüllten und säuregelagerten

¹⁹ Für diese Darstellung wurden die Ergebnisse der Untersuchungen des Silikons 55 SiO(16)/65 ATH/OS-I verwendet.

Silikonproben feststellbar. Dieser Effekt ist bei den Bariumsulfat gefüllten Silikonem mit 4,0 μm Partikelgröße (D_{50}) stärker ausgeprägt als bei den Mischungen mit 1,3 μm Partikelgröße (D_{50}). Auch die säurebedingte Verminderung der mechanischen Werkstoffeigenschaften kann durch den Ersatz von ATH durch Bariumsulfat verbessert werden. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Partikelgröße hierbei keine Rolle zu spielen scheint. Die Dehnbarkeit des Materials bleibt bei Bariumsulfat gefüllten Silikonem über 40 phr nahezu konstant auf dem Niveau ungealterter Proben. Außerdem wird das Material durch die Säurebeanspruchung weicher. Dieser Effekt ist besonders stark bei Bariumsulfat mit $D_{50} = 1,3 \mu\text{m}$ feststellbar. Erwartungsgemäß wird auch der Masseverlust durch Säurelagerung stark reduziert. Hier fällt der etwas geringere Masseverlust bei mit $D_{50} = 4,0 \mu\text{m}$ gefüllten Silikonem auf. Auch die Verminderung der Hydrophobie und der Erosionsbeständigkeit wird durch Bariumsulfat verbessert.

Wie in den Darstellungen in Abbildung 105 und Abbildung 106 gezeigt, liegen die mechanischen Eigenschaften des mit Bariumsulfat gefüllten Silikonem etwas über dem Niveau oder in einem vergleichbaren Bereich der Eigenschaften des Referenzmaterials. Ein Unterschied ist, dass die chemische Beständigkeit des Silikonem durch den Bariumsulfat-Zusatz deutlich gesteigert wird. Bei der Betrachtung des gesamten Eigenschaftsprofils schneidet das mit der Partikelgröße D_{50} von 4,0 μm Bariumsulfat gefüllte Silikonelastomer etwas besser ab als die Vergleichsmischung mit einer Partikelgröße D_{50} von 1,3 μm .

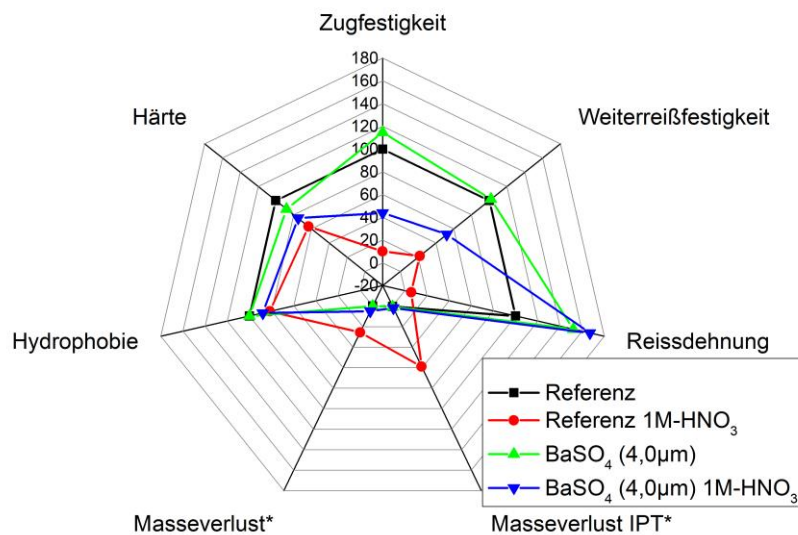


Abbildung 105: Prozentueller Unterschied der Werkstoffeigenschaften Bariumsulfat gefüllter Silikonelastomere

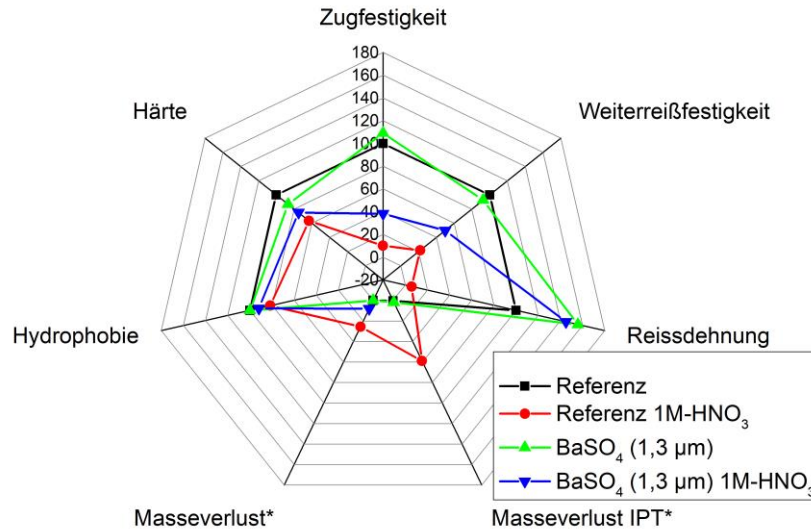


Abbildung 106: Prozentueller Unterschied der Werkstoffeigenschaften Bariumsulfat gefüllter Silikonelastomere

5.6 Alterungsbeständigkeit gegenüber UV-Strahlung und Corona

In den vorangegangenen Kapiteln wurden verschiedene Materialzusammensetzungen hinsichtlich ihrer stoffspezifischen Eigenschaften und der Beständigkeit gegenüber Säuren untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass die Oberflächenbehandlung der Füllstoffe und die Auswahl der Füllstoffe einen nachweisbaren Einfluss auf die Veränderung der mechanischen und elektrischen Werkstoffeigenschaften und deren Veränderung durch Säurebeanspruchung hat. Wie im Literaturteil herausgearbeitet, beeinflussen neben der Säure auch andere natürliche und anwendungsspezifische Einflussfaktoren das Eigenschaftsprofil des Silikons. Insbesondere UV-Strahlung und hohe elektrische Felder (Corona) können zur deutlichen Reduktion der Werkstoffeigenschaften führen. In diesem Kapitel soll nun der Einfluss dieser Faktoren näher beleuchtet werden. Dabei soll die Anzahl der getesteten Materialvarianten auf die, im vorhergehenden Kapitel als besonders vielversprechend erscheinenden Mischungen, reduziert werden.

In diesem Kapitel werden die in Tabelle 25 aufgeführten Materialkonfigurationen hinsichtlich ihrer Alterungsbeständigkeit gegenüber UV-Strahlung und Corona untersucht.

Tabelle 25: Mischungsübersicht für die Untersuchung des Einflusses von UV- und Coronalterung

Bezeichnung
-/120 ATH/OS-I (Referenz)
-/120 ATH/HS-E
55 SiO(16)/65 ATH/HS-E
55 SiO(16)/65 ATH/OS-I
55 BaS(4,0)/65 ATH/OS-I
55 BaS(4,0)/65 ATH/HS-E

Wie aus Tabelle 25 hervorgeht, wurden für diesen Teil der Untersuchungen auch Kombinationen aus den silan-optimierten und den füllstoff-optimierten Mischungen verwendet, um eine mögliche gegenseitige Beeinflussung herausfinden zu können. Ebenso wurden für diese Analysen jeweils fünf Prüflinge getestet und der Mittelwert unter Angabe der Standardabweichung angegeben.

5.6.1 UV-Bewitterung

Die Werkstoffeigenschaften werden durch die beschriebenen Stressoren, wie z.B. UV-Strahlung beeinflusst. Die künstliche UV-Bewitterung wurde gemäß DIN EN ISO 4892-2 (Verf. A) durchgeführt. Durch die Kombination aus UV-Strahlung und Feuchte, soll deren Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der Materialien untersucht werden. Die erzielten Eigenschaftsveränderungen werden anhand der in Tabelle 26 und Tabelle 27 dargestellten Ergebnisse deutlich.

Tabelle 26: Mechanische Eigenschaften der Referenzmischung nach UV-Alterung

Bezeichnung Einheit	Dichte g/cm ³	Zug- festigkeit N/mm ²	Weiterrei- widerstand N/mm	Bruch- dehnung %	Härte Shore A
Referenz	1,60 ± 0,30	5,23 ± 0,10	21,06 ± 0,47	276,00 ± 9,00	76,00 ± 0,5
UV-bewittert	1,61 ± 0,80	4,25 ± 0,63	13,51 ± 4,3	200,00 ± 6,30	78,00 ± 1,0

Wie in Kapitel 4.2.1 (S.49) dargestellt, wurden die Proben für 1.000 Stunden mittels Xenon-Lichtbogenlampe UV-gealtert. Diese UV-Alterung führte zum Anstieg der Härte um 14,4 %, einer Verminderung der Bruchdehnung um 27,5 %, des Weiterreißwiderstands um 35,8 % und der Zugfestigkeit um 27,5 %.

Tabelle 27: Elektrische Eigenschaften der Ausgangsmischung nach UV-Alterung

Bezeichnung Einheit	Kriechstromfestigkeit 1A4,5 (Relative Massedifferenz m ₅₀) ‰
Referenz	0,29 ± 0,23
UV-bewittert	0,29 ± 0,15

Die künstliche Bewitterung gem. DIN EN ISO 4892-2 (Verf. A) führte zu keinem nennenswerten Anstieg der erodierten Masse während des Schiefe-Ebene-Prüfverfahrens (vgl. Tabelle 27).

Nachfolgend werden die Ergebnisse der in Tabelle 25 aufgeführten Silikonelastomere hinsichtlich ihrer mechanischen und elektrischen Eigenschaften nach künstlicher UV-Alterung vorgestellt. In Abbildung 107 ist zu sehen, dass die Zugfestigkeit nur im geringen Maß von der UV-Belastung beeinflusst wird. In den meisten Fällen nimmt sie etwas zu, ein klarer Trend ist nicht zu erkennen. In dieser Versuchsreihe schneiden die Bariumsulfat-Mischungen hinsichtlich UV-Stabilität geringfügig besser ab als die Vergleichsmischungen mit Siliziumdioxid oder die Referenzmischung. Hinsichtlich Silanisierungsprozess oder Silantyp sind keine signifikanten Unterschiede erkennbar.

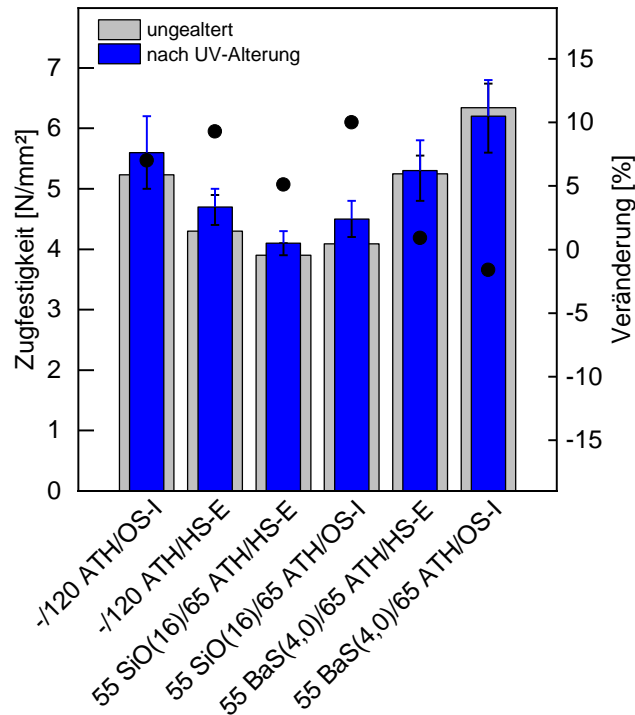


Abbildung 107: Zugfestigkeit UV-gealterter Silikone im Vergleich zu den ungealterten Proben

Die Ergebnisse zum Weiterreißwiderstand nach UV-Alterung zeigen ebenfalls keine deutliche Abhängigkeit von UV-Alterung (Abbildung 108). Lediglich die Mischung mit Bariumsulfat und Organosilan weist einen geringfügig höheren Weiterreißwiderstand nach UV-Alterung auf.

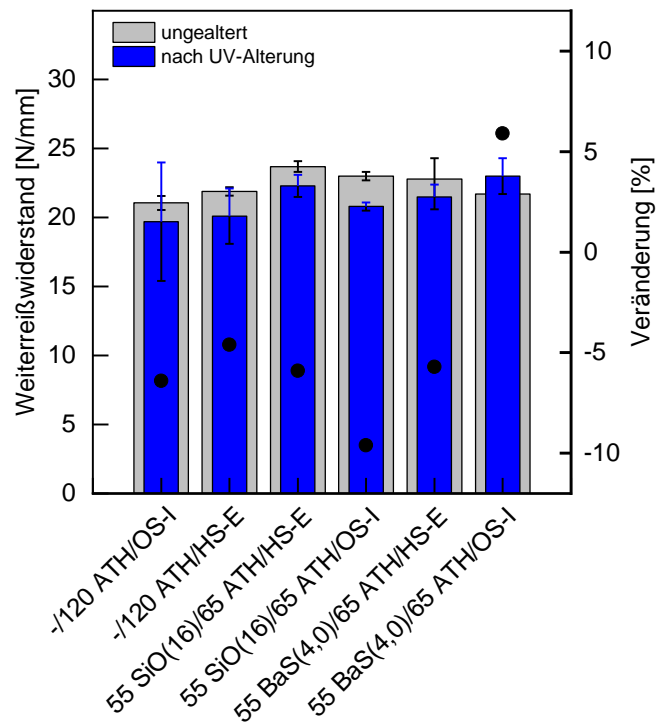


Abbildung 108: Weiterreißwiderstand UV-gealterter Silikone im Vergleich zu den ungealterten Proben

Die Reißdehnung hingegen wird durch die UV-Belastung leicht vermindert wie in Abbildung 109 dargestellt ist. Der Effekt ist allerdings sehr gering. Möglicherweise ist die Dosis der angewandten UV-Bestrahlung nicht hoch genug, um beispielsweise eine Nachvernetzung des Silikonpolymers zu verursachen. Andererseits bewirkt die UV-Alterung vor allem Änderungen zunächst an der Oberfläche, so dass die hier gemessenen Bulk-Eigenschaften relativ stabil gegenüber UV-Alterung sein sollten.

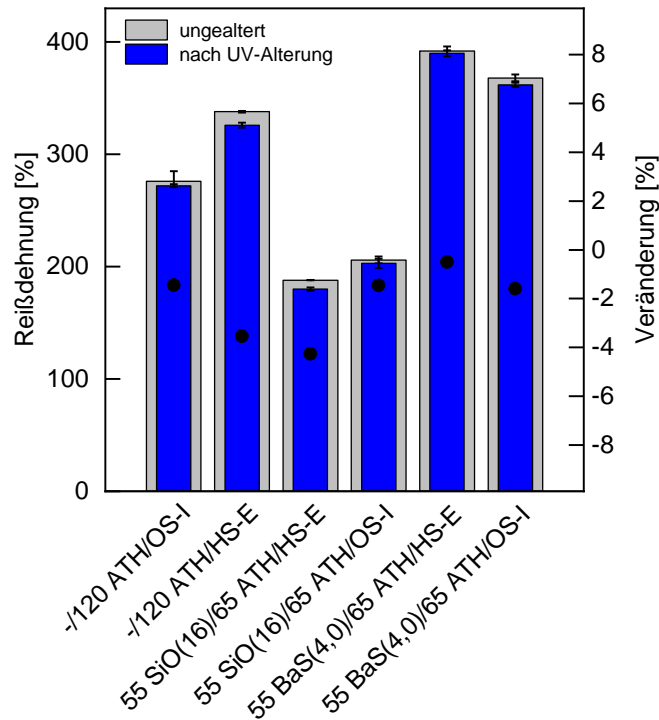


Abbildung 109: Reißdehnung UV-gealterter Silikone im Vergleich zu den ungealterten Proben

Dieser Eindruck bestätigt sich anhand der Untersuchung der Shore A-Härte. Durch die UV-Belastung wird ein leichter Anstieg der Oberflächenhärte verursacht. Dies wird in der vorliegenden Testreihe deutlich (Abbildung 110). Ein Unterschied zwischen den einzelnen Varianten kann allerdings nicht festgestellt werden. Somit scheint die UV-Alterung lediglich oberflächennahe Schichten im Rahmen der hier getätigten Untersuchungen bzw. UV-Alterung zu beeinflussen.

Auch auf die Erosionsbeständigkeit konnte kaum ein Effekt durch UV-Alterung nachgewiesen werden. Die in Abbildung 111 gezeigten Ergebnisse können aufgrund der hohen Streuung nicht zur Ableitung einer Schlussfolgerung herangezogen werden.

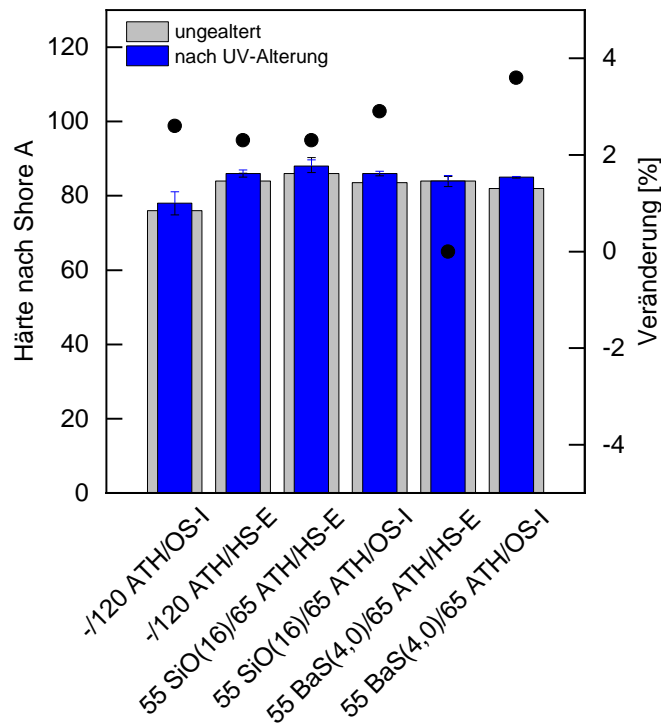


Abbildung 110: Shore A Härte UV-gelterter Silikone im Vergleich zu den ungealterten Proben

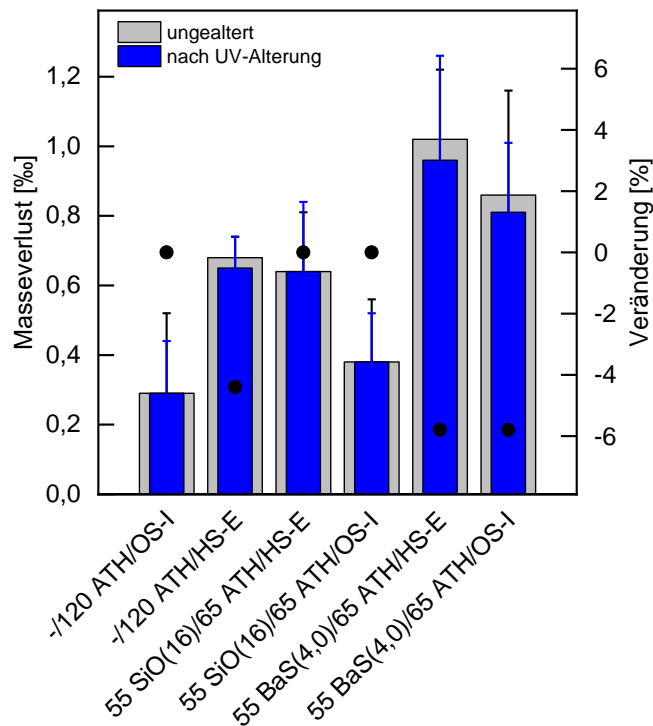


Abbildung 111: Erosionsbeständigkeit UV-gelterter Silikone im Vergleich zu den ungealterten Proben

Die Ergebnisse in Tabelle 28 offenbaren, dass vor allem die Verbindungen angegriffen werden, die im Zusammenhang mit dem Füllstoff ATH stehen. Die Referenzmischung mit silanisierendem ATH baut hierbei unerwartet deutlich ab. Der negative Einfluss der Füllstoffbehandlung mit Hexadecylsilan setzt sich fort. Alle derart silanisierten Mischungen haben eine geringere UV-Beständigkeit im Vergleich zu den sonstigen oberflächenmodifizierten Vergleichsmischungen. Ein derart deutlicher Unterschied konnte bei der Betrachtung der Säurebeständigkeit nicht gefunden werden. Vergleichsweise gut schneiden alle inert gefüllten Silikonmischungen mit Organosilanisierung ab. Hervorhebenswert ist die Bariumsulfat-Rezeptur. Der geringe Abbau ist nicht ausschließlich auf den reduzierten Füllstoffgehalt zurückzuführen, da auch die Referenzmischung vergleichbare Ergebnisse erzielt.

