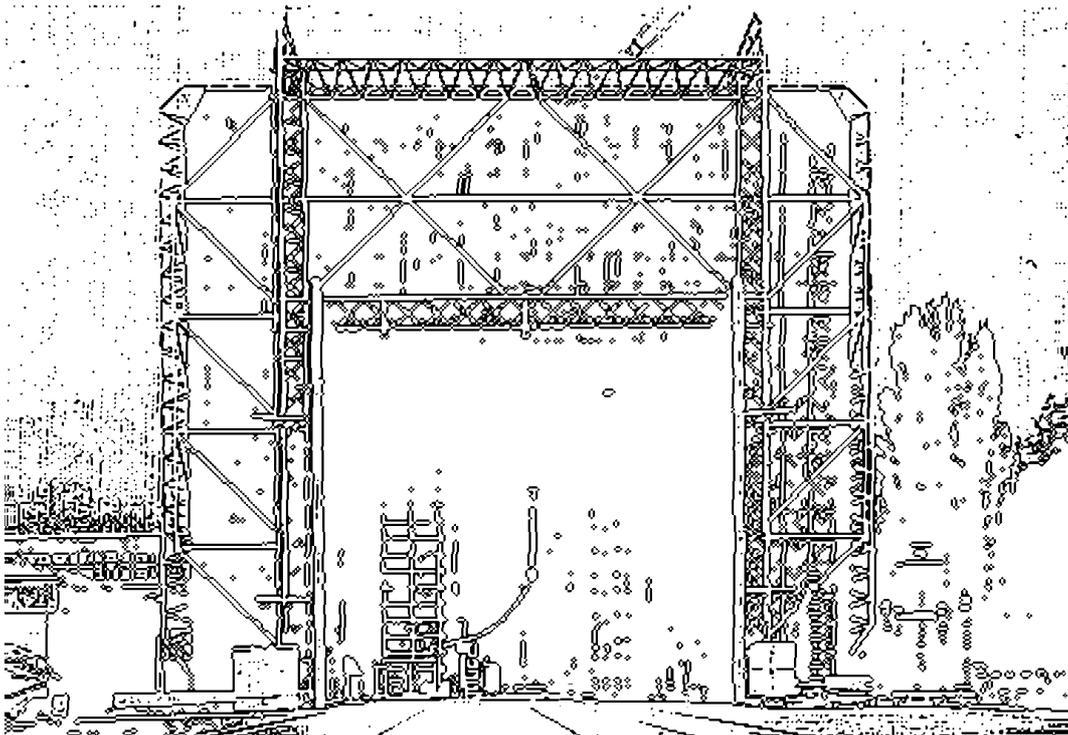


TECHNISCHE UNIVERSITÄT GRAZ

**DISSERTATION**



INSTITUT FÜR HOCHSPANNUNGSTECHNIK  
UND SYSTEMMANAGEMENT

# **Untersuchung elektrisch halbleitender Materialien für den Einsatz in Glimmschutzsystemen rotierender Hochspannungsmaschinen**

**Evaluation of electrically semiconducting materials for the application in corona protection systems of rotating high voltage machines**

**DISSERTATION**

zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der technischen Wissenschaften

von

**Dipl.-Ing. Florian Senn**

1. Begutachter: o. Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Dr. h. c. Hans Michael Muhr  
2. Begutachter: em. Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Rainer Patsch

Institut für Hochspannungstechnik und Systemmanagement  
Technische Universität Graz

Graz, im Mai 2010

---

## Vorwort

Die vorliegende Dissertation entstand während meiner beruflichen Tätigkeit im Bereich Systementwicklung High Voltage der Firma Isovolta AG im Competence Center Werndorf.

Mein aufrichtiger Dank gilt Herrn o. Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Dr. h. c. Hans Michael Muhr, Vizerektor für Lehre und Leiter des Instituts für Hochspannungstechnik und Systemmanagement an der TU Graz, für die Unterstützung und Förderung.

Für die bereitwillige Übernahme der Begutachtung bedanke ich mich des Weiteren bei Herrn Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Rainer Patsch, emeritierter Leiter der Fachgruppe Werkstoffe der Elektrotechnik und Diagnostik an der Universität Siegen.

Herrn Dipl.-Ing. Werner Ladstätter, Entwicklungsleiter des Geschäftsfeldes High Voltage der Firma Isovolta AG, danke ich für die Ermöglichung und finanzielle Bedeckung dieser Arbeit sowie den mir gewährten Freiraum bei der Umsetzung.

Weiterer Dank gebührt all jenen Arbeitskolleginnen und -kollegen, die durch fachliche Diskussionen, im Besonderen durch theoretische und praktische Anregungen und Ideen, zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen haben.

Ganz besonders möchte ich Frau Monika Dermutz, BSc und Herrn Dipl.-Ing. Christoph Kuen für den privaten Rückhalt und die Motivation, aber auch für die kritische Durchsicht der Arbeit danken.

Meiner Familie.

Graz, im Mai 2010

Florian Senn

---

## EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am 09.05.2010



.....  
(Unterschrift)

Englische Fassung:

## STATUTORY DECLARATION

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources / resources and that I have explicitly marked all material which has been quoted either literally or by content from the used sources.

May 9<sup>th</sup>, 2010  
(date)



.....  
(signature)

---

## Kurzfassung

Rotierende Hochspannungsmaschinen, als Kraftwerksgeneratoren oder Industriemotoren, sind wichtige Komponenten in elektrischen Energiesystemen. Für die Zuverlässigkeit und Betriebssicherheit rotierender Maschinen ist die Funktionstüchtigkeit des Isolationssystems entscheidend. Ab bestimmten Nennspannungen ist die Statorwicklungsisolierung mit einem zweiteiligen Glimmschutzsystem, dem leitfähigen Außenglimmschutz (AGS) im geraden Nutteil und dem halbleitenden Endenglimmschutz (EGS) im Nutaustritt, zu versehen. Anstriche oder Bänder mit nichtlinearen Widerstandseigenschaften, realisiert mit Siliciumcarbid (SiC) als Füllstoff, bilden den Endenglimmschutz und sollen auch bei hohen Prüfspannungen das Einsetzen von Gleitentladungen an der Wicklungsoberfläche unterdrücken.

Die Funktionsweise und Anforderungen an Glimmschutzsysteme werden einleitend erarbeitet. Der theoretische Teil dieser Arbeit beschäftigt sich danach schwerpunktmäßig mit dem Leitfähigkeitsverhalten von gefüllten Polymeren. Dabei werden die Grundzüge der Perkolationstheorie und der Effektiv-Medium-Theorie als mathematische Werkzeuge zur Beschreibung dieser Verbundwerkstoffe vorgestellt.

Im Zuge dieser Arbeit wurde eine Bewertungsmethode zur Charakterisierung des Widerstandsverhaltens halbleitender Füllstoffe sowie gefüllter Polymere konzipiert und implementiert. Zu Beginn des experimentellen Untersuchungsteiles wird das intrinsische Widerstandsverhalten von Füllstoffen und Geweben analysiert. Siliciumcarbid steht dabei als Werkstoff in verschiedenen Körnungen und Dotierungen, mit neuartiger Morphologie und als keramische Faser, im Mittelpunkt der Untersuchungen. Anhand ausgewählter SiC-Typen und verschiedener Harzsysteme wurden Verbundwerkstoffproben hergestellt und das füllgradabhängige Perkulationsverhalten, unter besonderer Berücksichtigung der elektrischen Feldstärkeabhängigkeit, untersucht. Messergebnisse von Endenglimmschutzbändern schließen den praktischen Untersuchungsteil ab. Der Vergleich und die Bewertung der Widerstandseigenschaften des reinen SiC-Füllstoffes, mit damit hergestellten EGS-Lacken und Endenglimmschutzbändern, erfolgte anhand charakteristischer Funktionen, die durch Kurvenanpassung mit einem neu adaptierten Exponentialansatz aufgestellt wurden.

Die in dieser Dissertation gewonnenen Erkenntnisse stellen eine wertvolle Grundlage für Weiter- und Neuentwicklungen von Endenglimmschutzsystemen dar.

## Schlagwörter

- Rotierende Hochspannungsmaschine
- Glimmschutzsystem
- Perkolation
- Siliciumcarbid
- Verbundwerkstoff

---

## Abstract

Rotating high voltage machines, operating as generators in power plants or as industrial motors, are major components of electric energy systems. For the service reliability and safety the proper function of the insulation system is crucial. At certain nominal voltages, the stator winding insulation has to be equipped with a two-component corona protection system, comprising a conductive outer corona protection (OCP) in the straight slot area and a semiconducting end corona protection (ECP) at the slot exit. Coatings or tapes with nonlinear resistance characteristics, based on silicon carbide (SiC) as filler material, prevent the inception of sliding discharges on the winding surface even at high test voltages.

The functionality and requirements on corona protection systems are worked out introductorily. The further theoretic part of this work focuses on the conducting behaviour of filled polymers. Main features of percolation theory and effective medium theory are presented as mathematical tools for describing these composite materials.

In the course of this work a valuation method for the characterisation of the resistivity behaviour of semiconducting fillers as well as filled polymers was designed and established. At the beginning of the experimental part the intrinsic resistance characteristics of fillers and fabrics are analysed. Silicon carbide is evaluated as substance in various granulations and dopings, as well as with novel morphology and as ceramic fibres. By means of selected SiC-types and various resin systems, composite material samples were produced and the percolation behaviour was investigated dependent on filler content with particular consideration of the electric field strength influence. Measurement results of end corona protection tapes complete the practical part. The comparison and valuation of resistivity characteristics of pure SiC filler, ECP-varnish produced therewith and end corona protection tapes, was performed on the basis of characteristic functions derived from curve fitting with a newly adapted exponential approach.

The obtained findings of this doctoral thesis are a valuable basis for further and new developments of end corona protection systems.