Die Reduktion der Flächen unter den spezifischen FTIR-Peaks, die mit dem PDMS-Molekül in Verbindung gebracht werden können, fällt deutlich geringer im Vergleich zu den ATH-Peakflächen aus. Im direkten Vergleich ist der Abbau der Mischungen mit Siliziumdioxid etwas größer gegenüber den übrigen Mischungen.

Tabelle 28: FTIR Analyse UV-gealterter Silikonelastomere

Bezeichnung	Relative Abnahme Si-O-Verbindungen (PDMS)	Relative Abnahme OH-Verbindungen (ATH)
Einheit	%	%
-/120 ATH/OS-I (Referenz)	14,00	67,85
-/120 ATH/HS-E	16,29	80,10
55 SiO(16)/65 ATH/HS-E	24,17	67,16
55 SiO(16)/65 ATH/OS-I	30,01	47,48
55 BaS(4,0)/65 ATH/OS-I	22,61	33,69
55 BaS(4,0)/65 ATH/HS-E	21,80	46,41

5.6.2 Corona-Alterung

Da Wassertropfencorona sowohl UV-Strahlung als auch Säuren bedingen kann, wird diese künstliche Alterungsmethode als initialer Alterungsfaktor verstanden. In Tabelle 29 und Tabelle 30 werden Ergebnisse zu den Auswirkungen der Corona-Alterung der untersuchten Silikonmischungen vorgestellt. Um die Auswirkungen einer Corona-Behandlung zu simulieren, wurden die Prüflinge für 8 Stunden bei 15 kV in einer Dielektrischen-Barrierentladungs-Anordnung gealtert. Während der Belastung war die leichte Violettfärbung der Corona im Luftspalt zwischen Elektrode und Prüflingsoberfläche deutlich sichtbar.

Tabelle 29: Eigenschaftsprofil der Referenzmischung nach Corona-Alterung

Bezeichnung	Zugfestigkeit	Bruchdehnung	Weiterreißwiderstand	Härte
Einheit	N/mm ²	%	N/mm	Shore A
Referenz	5,23 ± 0,10	276,00 ± 9,00	21,06 ± 0,47	76,00 ± 0,50
Referenz Coronagealtert	4,65 ± 0,20	294,00 ± 10,00	12,2 ± 0,40	87,20 ± 0,75

Tabelle 30: Elektrische Eigenschaften der Ausgangsmischung nach Corona-Alterung

Bezeichnung	Kriechstromfestigkeit 1A4,5 (Relative Gewichts Differenz)
Einheit	‰
Referenz	0,29 ± 0,23
Coronagealtert	0,87 ± 0,12

Die Auswertung der Messergebnisse lieferte Werte, deren Bewertung nicht trivial ist. Es konnte eine Verminderung der Zugfestigkeit bei erhöhter Dehnung und ein Anstieg der Härte festgestellt werden. Auffallend ist der deutlich erhöhte Masseverlust während des Schiefe-Ebene-Tests. Die Ergebnisse deuten auf eine morphologische Veränderung des Referenzmaterials hin.

Die Unterschiede hinsichtlich Veränderung der Zugfestigkeit aufgrund der Corona-Alterung sind in Abbildung 112 visualisiert. Generell ist eine Verminderung der Zugfestigkeit zu beobachten, wobei eine klare Zuordnung zur Füllstoffauswahl oder dessen Oberflächenbehandlung nicht eindeutig ist. Der größte Einfluss der Corona-Alterung ist beim Referenzmaterial (Organosilan) feststellbar, der kleinste Einfluss beim mit Siliziumdioxid gefüllten, organosilan-optimierten Silikonelastomer. Ein Zusammenhang zwischen Füllstoffoberflächenbehandlung und Corona-Beständigkeit scheint daher nicht vorzuliegen. Tendenziell hat der Zusatz von inerten Füllstoffen, insbesondere von Siliziumdioxid, einen positiven Einfluss auf den Erhalt der Zugfestigkeit.

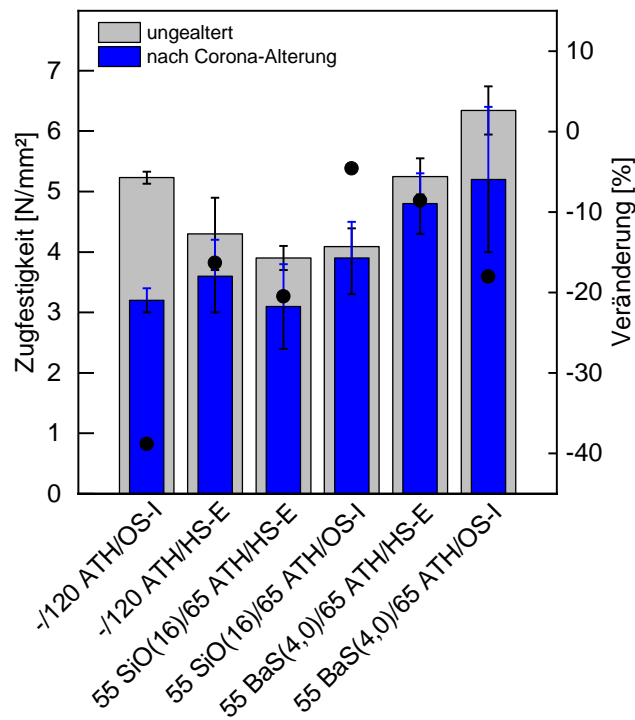


Abbildung 112: Zugfestigkeit corona-gealterter Silikone im Vergleich zu ungealterten Proben

Der Weiterreißwiderstand der verschiedenen Silikone wird durch die Corona-Alterung stark verändert, was auf eine strukturelle Veränderung der Polymerstruktur infolge Corona hindeutet (Abbildung 113). Die inert gefüllten Mischungen, darunter besonders die siliziumdioxid-gefüllten, verhalten sich widerstandsfähiger gegenüber den Corona-Entladungen als die rein mit ATH gefüllten Silikone. Offenbar verspröden diese Materialien stärker, was mit einer Minimierung des Weiterreißwiderstands einher geht. Dieser Effekt ist bei den inert gefüllten Silikonen, insbesondere den organosilan-behandelten Typen nicht festzustellen.

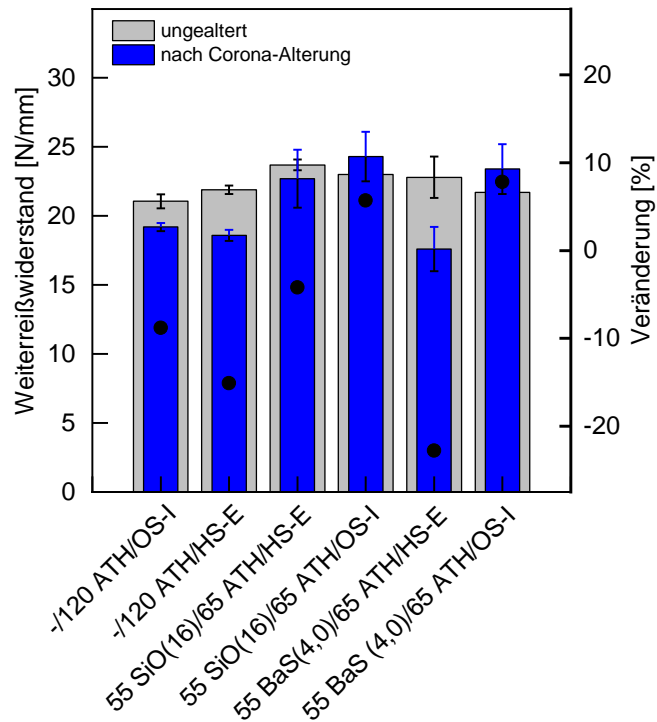


Abbildung 113: Weiterreißwiderstand corona-gelterter Silikone im Vergleich zu ungealterten Proben

Durch die Corona-Behandlung wird gemäß der in Abbildung 114 dargestellten Ergebnisse eine starke Verminderung der Reißdehnung hervorgerufen. Auch bei dieser Untersuchung zeigen die inert gefüllten Silikone die größte Resistenz gegenüber Corona-Alterung im Vergleich übrigen untersuchten Silikonmischungen. Die Füllstoff-Oberflächenbehandlung hat keinen nachweisbaren Einfluss auf das Alterungsverhalten infolge der Corona-Behandlung. Darüber hinaus zeigt die Anwesenheit der Füllstoffe Bariumsulfat und Siliziumdioxid keinen signifikanten Unterschied hinsichtlich Reißdehnung nach Alterung.

Wie in Abbildung 115 zu sehen, steigt die Shore A-Härte durch die Corona-Behandlung an. Überraschenderweise verhält sich auch hier die Mischung 55BaS(4,0)/65 ATH/HS-E anders als die übrigen Mischungen. Die Ergebnisse führen zu dem Eindruck, dass die Oberflächenbehandlung des ATHs bzw. das Einbringen eines Silans während des Knetprozesses beim mit Bariumsulfat gefüllten Compound einen Einfluss auf die Corona-Beständigkeit hat.

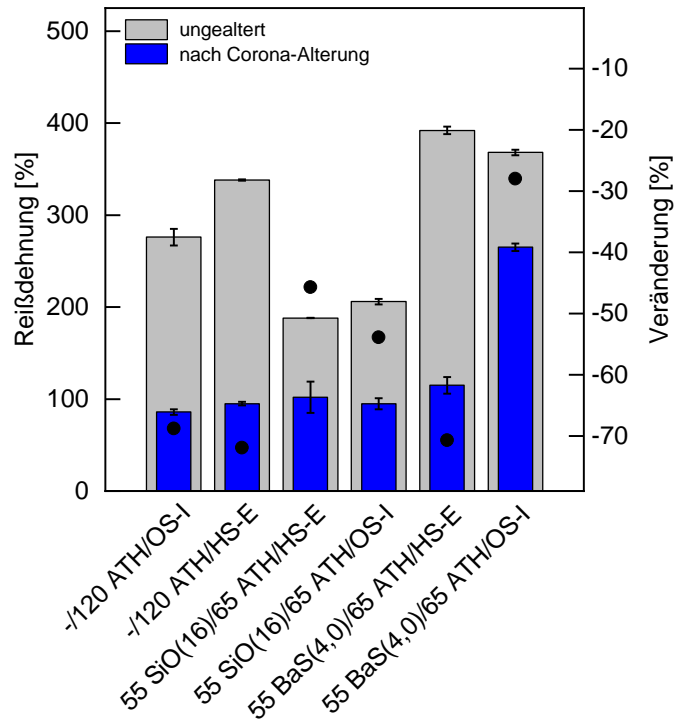


Abbildung 114: Reißdehnung corona-gelagerter Silikone im Vergleich zu ungealterten Proben

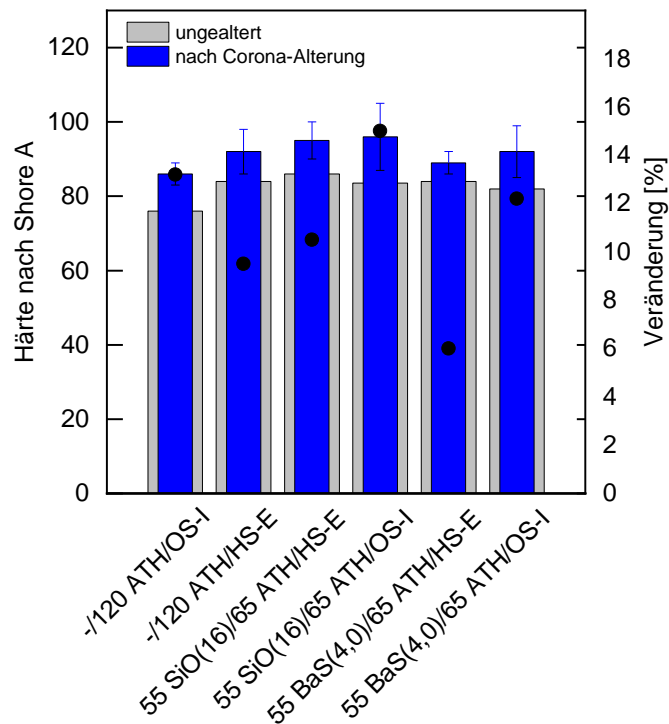


Abbildung 115: Shore A-Härte corona-gelagerter Silikone im Vergleich zu ungealterten Proben

Die Auswirkungen der Corona-Alterung auf die Erosionsbeständigkeit werden in Abbildung 116 visualisiert. Aufgrund der hohen Streuung ist eine eindeutige Auswertung nicht möglich. Es deutet

sich jedoch an, dass die inert gefüllten Silikone widerstandsfähiger gegenüber der Corona-Alterung sind im Vergleich zu den rein ATH-gefüllten Mischungen.

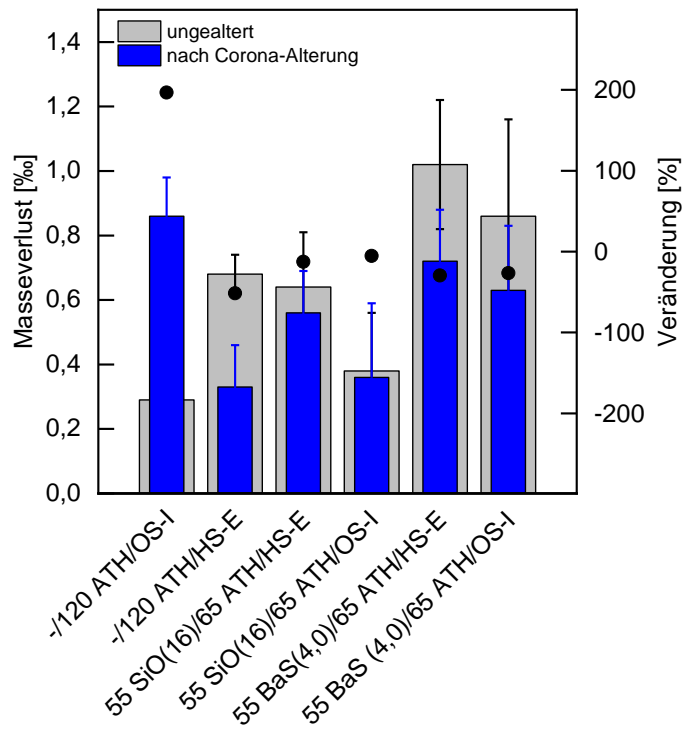


Abbildung 116: Erosionsbeständigkeit corona-gelalterter Silikone im Vergleich zu ungealterten Proben

In Tabelle 31 sind übersichtlich die Veränderungen der jeweiligen Peakflächen (ATH bzw. PDMS) zusammenfassend dargestellt. Ähnlich zum Einfluss der UV-Alterung werden die ATH-spezifischen Verbindungen am stärksten abgebaut. Dieser Effekt ist für die mit Bariumsulfat gefüllten Mischungen am geringsten. Auch scheint die Hexadecylsilanisierung einen eher negativen Einfluss auf die Abbaureaktion zu haben. Darüber hinaus wird das Silikonelastomer innerhalb der Mischungen mit Bariumsulfat stark abgebaut. Im Gegensatz dazu sind die Mischungen mit Siliziumdioxid und ATH stabiler gegenüber Corona-Alterung.

Tabelle 31: Ergebnisse der FTIR-Analyse corona-gelalterter Silikonelastomere

Alterung	Relative Abnahme Si-O Verbindungen (PDMS) %	Relativer Abnahme OH-Verbindungen (ATH) %
-/120 ATH/OS-I (Referenz)	5,26	26,48
-/120 ATH/HS-E	14,21	80,37
55 SiO(16)/65 ATH/HS-E	8,20	62,84
55 SiO(16)/65 ATH/OS-I	2,97	25,31
55 BaS(4,0)/65 ATH/OS-I	17,36	30,00
55 BaS(4,0)/65 ATH/HS-E	19,63	46,38

5.6.3 Zusammenfassende Darstellung des Alterungsverhaltens durch UV-Strahlung und Corona

Um einen Überblick über das Alterungsverhalten des aktuell verwendeten Referenzmaterials zu erhalten, wurden Silikonprüflinge mittels unterschiedlicher, im Vorfeld festgelegter künstlicher Alterungsfaktoren belastet und anschließend die Veränderung der Merkmale analysiert. Grundsätzlich wurde durch die Alterungsverfahren eine deutliche Verminderung der mechanischen Werkstoffeigenschaften unabhängig vom Alterungsverfahren hervorgerufen (Abbildung 117). Auch die Kriechstromfestigkeit nahm unter dem Einfluss von UV-Strahlung, Säure und Corona ab. Im direkten Vergleich der drei künstlichen Alterungsverfahren (Säurelagerung, UV-Alterung, Corona-Alterung) wird deutlich, dass die Säurelagerung die gravierendsten Eigenschaftsveränderungen verursacht, gefolgt von der UV-Bewitterung. Daraus kann ein erheblicher industrieller Bedarf an Silikonmischungen mit verbesserter Säurebeständigkeit abgeleitet werden.

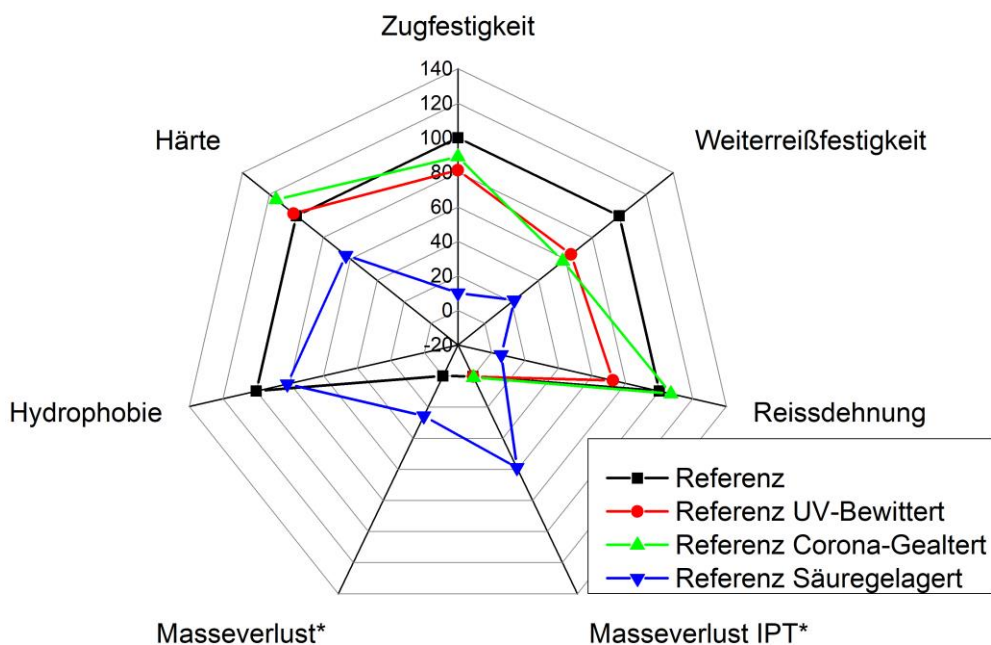


Abbildung 117: Prozentuale Veränderung der Werkstoffeigenschaften durch verschiedene Alterungsverfahren

Im vorigen Kapitel wurden die Auswirkungen von Corona und UV-Strahlung auf die mechanischen, elektrischen und chemischen Eigenschaften von Silikonen mit verschiedenen Füllstoffen und Füllstoffoberflächenmodifikationen untersucht. Bei der UV-Alterung wurden alle Prüflinge einer künstlichen UV-Bewitterung gemäß DIN EN ISO 4892-2 (Verf. A) ausgesetzt und anschließend untersucht.

Nach Betrachtung der Untersuchungsergebnisse im direkten Vergleich zu den anderen Alterungsfaktoren zeigte sich, dass die UV-Bewitterung gemäß DIN EN ISO 4892-2 (Verf. A) zu keiner gravierenden Verschlechterung der Eigenschaften der untersuchten Materialien führt. Es wurde eine geringfügige Farbveränderung und ein leichter Anstieg der Härte festgestellt. Bei der chemischen Analyse mittels FTIR wurden Hinweise darauf gefunden, dass die Füllstoff-Oberflächenbehandlung mit Hexadecylsilan einen negativen Einfluss auf die UV-Beständigkeit der Silikonelastomere hat. Möglicherweise wird durch die Oberflächenbehandlung der UV-Absorptionsgrad des Compounds verändert und somit mehr ATH abgebaut. Aufgrund der geringen

Unterschiede zwischen UV-bewitterten Silikonprüflingen und den Eigenschaften ungealterter Silikonprüflinge, kann generell von einer guten UV-Beständigkeit der untersuchten Materialien ausgegangen werden. Möglicherweise würde eine erhöhte Strahlungsdosis oder die Verlängerung der Belastungsdauer zu deutlich mehr Schädigung führen. Allerdings lägen derartig erhöhte Strahlungszeiten und -dosen außerhalb der praktischen Anwendung der derzeitigen verwendeten Materialien als Hochspannungsisolatoren.

Bei den corona-gealterten Prüflingen war die grundsätzliche ingenieurpraktische Bewertung ähnlich zu der an UV-gealterten Proben. Auch hier kann von einer guten Stabilität gegenüber der Belastung (Corona) ausgegangen werden. Die Zugfestigkeit und der Weiterreißwiderstand wurden deutlich reduziert. Hierbei wiesen insbesondere die mit Siliziumdioxid gefüllten Silikone eine große Resistenz gegenüber Corona auf. Die Reißdehnung nimmt generell stark ab und die Shore A-Härte leicht zu. Auch der Masseverlust infolge elektrischer Erosion im Schiefe-Ebene Versuch nimmt geringfügig infolge Corona-Alterung zu. Im Allgemeinen führen die mit Siliziumdioxid gefüllten Silikone zu den besten Eigenschaften aus anwendungstechnischer Sicht.

Ein besonders auffallender Effekt ist, dass an allen Probekörpern nach der achtstündigen Belastung durch Corona eine leicht glänzende Oberfläche im Bereich der Elektrode festzustellen ist, die beim Biegen der Probe aufbricht (Abbildung 118 und Abbildung 119).

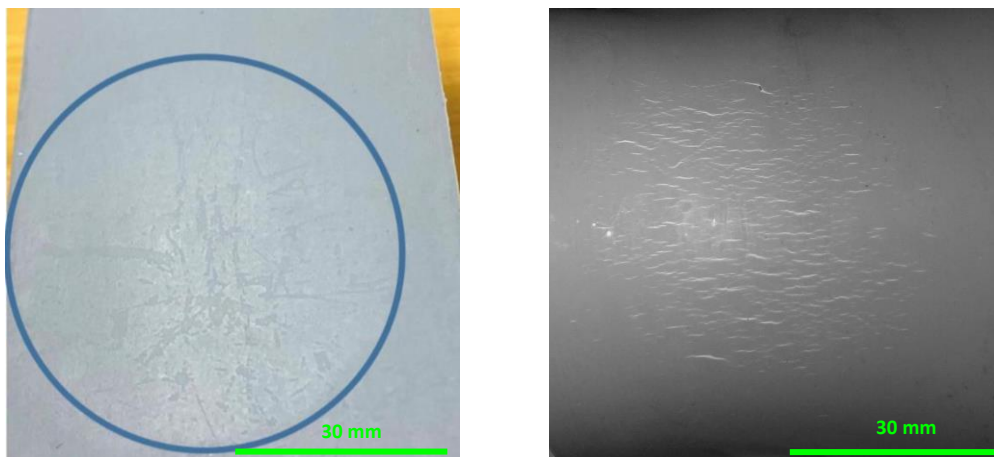


Abbildung 118: Oberflächeneffekt der corona-gealterten Prüflinge

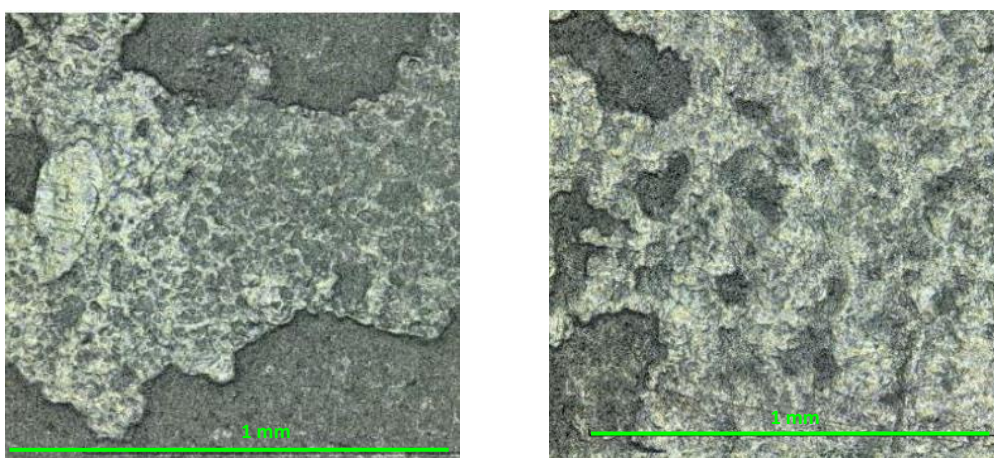


Abbildung 119: Oberflächeneffekt nach Coronabehandlung bei 20-Facher Vergrößerung

Wie anhand der mikroskopischen Aufnahmen in Abbildung 118 und Abbildung 119 zu sehen ist, wird durch die Corona-Behandlung eine spröde und schuppige Schicht erzeugt. Offenbar handelt es sich hierbei um eine SiO_x -Schicht, wie sie auch häufig bei feldgealterten Silikonisolatoren festgestellt wird. Diese Schicht bzw. die sich durch die Sprödigkeit dieser Schicht bildenden Mikrorisse sind offensichtlich Ausgangspunkt für weitere Makrorisse, die wiederum die mechanischen Eigenschaften deutlich negativ beeinflussen.

6 Diskussion der Ergebnisse

In Deutschland kommen für den Neubau von Hochspannungs-Freileitungen heutzutage nahezu nur noch Verbundisolatoren zum Einsatz. Im Gegensatz zu den althergebrachten Freiluft-Isolatoren aus Glas oder Porzellan ist für die Verbundisolatoren das Alterungsverhalten noch nicht abschließend verstanden. Die vorliegende Arbeit soll diese Lücke ein Stück weit schließen. Ein Überblick über die Vor- und Nachteile von Silikon-Verbundisolatoren sowie der Einfluss verschiedener künstlicher Alterungsverfahren (Säurelagerung, UV-Alterung, Corona-Alterung) und deren Auswirkung auf die werkstoffmechanischen Eigenschaften ist in den ersten Abschnitten aufgearbeitet.

Um ein besseres Verständnis der Alterung der Silikone zu erhalten, wurden verschiedene silikonbasierte Isolierwerkstoffe einer künstlichen Alterung unterzogen. Im Einzelnen waren das eine Säurelagerung in Salpeter- und Schwefelsäure unterschiedlicher Konzentrationen, die künstliche UV-Bewitterung und die Alterung durch hohe elektrische Feldstärken (Corona). Dabei wurden die Materialien auf ihre anwendungsspezifischen Alterungseffekte hin untersucht. In der Regel treten bei diesen Materialien eine Veränderung der mechanischen und elektrischen Werkstoffeigenschaften, sowie der Oberflächencharakteristik auf.

Um die Auswirkungen der Materialalterung in der ingenieurtechnischen Praxis zu reduzieren, wurden in dieser Arbeit Optimierungsversuche durchgeführt. Zum einen wurde der Versuch unternommen, mit Hilfe der Oberflächenmodifizierung des verwendeten Füllstoffs Aluminiumhydroxid (ATH) die Auswirkungen von Säure auf die Materialeigenschaften zu reduzieren. Andererseits sollen inerte Füllstoffe dazu beitragen, das Material widerstandsfähiger zumachen. Abschließend wurden die vielversprechendsten Materialformulierungen, die im Ergebnis der Alterungsuntersuchungen unter dem Einfluss von UV-Strahlung und Corona identifiziert wurden, weitergehend untersucht.

In diesem Kapitel werden die Erkenntnisse bzw. Schlussfolgerungen aus den Versuchsergebnissen abgeleitet und diskutiert, mit dem Ziel ein Material zu erzeugen, welches deutlich beständiger gegenüber den herrschenden Alterungs-Einflussfaktoren ist und somit einen sicheren Betrieb von Verbundisolatoren gewährleistet.

6.1 Verständniszugewinn bezüglich des Alterungsprozess

Im Folgenden werden die festgestellten Auswirkungen der verschiedenen Alterungsfaktoren zusammengefasst und diskutiert.

6.1.1 Hohe elektrische Felder und deren Auswirkungen

Die Auswirkungen hoher elektrischer Felder (im Sinne hohe elektrische Feldstärken) und Corona wurden im Literaturteil ausgiebig vorgestellt. So sind die in einschlägigen Fachjournalen diskutierten Auswirkungen von elektrischen Feldern und Corona:

- Risse (Cracking)
- Auskreidung
- Schädigung des Polymers durch Säurebildung
- Veränderung der mechanischen Eigenschaften
- Oxidation
- Silica-Like-Layer (Verkieselung)
- Radikalische Vernetzung

- Veränderung der chemischen Zusammensetzung der Silikonoberfläche
- Schädigung des Polymers durch Ozon
- Schädigung des Polymers durch UV-Strahlung

Die Literaturergebnisse konnten in den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuchen verifiziert werden. Durch die Corona-Alterung konnte eine deutliche Oberflächenveränderung festgestellt werden, die auf eine Silikatschicht (Silica-Like-Layer) hindeutet. Diese Beobachtung wird auch in [68] beschrieben und untermauert die These der Silikatschichtbildung im Ergebnis der FTIR-Analyse der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Compounds. *Seifert, Bi et al.* [68] beschreiben in ihrer Publikation, dass der FTIR-Peak bei 1054 cm^{-1} , breiter und geringfügig höher nach einer Coronabehandlung der Silikonmischung wurde, und dass diese Veränderung ein deutlicher Hinweis auf eine oxidative Vernetzung des Silikonelastomers ist. Im direkten Vergleich ist bei den in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen zwar ein Anstieg des Peaks im Bereich 1054 cm^{-1} erkennbar, jedoch nicht bei 1000 cm^{-1} (Abbildung 120). Um ein umfassendes Bild dieses Alterungsphänomens zu erhalten, musste das in [57] dargestellte Reaktionsschema nochmals angepasst bzw. ergänzt werden (Abbildung 121). In [57] wird beschrieben, dass es sich bei der Silica-Schicht um thermisch abgebautes, poröses Silikonpolymer handelt. Der Verdacht liegt nahe, dass es sich hier um einen zweistufigen Prozess handelt. Zu Beginn führen hohe elektrische Felder und Corona zur Kettenspaltung von Siloxanverbindungen, die sich dann als oberflächliche Schicht ablagern. Weiterhin bilden sich durch elektrische Entladungen Säuren auf der Oberfläche, die durch eine Protonierung des Sauerstoffs in der Siloxanbindung durch die H^+ -Ionen aus der Salpetersäure zu einer Depolymerisation unter der Bildung von Siloxanolen führen. Außerdem wird das ATH durch den Säureangriff abgebaut bzw. neutralisiert, was als Aluminiumnitrat auf der Oberfläche zurückbleibt [119].

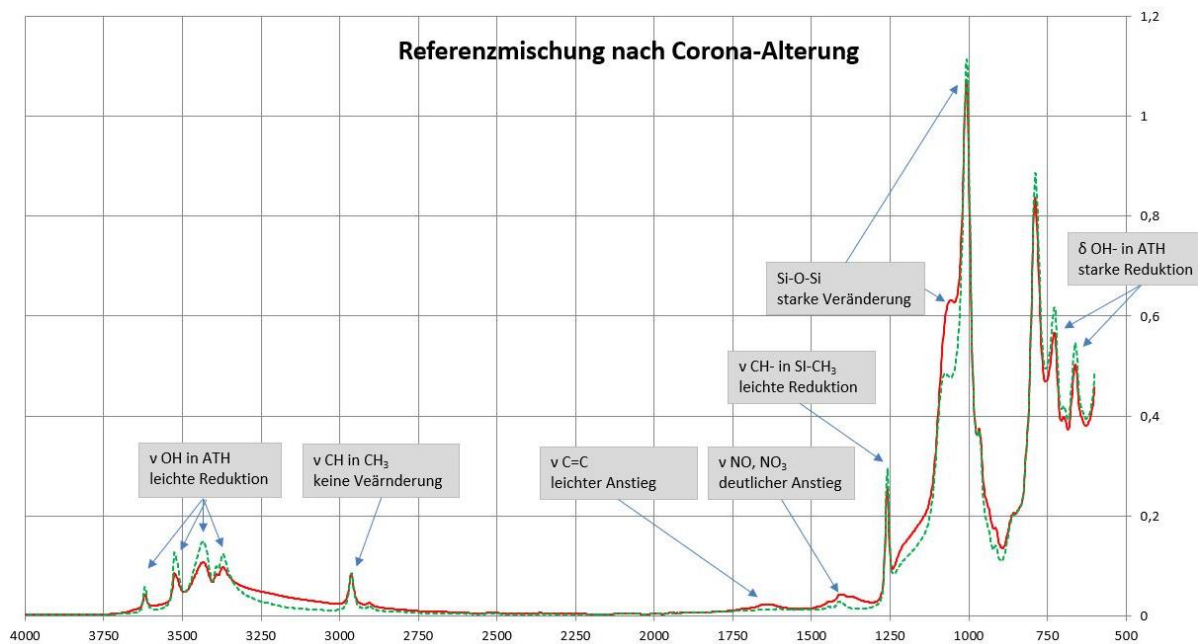


Abbildung 120: Chemische Veränderung des Referenzmaterials durch Corona (grün = ungealtert, rot = corona-gealtert)

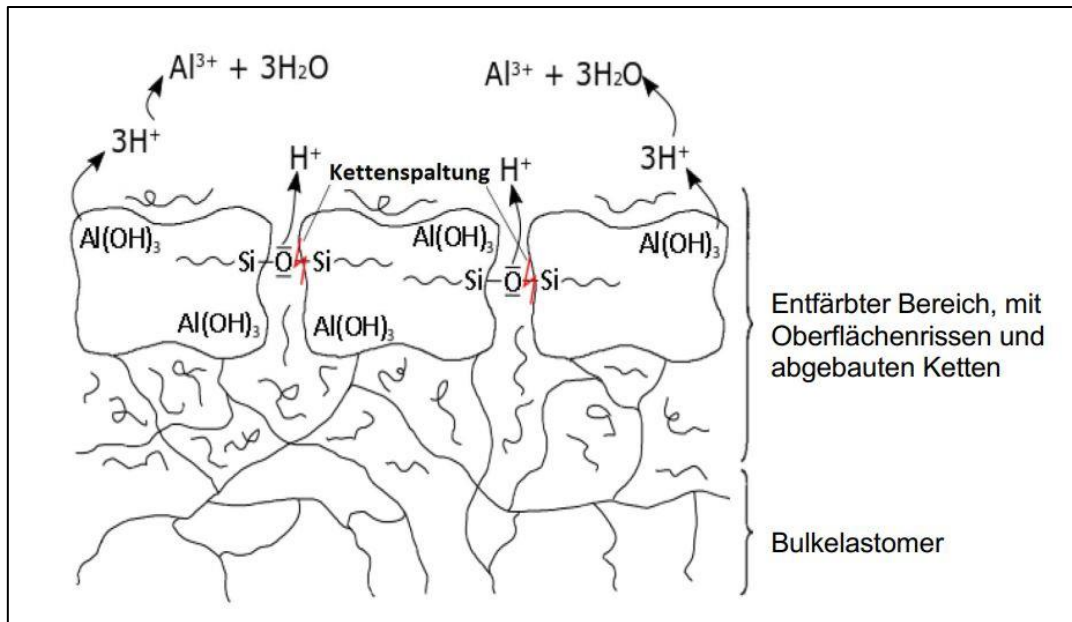


Abbildung 121: Angepasstes Reaktionsschema der Bildung des Silica-Like-Layers nach [27, 119]

Dieses Modell basiert auf der These, dass durch Corona Säuren entstehen können, was auch in verschiedenen Publikationen dargelegt wird [100]. Diese These konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit teilweise bestätigt werden. Es gibt, wie in Abbildung 120 zu sehen ist, Hinweise auf Nitrate im FTIR-Spektrum der Referenzmischung, was ein Anzeichen für die Präsenz von Salpeter- bzw. salpetriger Säure sein kann. Weitere Hinweise auf Säurebildung konnten in den mit Hilfe der eigentlichen Alterungsversuche nicht gefunden werden.