## Keywords

- Rotating high voltage machine
- Corona protection system
- Percolation
- Silicon carbide
- Composite material

---

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG.....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>ISOLATIONSSYSTEM ROTIERENDER HOCHSPANNUNGSMASCHINEN.....</b>	<b>4</b>
2.1	Aufbau des Isolationssystems rotierender Maschinen .....	4
2.2	Verfahren zur Herstellung von Statorwicklungsisolierungen .....	6
2.3	Funktionsweise des Glimmschutzsystems .....	6
2.3.1	Außenglimmschutz .....	6
2.3.2	Endenglimmschutz .....	10
2.3.3	Elektrische Feldsteuerung an Grenzflächen.....	14
<b>3</b>	<b>EIGENSCHAFTEN VON GLIMMSCHUTZBÄNDERN.....</b>	<b>17</b>
3.1	Anforderungen an Glimmschutzbänder .....	17
3.1.1	Außenglimmschutz .....	17
3.1.2	Endenglimmschutz .....	19
3.2	Verfahren zur Produktion von Glimmschutzbändern .....	22
3.3	Alternative Glimmschutzkonzepte .....	23
<b>4</b>	<b>LEITFÄHIGKEITSVERHALTEN GEFÜLLTER POLYMERE.....</b>	<b>24</b>
4.1	Begriff der elektrischen Leitfähigkeit.....	24
4.2	Leitfähige Ausrüstung von Kunststoffen .....	27
4.3	Leitfähigkeitsmechanismen in leitfähig gefüllten Composites.....	29
4.4	Perkolationstheorie.....	30
4.4.1	Grundlegende Perkolationsmodelle.....	30
4.4.2	Fraktale Struktur .....	32
4.4.3	Dynamische Eigenschaften von Perkolationssystemen .....	33
4.4.4	Leitfähigkeit von Perkolationsclustern .....	34
4.4.5	Kritischer Volumenanteil und praktische Berechnungsansätze.....	35
4.5	Effektiv-Medium-Theorie .....	37
4.5.1	Effektiv-Medium-Theorien für die elektrische Leitfähigkeit .....	38
4.5.2	Verallgemeinerte Effektiv-Medium-Theorie .....	38
<b>5</b>	<b>BEWERTUNGSMETHODEN .....</b>	<b>40</b>
5.1	Zur Messung des elektrischen Widerstandes.....	40
5.1.1	Arten des elektrischen Widerstandes .....	40
5.1.2	Physikalische Grundlagen .....	42
5.1.3	Prüfverfahren .....	44
5.2	Charakterisierung leitender Füllstoffe .....	48
5.3	Bewertungsmethoden für leitfähig gefüllte Polymere .....	49

---

5.4	Widerstandsmessung an Glimmschutzbelägen.....	49
5.4.1	Außenglimmschutz .....	49
5.4.2	Endenglimmschutz .....	50
5.5	Konzeption eines Widerstandsmesssystems .....	52
5.5.1	Anforderungen und Messaufgabe .....	52
5.5.2	Implementiertes Messsystem für Pulver und Composites.....	53
5.5.3	Pulvermesszelle.....	55
5.5.4	Messbereichsgrenzen.....	55
5.5.5	Messsystem für Endenglimmschutzbänder .....	56
5.6	Auswertung durch Kurvenanpassung.....	57
<b>6</b>	<b>CHARAKTERISIERUNG VON FÜLLSTOFFEN UND GEWEBEN.....</b>	<b>60</b>
6.1	Übersicht der untersuchten Materialien .....	60
6.2	Diskussion weiterer leitender und halbleitender Füllstoffe.....	61
6.3	Eigenschaften der gemessenen Füllstoffe und Gewebe .....	63
6.3.1	Allgemeine Kenngrößen .....	63
6.3.2	Siliciumcarbid.....	64
6.3.3	Zinkoxid .....	67
6.3.4	Weitere Füllstoffe.....	67
6.3.5	Halbleitendes SiC-Gewebe.....	68
6.4	Kurvenanpassung nichtlinearer Verläufe.....	69
6.4.1	Modelle aus der Literatur .....	69
6.4.2	Neue Anpassungsansätze .....	70
6.5	Messanordnung und Messablauf .....	70
6.6	Ergebnisse der Widerstandsmessungen .....	72
6.6.1	Darstellungsmöglichkeiten und Auswerteverfahren.....	72
6.6.2	Einfluss von Füllmenge und Druck .....	74
6.6.3	Vergleich verschiedener Siliciumcarbidpulver .....	76
6.6.4	Untersuchung weiterer Füllstoffe .....	86
6.6.5	Gewebe aus keramischen SiC-Fasern .....	91
<b>7</b>	<b>WIDERSTANDSMESSUNG AN COMPOSITES.....</b>	<b>93</b>
7.1	Verwendete Harzmatrices und Hilfsstoffe.....	93
7.1.1	Übersicht der Harzsysteme .....	93
7.1.2	Hilfsstoffe .....	94
7.2	Probenherstellung .....	94
7.2.1	Vorversuche.....	94
7.2.2	Herstellung der Harzgemische .....	96
7.2.3	Dispergierung und Entgasen .....	97
7.2.4	Rakeln der Composites .....	98
7.2.5	Aushärteschemata .....	99

---

7.3	Feldstärkeabhängige Messung des Durchgangswiderstandes .....	100
7.3.1	Standard SiC-Körnungen mit EP-Harzsystem 1 .....	101
7.3.2	Runde SiC-Partikel und Feinstkörnungen mit EP-Harzsystem 1 .....	102
7.3.3	Standard SiC mit Fluorpolymersystem 1 .....	103
7.3.4	Vergleich bei einem SiC-Füllgrad .....	104
7.4	Untersuchung des Perkulationsverhaltens .....	105
7.4.1	Auswertung mit verschiedenen Effektiv-Medium-Theorien.....	105
7.4.2	Vergleich verschiedener SiC-Typen .....	109
7.4.3	Einfluss des Polymersystems .....	110
<b>8</b>	<b>MESSUNG DER CHARAKTERISTIKEN VON GLIMMSCHUTZBELÄGEN ...</b>	<b>111</b>
8.1	Untersuchte Endenglimmschutzbänder.....	111
8.2	Widerstandscharakteristik von Endenglimmschutzbelägen.....	111
8.2.1	Darstellungsarten und Kurvenanpassung.....	111
8.2.2	Isolationswiderstand am Rundrohr .....	113
8.2.3	Durchgangs- und Oberflächenwiderstand .....	118
<b>9</b>	<b>DISKUSSION DER ERGEBNISSE .....</b>	<b>120</b>
9.1	Kurvenanpassung.....	120
9.2	Füllstoff- und Gewebemessungen.....	121
9.2.1	Widerstandscharakteristiken der SiC-Pulver .....	121
9.2.2	Diskussion weiterer Füllstoffe .....	123
9.2.3	Vergleich des SiC-Gewebes mit einem EGS-Band .....	124
9.3	Ergebnisse der Messung an Composites .....	124
9.4	Charakteristiken von Glimmschutzbelägen .....	126
9.5	Zusammenhang: Füllstoff – Composite – EGS-Band.....	127
9.5.1	Vergleich der Füllstoff- und Composite-Einzelmessungen .....	128
9.5.2	Systematische Untersuchung .....	129
9.6	Erkenntnisse und Schlussfolgerungen .....	130
9.7	Weiterführende Untersuchungen.....	132
<b>10</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG .....</b>	<b>133</b>
<b>11</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS .....</b>	<b>135</b>

# 1 Einleitung

## **Energetische Herausforderungen**

Energie ist eine der wichtigsten Grundvoraussetzungen für die ökonomische und soziale Entwicklung jeden Landes. Die gegenwärtige Weltbevölkerung von etwa 6,9 Milliarden Menschen, wovon etwa ein Viertel keinen Zugang zu elektrischer Energie hat, und ein stetiger jährlicher Zuwachs um weitere 80 Millionen, stellt eine gewaltige Herausforderung für die Elektrizitätswirtschaft hinsichtlich der Bereitstellung benötigter Kapazitäten dar. Für den weltweiten Strombedarf wird für das Jahr 2030 eine Zunahme um 75 % von derzeit produzierten 18.921 Milliarden kWh auf 33.265 Milliarden kWh prognostiziert. Die Europäische Union benötigt mit 3.354 Milliarden kWh etwa ein Fünftel der weltweit verbrauchten elektrischen Energie. Bis zum Jahr 2030 wird in der EU ein Mehrbedarf von 25 % vorhergesagt (Bild 1.1) [1].

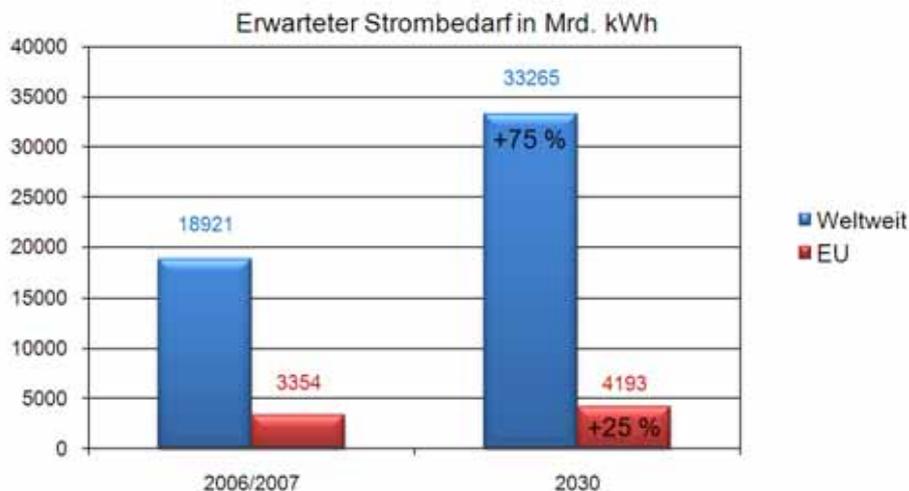


Bild 1.1 Erwarteter Zuwachs der Stromerzeugung in der EU und weltweit, nach [1]

Diese energiepolitischen Herausforderungen können nur mit effizienten und zuverlässigen Betriebsmitteln in der Erzeugung, Umwandlung, Übertragung, Verteilung und Nutzung elektrischer Energie gemeistert werden.

## **Rotierende elektrische Hochspannungsmaschinen**

Eine besondere Rolle kommt dabei den rotierenden elektrischen Maschinen zu, die als Generatoren in Kraftwerken zur Produktion elektrischer Energie oder als Industriemotoren zur Umwandlung elektrischer in mechanische Energie für die vielseitigsten Antriebsaufgaben zur Anwendung kommen. Für die Zuverlässigkeit und Betriebssicherheit rotierender Maschinen ist die Funktionstüchtigkeit des Isolationssystems entscheidend [2], wie das Ergebnis einer aktuellen CIGRE<sup>1</sup>-Studie aus dem Jahr 2009 zur Ausfallsstatistik von Hydrogeneratoren [3] verdeutlicht. Bei dieser internationalen Studie wurden 69 Ausfälle von insgesamt etwa 1200 beobachteten Generatoren hinsichtlich ihrer Ursache untersucht. 50 % der Hauptursachen für Generatorausfälle konnten der Isolierung zugeordnet werden.

<sup>1</sup> International Council on Large Electric Systems

Die restlichen Ausfälle teilen sich auf thermische und mechanische Hauptursachen sowie Lagerschäden auf (Bild 1.2).

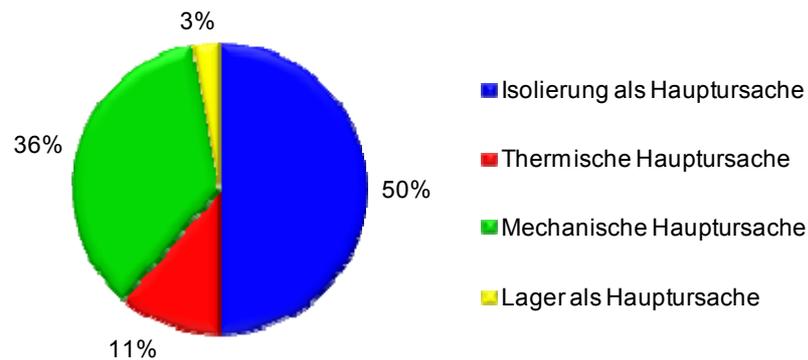


Bild 1.2 Hauptursachen für Generatorausfälle, nach [3]

### Glimmschutzsystem

Die Isolierung von Statorwicklungen rotierender elektrischer Hochspannungsmaschinen ist ab bestimmten Nennspannungen mit einem zweiteiligen Glimmschutzsystem zu versehen. Der elektrisch leitfähige *Außenglimmschutz* (AGS), als Bandage mit leitfähig imprägnierten Trägermaterialien oder Anstrich mit Leitlacken, soll im Nutbereich Entladungen gegen das geerdete Ständerblechpaket verhindern. Halbleitende Anstriche oder Bänder mit nichtlinearer Charakteristik bilden den *Endenglimmschutz* (EGS) am Nutaustritt und sollen auch bei hohen Prüfspannungen das Einsetzen von Gleitentladungen an der Oberfläche unterdrücken. Derzeit werden Leitfähigkeitsruße und Graphit als Füllstoff für Außenglimmschutzsysteme und Siliciumcarbid (SiC) für Endenglimmschutzsysteme eingesetzt.

Wenn laut CIGRE-Studie nur 3 % der Fehler des Isolationssystems direkt auf einen schadhafte Glimmschutz zurückzuführen sind (Bild 1.3), so ist dieser dennoch für einen zuverlässigen Betrieb der Maschine unabdingbar.

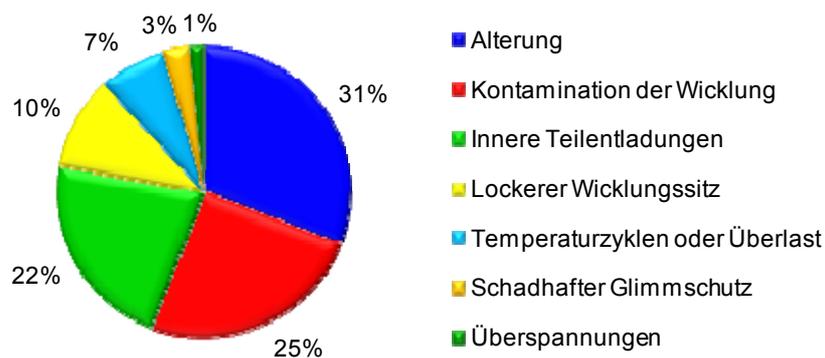


Bild 1.3 Hauptfehlerursachen des Isolationssystems im Detail, nach [3]

Neben einer hohen Zuverlässigkeit von Glimmschutzsystemen werden durch die Bemühung um laufende Effizienzsteigerungen teilweise signifikante Mehranforderungen gestellt. Die Maßnahmen zur Steigerung der Ausgangsleistung oder Verkleinerung der Baugröße rotierender Maschinen beinhalten unter anderem den Betrieb bei höheren zulässigen elektrischen Feldstärken oder bei einer höheren Temperaturklasse. Im Gebiet der Antriebstechnik werden umrichter gespeiste Maschinen bis zu immer höheren Leistungs- und Nennspannungsbereichen eingesetzt.

Dem Vorteil der einfachen Regelbarkeit steht eine Belastung des Isolationssystems und vor allem des Endenglimmschutzes durch Spannungsimpulse mit kurzen Anstiegszeiten gegenüber.

Die Elektroisierstoffindustrie ist daher gefordert, entsprechende Glimmschutzlösungen für diese erhöhten Temperatur- und Spannungsbelastungen zur Verfügung zu stellen. Um diese Aufgaben erfüllen zu können, ist eine genaue Kenntnis der Funktion und Materialkomponenten von Außen- und Endenglimmschutzsystemen Voraussetzung.

### **Ziel der Arbeit**

Das vornehmliche Ziel dieser Dissertation ist der Informationsgewinn über die in Glimmschutzbändern eingesetzten Füllstoffe. Diese sollen hinsichtlich ihrer intrinsischen Leitfähigkeit und ihres Perkulationsverhaltens mit geeigneten Polymeren für Glimmschutzbänder und -lacke untersucht werden. Aufgrund der Vielzahl an wissenschaftlichen Publikationen im Bereich elektrisch leitender (mit Ruß und Graphit gefüllter) Polymere erfolgt eine Schwerpunktsetzung auf Materialien mit nichtlinearen und halbleitenden Eigenschaften. Im Zuge dieser Arbeit soll eine Bewertungsmethode zur Charakterisierung des Widerstandsverhaltens halbleitender Füllstoffe sowie gefüllter Polymere entwickelt und sowohl auf derzeit eingesetzte, als auch geeignete alternative Materialien angewendet werden. Entsprechend der in Bild 1.4 dargestellten Systematik soll der Zusammenhang zwischen den elektrischen Eigenschaften von Füllstoffen, Harz-Füllstoff-Gemischen und fertigen Endenglimmschutzbändern analysiert werden. Die untersuchten Verbundwerkstoffe (*Composites*) können dabei entweder direkt als Anstrich oder als Lack für die Imprägnierung von Geweben in der Produktion von Endenglimmschutzbändern verwendet werden.



*Bild 1.4 Systematik der Untersuchungen*

Das intrinsische Widerstandsverhalten des konventionellen Füllstoffes Siliciumcarbid verschiedener Hersteller, in unterschiedlicher Morphologie (Körnung, Struktur) und Dotierung, soll intensiv untersucht werden. Zur Beurteilung des feldstärkeabhängigen Widerstandsverhaltens dienen anhand von Messwerten aufgestellte charakteristische Gleichungen. Diese Gleichungen ermöglichen eine bessere Vergleichbarkeit der Füllstoffe und können direkt in analytische und numerische Endenglimmschutzberechnungsmodelle eingesetzt werden. An ausgewählten Füllstoffen soll im nächsten Schritt das füllgradabhängige Perkulationsverhalten von Composites evaluiert werden.

Die Untersuchungen erfolgen, im Gegensatz zu anderen Grundlagenarbeiten über leitfähige Füllstoffe und Composites, stets hinsichtlich der Eignung für die Anwendung im Glimmschutzsystem rotierender elektrischer Hochspannungsmaschinen.

## 2 Isolationssystem rotierender Hochspannungsmaschinen

Das Isolationssystem rotierender elektrischer Hochspannungsmaschinen besteht aus einer Vielzahl von Materialien und verschiedenen Komponenten. Nachfolgend werden der typische Aufbau dieser Isolierungen sowie Verfahren zu deren Herstellung kurz vorgestellt. Die Funktionsweise des Glimmschutzsystems wird dabei eingehend diskutiert.

### 2.1 Aufbau des Isolationssystems rotierender Maschinen

Rotierende elektrische Hochspannungsmotoren und -generatoren werden grundsätzlich fast ausschließlich als Drehstrom-Synchronmaschinen oder Drehstrom-Asynchronmaschinen ausgeführt. Während sich bei unterschiedlichen Bauformen von Synchronmaschinen (Schenkelpol- oder Vollpolmaschine) und Asynchronmaschinen (Schleifring- oder Käfigläufer) der Aufbau des Rotors und der Erregerwicklung unterscheiden, ist die Ständerwicklung immer als verteilte Drehstromwicklung ausgeführt.