In weiterführenden Versuchen war es jedoch möglich, eine saure Lösung in einer vergleichbaren Prüfanordnung (Abbildung 122) zu erzeugen. Nach einer Stunde Coronabelastung wurde mithilfe eines METROHM 605 pH-Meter ein pH-Wert von $2,87 \pm 0,17$ im Wasser gemessen [128]. Somit ist der Beweis erbracht, dass durch Coronaentladungen Säuren erzeugt werden können.

Weitere chemische Veränderungen sind im FTIR-Spektrum sichtbar (Abbildung 120). So wird durch die Corona-Alterung (gealterter Zustand = rote Linie) ein Rückgang der ATH-spezifischen Bande (OH-Streckschwingungen $\nu(\text{OH})$), leichte Anstiege im Wellenlängenbereich der Nitrate (NO_x) und die Reduktion von Si-O-Si verursacht. Interessant ist auch die Zunahme von C=C-Doppelbindungen und die leichte Reduktion der Alkylgruppen im Bereich von 1260 cm^{-1} , was mit einem Abbau der Methylgruppen an der PDMS-Struktur und dem Rückgang der Hydrophobie einhergeht.

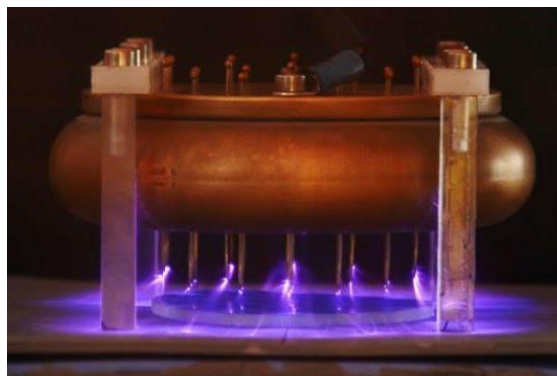


Abbildung 122: Alternativer Corona-Prüfstand (Multi-Needle-Test)

Die Optimierung der Materialien mittels Füllstoffoberflächenbehandlung oder inerten Füllstoffen lieferte in den durchgeführten Labortests ein relativ klares Ergebnis. Die Referenzmischung veränderte sich durchgängig am stärksten, was den Optimierungsbedarf nochmals verdeutlicht. Die optimale Kombination zur Verbesserung der Coronabeständigkeit bei den hier verwendeten Materialkonfigurationen war ein Silikonelastomer mit Siliziumoxid (Quarzmehl) gefüllt, das „insitu“ mit Organosilan oberflächenbehandelt wurde. Diese Mischung veränderte sich deutlich weniger als die Vergleichsmischungen unter Alterung. Die Verwendung von Bariumsulfat führte zwar zur Verbesserung der Alterungsbeständigkeit, nicht aber im selben Umfang wie Siliziumdioxid.

6.1.2 Alterung durch UV-Strahlung

Die UV-Beständigkeit wurde in dieser Arbeit mit Hilfe einer UV-Alterungsmethode untersucht, die zur Qualifizierung von Verbundisolatoren weltweit eingesetzt wird. Da es sich um ein vielfach angewendetes Standardverfahren zur Überprüfung der UV-Witterungsbeständigkeit handelt und nur eine geringe Eigenschaftsveränderung festgestellt wurde, kann davon ausgegangen werden, dass die getesteten Materialien über eine hohe UV-Beständigkeit verfügen. Bemerkenswert an dieser Stelle ist jedoch, dass laut vieler Literaturquellen die Auswirkungen hoher UV-Strahlung derart schädigend sein können, dass die Betriebssicherheit der Isolatoren nicht mehr gewährleistet ist. Wie beschrieben führt starke UV-Strahlung unter anderem zu folgenden Alterungseffekten:

- Veränderung der chemischen Zusammensetzung, Kettenspaltung, besonders Methyl-Seitengruppen und Bildung von reaktiven Silyl-Radikalen oder Polysilylperoxi-Radikalen, die wiederum Wasserstoffatome von Methylgruppen abspalten können.
- Bildung von Silanol-Gruppen
- Oxidierung und Bildung freier Radikale welche zur Nachvernetzung des Silikons führen
- Zunahme der Wasseraufnahme
- Farbveränderungen (Verblässen)
- Anstieg der Härte, Rissbildung, Auskreidung, Verminderung der Zugfestigkeit und Bruchdehnung
- Zunahme der Oberflächenleitfähigkeit und eine leichte Verminderung der Erosionsbeständigkeit durch Auslagerung von Silikonproben für bis zu 5000 Stunden in standardisierten UV-Tests

Die beschriebenen Auswirkungen konnten mit der standardisierten Testmethode nur teilweise erzeugt werden. Der Vergleich der mechanischen und elektrischen Eigenschaften lieferte keine signifikanten Unterschiede zwischen gealterten und ungealterten Proben. Deutliche Erkenntnisse lieferte jedoch die chemische Analyse. So war es möglich, Abbaureaktionen von PDMS und ATH zu identifizieren. Interessant ist, dass die ATH-Füllstoffoberflächenbehandlung hierbei zu deutlichen Unterschieden geführt hat, da die Verwendung von Hexadecylsilan chemische Abbaureaktionen bei ATH und Silikon offenbar begünstigt. Die Verwendung inerter Füllstoffe zur Optimierung der UV-Beständigkeit lieferte kein klares Bild. Bei Verwendung von Siliziumdioxid wurde ein reduzierter Abbau der silikonspezifischen Verbindungen beobachtet, bei Verwendung von Bariumsulfat wurde das ATH weniger stark abgebaut.

Grundsätzlich steht dennoch die Frage im Raum, ob das Verfahren gemäß DIN EN ISO 4892-2 wirklich geeignet ist, um die UV-Beständigkeit der Freiluftisolierstoffe ausreichend sicherzustellen. Die Erkenntnisse aus den hier durchgeführten Versuchen deuten darauf hin, dass die Belastung zu schwach ist. In Ländern der Erde, in der die UV-Strahlung stärker ist, wäre ein verschärftes Verfahren angebracht, um eine klare Differenzierung zwischen guten/noch haltbaren und qualitativ minderwertigeren Isolierwerkstoffe zu erreichen.

6.1.3 Materialveränderungen durch Säuren

Säuren können in unterschiedlicher Weise mit der Isolierstoffoberfläche in Kontakt kommen. Einerseits als saurer Regen in Gegenden mit starker Luftverschmutzung oder durch chemische Reaktionen, die während elektrischer Entladungen ablaufen können. Aufgrund dieser Tatsache haben sich einige Wissenschaftler mit den Auswirkungen von Säuren auf Isolierwerkstoffe beschäftigt. In [129] wurde festgestellt, dass die Auswirkung der Alterung mit zunehmendem ATH-Gehalt ansteigt und dies auch unabhängig von elektrischen Entladungen stattfinden kann. Allerdings wird dieser Effekt durch Vorhandensein elektrischer Felder noch verstärkt. Wie im Literaturteil zusammengefasst, können Säuren zu unterschiedlichen Eigenschaftsveränderungen führen:

- Reduktion der mechanischen Materialeigenschaften, u. a. Versprödung und Herabsetzung der Bruchdehnung, Härteanstieg
- Reduktion der Dichte
- Veränderung der dielektrischen Eigenschaften (Isoliervermögen)
- Reduktion der thermischen Beständigkeit
- Verlust der Hydrophobie
- Rissbildung, Anstieg der Rauheit
- Veränderung der chemischen Materialzusammensetzung, Nachvernetzung und Masseverlust durch Säureangriff

Diese Alterungsmerkmale konnten bei den im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Silikonen festgestellt werden und seien daher im Folgenden nochmals aufgeführt.

a) Säuren verändern die mechanischen Eigenschaften von Silikonen

Silikone haben gegenüber Säuren eine gute Beständigkeit, jedoch wird diese Beständigkeit durch die Wahl des Füllstoffs und der Säurekonzentration stark beeinflusst. Um die Auswirkungen der Säure auf die Eigenschaften feststellen zu können, wurden verschiedene Silikonmischungen für 168 Stunden in 1-molarer Salpetersäure und Schwefelsäure gealtert und anschließend untersucht. Aufgrund der in der Natur vorliegenden Bedingungen ist es nahezu ausgeschlossen, dass sich auf der Isolierstoffoberfläche eine Säure von dieser hohen Konzentration bildet. Allerdings konnte im Versuch nachgewiesen werden, dass sich durch Corona-Entladungen Säurekonzentrationen von pH 2 (0,01-molar) bilden können. Diese Konzentration könnte sich durch länger andauernde Coronaentladungen und wiederkehrende, vergleichbare Prozesse (Betaung des Isolators im Tagesverlauf in Kombination mit hohen elektrischen Tangentialfeldstärken) noch aufkonzentrieren und zur Materialschädigung führen.

Durch die Säurebeanspruchung ist eine deutliche Reduktion der mechanischen Eigenschaften festzustellen. Wie im Ergebnisteil ersichtlich, sinkt die Zugfestigkeit, der Weiterreißwiderstand und die Bruchdehnung deutlich unter dem Einfluss der Salpetersäure und im geringeren Umfang nach der Lagerung in Schwefelsäure (Tabelle 32).

Tabelle 32: Mechanische Eigenschaften der Referenzmischung nach Säurelagerung

Bezeichnung	Zugfestigkeit	Weiterreißwiderstand	Bruchdehnung
Einheit	N/mm ²	N/mm	%
Referenz	5,23 ± 0,10	21,06 ± 0,47	276,00 ± 9,00
Referenz Säuregelagert 1M HNO ₃	0,53 ± 0,03	4,60 ± 0,45	16,00 ± 1,00
Säuregelagert 1M H ₂ SO ₄	5,25 ± 0,11	20,50 ± 1,00	510,00 ± 23,00

Ein Grund für die Schädigung des Materials ist der Abbau des enthaltenen Füllstoffs ATH mittels Neutralisation und der Bildung von Aluminiumnitrat. Diese These wird durch die vorliegenden Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen untermauert. Wird der Füllstoff ATH durch beständigere Füllstoffe wie z.B. Siliziumdioxid oder Bariumsulfat ersetzt, bleiben die mechanischen Eigenschaften nach Alterung weitestgehend konstant. Die Schwefelsäure birgt ein deutlich geringeres Schädigungspotenzial als die Salpetersäure. Die Zugfestigkeit und der Weiterreißwiderstand bleiben konstant, jedoch führt die Salpetersäure zu einer deutlichen Zunahme der Bruchdehnung. Ein möglicher Grund für die Erhöhung der Dehnung könnte die Bildung von „Undulation“ sein, wie sie auch von [130] nach der Plasmabehandlung beobachtet wurde (Abbildung 123). Undulation beschreibt die Bildung einer wellenförmigen Oberflächenstruktur im Nanometerbereich, welche durch höhere Werte der Bruchdehnung und einem Anstieg der Absorptionsmaxima PDMS-spezifischer Wellenzahlenbereiche im FTIR festgestellt werden können.

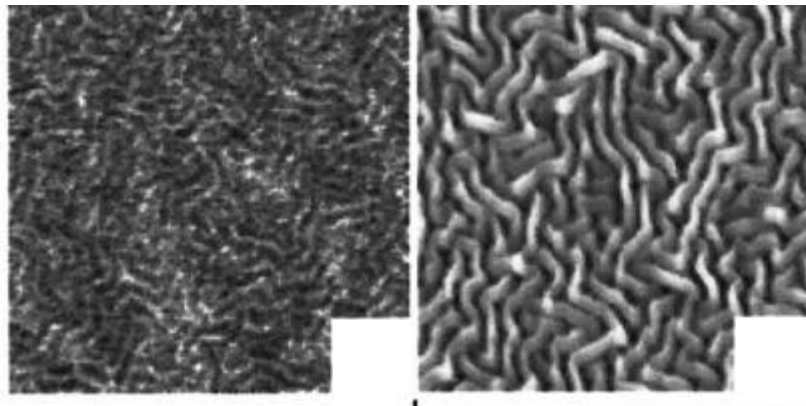


Abbildung 123: Undulation der Oberfläche an Plasmabehandelten Silikonproben [130]

Bei mit Schwefelsäure gealterten Prüflingen konnte lediglich ein Verblässen der Farbe, aber keine Rissbildung festgestellt werden. Die Rissbildung wurde ausschließlich bei Alterung mit Salpetersäure beobachtet, die zu einer starken Reduktion der mechanischen Werkstoffeigenschaften geführt hat. Interessant in diesem Zusammenhang ist das veränderte Versagensbild. Teilweise waren die Prüflinge so stark geschädigt, dass keine eindeutige Messung der Zugfestigkeit mehr möglich war (Abbildung 124).

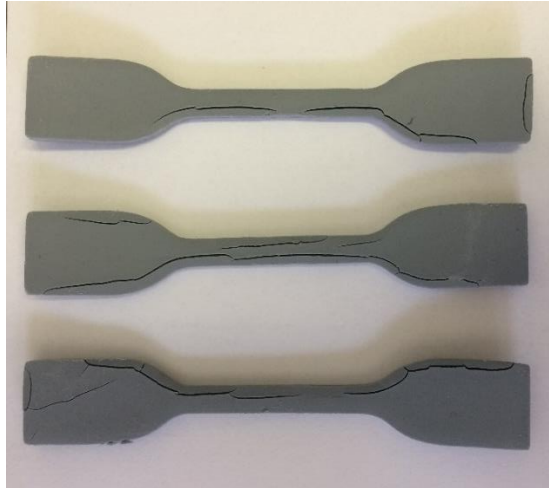


Abbildung 124: Säuregealterte Zugprüflinge der Referenzmischung

Auch das Versagensbild änderte sich bei manchen Prüflingen deutlich durch die Säurebeanspruchung. So würde man bei einem Silikonprüfling eine große Dehnung und einen geraden, quer zur Prüflingsachse entstehenden Riss erwarten. In manchen Fällen wurde jedoch ein multiples Risswachstum von den Seiten her beobachtet (Abbildung 125).

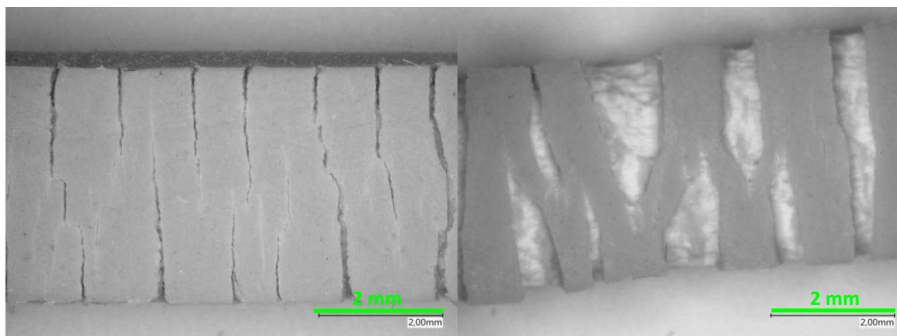


Abbildung 125: Spannungsrissbildung bei ATH-gefüllten Silikonem (nach dem Test, rechts unter Zugspannung)

Eine Erklärung für dieses Verhalten könnte das Verhältnis der angegriffenen Oberfläche zur Querschnittsfläche der Prüflinge sein. Da die Oberfläche sehr stark von der Säure gealtert wurde, diese aber nicht komplett bis in den innenliegenden Bereich eingedrungen ist, entstanden Bereiche unterschiedlichen Risswiderstands und somit unterschiedlicher Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften.

Diese Beobachtung wurde über alle Materialvarianten abhängig vom Füllgrad gemacht. Silikonmischungen mit Inert-Füllstoff-Anteilen von über 55 phr zeigten diesen Effekt nicht mehr.

b) Säuren verursachen ein anisotropes Erosionsverhalten

Die bisherigen Erkenntnisse legen ein ebenso inhomogenes Verhalten in Bezug auf die elektrischen Eigenschaften nahe. Daher ist zu erwarten, dass sich bei den säuregealterten Prüflingen die Erosion nicht tiefer, sondern flächiger über die Prüflingsoberfläche verteilt, da die Oberfläche im Vergleich

zum innenliegenden Material über die geringere Erosionsbeständigkeit verfügt. Diese These soll anhand der in Abbildung 126 dargestellten Ergebnisse überprüft werden. Im Diagramm sind die Abmessungen der Erosionsspuren in Abhängigkeit der Säurekonzentration dargestellt. Die Messwerte stammen aus der Untersuchung des Referenzmaterials unter Angabe des 95 %-Konfidenzintervalls bezogen auf den Mittelwert.

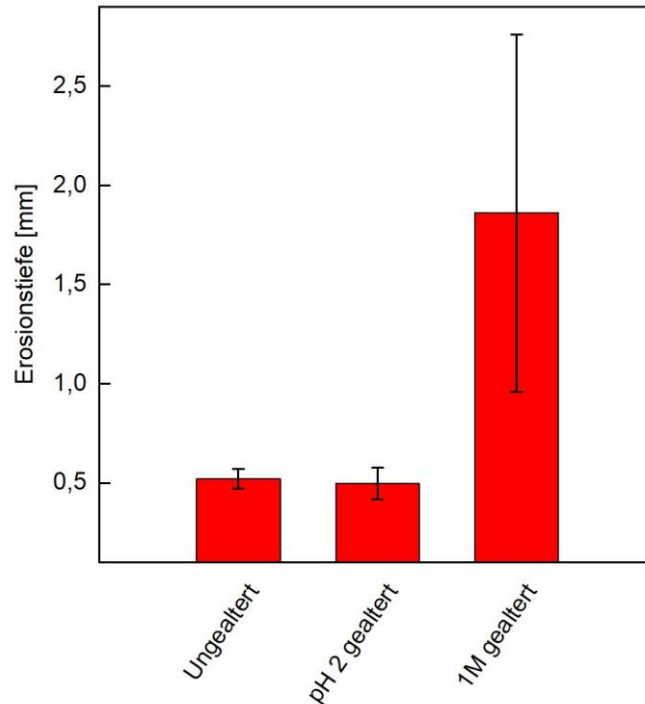


Abbildung 126: Balkendiagramm für den Einfluss der Alterung auf die Erosionstiefe

Interessant ist, dass es keinen Unterschied der Erosionstiefe zwischen den ungealterten und pH-2 gealterten Proben gibt, wohl aber einen leichten Unterschied bei der Erosionsbreite (nicht im Diagramm dargestellt). Die Erosionsbreite ist die maximale flächige Ausdehnung der Erosionsspuren auf der Prüflingsoberfläche. Bei den sehr stark gealterten Prüflingen, die in 1-molarer Salpetersäure gelagert wurden liegt nahe, dass auch tiefere Bereiche in ihrer Erosionsfestigkeit herabgesetzt wurden. Die Erkenntnis aus dieser Darstellung ist, dass Säuren grundsätzlich die Erosionsfestigkeit negativ beeinflussen können und dies auch für Säuren schwächerer Konzentration gilt, hier sich die schädigende Wirkung hauptsächlich auf einen dünnen, oberflächlichen Bereich beschränkt, was zu flächenmäßig größeren Erosionsspuren führt und nicht zum Anstieg der sog. „grabenden Erosion“.