Die als Formspulen- oder Stabwicklungen aufgebaute Zweischicht-Statorwicklung wird bei größeren Leistungen bei Nennspannungen von 6 kV bis 27 kV betrieben [4, 5]. In Bild 2.1 ist der typische Aufbau des Isolationssystems von rotierenden Hochspannungsmaschinen dargestellt.

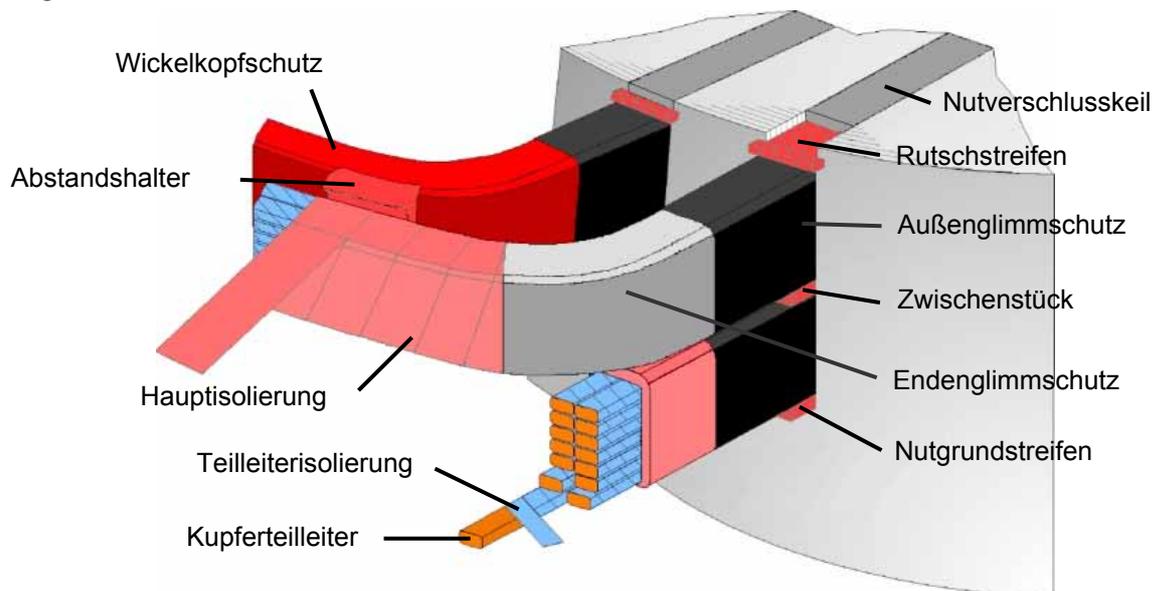
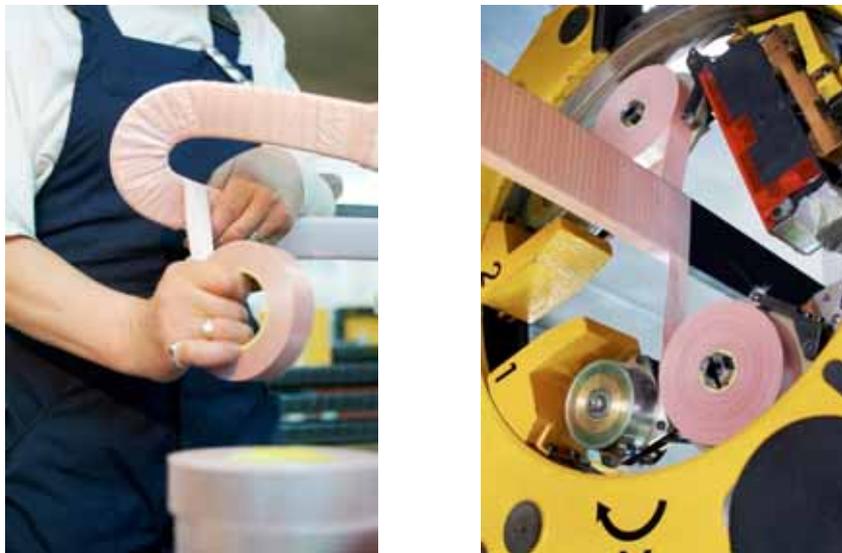


Bild 2.1 Aufbau des Hochspannungsisolationssystems rotierender Maschinen, nach IEC 60034-25

Neben der Teileleiter- und Hauptisolierung besteht das Isolationssystem noch aus dem so genannten Außen- und Endenglimmschutz. Im Folgenden werden diese einzelnen Komponenten näher vorgestellt, wobei auf die Behandlung zusätzlicher Materialien wie Wickelkopfschutzbänder, Nutverschlusskeile, Abstandshalter und Zwischenstücke verzichtet wird. Für die Teileleiter- und Hauptisolierung von rotierenden Hochspannungsmaschinen kommen die verschiedensten Isoliermaterialien und -systeme zum Einsatz. Nachfolgend soll nur ein kurzer Überblick über die gängigsten Systeme gegeben werden.

In Spulenwicklungen werden die einzelnen Teileiter jeder Windung mit speziellen foliengestützten Feinglimmerbändern umwickelt oder sind LGGL-isoliert (Lack-Glas-Glas-Lack). Bei großen Maschinen sind die Windungen aufgrund des Skin-Effektes aus mehreren parallelen, meist wiederum Lack-Glasseiden-isolierten Teileitern aufgebaut, die zusätzlich mit einer Glimmer-Windungsisolierung ausgestattet sind. Stabwicklungen, so genannte Röbelstäbe, werden als Halbspulen in der Statorwicklung von Synchrongeneratoren eingesetzt. Diese Röbelstäbe haben keine Windungen, sondern bestehen aus parallel geschalteten, speziell transponierten Teileitern mit Lack-Glasseidenisolierung.

Über die vorverfestigten, isolierten Teileiter einer Spulenwicklung beziehungsweise die verröbelten und verpressten Teileiter einer Stabwicklung, wird die Hauptisolierung aufgebracht. Da die Hauptisolierung praktisch nie zu hundert Prozent hohlraumfrei gefertigt werden kann und in den Lunkern Teilentladungen (TE) einsetzen, die alle organischen Materialien (Kunststoffe) über die Zeit zerstören, wird als Barrierematerial TE-beständiger Glimmer in Form von Glimmerpapier eingesetzt.



*Bild 2.2 Handwickeln (li.), maschinelles Bewickeln (re.), Quelle: Isovolta AG*

Die Aufbringung der Hauptisolierung kann in Breitware oder mit Bändern, maschinell oder händisch, erfolgen (siehe Bild 2.2). Die Isolationsmaterialien bestehen dabei aus Laminaten von Feinglimmerpapier mit verschiedenen Trägermaterialien wie Glasgeweben, Folien (PET<sup>2</sup>, PI<sup>3</sup>) oder Vliesstoffen (PET) mit einem geringen Anteil an Bindeharzen für das Vakuum-Druck-Imprägnierverfahren oder mit einem hohen Harzanteil für das Spulenpressverfahren.

Die Hauptisolationsdicke und somit Lagenanzahl der Glimmerbänder richtet sich nach der Nennspannung und der zulässigen elektrischen Feldstärke, die maßgeblich von den Materialeigenschaften und dem Wicklungsherstellungsprozess abhängt. Bei einer gängigen Betriebsfeldstärke von 2,9 kV/mm ergibt sich beispielsweise für eine Maschine mit 10 kV Nennspannung eine Isolationshülse von 2 mm.

---

<sup>2</sup> Polyethylenterephthalat

<sup>3</sup> Polyimid

Bei Nennspannungen über 6 kV muss zusätzlich zur Isolation ein Außenglimmschutz und bei Spannungen über 10 kV weiters ein Endenglimmschutz vorgesehen werden. Im Nutteil soll ein leitfähiger Außenglimmschutz, als Bandage mit leitfähig imprägnierten Trägermaterialien oder Anstrich mit Leitlacken, Entladungen gegen das geerdete Ständerblechpaket verhindern. Halbleitende Anstriche oder Bänder am Nutaustritt angebracht, bilden den Endenglimmschutz und unterdrücken somit auch bei hohen Prüfspannungen Gleitentladungen an der Oberfläche.

## **2.2 Verfahren zur Herstellung von Statorwicklungsisolierungen**

Zur Herstellung der Glimmerisolierung rotierender Hochspannungsmaschinen sind derzeit zwei gängige Technologien im Einsatz.

Im *Vakuum-Druck-Imprägnierverfahren* (VPI – engl.: *vacuum pressure impregnation*) werden als Hauptisolierung poröse Glimmerbänder mit möglichst geringem Bindeharzanteil (8 % bis 10 %) aufgewickelt. In der Einzelstabtränkung (meist für Generatorstäbe) werden einzelne Stäbe und in der Ganztränkung der komplette Stator mit eingebauten Wicklungen in einen Imprägnierkessel eingebracht. In einer Vakuumtrockenphase werden Feuchtigkeit und Luft unter Temperatur aus der porösen Isolierung entfernt. Anschließend wird das Imprägniergut mit einem geeigneten Imprägnierharz überflutet und mit Luftdruck in die Isolierung gedrückt. Nach diesem Imprägnierprozess folgt die Aushärtung im Ofen.

Beim *Spulenpressverfahren* (RR – engl.: *resin rich*) besteht die Hauptisolierung aus mehreren Lagen an sehr harzreichem Glimmerband. In den Resin-Rich-Bändern ist neben dem Bindeharz (nötig für die Verklebung von Glimmerpapier und Trägermaterial) auch bereits das Füllharz inkludiert (ca. 40 % Harzgehalt). Die Isolierung wird darauf in Spulenpressen unter Druck und Temperatur in Form gebracht und ausgehärtet. Neben der Aushärtung in Spulenpressen wird für große Generatorstäbe gelegentlich auch ein hydrostatischer Pressvorgang verwendet, bei dem durch heißes Bitumen, Druck und Temperatur auf die Resin-Rich-Isolierung einwirken.

## **2.3 Funktionsweise des Glimmschutzsystems**

In Kapitel 2.1 ist das Glimmschutzsystem bereits als essentieller Bestandteil von Isoliersystemen rotierender elektrischer Maschinen vorgestellt worden. Der Glimmschutz wird üblicherweise als leitfähiger Außenglimmschutz im Nutteil und als halbleitender Endenglimmschutz am Nutaustritt ausgeführt. Zusätzlich kann das Glimmschutzsystem je nach Anforderung einen Innenglimmschutz sowie leitende Lamine zur Nutauskleidung oder leitfähige Nutseitenfedern beinhalten. Im Folgenden wird schwerpunktmäßig nur auf die Funktion des Außen- und Endenglimmschutzes eingegangen.

### **2.3.1 Außenglimmschutz**

Ab Nennspannungen von 6,6 kV (teilweise ab 3,3 kV) ist ein leitfähiger Außenglimmschutz im Nutbereich vorzusehen, um Entladungen zwischen der Wicklungsoberfläche und dem geerdeten Statorblechpaket zu unterdrücken.

Da Stäbe oder Spulen immer etwas schmäler als die Nutbreite gefertigt werden müssen, um den Einbau in die Nut zu ermöglichen, ergibt sich immer ein Luftspalt zwischen Wicklungsoberfläche und dem Blechpaket. Nur bei in Ganztränkung hergestellten Statorisolationen ist die Nut vollständig mit dem Imprägnierharz gefüllt und ein Außenglimmschutz könnte daher entfallen. Aufgrund von möglichen Ablösungen bei Temperaturzyklen in der Nut oder entstehender Spalte durch den Aushärteschwund wird jedoch auch hier meistens ein Außenglimmschutz eingesetzt [6].

Wird in Abhängigkeit der angelegten Spannung und der Luftspaltgeometrie in der Nut die Durchschlagfeldstärke von Luft überschritten, kommt es zum Einsatz von Teilentladungen. Mit einem vereinfachten Ersatzschaltbild lässt sich mittels der Feldverdrängung bei quer geschichteten Dielektrika oder dem Ansatz für einen kapazitiven Teiler die Spannung und somit die Feldstärke am Luftspalt ermitteln [6, 7, 8].

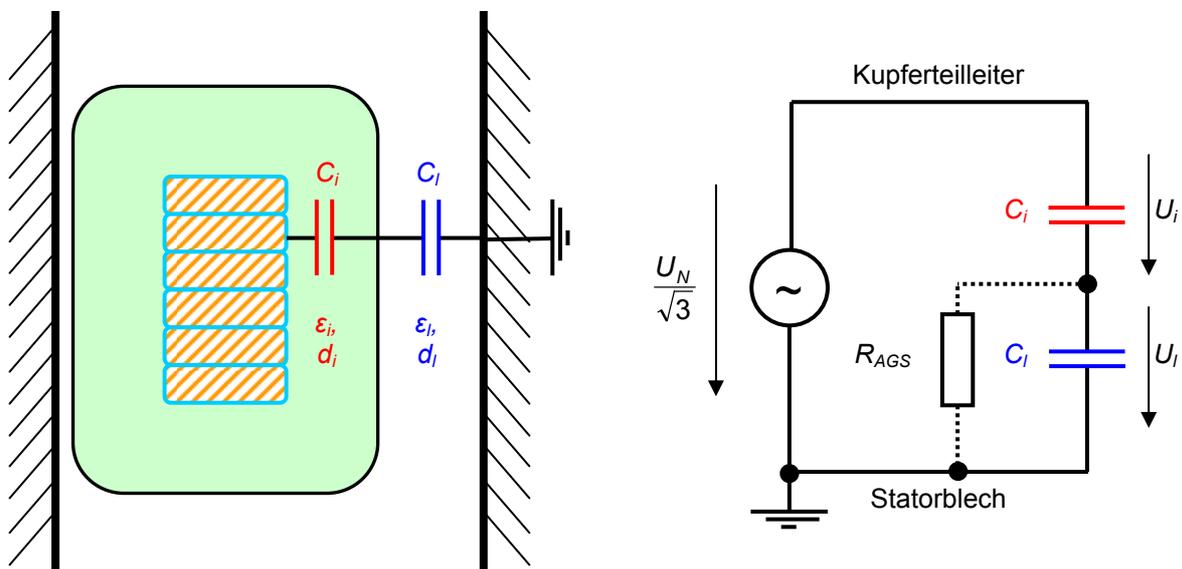


Bild 2.3 Vereinfachtes Ersatzschaltbild einer Wicklung in der Nut, nach [6]

Die Kapazität der Hauptisolierung  $C_i$  und die Kapazität des Luftspaltes in der Nut  $C_l$  bilden in Bild 2.3 eine Serienschaltung. Bei quer zum elektrischen Feld geschichteten Dielektrika geht die Normalkomponente der Verschiebungsdichte  $D$  stetig über [9]

$$D_i = D_l = \varepsilon_i \cdot E_i = \varepsilon_l \cdot E_l. \quad (2.1)$$

Unter Annahme eines homogenen Feldes ergibt sich die Aufteilung der Strangspannung  $U_N/\sqrt{3}$  wie folgt

$$\frac{U_N}{\sqrt{3}} = U_i + U_l = E_i \cdot d_i + E_l \cdot d_l. \quad (2.2)$$

Damit lässt sich die elektrische Feldstärke am Luftspalt berechnen

$$E_l = \frac{\frac{U_N}{\sqrt{3}}}{d_i \frac{\varepsilon_l}{\varepsilon_i} + d_l}. \quad (2.3)$$

Zum selben Ergebnis kommt man auch mit der Formel eines kapazitiven Spannungsteilers

$$U_i = \frac{C_i}{C_i + C_l} \cdot \frac{U_N}{\sqrt{3}} = \frac{\frac{\varepsilon_i \varepsilon_0 A}{d_i}}{\frac{\varepsilon_i \varepsilon_0 A}{d_i} + \frac{\varepsilon_l \varepsilon_0 A}{d_l}} \cdot \frac{U_N}{\sqrt{3}} = \frac{\frac{\varepsilon_i}{d_i}}{\frac{\varepsilon_i}{d_i} + \frac{\varepsilon_l}{d_l}} \cdot \frac{U_N}{\sqrt{3}} \quad (2.4)$$

Nach dem Gesetz von Paschen ist die Durchschlagspannung von Gasen eine Funktion des Produktes aus Druck  $p$  und Elektrodenabstand  $d$ . Die elektrische Festigkeit von Luft steigt mit abnehmender Schlagweite stark an, da die Wahrscheinlichkeit für ionisierende Stöße zwischen den Elektroden abnimmt. Nur für Schlagweiten von einigen Zentimetern kann der bekannte Richtwert der Durchschlagfeldstärke von Luft  $\hat{E}_d = 3 \text{ kV/mm}$  verwendet werden [9]. In einem Bereich der Schlagweite zwischen  $3,3 \mu\text{m}$  und  $13 \text{ mm}$  kann das Paschengesetz als analytische Näherungsbeziehung für die raumladungsfreie Entladung nach Townsend folgendermaßen angegeben werden

$$U_d = \frac{B \cdot p \cdot d}{\ln \frac{A \cdot p \cdot d}{k}} \cdot \frac{293}{(273 + T)} \quad (2.5)$$

Für Luft sind in der Literatur [9] die experimentell ermittelten Gaskonstanten  $A=1130 \text{ 1}/(\text{mm} \cdot \text{bar})$  und  $B=27,4 \text{ kV}/(\text{mm} \cdot \text{bar})$  sowie  $k=5,3$  angegeben. Durch einen Spannungskorrekturfaktor in Gleichung 2.5 wird der Einfluss der Temperatur  $T$  in  $^\circ\text{C}$  berücksichtigt. Bild 2.4 zeigt den berechneten Verlauf der Paschenkurve für Luft bei der Normaltemperatur von  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  und der für elektrische Maschinen typischen Betriebstemperatur von  $130 \text{ }^\circ\text{C}$ .

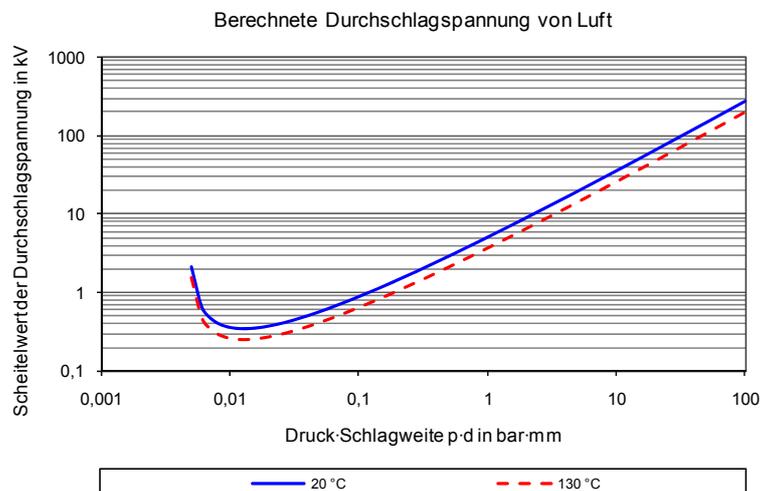


Bild 2.4 Berechnete Durchschlagspannung von Luft als Funktion von  $p \cdot d$  bei  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $130 \text{ }^\circ\text{C}$

In Bild 2.5 ist der Scheitelwert der Durchschlagfeldstärke  $E_d$  von Luft bei Normaldruck ( $p=1 \text{ bar}$ ) und einer Temperatur von  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  als Funktion der Schlagweite (rote Linie) dargestellt. Im Vergleich dazu ist gemäß dem vereinfachten Ersatzschaltbild (Bild 2.3) für Wicklungen mit verketteten Nennspannungen  $U_N$  von  $6,6 \text{ kV}$  und  $3,3 \text{ kV}$ , nach Formel 2.3 die Luftspaltfeldstärke  $E_l$  in Abhängigkeit von verschiedenen Spaltbreiten eingetragen.