Neben der Erosionsfestigkeit wird auch die Lichtbogenfestigkeit durch Säuren herabgesetzt, was durch den Zusatz von inerten Füllstoffen teilweise verhindert werden kann.

c) Säuren führen zum Masseverlust

Die mitunter am deutlichsten festgestellte Veränderung zeigt der Masseverlust durch Säurelagerung. Dieser Effekt wurde in Übereinstimmung zur zitierten Literatur festgestellt [8, 22] und ist, wie in Abbildung 127 ersichtlich, von der Säurekonzentration und auch von der Säure-Art abhängig. Grundsätzlich werden Bestandteile des Materials auch von Säuren geringerer Konzentration abgebaut, hier wurde ein sehr geringer Masseverlust mit moderatem Anstieg festgestellt. Durch die hoch-konzentrierte Säure wurde ein steiler Anstieg des Materialabbaus nachgewiesen.

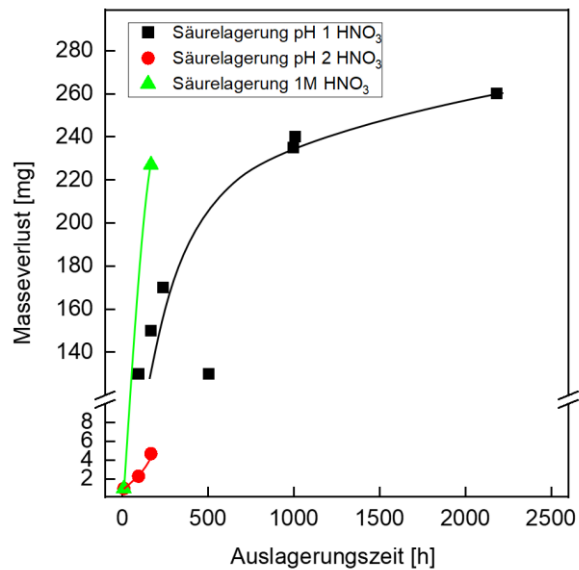


Abbildung 127: Masseverlust durch Säure - Vergleich der Literaturwerte mit den Messwerten

Die Massereduktion wird dabei größtenteils vom Abbau des Füllstoffs ATH verursacht, wie anhand der vorliegenden Ergebnisse nachgewiesen wurde.

d) Chemische Veränderungen durch Säuren

Auch war es möglich, die Auswirkungen der Säurelagerung im Zuge der chemischen Analyse der Proben nachzuweisen. Es wird in Fachkreisen berichtet [100], bei Säureangriff einen „Nitratpeak“ in der FTIR-Analyse feststellen zu können. Dahingehend wurden die im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Proben analysiert. Die eindeutig festzustellenden Auswirkungen der Säure waren bei den hier untersuchten Mischungen vor allem durch den Rückgang der ATH-spezifischen –OH-Streckschwingung feststellbar. Teilweise wurde eine relative Reduktion von über 85 % beobachtet. Die Reduktion der Absorptionsmaxima im Bereich der PDMS-spezifischen Wellenzahlen lag bei 5–20 %. Der Nitratpeak müsste gemäß Literatur [100, 131] zwischen 1288 und 1363 cm^{-1} liegen. Bei der untersuchten, säuregealterten Mischung kann hier ein Absorptionsmaximum erkannt werden (Abbildung 128). Offenbar handelt es sich hierbei um ein Aluminiumnitrat, das durch die Neutralisation des ATHs erzeugt wurde. Erwähnenswert an dieser Stelle ist, dass die Intensität dieses Signals durch Reinigung des Prüflings mit Ethanol deutlich abgeschwächt werden konnte, was für die These der Ablagerung eines löslichen Nitrats spricht.

Ein deutlicher Unterschied zwischen den Mischungen mit oberflächenbehandeltem ATH vor- und nach der Säurealterung konnte mittels FTIR-Analyse nicht beobachtet werden. Lediglich die Änderung des ATH-Anteils führte zu Veränderungen des Spektrums. Da durch den Einsatz von inerten Füllstoffen der ATH-Anteil an sich vermindert wurde, war auch eine Abnahme der betreffenden Wellenzahlenbereiche feststellbar.

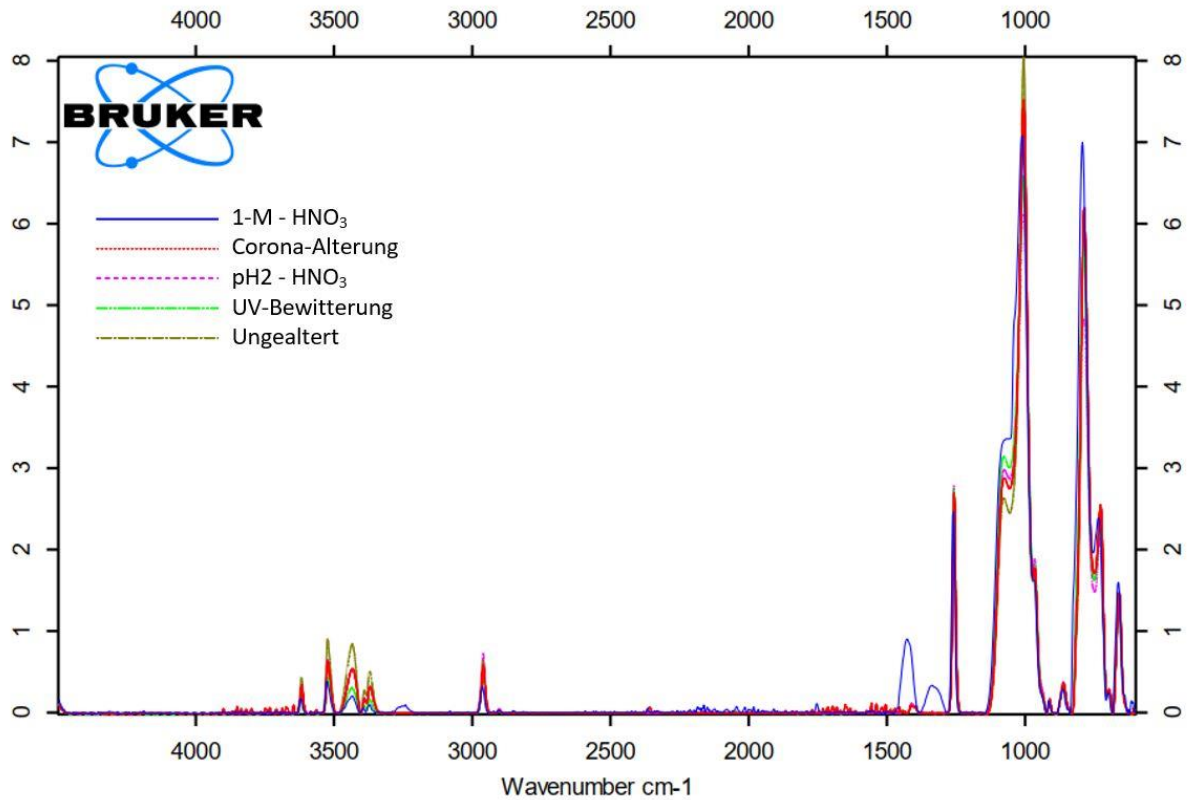


Abbildung 128: FTIR-Analyse der Referenzmischung unter verschiedenen Alterungsbedingungen

6.1.4 Erweitertes Alterungsmodell

Die betrachteten Einflussfaktoren, die zur Materialalterung bei silikonbasierten Freiluftisolierstoffen führen, bedingen sich unter Realbedingungen gegenseitig. Wie nachgewiesen wurde, geht die Corona-Belastung mit einer starken UV-Strahlung einher und hohe elektrische Felder können die Bildung von starken Säuren begünstigen. Die Auswirkungen der Einflussfaktoren auf die in [82] beschriebenen Alterungsphasen sind vielfältig. So wird zwar eindeutig die Veränderung der Benetzungseigenschaften und die Zunahme der Entladungsenergie diskutiert, jedoch wird die Veränderung des Isolierstoffs nur unzureichend beschrieben. Aus diesem Grund muss das in Abbildung 28 aufgeführte Alterungsmodell dahingehend angepasst werden.

Im bisherigen Modell wurde nicht berücksichtigt, dass die Auswirkungen elektrischer Felder mit all ihren Parallelprozessen zur lokalen Reduktion der Erosionsbeständigkeit führen. Dieser Aspekt wurde nun ergänzt und ist in der nachfolgenden Darstellung (Abbildung 129) inkludiert.

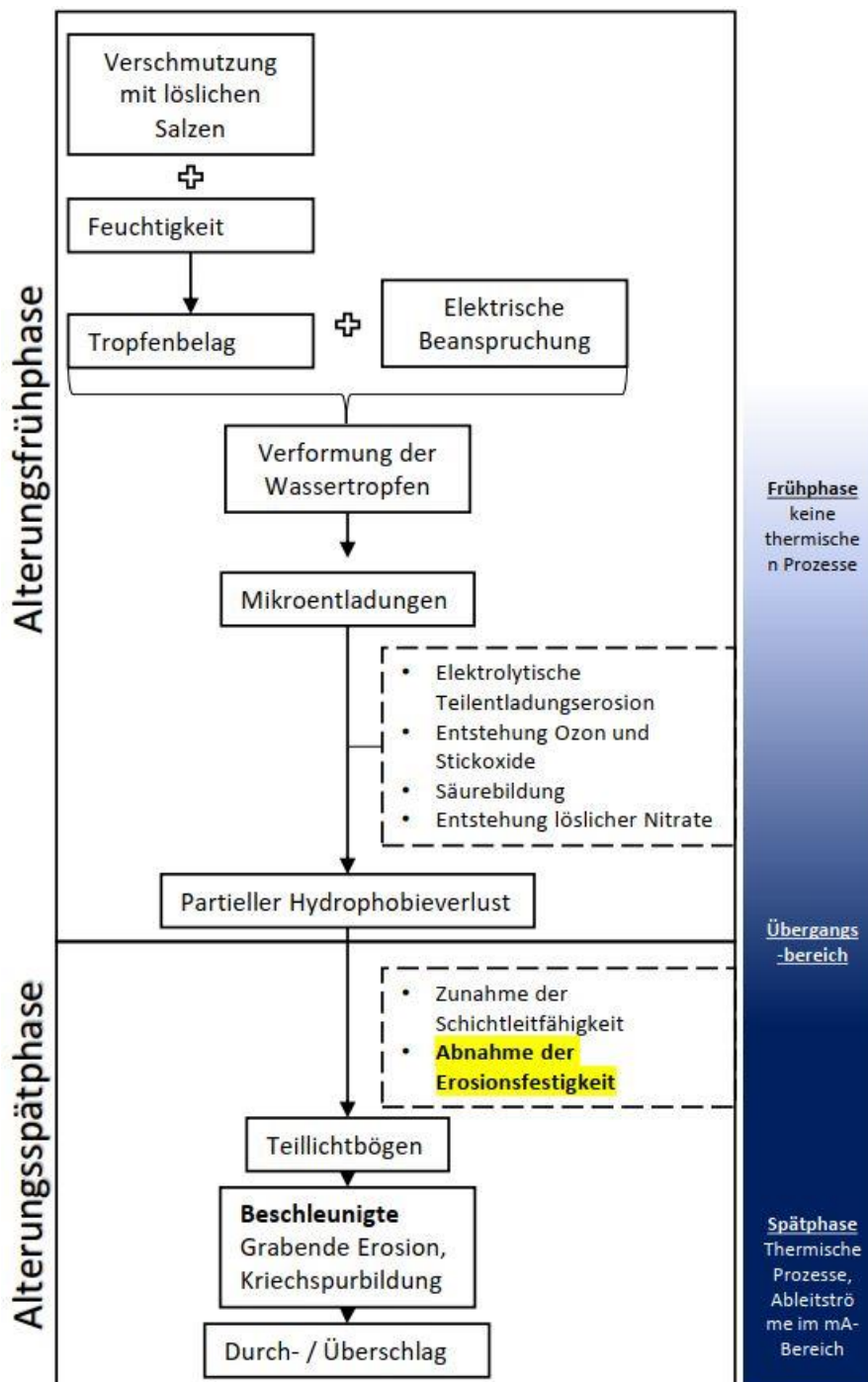


Abbildung 129: Erweitertes Alterungsmodell zum elektrochemischen Versagen von Isolierstoffen

6.2 Erkenntnisse aus der Materialoptimierung

Um die Auswirkungen der schädlichen Einflussfaktoren möglichst verhindern zu können, wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Materialoptimierung durchgeführt. Bei der Referenzmischung wurden die Materialeigenschaften, vor allem durch Säure- und Coronalterung stark herabgesetzt.

6.2.1 Einfluss der Silanisierung

Durch die Silanisierung soll die Füllstoff-Matrix-Anbindung deutlich verbessert werden. Diese Wechselwirkung wird durch eine reduzierte Wasseraufnahme und eine größere Zugfestigkeit sowie einen größeren Weiterreißwiderstand deutlich.

Der Einsatz von unsilanisiertem ATH führt nicht zu den erwarteten, geringen mechanischen Eigenschaften. Diese sind vergleichbar mit denen anderer Mischungen, wobei die Reißdehnung im Allgemeinen deutlich höher ist. Die größten Auswirkungen sind hinsichtlich der elektrischen Eigenschaften festzustellen, da der Masseverlust durch Erosion sehr groß ist. Gründe hierfür können in der Agglomeration von Füllstoffpartikeln auf der Oberfläche des Isolierstoffs bzw. in einer ungleichmäßigen Verteilung des Füllstoffs in der Matrix liegen. Die Eigenschaften werden bereits durch geringe Säurekonzentrationen vermindert, insbesondere die elektrischen Eigenschaften werden stark durch den Säureangriff reduziert.

Obwohl die Zugfestigkeit der Mischungen mit vinylsilanisierem ATH sehr groß ist, lag deren Weiterreißwiderstand auf keinem vergleichbar hohen Niveau. Zudem zeigten Mischungen mit vinylsilanisierem ATH eine sehr niedrige Kaltwasseraufnahme. Ein Grund für dieses Verhalten kann z.B. eine hohe Vernetzungsdichte sein. Offenbar reagiert der Vernetzer mit den Vinylgruppen des Silans, was zu einer Erhöhung der Vernetzungsstellen zwischen den Polymerketten, der Reduktion der Kettenflexibilität und somit zu einer größeren Härte und geringerer Reißdehnung führt. Die elektrischen Eigenschaften dieses Silikons sind eher gering ausgeprägt. Die Säurebeständigkeit von Silikonen mit vinylsilanisierem ATH ist im Vergleich zu den anderen untersuchten Varianten leicht besser. Dies ist offenbar auf die geringe Wasseraufnahme zurückzuführen. Eine Optimierung der Alterungs- und Säurebeständigkeit gelingt durch den Einsatz von vinylsilanisierem ATH aufgrund der spröden Werkstoffeigenschaften und der geringen Erosionsfestigkeit allerdings nicht.

Das methyilsilanierte ATH verhält sich entgegengesetzt zum Vinylsilan und wirkt eher weichmachend. Durch dessen Einsatz wird das Silikon weicher und flexibler. Auch die Wasseraufnahme ist deutlich größer. Die Säurebeständigkeit wird durch den Einsatz des methyilsilanierten ATHs nicht verbessert. Auch die Erosionsfestigkeit liegt deutlich unter dem Durchschnitt, was die Verwendung dieses Methyilsilans in der Anwendungstechnik als ungünstig erscheinen lässt.

Für weiterführende Untersuchungen wurde entschieden hexadecylsilanisieretes ATH zu verwenden. Es liegt bei den stoffspezifischen Eigenschaftsveränderungen vom Niveau her im Mittelfeld. Mischungen mit hexadecylsilanisieretes ATH besitzen zwar eine etwas geringere Zugfestigkeit, dafür aber eine gute Dehnbarkeit und einen großen Weiterreißwiderstand. Auch die elektrischen Eigenschaften sind ausreichend. Die Säure verursacht die übliche starke Reduktion der mechanischen und elektrischen Werkstoffeigenschaften, jedoch wird diese Mischung teilweise weniger stark gealtert als die Referenzmischung.

Die vorliegenden Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass die Silanisierung eine hohe Wirkung auf die stoffspezifischen Materialeigenschaften besitzt, aber das Alterungsverhalten insbesondere durch Säuren, UV- und Coronalterung nur geringfügig beeinflusst. Eine einseitige Optimierung des Alterungsverhaltens durch die Füllstoffanpassung mittels Silanen war im Rahmen dieser Arbeit nicht machbar.

6.2.2 Verwendung inerter Füllstoffe

Um die Auswirkungen der Materialalterung durch chemische Alterungsfaktoren zu minimieren, wurden Materialoptimierungsversuche mithilfe von chemisch inerten Füllstoffen durchgeführt um die Säure-, UV- und Coronabeständigkeit zu erhöhen. Um die unterschiedlichen Materialien vergleichen zu können, wurden die Silikonproben in Säure ausgelagert und anschließend hinsichtlich ihrer mechanischen, elektrischen und chemischen Eigenschaften untersucht. Die Analyse des Referenzmaterials ergab, dass dieses Material aufgrund des hohen ATH-Füllstoffanteils unzureichend widerstandsfähig gegenüber Säuren ist. Dies wurde vor allem durch die massive Verminderung der mechanischen Werkstoffeigenschaften und den hohen Masseverlust infolge Säurelagerung deutlich. Der Grund für die geringe Säurebeständigkeit ist im Füllstoff ATH zu finden, der besonders durch die starke Salpetersäure neutralisiert bzw. abgebaut wird. Wird dieser Füllstoff nicht verwendet, oder durch einen anderen ersetzt, so nimmt der Masseverlust im selben Verhältnis ab. Weitere, durch den Säureangriff verursachte Alterungsmerkmale, wie z.B. Verminderung der Erosionsfestigkeit, werden durch den Einsatz inerter Füllstoffe für Freiluft-Isolierstoffe erhalten. Diese Ergebnisse wurden erstmalig im Rahmen dieser Forschungsarbeit erkannt, publiziert [20, 27, 28, 119] und auch patentiert [26].

a) Festlegung des maximalen Füllstoffanteils

Eine wesentliche Fragestellung der vorliegenden Arbeit ist, in welchem Umfang der Füllstoff ATH ersetzt werden kann, um trotzdem noch die erforderliche Kriechstromfestigkeit (Erosionsbeständigkeit) zu erreichen. In einigen Publikationen wird hier ein Grenzwert von mindestens 30–55 Ma.-% genannt, um die erforderliche Mindestanforderung (300 min) bestehen zu können [37, 49, 50]. In den im Rahmen der Arbeit durchgeführten Analysen wurden grundsätzlich 120 Masseanteile Füllstoff, bezogen auf die Silikonbase verwendet, was einem Gesamt-Füllstoffgehalt von 54 Ma.-% entspricht. Um festzustellen, welcher ATH-Anteil maximal durch einen anderen, nicht flammhemmenden Füllstoff ersetzt werden kann, wurde der Anteil des Inert-Füllstoffs stufenweise erhöht und das hergestellte Silikonelastomer anschließend im Schiefebene-Prüfverfahren (IPT) getestet. Dabei ergab sich ein Grenzwert von 36 Ma.-% Inert-Füllstoffanteil, bzw. 80 phr. Diese Mischung verfügte über zu wenig ATH, um den IPT bestehen zu können (Abbildung 130, Abbildung 131). Aus diesem Grund wurde der maximale Inert-Füllstoffanteil mit 55 phr bzw. 25 Ma.-% festgelegt.