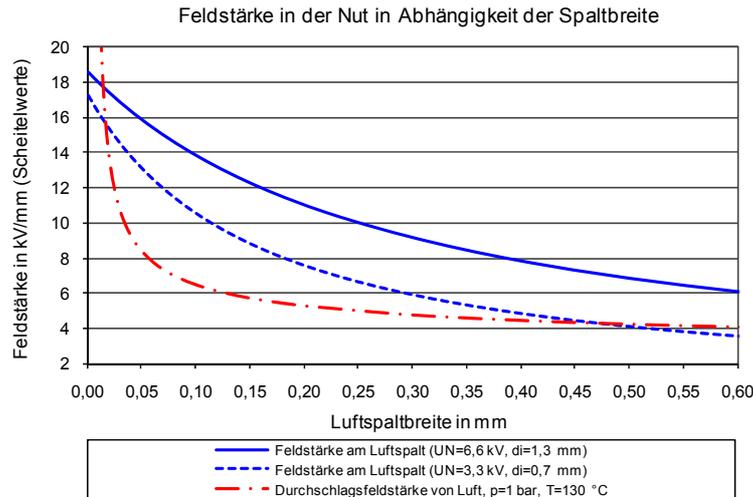


Bild 2.5 Feldstärke am Luftspalt in der Nut und Durchschlagsfeldstärke von Luft bei Normaldruck

Bei dem Berechnungsbeispiel einer Isolation für 6,6 kV mit einer Dicke von 1,3 mm liegt die Feldstärke bei Luftspalten größer als 15  $\mu\text{m}$  über der Durchschlagsfeldstärke der Luft. Somit wird es zu Teilentladungen zwischen Wicklungsoberfläche und Nut kommen. Tritt bei einer 3,3 kV Wicklung mit einer Isolationsdicke von 0,7 mm ein planparalleler Luftspalt zur Nut zwischen 17  $\mu\text{m}$  und 0,47 mm auf, wird ebenfalls die elektrische Festigkeit der Luft überschritten.

Der Luftspalt zwischen Wicklung und Nut ist jedoch in der Realität nicht planparallel wie in obiger Abschätzung angenommen, sondern es ergibt sich aufgrund von Fertigungstoleranzen beim Stanzen und Schichten des Statorblechpaketes eine unregelmäßige Nutwand (Bild 2.6).

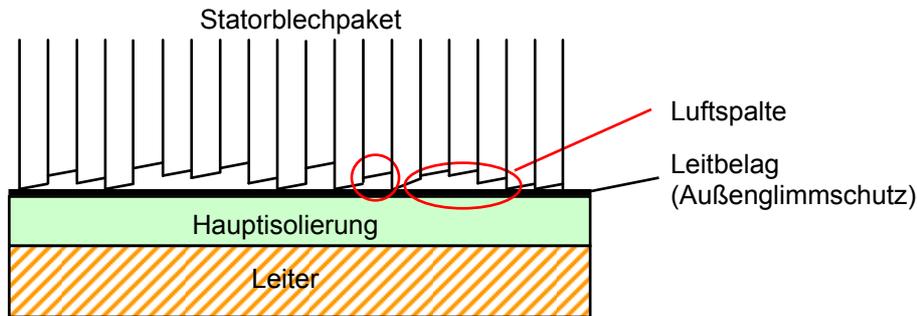


Bild 2.6 Luftspalte zwischen Wicklung und Statorblechpaket

Das Paschengesetz gilt für ein annähernd homogenes elektrisches Feld unter Vernachlässigung des Einflusses von Raumladungen. Bei inhomogenen Feldanordnungen, wie in Bild 2.6 skizziert, wird die elektrische Festigkeit der Luft tendenziell geringer sein.

Um in den Hohlräumen beziehungsweise Luftspalten das Einsetzen von Teilentladungen zu verhindern, werden sie durch leitende Anstriche oder Leitbänder auf der Wicklungsoberfläche, dem sogenannten Außenglimmschutz, elektrisch kurzgeschlossen. Der Widerstand  $R_{AGS}$  in Bild 2.3 stellt den Oberflächenwiderstand des Leitbelages dar, der durch punktweise Kontaktierung mit dem geerdeten Statorblech parallel zur Luftkapazität  $C_l$  liegt.

Die Anforderungen an den Außenglimmschutz, insbesondere der benötigte Widerstandsbereich, wird in Kapitel 3.1 behandelt. Ein gänzlich fehlender, beschädigter oder elektrisch falsch ausgelegter Außenglimmschutz hat, wie bereits erläutert, in luftgekühlten Maschinen Teilentladungen an der Stab- oder Spulenoberfläche zur Folge und es kommt zu Erosion der Isolierung. Der Erosionsprozess an der Oberfläche läuft im Gegensatz zu inneren Teilentladungen vergleichbar langsam ab. Jedoch wird bei Nutentladungen Ozon ( $O_3$ ) gebildet, das zusammen mit Luftstickstoff und der vorhandenen Feuchtigkeit zu Salpetersäure ( $HNO_3$ ) reagieren kann. Diese Substanzen, in Kombination mit der elektrischen Erosion, werden zuerst den Leitbelag zerstören (Oxidation der Russpartikel) und verstärken somit das Auftreten von Entladungen. Allmählich wird der organische Anteil der Isolation (Polymere) abgebaut und die ursprünglich fest in der Nut fixierten Spulen oder Stäbe können lose werden. Durch die magnetisch bedingten Vibrationen beschleunigt der Abrieb die Zerstörung der Isolation [6, 7].

Zudem ist Ozon ein starkes Oxidationsmittel, durch das Kunststoffe und Metalle spröde werden und somit die mechanische Festigkeit reduziert wird.

### 2.3.2 Endenglimmschutz

Der leitfähige Außenglimmschutz überragt je nach Anordnung der Endplatte und Pressfinger den Nutaustritt um wenige Zentimeter. Bei Nennspannungen über 6,6 kV (zwingend ab 10 kV) schließt an den Leitbereich ein halbleitender Endenglimmschutz an, um Gleitentladungen an der Oberfläche zu vermeiden (siehe Bild 2.7).

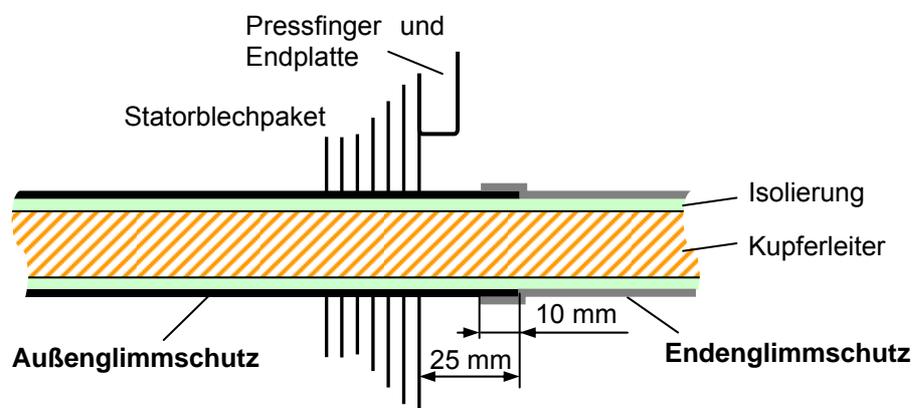


Bild 2.7 Typische Anordnung von Außen- und Endenglimmschutz am Nutende ( $U_N=10$  kV)

Am Ende des leitenden Außenglimmschutzbelages kommt es zu einer tangential beanspruchten Grenzfläche zwischen Wicklungsisolierung und umgebender Luft. Das Zusammentreffen einer Elektrode mit zwei verschiedenen Isoliermedien wird Zwickel oder Tripel-Punkt genannt. Mit Hilfe eines ohmsch-kapazitiven Ersatznetzwerkes mit verteilten Elementen kann der Verlauf der tangentialen Feldstärke beziehungsweise der Spannungsverteilung an der Oberfläche für eine solche Gleitanordnung berechnet werden [9].

Nach Rivenc et al. [10] kann der Endenglimmschutzbelag als verteilte Längsimpedanz  $Z'$  und die Isolation als verteilte Queradmittanz  $Y'$  gesehen werden, wobei jeweils beide aus verteilten Widerständen parallel zu Kapazitäten aufgebaut sind. Das Ersatzschaltbild dieses Kettenleitermodells ist in Bild 2.8 dargestellt.