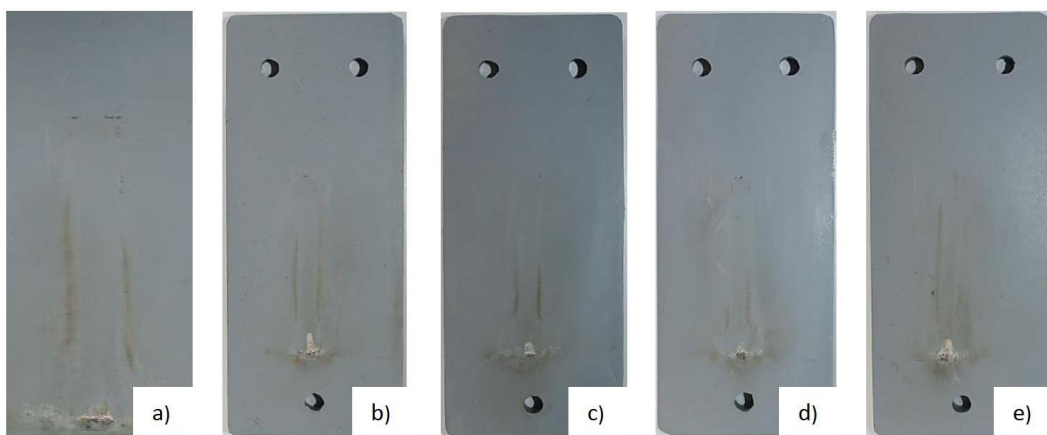


Abbildung 130: Prüflinge der Referenzmischung im Ergebnis des IPT (Prüflinge 60 x 120 mm wurden gereinigt)

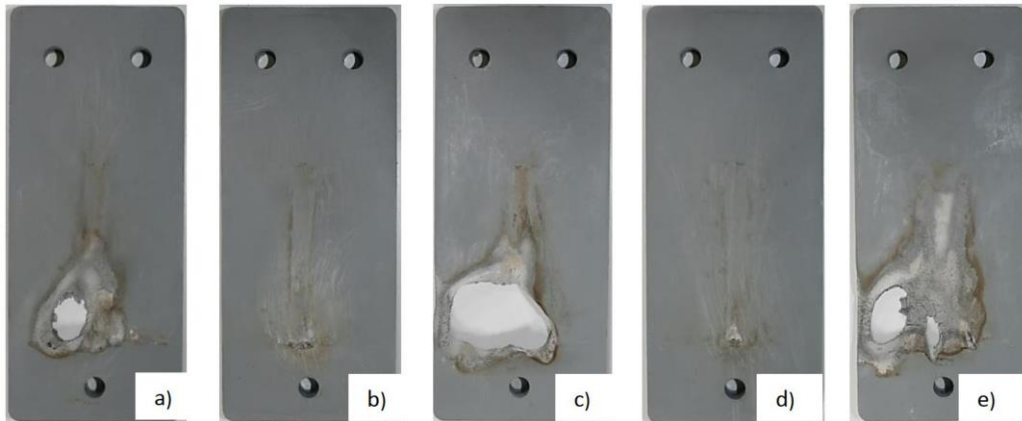


Abbildung 131: 80 phr BaSO₄ gefüllte Silikonprüflinge im Ergebnis des IPT (Prüflinge 60 x 120 mm wurden gereinigt)

In den darunterliegenden Füllstoffbereichen wurde die geforderte Erosionsfestigkeit sicher erreicht. Analog zur Erosionsfestigkeit muss auch die Mindestanforderung zur Erreichung der Lichtbogenfestigkeit nachgewiesen werden. Durch die Festlegung des Grenzwerts des maximalen Inert-Füllstoffanteils, wurde auch dieser Grenzwert sicher erreicht, wie anhand von Abbildung 132 ersichtlich ist.

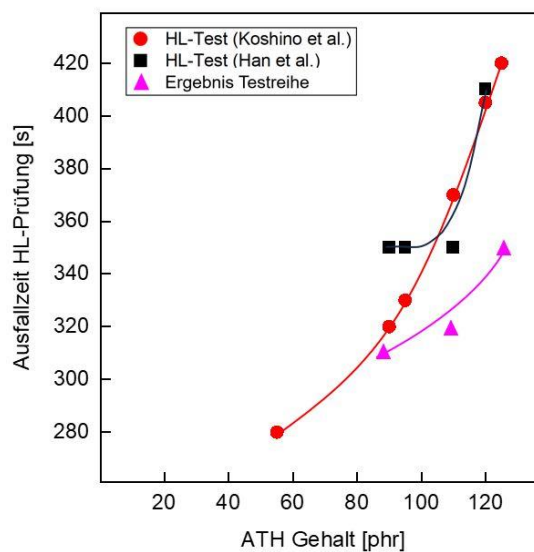


Abbildung 132: Ausfallzeit bei der Lichtbogenprüfung, Vergleich der Testreihe mit Literaturwerten.

b) Eignung des Füllstoffs Glimmer als Füllstoff für Freiluft Isolierstoffe

Glimmer wird aufgrund seiner vielfältigen Eigenschaften häufig in der Elektroindustrie eingesetzt. Aufgrund der hohen Dielektrizitätskonstante, der hohen Temperaturbeständigkeit und der chemischen Beständigkeit erweist sich der Zusatz von Glimmer als äußerst vielversprechend. Bedauerlicherweise konnten die positiven Eigenschaften des Füllstoffs im Rahmen dieser Arbeit nicht nachgewiesen werden, da sich die Herstellung der Prüflinge als überaus schwierig herausstellte. Durch den Einsatz von Glimmer konnte lediglich die Reduzierung der Reißdehnung und der Lichtbogenbeständigkeit festgestellt werden. Weitere Ergebnisse konnten nicht erzeugt werden. Offenbar war die vorhandene Materialaufbereitung (Partikelgröße und Oberflächenbehandlung) nicht für den vorliegenden Anwendungsfall geeignet. Zukünftig sollten

aber aus den genannten Gründen weiterführende Versuche mit einem angepassten Glimmerpulver durchgeführt werden.

c) Verwendung von Siliziumdioxid zur Optimierung der Säure- und Alterungsbeständigkeit

Siliziumoxid bzw. Quarzmehl eignet sich aus verschiedenen Gründen hervorragend als Füllstoff für die hier diskutierten Materialien. Einerseits besitzt es eine ähnliche Dichte wie der bereits verwendete Füllstoff ATH, zum anderen ist die Eignung von Siliziumdioxid bereits durch die Anwendung von hochdisperser Kieselsäure (Silica), sichergestellt. Zusätzlich ist Siliziumdioxid ein äußerst beständiger und inerte Füllstoff, der für den gewünschten Anwendungszweck sehr vielversprechende Eigenschaften aufweist.

Siliziumdioxid verursachte eine deutliche Verstärkung des Materials. Durch dessen Verwendung wurde das Silikon hinsichtlich Zugfestigkeit verbessert. Das Silikon bzw. die Silikonmischungen waren infolge der Zugabe von Siliziumdioxid härter und spröder. Die elektrischen Eigenschaften und die Hydrophobie sind vergleichbar zu denen des Referenzmaterials. Durch den Einsatz von Siliziumdioxid lässt sich die Säurebeständigkeit deutlich erhöhen. Auch die UV- und Corona-Beständigkeit wird durch dessen Einsatz stark verbessert.

d) Optimierung der Säure- und Alterungsbeständigkeit durch Bariumsulfat

Ein weiterer gängiger Name von Bariumsulfat ist Schwerspat. In diesem Namen steckt bereits die hohe Dichte, die dieser Stoff aufweist. Mit einer relativen Dichte von $4,4 \text{ g/cm}^3$ liegt diese deutlich über der Dichte des aktuell verwendeten Füllstoffs ATH ($2,4 \text{ g/cm}^3$). Dies ist insofern ein Problem, da einer der größten Vorteile von Verbundisolatoren das geringe Gewicht ist. Wird nun anstelle von ATH ca. 50 phr des Füllstoffs Bariumsulfat verwendet, so steigt das Silikongewicht pro Isolator fast um das Doppelte ($1,6 \text{ g/cm}^3$ vs. $3,2 \text{ g/cm}^3$). Jedoch ist dies der einzige Nachteil, den dieser Füllstoff aufweist, was im Folgenden zusammengefasst werden soll. Durch den Einsatz von Bariumsulfat konnte die Säurebeständigkeit deutlich verbessert werden. Nachdem eine gewisse Menge (ca. 13,5 Ma.-%) des Füllstoffs zugesetzt wurde, konnte keine Rissbildung der in Salpetersäure gealterten Prüflingen mehr festgestellt werden. Auch die mechanischen Eigenschaften wurden durch Bariumsulfat verbessert. Die Zugfestigkeit nahm mit steigendem Anteil an Bariumsulfat zu, der Weiterreißwiderstand blieb auch bei hohen Füllgraden an Füllstoff auf relativ konstantem Niveau. Bariumsulfat macht das Material generell weicher und führt zu einem Anstieg der Reißdehnung. Die mechanischen Eigenschaften werden durch die Säurelagerung nur geringfügig beeinflusst, wenn ein ausreichend hoher Füllstoffanteil verwendet wird („je mehr desto besser“). Auch die elektrischen Eigenschaften im ungealterten und säuregealterten Zustand sind für die beabsichtigte Anwendung als Isolator ausreichend. So wird bis ca. 60 phr sicher das Schiefe-Ebene-Prüfverfahren bestanden. Diese Eigenschaften bleiben auch nach der Säurealterung noch weitestgehend erhalten. Durch UV-Strahlung wird das Material kaum gealtert, wobei die organosilanisierten Mischungen die größte Unabhängigkeit von der UV-Alterung aufweisen. Hinsichtlich Coronabeständigkeit wird eine leicht erhöhte Erosionsmasse beobachtet. Dieser Messwert wird jedoch auch von der großen Dichte des Füllstoffs beeinflusst.

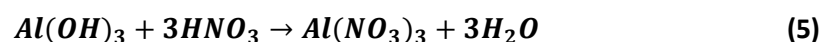
6.2.3 Konzept der alterungsoptimierten Silikonmischung

Besonders im Bereich der Coronabeständigkeit hat sich der Füllstoff Siliziumdioxid als optimal für eine Endanwendung der Silikone als Hochspannungs-Isolatoren herausgestellt. Aufgrund des leicht höheren Masseverlusts durch Säurelagerung, der ungewünschten Abnahme der Reißdehnung, dem Anstieg von Härte und Zugfestigkeit liegt der Füllstoff Siliziumdioxid jedoch leicht hinter den

positiven Eigenschaften der von Bariumsulfat, was im Idealfall in der Korngröße $D_{50} = 4,0 \mu\text{m}$ und in Verbindung mit dem in-situ-organosilanisierten ATH verwendet wird.

7 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde die Säurebeständigkeit und das Alterungsverhalten von silikonbasierten Hochspannungsisolierstoffen untersucht, sowie der Versuch unternommen, diese durch Füllstoffmodifikation zu optimieren. Zunächst wurde die chemische Zusammensetzung der verwendeten Materialien vorgestellt und deren Vorteile gegenüber konventionellen Freiluft-Isolierstoffen erläutert. Demnach werden Silikone aufgrund des besseren Verschmutzungsverhaltens, basierend auf den hydrophoben Werkstoffeigenschaften und der leichteren Montage (geringes Gewicht) favorisiert. In der anschließenden Problemdarstellung wurden die Gründe für den vorzeitigen Austausch von Verbundisolatoren aufgeführt und der Alterungsprozess genau analysiert. Es wurde beschrieben, dass hohe elektrische Felder, Verschmutzung und Feuchte bei Silikonisolatoren zu der Bildung von Mikroentladungen führen können, welche die Entstehung von Säuren und anderen reaktionsfähigen, chemischen Zwischenprodukten begünstigen, sowie die Veränderung von Werkstoffeigenschaften (Hydrophobie, elektrische- und mechanische Werkstoffeigenschaften) verursachen können. Ein besonderes Augenmerk wurde dabei auf die Auswirkungen von Säuren gelegt, da die Säureresistenz in der Anwendungstechnik der Hochspannungs-Isolatoren immer mehr an Bedeutung gewinnt und von einer zunehmenden Anzahl an Netzbetreibern eingefordert wird. Obwohl unstrittig ist, dass unter bestimmten Betriebsbedingungen Säuren auf der Isolatoroberfläche entstehen können, bilden international gültige Normen (IEC-Normung) diese Anforderung bisher nur unvollständig ab. Neben der Säurebeständigkeit wurde auch das generelle Alterungsverhalten untersucht. Basierend auf einer umfangreichen Auswertung von publizierten Schadensberichten wurden im Literaturteil dieser Arbeit die Einflussfaktoren und Auswirkungen verschiedener Alterungsmerkmale identifiziert. Mit Hilfe dieser Ergebnisse wurde ein konsolidiertes Alterungsmodell entwickelt und die Materialeigenschaften festgelegt, die durch die Alterungsfaktoren besonders stark beeinflusst werden. Das Ziel der wissenschaftlichen Untersuchung war die Optimierung der Alterungs- und Säurebeständigkeit, indem eine entsprechende Referenzmischung angepasst wird. Zunächst wurde das Alterungsverhalten der Referenzmischung untersucht. Ausgehend vom ungealterten Zustand wurde die relative Veränderung der betrachteten Eigenschaften untersucht. So wurde die Referenzmischung durch Säureangriff besonders hinsichtlich ihrer mechanischen Werkstoffeigenschaften negativ beeinflusst. Neben einer starken Rissbildung konnte ein Masseverlust infolge der Lagerung in Salpetersäure festgestellt werden, was darauf schließen lässt, dass sich Bestandteile des Silikonelastomers in der Säure aufgelöst haben. Überraschend waren die Auswirkungen der Säure auf die elektrischen Eigenschaften und die Hydrophobie. Im Vergleich zur ungealterten Mischung stieg der erosionsbedingte Masseverlust bei säuregealterten Prüflingen um den Faktor 200 an. Die Lichtbogenfestigkeit sank auf $\frac{1}{4}$ des ursprünglichen Werts. Ein Grund für die deutliche Verminderung der Erosionsfestigkeit ist der nachgewiesene Abbau des Füllstoffs ATH zu Aluminiumnitrat, wie nachfolgend (Gleichung 5) dargestellt ist und durch FTIR-Analysen nachgewiesen wurde.



Die beobachtete Materialumwandlung führte zur Entwicklung eines erweiterten Alterungsmodells für Silikon-Isolierstoffe. Um die Säurebeständigkeit von Silikon-Isolierstoffen besser bewerten und vergleichen zu können, muss in den nächsten Jahren ein standardisiertes Verfahren entwickelt werden, das im Zusammenhang mit den realen Anwendungsbedingungen steht. Die in dieser Untersuchung verwendete, konzentrierte Säure wird im Feldeinsatz nicht erzeugt, führte aber zu klaren messbaren Ergebnissen. Der Bedarf an einer neuen standardisierten Methode ist jedoch

gegeben, da der Zusammenhang zwischen Säurebeständigkeit und den elektrischen Eigenschaften ein Indiz für die Betriebssicherheit der Isolierwerkstoffe sein kann. Neben den Auswirkungen der Säure wurde auch der Einfluss von UV-Strahlung und Corona auf die werkstoffmechanischen Eigenschaften der entsprechenden Silikonmischungen untersucht. Dabei führte die UV-Strahlung zu einer leichten Abnahme der mechanischen Werkstoffeigenschaften und leichten Veränderungen der chemischen Oberflächenzusammensetzung. Offenbar war die Strahlungsdosis nicht hoch genug, um das Schädigungspotenzial der UV-Strahlung vergleichen zu können. Für zukünftige Untersuchungen sollte die Dosis deutlich erhöht werden, bzw. ein angepasster Bewitterungszyklus verwendet werden. Durch Coronaentladungen wurde das Material stärker geschädigt. Es war möglich, durch Corona-Entladungen Säuren und eine glasartige Oberflächenschicht auf den Silikonprüflingen zu erzeugen. Diese Effekte wurden von einer deutlichen Abnahme der Zugfestigkeit und des Weiterreißwiderstands begleitet. Der erosionsbedingte Masseverlust stieg durch die Corona-Belastung um den Faktor drei an. Überraschend war ein Anstieg der Reißdehnung, was ein Hinweis auf die Existenz einer oberflächlichen Nanostrukturierung (Undulation) sein könnte. Zukünftig sollten die Parameter der Corona-Behandlung nochmals angepasst werden. Möglicherweise ergeben sich dadurch Rückschlüsse auf den längerfristigen Alterungsverlauf, welcher mit feldgealterten Silikonproben verglichen und zur Ermittlung einer Zustandsbewertung (Health Index) verwendet werden kann.

Um die Auswirkungen der Schädigungsfaktoren zu reduzieren, wurden die Silikonelastomere in deren Zusammensetzung verändert. Einerseits wurde der verwendete Füllstoff oberflächenbehandelt und zum anderen wurden neue Füllstoffe zugesetzt, die eine höhere Beständigkeit gegenüber den Schädigungsfaktoren besitzen als der gängige Füllstoff ATH. Die Silanisierung des Füllstoffs ATH beeinflusste die mechanischen Werkstoffeigenschaften deutlich. Jedoch haben die Silane scheinbar die Reaktionschemie des Vernetzers beeinflusst, was nicht gewollt war. Dennoch konnte durch die Verwendung von Silanen die Säurebeständigkeit des Silikons leicht verbessert werden, was ein guter Ausgangspunkt für zukünftige Untersuchungen ist. Der große Hebel in Bezug auf die Säurebeständigkeit gelang mit dem Einsatz inerter Füllstoffe. Eine wesentliche Verbesserung der Säurebeständigkeit gelang durch die Verwendung von Bariumsulfat oder Siliziumdioxid (Quarzmehl). Diese Füllstoffe können wegen der fehlenden flammhemmenden Eigenschaften nur im Bereich bis zu 25–30 Ma.-% zugesetzt werden, verursachen aber eine deutliche Verbesserung der Alterungs- und Säurebeständigkeit. Obwohl die hohe Dichte gegen die Verwendung von Bariumsulfat spricht, wird dessen Anwendung empfohlen. Bariumsulfat lässt sich sehr gut in die Matrix einarbeiten und verursacht eine erhöhte Dehnung und Flexibilität des Materials, was auf eine gute Füllstoff-Matrix-Wechselwirkung schließen lässt. Diese wird durch den Einsatz des In-situ-Organosilans noch verbessert. Des Weiteren ist die Säure- und Alterungsbeständigkeit deutlich besser als die der Referenzmischung, was nicht zuletzt zur Patentierung der Materialzusammensetzung geführt hat. Im nächsten Entwicklungsschritt sollten Isolatoren aus diesem Material gefertigt und unter Realbedingungen getestet werden, um eine aussagekräftige Bewertung der Betriebssicherheit des entwickelten Materials erzeugen zu können.

Literaturverzeichnis

- [1] G. W. Ehrenstein and S. Pongratz, *Beständigkeit von Kunststoffen*. München: Hanser, 2007.
- [2] B. Pachaly, F. Achenbach, C. Herzig, and K. Mautner, *SILICONE*. Weinheim: Wiley-VCH, 2004-2006.
- [3] Wacker Chemie AG, "Silicone - Verbindungen und Eigenschaften," Apr. 2012. [Online]. Available: <https://www.wacker.com/cms/de-de/products/product-groups/silicones/silicones.html>
- [4] A. Tomanek, *Silicone & Technik: Ein Kompendium für Praxis, Lehre und Selbststudium*. Herausgegeben von der Wacker-Chemie GmbH, München. München, Wien: Hanser, 1990.
- [5] Bayer AG; Th. Goldschmidt AG; Wacker Chemie GmbH, *Silicone: Chemie und Technologie; Symposium am 28. April 1989* veranstaltet von den Firmen Bayer AG, Leverkusen, Goldschmidt AG, Essen, Wacker-Chemie GmbH, Burghausen. Essen: Vulkan-Verl., 1989.
- [6] W. Lynch, *Handbook of silicone rubber fabrication*. New York, 1978.
- [7] F. Delor-Jestin, N. S. Tomer, R. Pal Singh, and J. Lacoste, "Durability of crosslinked polydimethylsilyloxanes: the case of composite insulators," in *Sci. Technol. Adv. Mater.*, No. 9 (2008), p. 24406.
- [8] L. H. Meyer, E. A. Cherney, and S. H. Jayaram, "The role of inorganic fillers in silicone rubber for outdoor insulation alumina tri-hydrate or silica," *IEEE Electr. Insul. Mag.*, vol. 20, no. 4, pp. 13–21, doi: 10.1109/MEI.2004.1318835, 2004.
- [9] F. Röthemeyer and F. Sommer, *Kautschuk-Technologie: Werkstoffe - Verarbeitung - Produkte*, 3rd ed. München: Hanser, 2013. [Online]. Available: <http://www.hanser-elibrary.com/action/showBook?doi=10.3139/9783446437609>
- [10] Salama, K. T. Sirait, and Suwarno, "Evaluation of surface degradation of silicone rubber under natural tropical aging using thermogravimetric and thermomechanical analysis," *Proceedings of the international Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials (2000)*, pp. 645–648, doi: 10.1109/ICPADM.2000.876099.
- [11] T. Tanaka, "Aging of polymeric and composite insulating materials: aspects of interfacial performance in aging," *IEEE Electr. Insul. Mag.*, no. 9, 2002.
- [12] R. Hackam, "Outdoor HV composite polymeric insulators," *IEEE Trans. Dielect. Electr. Insul.*, vol. 6, no. 5, pp. 557–585, doi: 10.1109/94.798114, 1999.
- [13] G. Wypych, *Handbook of fillers*. Toronto: ChemTec Publishing, 2016. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/book/9781895198911>
- [14] Nabaltec AG, *APYRAL Aluminium Hydroxid: Technisches Datenblatt*. [Online]. Available: <https://nabaltec.de/produkte/aluminiumhydroxid/##> (accessed: Feb. 21 2023).
- [15] M. Xanthos, *Functional fillers for plastics*. Weinheim: Wiley-VCH, 2005.
- [16] K. O. Papailiou and F. Schmuck, *Silikon-Verbundisolatoren*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2012.

- [17] F. Lehretz, Oberflächenschädigung von hochtemperaturvernetztem Silikonkautschuk durch UV-Strahlung und Säure: Ursachen, Fehlermodi und Optimierungsmöglichkeiten. Masterarbeit. Hof, 2015.
- [18] L. Meyer, R. Omranipour, S. Jayaram, and E. Cherney, "The effect of ATH and silica on tracking and erosion resistance of silicone rubber compounds for outdoor insulation," in Conference Record of the the 2002 IEEE International Symposium on Electrical Insulation (Cat. No.02CH37316), Boston, MA, USA, pp. 271–274, Apr. 2002.
- [19] L. Meyer, S. Jayaram, and E. A. Cherney, "Thermal conductivity of filled silicone rubber and its relationship to erosion resistance in the inclined plane test," IEEE Trans. Dielect. Electr. Insul., vol. 11, no. 4, pp. 620–630, doi: 10.1109/TDEI.2004.1324352, 2004.
- [20] F. Lehretz, J. Kressler, M. Nase, M. Rennert, J. Schulte-Fischedick, and J. M. Seifert, "Enhancement of Acid Stability of Silicone Elastomers by Using Inert Fillers," IEEE Trans. Dielect. Electr. Insul., vol. 27, no. 6, pp. 2188–2194, doi: 10.1109/TDEI.2020.008902, 2020.
- [21] X. Wang, S. Kumagai, and N. Yoshimura, "Contamination performances of silicone rubber insulator subjected to acid rain," IEEE Trans. Dielect. Electr. Insul., vol. 5, no. 6, pp. 909–916, doi: 10.1109/94.740775, 1998.
- [22] F. Delor-Jestin, N. S. Tomer, R. Pal Singh, and J. Lacoste, "Durability of crosslinked polydimethylsilyloxanes: the case of composite insulators," Science and technology of advanced materials, vol. 9, no. 2, pp. 1–6, doi: 10.1088/1468-6996-8949/9/2/024406, 2008.
- [23] T. Tokoro, T. Inoki, E. Wada, and M. Nagao, "Diagnosis of degradation condition of silicone rubber using hydrophobic surface analysis," in International Symposium on Electrical Insulating Materials, Yokkaichi, Japan, pp. 283–286.
- [24] J. M. George, F. Virlogeux, and S. Prat, "AGEING AND DEGRADATION MECHANISMS OF SILICONE POLYMERS USED FOR OUTDOOR ELECTRICAL INSULATION," Pilsen, Czech Republic, Aug. 23 2015.
- [25] B. Christiane, F. Schmuck, R. Bärsch, J. Kindersberger, and A. Hergert, "Einfluss stofflicher Modifikationen auf die dynamische Hydrophobie von Silikonelastomeren für den Hochspannungs-Freilufteinsatz," in VDE-Hochspannungstechnik 2016 - ETG Fachtagung. [Online]. Available: <https://www.vde-verlag.de/proceedings-de/454310123.html>
- [26] F. Lehretz and M. Ruch, "Isolator für Freiluftanwendungen," DE102018202405A1, Deutschland, Aug 22, 2019.
- [27] M. Ruch, "Improvement of the acid resistance of a high temperature vulcanized silicone rubber used as a housing material for a composite insulator," Masterarbeit, Natural science II, MLU Halle-Wittenberg, Halle (Saale), 2018.
- [28] F. Lehretz, M. Riedl, M. Nase, and J. Kressler, "Zuverlässigkeitsanalyse künstlich oberflächengealterter Silikonelastomere für die Hochspannungs-Freiluftisolation," in 2. VDE Fachtagung Polymere Isolierstoffe und ihre Grenzflächen, Zittau, Deutschland.
- [29] M. C. Goiato, M. F. Haddad, A. A. Pesqueira, A. Moreno, D. M. Dos Santos, and L. C. Bannwart, "Effect of chemical disinfection and accelerated aging on color stability of maxillofacial silicone with opacifiers," in pp. 566–569.

- [30] G. E. Aninwene II and T. J. Webster, "Nano-BaSO₄: A Novel Bacteriostatic Polymer Additive," in 2013 39th Annual Northeast Bioengineering Conference, Syracuse, NY, USA, pp. 141–142, Apr. 2013 - Apr. 2013.
- [31] J. Seifert, Grenzflächen- und Verbundprobleme in mineralisch gefüllten Epoxidharzformstoffen. Zugl.: Braunschweig, Techn. Univ., Diss., 1998. Aachen: Shaker, 1999.
- [32] I. Rezaeian, P. Zahedi, M. S. Loghmani, and M. Shahzamani, "Comparison between mechanical properties of aged and unaged silicone rubbers filled with titanium dioxide, quartz, aluminium silicate and vulkasil (s type)," *Plastics, Rubber and Composites*, vol. 38, no. 6, pp. 257–263, doi: 10.1179/174328909X435401, 2009.
- [33] R. Mainardis and H. Denndörfer, Korrespondenz zur Verwendung von Füllstoffen für die Hochspannungs-Freiluftisolation.
- [34] J. Mansouri, R. P. Burford, Y. B. Cheng, and L. Hanu, "Formation of strong ceramified ash from silicone-based compositions," in pp. 5741–5749.
- [35] A.-C. Möller, "Modifizierung anorganischer Oberflächen für Anwendungen in nanostrukturierten Kompositmaterialien," Dissertation, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, Hannover.
- [36] S. Ansoerge, F. Schmuck, and K. Papailiou, "Impact of different fillers and filler treatments on the erosion suppression mechanism of silicone rubber for use as outdoor insulation material," *IEEE Trans. Dielect. Electr. Insul.*, vol. 22, no. 2, pp. 979–988, doi: 10.1109/TDEI.2015.7076799, 2015.
- [37] K. O. Papailiou, F. Schmuck, and C. Bär, *Silikon-Verbundisolatoren: Werkstoffe, Dimensionierung, Anwendungen*. (2. Auflage). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2022.
- [38] J. M. George, "Review of Polymer Materials and Design Considerations Based on Field Experience and Laboratory Testing," in INMR World Congress 2009.
- [39] DIN EN IEC 60071-1: Isolationskoordination - Teil 1: Begriffe, Grundsätze und Anforderungen, 60071-1, 2022.
- [40] DIN IEC/TS 60815-1: Auswahl und Bemessung von Hochspannungsisolatoren für die Anwendung unter Verschmutzungsbedingungen - Teil 1: Begriffe, Informationen und allgemeine Grundlagen, 60815-1, 2021.
- [41] H. von Cron, "Verfahren zur Behandlung von unter Spannung stehenden Isolatoren oder Isoliergehäusen zur Verhütung von Isolationszusammenbrüchen infolge Fremdschichtbildung aus der Oberfläche derselben.," 1097503, Deutschland.
- [42] J. M. Seifert, "Entwicklung im Bereich Kunststoffisolatoren & Neue Produkte von Lapp," Wunsiedel, Feb. 12 2008.
- [43] M. Kuhl and E. Bauer, "Verfahren zur Herstellung von Freiluft-Verbundisolatoren," DE2746870C2 DE2746870C2.
- [44] TenneT TSO GmbH, "Transpedia: Handbuch Instandhaltung,"

- [45] CIGRE WG 22.03, "Worldwide service experience with hv composite insulators," in *Electra*. Accessed: Jul. 21 2023. [Online]. Available: https://e-cigre.org/publication/ELT_191_1-worldwide-service-experience-with-hv-composite-insulators
- [46] I. Gutmann, "Application of Composite Insulators: Perceptions vs. Actual Service Experience," in *INMR*. Accessed: Jul. 21 2023. [Online]. Available: <https://www.inmr.com/application-of-composite-insulators-perceptions-vs-actual-service-experience/>
- [47] Selection guidelines for polymeric materials for outdoor use under HV stress, 62039:2021, 2021.
- [48] CIGRE WG D1.14, "Material properties for non-ceramic outdoor insulation: State of the art," in *CIGRE Technical Brochure*, pp. 1–72.
- [49] S. Kumagai and N. Yoshimura, "Tracking and erosion of HTV silicone rubber and suppression mechanism of ATH," in *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, pp. 203–211.
- [50] D. H. Han, H. G. Cho, and S. W. Han, "Effects of alumina trihydrate on the electrical insulation properties of HTV silicone rubber," pp. 381–384, doi: 10.1109/ICPADM.2003.1218431.
- [51] Y. Koshino, I. Nakajima, and I. Umeda, "Effect on the electrical properties of fillers in silicone rubber for outdoor insulation," pp. 465–468, doi: 10.1109/ISEIM.1998.741783.
- [52] Hillborg, "On possible deterioration effects of silicone rubber outdoor insulation - Experiences and Opportunities," Jun. 10 2013.
- [53] J. Lambrecht, "Über Verfahren zur Bewertung der Hydrophobieigenschaften von Silikonelastomer-Formstoffen," Dissertation, Elektrotechnik, Technische Hochschule Dresden, Dresden, 2000.
- [54] Exl F., Kinderberger J., Bärsch, R., Gerdinand, F., "Round Robin Test for the Evaluation of the Hydrophobicity Transfer Ability of Polymeric Insulating Materials," *Grenzflächen in elektrischen Isolierstoffen - ETG-Fachtagung*, no. 99, 2005. [Online]. Available: <https://www.vde-verlag.de/proceedings-de/432879008.html>
- [55] S. Schumann, "Alterungsverhalten silikonbasierter syntaktischer Schäume in Freiluftanwendungen," Dissertation, Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, Aachen, 2017.
- [56] H. Janssen, J. M. Seifert, and H. C. Karner, "Interfacial phenomena in composite high voltage insulation," in pp. 651–659.
- [57] J. Kim, M. K. Chaudhury, and M. J. Owen, "Hydrophobic Recovery of Polydimethylsiloxane Elastomer Exposed to Partial Electrical Discharge," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 226, no. 2, pp. 231–236, doi: 10.1006/jcis.2000.6817, 2000.
- [58] Polymeric insulators for indoor and outdoor use with a nominal voltage >1000 V - General definitions, test methods and acceptance criteria, 62217, 2005.
- [59] C. Bär et al., "Technical Demands to Improve Today's Composite Insulator Reliability," in *CIGRE Centennial 2021*, pp. 1–15.

- [60] F. Lehretz, "ZUVERLÄSSIGKEITSANALYSE KÜNSTLICH OBERFLÄCHENGEALTERTER SILIKONELASTOMERE FÜR DIE HOCHSPANNUNG-FREILUFTISOLATION," in Fachtagung Polymere Isolierstoffe und Ihre Grenzflächen, 2021.
- [61] R. Bärsch and M. Kuhl, "Betriebserfahrungen und Untersuchungen an Kunststoffisolatoren in einer 20 kV-Leitung auf der Insel Nordstrand," in Einfluss von Grenzflächen auf die Lebensdauer elektrischer Isolierungen: Grundlagen, Diagnostik, Betriebserfahrungen, VDE-Verlag, Ed., Berlin, Offenbach: VDE-Verl., 1999, pp. 249–258. [Online]. Available: <https://www.vde.com/de/etg/publikationen/fachberichte/fachberichte-grenzflaechen>
- [62] F. Lehretz and T. Schiml, "Concept for the Determination of a "Health Index" for Fieldaged Composite Insulators," in INMR World Congress 2022. [Online]. Available: www.inmrworldcongress.com
- [63] Electric Power Research Institute (EPRI), "EPRI Survey of Utility Experiences with Composite/Polymer Components in Transmission Class (69-765 kV class) Substations," EPRI, no. 1008817, 2004.
- [64] M. Kumosa, L. Kumosa, and D. Armentrout, "Failure analyses of nonceramic insulators: part II - the brittle fracture model and failure prevention," IEEE Electr. Insul. Mag., vol. 21, no. 4, pp. 28–41, doi: 10.1109/MEI.2005.1489987, 2005.
- [65] F. Lehretz, "Cigre WG D1.62 - Literature matrix analysis," Madrid, May. 6 2019.
- [66] CIGRE WG D1.62.
- [67] I. Gutmann, "Guide for visual identification of deterioration & damages on suspension composite insulators: STRI Guide 5, 2005," Budapest, Aug. 27 2019.
- [68] J. M. Seifert, Bi, Gubanski, Hillborg, and Ma, "Long Term Corona and Humidity Exposure of Silicone Housing Materials," in.
- [69] B. Ma, S. Gubanski, and H. Hillborg, "AC and DC zone-induced ageing of HTV silicone rubber," IEEE Trans. Dielect. Electr. Insul., vol. 18, no. 6, pp. 1984–1994, doi: 10.1109/TDEI.2011.6118636, 2011.
- [70] A. Krivda, F. Greuter, J. Rocks, X. Kornmann, and P. Meier, "Chemical analysis of outdoor silicone materials after electrical and environmental testing," in 2006 IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, Kansas, MO, USA, pp. 389–392, Oct. 2006 - Oct. 2006.
- [71] V.-M. Graubner et al., "Photochemical Modification of Cross-Linked Poly(dimethylsiloxane) by Irradiation at 172 nm," Macromolecules, vol. 37, no. 16, pp. 5936–5943, doi: 10.1021/ma049747q, 2004.
- [72] H. Liu, G. Cash, D. Birtwhistle, and G. George, "Characterization of a severely degraded silicone elastomer HV insulator - an aid to development of lifetime assessment techniques," in pp. 478–486.
- [73] F. A. AL-Zahrani and M. A. Azad, "COMPOSITE INSULATORS DETERIORATE RAPIDLY IN THE COASTAL ENVIRONMENT OF RED SEA, SAUDI ARABIA," in GCC POWER 2012.
- [74] Pfisterer Insulators Wunsiedel GmbH, "Alterung von Verbundisolatoren," 2018.
- [75] DIN EN 60505 Bewertung und Kennzeichnung von elektrischen Isoliersystemen, 60505, 2012.

- [76] M. Ali and R. Hackam, "Recovery of Hydrophobicity of HTV Silicone Rubber after Accelerated Aging in Saline Solutions," *IEEE Trans. Dielect. Electr. Insul.*, vol. 16, no. 3, pp. 842–852, doi: 10.1109/TDEI.2009.5128525, 2009.
- [77] J. F. Rabek, *Photodegradation of polymers: Physical characteristics and applications ; with 26 tables*. Berlin, Heidelberg: Springer, 1996.
- [78] R. S. Gorur, "Aging In Outdoor Insulating Polymers Due To UV and High Temperature: Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, 1991. CEIDP. 1991 Annual Report. Conference on," in.
- [79] W. Noll, *Chemistry and technology of silicones*. New York: Academic Press, 1968.
- [80] B. Müller, "Untersuchungen zum Oberflächenverhalten von stabförmigen Isolatoren aus Epoxidharz-Formstoff bei simultaner Beanspruchung durch feuchte und hohe Wechselfeldspannung," *Dissertation, Elektrische Energietechnik, Technische Hochschule Darmstadt, Darmstadt, 1985*.
- [81] J. Kindersberger and R. Bärsch, "Grenzfläche Feststoff-Gas - Beanspruchungen, Wechselwirkungen, Designs, Prüfverfahren, Lebensdauer," in *ETG-Fachbericht*.
- [82] J. Knael, "Alterungsverhalten polymerer Freiluftisolerstoffe bei elektrischer Mischbeanspruchung," *Dissertation, Elektrotechnik und Informationstechnik, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, Aachen, 2016*.
- [83] T. Braunsberger, "Verhalten zyklisch betauter Silikonoberflächen bei elektrischer Beanspruchung," *Dissertation, Elektrotechnik und Informationstechnik, Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, Braunschweig, 2007*.
- [84] L. Xidong, W. Shaowu, F. Ju, and G. Zhicheng, "Development of composite insulators in China," *IEEE Trans. Dielect. Electr. Insul.*, vol. 6, no. 5, pp. 586–594, doi: 10.1109/94.798115, 1999.
- [85] E. A. Cherney, "50 years in the development of polymer suspension-type insulators," *IEEE Electr. Insul. Mag.*, vol. 29, no. 3, pp. 18–26, doi: 10.1109/MEI.2013.6507410, 2013.
- [86] J. M. Seifert and R. Bärsch, "Bewertung des Kriechstreckendesigns von Silikonverbundisolatoren unter dem Aspekt von Fremdschicht-Bauartprüfungen und langjährigen Betriebserfahrungen," in *ETG-Fachbericht, 99, CD-ROM, Grenzflächen in elektrischen Isoliersystemen: Beanspruchungen, Design, Prüfverfahren, Lebensdauer ; Vorträge der ETG-Fachtagung am 8. und 9. März 2005 in Hanau, J. Kindesberger, Ed., Berlin, Offenbach: VDE-Verl., 2005, pp. 47–55. [Online]. Available: <https://www.vde.com/resource/blob/1876090/1c519eb7e01ca2034e3b90f41a989166/fb099-inhaltsverzeichnis-download-data.pdf>*
- [87] J. Kindesberger, "Silikonelastomere für Kabelgarnituren, Isolatoren und Überspannungsableiter - Profil einer Werkstofffamilie," in *93, ETG Fachbericht, VDE-Verlag, Ed., Offenbach, 2003*.
- [88] T. Braunsberger, A. Dziubek, and M. Kurrat, "Water drop corona on hydrophobic epoxy," in *8th IEEE International Conference on Solid Dielectrics, Toulouse, France, July 5-9, 2004, pp. 439–442*.