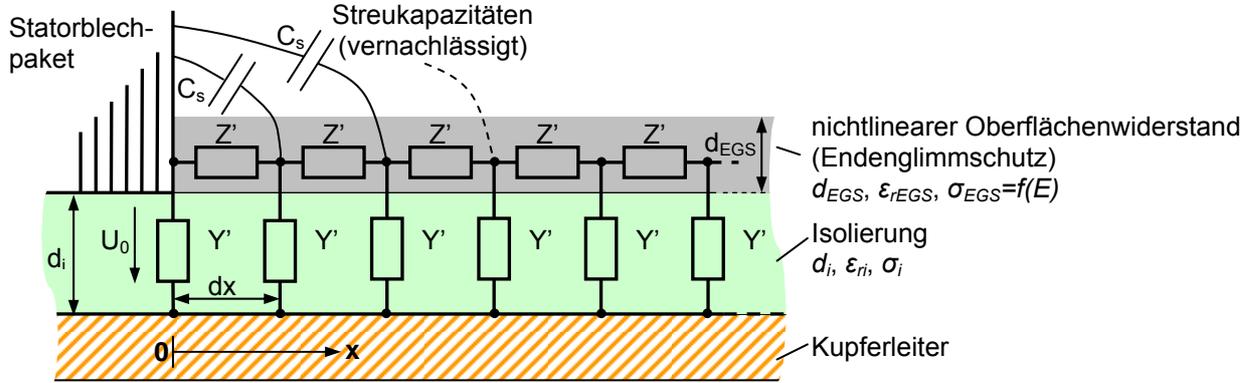


Bild 2.8 Vereinfachtes Ersatzschaltbild der Gleitanordnung am Nutausgang

Die Isolation wird nach [10] durch die Kapazität  $C_i$  und den Leitwert  $G_i$  dargestellt

$$C_i = \frac{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_{ri} \cdot b}{d_i} \cdot L \quad (2.6)$$

$$G_i = \frac{\sigma_i \cdot b}{d_i} \cdot L \quad (2.7)$$

Neben der relativen Dielektrizitätszahl  $\varepsilon_{ri}$  sind noch die Breite  $b$ , die Isolationsdicke  $d_i$ , die Leitfähigkeit  $\sigma_i$  und die Länge des Potentialsteuerungsbelages  $L$  für die Admittanz der Isolation bestimmend. Eventuell vorhandene Streukapazitäten  $C_s$  bleiben der Einfachheit halber in den weiteren Betrachtungen unberücksichtigt. Die Längsimpedanz setzt sich aus der Glimmschutzkapazität  $C_{EGS}$  und der Leitfähigkeit  $G_{EGS}$  zusammen und wird durch die relative Dielektrizitätszahl  $\varepsilon_{rEGS}$ , die betrachtete Breite  $b$ , die Belagsdicke  $d_{EGS}$  und Länge  $L$  beeinflusst.

$$C_{EGS} = \frac{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_{rEGS} \cdot b \cdot d_{EGS}}{L} \quad (2.8)$$

$$G_{EGS} = \frac{\sigma_{EGS} \cdot b \cdot d_{EGS}}{L} \quad (2.9)$$

Durch Anwenden der Kirchhoffschen Gesetze erhält man die differentiellen Leitungsgleichungen im Frequenzbereich

$$\frac{d\underline{U}(x)}{dx} = \underline{Z}' \cdot \underline{I}(x) \quad (2.10)$$

$$\frac{d\underline{I}(x)}{dx} = \underline{Y}' \cdot (\underline{U}(x) - U_0) \quad (2.11)$$

Die Wellengleichung mit dem Ausbreitungskoeffizienten  $\underline{\gamma}$  ergibt sich im Weiteren aus der Kombination beider Gleichungen.

$$\frac{d^2 \underline{U}(x)}{dx^2} - \underline{\gamma}^2 \cdot \underline{U}(x) + \underline{\gamma}^2 \cdot U_0 = 0 \quad (2.12)$$

$$\underline{\gamma} = \sqrt{\underline{Z}' \cdot \underline{Y}'} \quad (2.13)$$

Der Ausbreitungskoeffizient  $\underline{\gamma}$  wird wie folgt durch die Parameter  $C_i$ ,  $G_i$ ,  $C_{EGS}$ ,  $G_{EGS}$  gebildet

$$\underline{Z}' = \frac{d\underline{Z}}{dx} = \frac{1}{G_{EGS} + j\omega C_{EGS}} = \frac{1}{\sigma_{EGS} \cdot b \cdot d_{EGS} + j\omega \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_{rEGS} \cdot b \cdot d_{EGS}} \quad (2.14)$$

$$\underline{Y}' = \frac{d\underline{Y}}{dx} = G_i + j\omega C_i = \frac{b}{d_i} (\sigma_i + j\omega \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_{ri}) \quad (2.15)$$

$$\underline{\gamma} = \sqrt{\underline{Z} \cdot \underline{Y}} = \sqrt{\frac{\sigma_i + j\omega \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_{ri}}{\sigma_{EGS} + j\omega \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_{rEGS}} \cdot \frac{1}{d_i \cdot d_{EGS}}} \quad (2.16)$$

Die Randbedingungen zur Lösung von Gleichung 2.12 lauten

$$\underline{U}(0) = 0 \text{ und } \frac{d\underline{U}(L)}{dx} = 0.$$

Somit ergibt sich die Spannungsverteilung an der Oberfläche  $\underline{U}(x)$

$$\underline{U}(x) = U_0 \left[ 1 - \frac{\cosh[\underline{\gamma}(x-L)]}{\cosh(\underline{\gamma}L)} \right] \quad (2.17)$$

Die Oberflächenfeldstärke  $\underline{E}(x)$  erhält man durch Ableiten der Spannung nach dem Weg  $x$

$$\underline{E}(x) = \frac{d\underline{U}(x)}{dx} = -U_0 \cdot \underline{\gamma} \frac{\sinh[\underline{\gamma}(x-L)]}{\cosh(\underline{\gamma}L)} \quad (2.18)$$

Generell ist die dielektrische Festigkeit von Oberflächen geringer als die der angrenzenden Materialien. Für eine Gleitanordnung wie in Bild 2.8 hängt der Effektivwert der Teilentladungseinsetzspannung  $U_e$  (in kV) vom Verhältnis der Isolationsdicke  $d_i$  (in cm) zur relativen Permittivität der Isolation  $\varepsilon_{ri}$  ab. Für den Exponenten  $a$  werden Werte zwischen 0,45 und 0,5 und für Luft die Konstante  $K=8$  angegeben [9].

$$U_e = K \left( \frac{d_i}{\varepsilon_{ri}} \right)^a \quad (2.19)$$

Experimentelle Untersuchungen von Kuchler [11] ergaben für das Zünden hörbarer Gleitentladungen bei vergleichbarer Anordnung eine tangentialen Feldstärke von 0,4 kV/mm und für den Einsatz sichtbarer Entladungen eine Feldstärke von 0,7 kV/mm. Diese Werte entsprechen einem Fünftel respektive einem Drittel der elektrischen Festigkeit von Luft. Für die Bewertung von Endglimmschutzsystemen wird oft von einer Gleitentladungseinsetzspannung von 0,6 kV/mm bei der Netzfrequenz von 50 Hz ausgegangen [12].

Bei Steigerung der Spannung entwickeln sich aus diesen Glimmentladungen, unter der Wirkung der tangentialen Feldkomponente, Streamer- oder Gleitbüschel-Entladungen. Durch die verteilte Isolationsquerkapazität können in den Streamern große Ströme fließen und bei genügend hoher Stromdichte werden die Entstehung eines thermoionisierten Kanals und der Übergang zur Leader-Entladung möglich. Der entstehende Leaderkanal mit stromsammelnden Streamern wird als Gleitstielbüschel (Gleitfunken) bezeichnet.

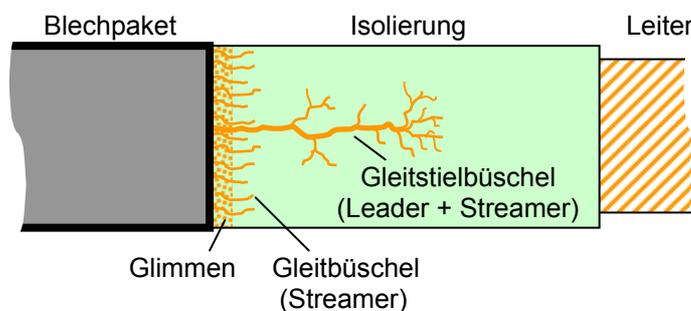


Bild 2.9 Spannungsabhängige Entwicklung von Gleitentladungen am Nutende, nach [9]

Die spannungsabhängige Entwicklung der Gleitentladungen vom Glimmen über die Ausbildung von Gleitbüscheln zu Gleitstielbüscheln ist in Bild 2.9 dargestellt.

Die Einsetzspannung  $U_g$  für die Entstehung von Gleitstielbüscheln in kV kann dabei nach Gleichung 2.20 ermittelt werden.

$$U_g = 75 \text{ kV} \left( \frac{d_i}{\text{cm}} \cdot \frac{1}{\varepsilon_{ri}} \right)^{0,44} \quad (2.20)$$

Um Überschlüge zu verhindern, muss an technischen Isolierungen der Einsatz von Gleitstielbüscheln vermieden werden [9]. Die Aufgabe des Endenglimmschutzes ist es daher, durch eine geeignete Widerstandscharakteristik das Potential an der Oberfläche (nach Formel 2.17) zu vergleichmässigen, sodass die tangentielle Feldstärke (nach Gleichung 2.18) unter der Grenze für den Gleitentladungseinsatz bleibt.

In Bild 2.10 ist die Potentialverteilung (nach Formel 2.17) entlang des Endenglimmschutzes für verschiedene Leitfähigkeiten ( $\sigma_{EGS}=10^{-7} \text{ S/m}$ ,  $10^{-6} \text{ S/m}$ ,  $10^{-5} \text{ S/m}$ ), am Beispiel einer 10 kV Isolation ( $d_i=2 \text{ mm}$ ,  $\varepsilon_{ri}=4,5$ ,  $\sigma_i=10^{-15} \text{ S/m}$ ,  $d_{EGS}=0,48 \text{ mm}$ ,  $\varepsilon_{rEGS}=4,5$ ,  $L=100 \text{ mm}$ ,  $f=50 \text{ Hz}$ ) dargestellt.