- [89] J. Knauel, A. Wagner, and R. Puffer, "Behavior of water droplets on polymeric insulation surfaces under hybrid field stress," in pp. 243–246.
- [90] B. Christiane, A. Hergert, J. Kindersberger, and R. Bärsch, "Hydrophobiebeständigkeit polymerer Isolierwerkstoffe mit dem Dynamischen Tropfen-Prüfverfahren- Vergleich zwischen AC- und DC-Beanspruchungen,"
- [91] DIN EN 60587: Electrical insulating materials used under severe ambient conditions - Test methods for evaluating resistance to tracking and erosion, 60587, 2008.
- [92] V. M. Moreno and R. S. Gorur, "Effect of long-term corona on non-ceramic outdoor insulator housing materials," in IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, pp. 117–128.
- [93] V. Rajini and K. Udayakumar, "Degradation of Silicone Rubber under AC or DC Voltages in Radiation Environment," IEEE Trans. Dielect. Electr. Insul., vol. 16, no. 3, pp. 834–841, doi: 10.1109/TDEI.2009.5128524, 2009.
- [94] I. Umeda, K. Tanaka, T. Kondo, K. Kondo, and Y. Suzuki, "Acid aging of silicone rubber housing for polymer insulators," in pp. 518–521.
- [95] M. Hilbert and M. Kurrat, "Erfahrungsbericht zum Korona und Ozon-Test," in 2. Burghauser Isolierstoff Kolloquium, Burghausen, 2009.
- [96] M. Amin, M. Akbar, and M. Nasir Khan, "Aging investigations of polymeric insulators: Overview and Bibliography," IEEE Electr. Insul. Mag., no. 23, 2007.
- [97] J. Bursa, "UV radiation effect on electroinsulating silicone coatings: High Voltage Engineering, 1999. Eleventh International Symposium on (Conf. Publ. No. 467)," in.
- [98] Sklenicka and M. Brückner, "RTV Silicone Coating of Polymeric Insulator Housings with Surface Degradation," vol. 2015.
- [99] R. Seghir and S. Arscott, "Controlled mud-crack patterning and self-organized cracking of polydimethylsiloxane elastomer surfaces," Scientific reports, vol. 5, p. 14787, doi: 10.1038/srep14787, 2015.
- [100] Y. Koshino, I. Umeda, and M. Ishiwari, "Deterioration of silicone rubber for polymer insulators by corona discharge and effect of fillers," pp. 72–79, doi: 10.1109/CEIDP.1998.733853.
- [101] S. Lewington, "Design of materials for extreme environment: Tyco Electronics Technical Conference 2009," in.
- [102] J. Y. Koo, I. T. Kim, J. T. Kim, and W. K. Park, "An experimental investigation on the degradation characteristic of the outdoor silicone rubber insulator due to sulfate and nitrate ions," in 1997 Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, Minneapolis, October 19-22,1997.
- [103] D. Hull, Fractography: Observing, measuring and interpreting fracture surface topography. Cambridge: Cambridge University Press, 1999.
- [104] X. Wang, S. Kumagai, and N. Yoshimura, "Acid Rain Affecting the Electrical Properties of Outdoor Composite Dielectric Materials," Jpn. J. Appl. Phys., vol. 37, 12R, p. 6476, doi: 10.1143/JJAP.37.6476, 1998.

- [105] J. M. George, S. Prat, and F. Virlogeux, "AGEING AND DEGRADATION MECHANISMS OF SILICONE POLYMERS USED FOR OUTDOOR ELECTRICAL INSULATION," in The 19th International Symposium on High Voltage Engineering, Pilsen, Czech Republic.
- [106] Cigre, Resistance to weathering and UV radiation of polymeric materials for outdoor insulation. Paris ([21 rue d'Artois, 75008]): CIGRE, 2012. Accessed: Feb. 21 2023. [Online]. Available: <https://e-cigre.org/publication/488-resistance-to-weathering-and-uv-radiation-of-polymeric-materials-for-outdoor-insulation>
- [107] J. F. Rabek, Photodegradation of Polymers: Physical Characteristics and Applications. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1996.
- [108] J. Lacoste, Y. Israël, and J. Lemaire, Eds., Photoaging of Substituted and Unsubstituted Silicones.
- [109] J. Mackevich and S. Simmons, "Polymer Outdoor Insulating Materials Part II-material Considerations - IEEE Electrical Insulation Magazine," in.
- [110] B. Venkatesulu and M. J. Thomas, "Long-term accelerated weathering of outdoor silicone rubber insulators," in IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, IEEE, Ed., pp. 418–424.
- [111] L. Cheng, L. Wang, Z. Guan, and F. Zhang, "Aging characterization and lifespan prediction of silicone rubber material utilized for composite insulators in areas of atypical warmth and humidity," IEEE Trans. Dielect. Electr. Insul., no. 6, pp. 3547–3554, 2016.
- [112] D1.42, "CIGRE WG D1.42: Radiation ageing of polymeric insulating materials and relevant testing: CIGRE WG D1.42," in CIGRE Technical Brochure.
- [113] Service Life Prediction of Polymers and Plastics Exposed to Outdoor Weathering: Elsevier, 2018.
- [114] R. P. Tshubwana, C. Gomes, A. F. Nnachi, and M. M. Katun, "Microbial growth on insulator material surfaces under different climate conditions - Review paper," in 2020 6th IEEE International Energy Conference (ENERGYCon), Gammarth, Tunis, Tunisia, pp. 691–695, 2020.
- [115] K. Naito, R. Matsuoka, and K. Sakanishi, "Investigation of the insulation performance of the insulator covered with Lichen," IEEE Trans. Power Delivery, vol. 5, no. 3, pp. 1634–1640, doi: 10.1109/61.58010, 1990.
- [116] H. Hillborg and C. Sung-Woo, "Impact of Biofilms on Outdoor Insulation," in INMR. [Online]. Available: <https://www.inmr.com/impact-of-biofilms-on-outdoor-insulation-2/>
- [117] S. Gubanski, A. Dernfalk, S. Wallstrom, and S. Karlsson, "Performance and Diagnostics of Biologically Contaminated Insulators," in 8th IEEE International Conference on Properties & applications of Dielectric Materials, pp. 23–30. Accessed: Feb. 22 2023. [Online]. Available: <https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/4062598>
- [118] S. Wallström and S. Karlsson, "Biofilms on silicone rubber insulators; microbial composition and diagnostics of removal by use of ESEM/EDS," Polymer Degradation and Stability, vol. 85, no. 2, pp. 841–846, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2004.02.014, 2004.

- [119] C. Schubert, "Optimierung einer Silikonkautschukmischung für die Freiluftisolation hinsichtlich der Beständigkeit gegen Säuren durch Füllstoffbehandlung," Fakultät Werkstofftechnik, Technische Hochschule Nürnberg, Nürnberg, 2019.
- [120] Energietechnische Gesellschaft; IEEE Power Engineering Society, Grenzflächen in elektrischen Isoliersystemen: Beanspruchungen, Design, Prüfverfahren, Lebensdauer ; Vorträge der 3. ETG-Fachtagung vom 16. bis 17. September 2008 in Würzburg. Berlin: VDE-Verl., 2008.
- [121] CIGRE A1.01.06, "APPLICATION OF ON-LINE PARTIAL DISCHARGE TESTS TO ROTATING MACHINES," in CIGRE Technical Brochure. [Online]. Available: <https://e-cigre.org/publication/258-application-of-on-line-partial-discharge-tests-to-rotating-machines>
- [122] A. Küchler, Hochspannungstechnik: Grundlagen - Technologie - Anwendungen, 4th ed. Berlin, Heidelberg: Springer Vieweg, 2017.
- [123] HF-Mixing Group, UMIK – UNIVERSALMISCHER FÜR PRODUKTION UND LABOR: Produktflyer. [Online]. Available: <https://www.hf-mixinggroup.com/en/products/mixers/universal-mixers/##> (accessed: Oct. 23 2023).
- [124] DIN EN 60587: Elektroisolierstoffe, die unter erschwerten Bedingungen eingesetzt werden - Prüfverfahren zur Bestimmung der Beständigkeit gegen Kriechwegbildung und Abnutzung (IEC 112/405/CD2017).
- [125] C. Bär, Bewertung dynamischer Hydrophobieigenschaften polymerer Isolierstoffe mit dem Dynamischen Tropfen-Prüfverfahren unter Wechsel- und Gleichspannungsbeanspruchung. Dissertation, 2016.
- [126] Polymer Service Merseburg (PSM), Weiterreißversuch. [Online]. Available: <https://wiki.polymerservice-merseburg.de/index.php/Weiterrei%C3%9Fversuch##> (accessed: Oct. 23 2023).
- [127] S. Ansorge and K. Papailiou, "Mechanical properties of silicone rubber under high loadings of alumina trihydrate filler," *Journal of Elastomers & Plastics*, vol. 48, no. 4, pp. 354–382, doi: 10.1177/0095244315580452, 2016.
- [128] F. Rösler, "Optimierung eines Silikoncompounds hinsichtlich der Beständigkeit gegen Koronaentladungen," Bachelorarbeit, Fakultät Ingenieurwissenschaften, Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hof, Hof, 2018.
- [129] N. Frost, "Acid rain aging of silicone rubber materials in a fog chamber," in *Proceedings: Electrical Insulation Conference and Electrical Manufacturing and Coil Winding Technology Conference* (Cat. No.03CH37480), pp. 17–20. [Online]. Available: <https://ieeexplore.ieee.org/document/1247846>
- [130] D. B. H. Chua, H. T. Ng, and S. F. Y. Li, "Spontaneous formation of complex and ordered structures on oxygen-plasma-treated elastomeric polydimethylsiloxane," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, no. 6, pp. 721–723, doi: 10.1063/1.125873, 2000.
- [131] D. J. Goebbert et al., "Infrared spectroscopy of the microhydrated nitrate ions NO₃⁻(H₂O)₍₁₋₆₎," *The journal of physical chemistry. A*, vol. 113, no. 26, pp. 7584–7592, doi: 10.1021/jp9017103, 2009.

Anhang

Tabelle 33: Übersicht der Mischungen

Bezeichnung	Alternative Bezeichnung
-/120 ATH/OS-I	Referenz (In-situ-Organosilan)
-/120 ATH/-	Keine Silanisierung
-/120 ATH/HS-E	Extern Hexadecylsilan
-/120 ATH/VS-E	Extern Vinylsilan
-/120 ATH/VS-I	In-situ-Vinylsilan
-/120 ATH/ME-I	In-situ-Methylsilan
20 BaS (4,0)/100 ATH/OS-I	
30 BaS (4,0)/90 ATH/OS-I	
40 BaS (4,0)/80 ATH/OS-I	
55 BaS (4,0)/65 ATH/OS-I	
55 BaS (4,0)/65 ATH/HS-E	
80 BaS (4,0)/40 ATH/OS-I	
120 BaS (4,0)/-/OS-I	
20 BaS (1,3)/100 ATH/OS-I	
30 BaS (1,3)/90 ATH/OS-I	
40 BaS (1,3)/80 ATH/OS-I	
55 BaS (1,3)/65 ATH/OS-I	
80 BaS (1,3)/40 ATH/OS-I	
20 GI(17)/100 ATH/OS-I	
30 GI(17)/100 ATH/OS-I	
20 SiO (16)/ 100 ATH/ OS-I	
30 SiO (16)/ 90 ATH/ OS-I	
55 SiO (16)/ 65 ATH/ OS-I	
55 SiO (16)/ 65 ATH/ HS-E	

Veröffentlichungen

Im Rahmen dieser Dissertation wurden folgende Beiträge veröffentlicht

F. Lehretz, J. Kressler, M. Nase, M. Rennert, J. Schulte-Fischedick and J. M. Seifert, "Enhancement of Acid Stability of Silicone Elastomers by Using Inert Fillers," in IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, vol. 27, no. 6, pp. 2188–2194, December 2020, doi: 10.1109/TDEI.2020.008902.

F. Lehretz, M. Riedl, M. Nase und J. Kressler, „ZUVERLÄSSIGKEITSANALYSE KÜNSTLICH OBERFLÄCHENGELTERTER SILIKONELASTOMERE FÜR DIE HOCHSPANNUNG-FREILUFTISOLATION“, bei 2. Fachtagung Polymere Isolierstoffe in der Elektrotechnik des VDE Dresden e.V. – Verhalten, Alterung sowie Modellierung von polymeren Isolierstoffen und ihrer Grenzflächen“, 06. Oktober 2021, Zittau.

Internationales Patent F. Lehretz and M. Ruch, "Isolator für Freiluftanwendungen," DE102018202405A1, Lapp Insulators GmbH Wunsiedel, Deutschland, Aug 22, 2019.

Lebenslauf

Lehretz (M.Eng.), Fabian Heinz

Fachgebiet der Promotion: Institut für Chemie, Naturwissenschaftliche Fakultät II,
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

Schulbildung:

1991–1996	Grundschule II, Marktredwitz
1996–1999	Hauptschule, Marktredwitz
1999–2003	Sigmund-Wann-Realschule, Wunsiedel
2003–2006	Staatliche Fachoberschule, Hof

Studium

2006–2010	Wirtschaftsingenieurwesen, Fachhochschule Hof Abschluss: Bachelor of Engineering (B.Eng.)
2013–2015	Verbundwerkstoffe, Fachhochschule Hof (Berufsbegleitend) Abschluss: Master of Engineering (M.Eng.)
seit 2016	Berufsbegleitende Promotion Institut für Chemie, Naturwissenschaftliche Fakultät II, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle a. d. Saale

Berufstätigkeit

2010–2016	Entwicklungsingenieur in der Anwendungstechnik, Lapp Insulators GmbH, Wunsiedel
2016–2019	Produkt-Portfoliomanager Verbundisolatoren Pfisterer Group, Wunsiedel
2019–2023	Fachreferent Freileitungstechnik TenneT TSO GmbH, Bayreuth

Eidesstattliche Erklärung

Eidesstattliche Erklärung*

des Studierenden

Lehretz, Fabian Heinz

Matrikelnummer: 216 209 109

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel

Optimierung der Alterungsbeständigkeit von silikonbasierten Freiluft-Isolierstoffen durch den Einsatz oberflächenmodifizierter, anorganischer Füllstoffe

in allen Teilen selbstständig und ohne unzulässige fremde Hilfe verfasst habe, dass ich keine anderen als die in der Arbeit angegebenen Quellen und Hilfsmittel, insbesondere keine KI-Software, benutzt habe, und dass ich die Stellen der Arbeit, die ich anderen Werken – auch elektronischen Medien – dem Wortlaut oder Sinn nach entnommen habe, in jedem Fall unter Angabe der Quelle als Entlehnung kenntlich gemacht habe.

Halle, d. 21.12.2023

(Ort, Datum, Unterschrift)

* Diese Erklärung ist der eigenständig erstellten Arbeit als Anhang beizufügen. Arbeiten ohne diese Erklärung werden nicht angenommen. Auf die strafrechtliche Relevanz einer falschen eidesstattlichen Erklärung wird hiermit hingewiesen.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit konnte nur dadurch abgeschlossen werden, weil ich von vielen Menschen in meinem Umfeld bedingungslos unterstützt wurde.

Mein außerordentlicher Dank gilt Herrn **Prof. Dr. rer. nat. habil. Jörg Kressler**, der mir überhaupt die Möglichkeit gab, diese Arbeit an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg schreiben zu dürfen. Herr Professor Kressler, ich möchte mich bei Ihnen, als meinem Doktorvater für das entgegengebrachte Vertrauen und die Geduld bedanken, die Sie mir all die Jahre entgegengebracht haben!

Ich möchte mich bei Pfisterer Insulators und der TenneT TSO GmbH, insbesondere bei meinem Chef, **Herrn Markus Riedl** für die finanzielle Unterstützung und das Vertrauen in Bezug auf dieses Forschungsvorhaben bedanken. Während der langen Bearbeitungszeit dieser Forschungsarbeit wurden die erheblichen Kosten und der beachtliche Arbeitsaufwand zu keinem Zeitpunkt in Frage gestellt. Dafür möchte ich mich von ganzem Herzen für das entgegengebrachte Vertrauen bedanken!

Meine tiefste Dankbarkeit gilt natürlich auch Herrn **Prof. Dr.-Ing. habil. Michael Nase** ohne dessen Unterstützung, die wertvollen Ratschläge und Hilfestellungen ich nie zu diesem Punkt gekommen wäre. Herr Prof. Nase, ich möchte mich ganz herzlich bei Ihnen für die Geduld, die herausragende Unterstützung und den Beistand während der langen Bearbeitungszeit dieser Forschungsarbeit bedanken.

Da der Grundstein für diese Arbeit in der Zusammenarbeit mit meinen hochgeschätzten, Arbeitskollegen und Freunden bei Lapp Insulators gelegt wurde, die mir das erforderliche „Handwerkszeug“ und Wissen im Bereich der Hochspannungsisolatoren vermittelt haben und immer ein offenes Ohr für meine Fragen hatten, möchte ich von ganzem Herzen Herrn **Rainer Glück** für die Unterstützung bei den Laborprüfungen und **René Mainardis** für die fachliche Unterstützung bedanken. Mein besonderer Dank gilt meinen Mentoren, Herrn **Heinz Denndörfer** und Herrn **Dr. Jens Martin Seifert**!

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ich ebenfalls von Studenten unterstützt, die in stundenlanger Arbeit Prüfplatten pressen und testen mussten. Ganz besonders möchte ich mich bei **Felix Rösler**, **Christian Schubert** und **Marc Ruch** bedanken, die die wesentlichen Thesen dieser Forschungsarbeit untersucht haben.

Leider können einige der wichtigsten Personen in meinem Leben den Abschluss dieser Arbeit nicht mehr miterleben. Ihr habt immer an mich geglaubt und mir Mut gemacht! Mit der Fertigstellung dieser Arbeit möchte ich meinen Eltern **Peter & Elisabeth Lehretz** und Großeltern **Heinz & Lucie Schwarz** von Herzen danken.

Am meisten möchte ich meiner Ehefrau danken, die in Bezug auf die Fertigstellung dieser Arbeit immer zurückstecken musste, mich in jeder Phase der Arbeit bedingungslos unterstützte und somit einen unschätzbaren Anteil an dessen Fertigstellung hat. Liebe **Natalie**, ich kann dir gar nicht genug danken, ohne dich hätte ich das nie geschafft.