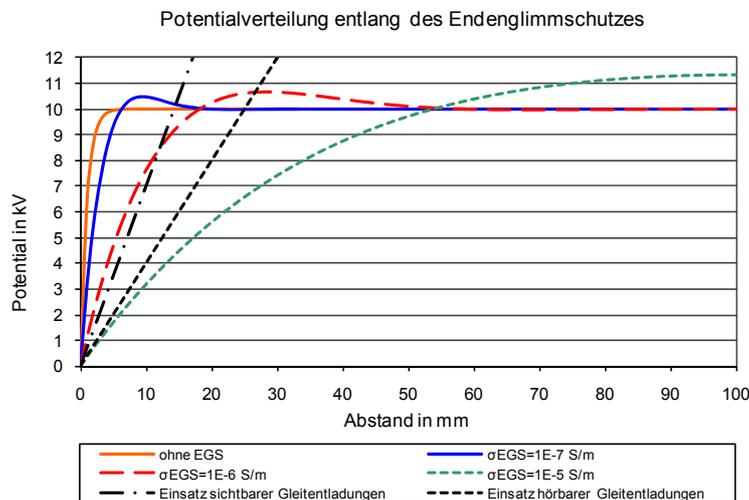


Bild 2.10 Potentialverteilung entlang des Endenglimmschutzes in Abhängigkeit der Leitfähigkeit

In der Theorie lässt sich das Verhalten der Gleitanordnung am Nutaustritt analytisch gut beschreiben, jedoch besteht die Schwierigkeit in der Parametrierung des Modells, im Speziellen in der Bestimmung der Leitfähigkeitswerte  $\sigma_{EGS}$  und  $\sigma_i$ .

Endenglimmschutzbeläge weisen üblicherweise aufgrund der elektrischen Eigenschaften des eingesetzten Füllstoffes Siliciumcarbid eine nichtlineare, feldstärkeabhängige Oberflächenleitfähigkeit  $\sigma_{EGS}=f(E)$  auf. Bei obiger Berechnung der Spannungsverteilung  $\underline{U}(x)$  und der Oberflächenfeldstärke  $\underline{E}(x)$  wurde jedoch zur Vereinfachung eine konstante Leitfähigkeit des Endenglimmschutzbelages angenommen. Eine Definition der feldstärkeabhängigen Charakteristik ist aufgrund nicht einheitlicher Prüfmethode schwierig, wird aber in den Kapiteln 3.1.2 und 5.4.2 näher diskutiert.

Das bisher betrachtete analytische Verhalten des Endenglimmschutzes kann auch numerisch durch Anwendung der Methode der finiten Elemente anschaulich dargestellt werden. Bild 2.11 aus [13] zeigt die Potentialverteilung am Nutausgang einer 6,6 kV Maschine bei einer Prüfspannung von 20 kV ohne und mit Endenglimmschutz.

Während sich die elektrische Feldstärke ohne Endenglimmschutz am Außenglimmschutz konzentriert, wird sie durch den Einsatz des halbleitenden Belages verteilt.

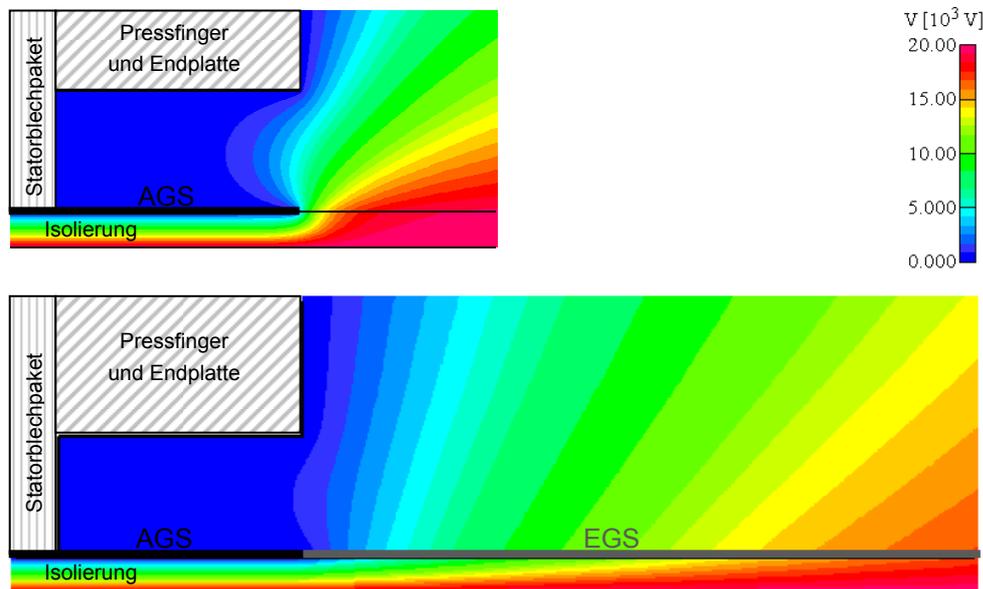


Bild 2.11 Potentialverteilung am Nutausgang einer 6,6 kV Maschine ohne und mit Endenglimmschutz

Für die ordnungsgemäße Funktion des Endenglimmschutzes ist ein guter elektrischer Kontakt zum Außenglimmschutz (Erddpotential) notwendig. Dieser Kontakt wird üblicherweise durch eine Überlappung von einem Zentimeter (siehe Bild 2.7) sichergestellt. Wird die Überlappungsstelle mangelhaft ausgeführt, können erhöhte Stromwärmeverluste dazu führen, dass der Widerstand der Verbindung weiter zunimmt und der Endenglimmschutz auf fliegendem Potential liegt. Das wiederum kann zusätzlich zu dem Hotspot an der Überlappungsstelle zu Entladungen parallel zur Oberfläche führen [6].

### 2.3.3 Elektrische Feldsteuerung an Grenzflächen

In Kapitel 2.3.2 wurde der Nutausgangsbereich einer Statorwicklung als besonders kritische Anordnung, aufgrund der tangentialen Belastung der Grenzfläche zwischen Wicklungsisolierung und der Luft, betrachtet. Zur Unterdrückung von Gleitentladungen in diesem Bereich wird bei rotierenden Hochspannungsmaschinen ein Endenglimmschutz zur resistiven oder hauptsächlich nichtlinearen Potentialsteuerungen angebracht. Es gibt jedoch verschiedene weitere Feld- beziehungsweise Potentialsteuerverfahren um die tangential Belastung an Grenzflächen zu reduzieren [9].

Die *geometrische Feldsteuerung* (Bild 2.12 a) ist eine Anordnung bei Hoch- und Höchstspannungskabeln bis 500 kV, bei der durch eine trichterförmige Elektrode, auch Deflektor genannt, die äußere Leitschicht verlängert und ausgeweitet wird. Durch die gekrümmte trichterförmige Kontur wird wie beim Rogowski<sup>4</sup>-Profil sichergestellt, dass die Feldstärke von innen nach außen stark abnimmt.

<sup>4</sup> Spezielle Elektrodenform zur Vermeidung von Feldstärkeüberhöhungen an Elektrodenrändern

Die Deflektoren werden bei Kabeln aus leitfähigem Silikonkautschuk oder aus einer leitfähigen EPDM<sup>5</sup>-Mischung hergestellt. Bei Durchführungen werden teilweise metallische trichterförmige Elektroden eingesetzt. Ein Steuerkonus aus elastomerem Material dient zur Einbettung des Deflektors, wodurch die besonders kritische Gleitanordnung im Tripelpunkt vermieden wird [9, 14].

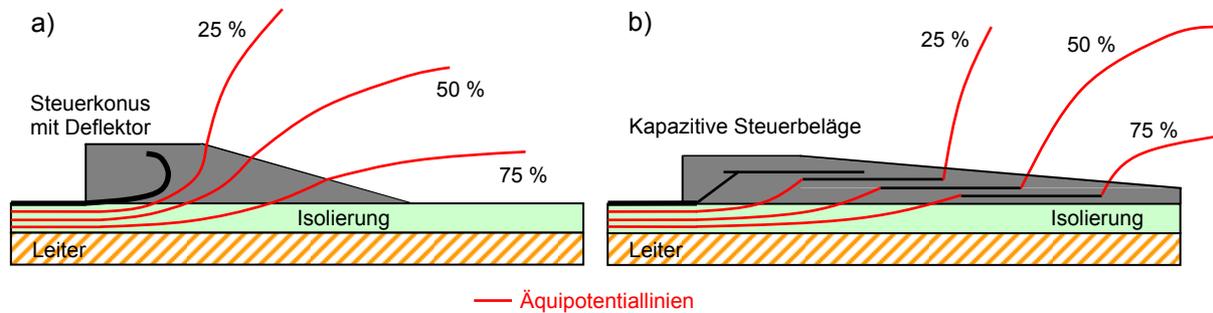


Bild 2.12 Prinzip der geometrischen (a) und kapazitiven (b) Feldsteuerung, nach [9]

Bei der *kapazitiven oder Kondensatorsteuerung* (Bild 2.12 b) werden feingestuft leitfähige Beläge so in die geschichtete Isolation eingewickelt, dass sich definierte Äquipotentialflächen ergeben. Mit der kapazitiven Feldsteuerung kann bei geringen Durchmessern eine vollständige lineare Potentialverteilung in Längsrichtung erreicht werden. Dieses Steuerungsprinzip wird daher in der Hochspannungskabeltechnik und in Hochspannungsdurchführungen bis zu höchsten Nennspannungen benutzt [9, 14].

Von Meyer [8] wird ebenfalls die Verbesserung der Spannungssteuerung am Nutaustritt rotierender Maschinen durch Einlegen leitender Folien in die Isolation beschrieben.

Durch den Einsatz von Materialien mit wesentlich höherer relativer Permittivität  $\epsilon_r$  als die Permittivität der Isolation wird eine *refraktive Feldsteuerung* (Bild 2.13) erzielt.

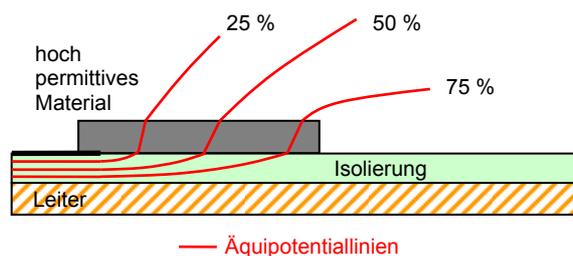


Bild 2.13 Prinzip der refraktiven Feldsteuerung, nach [9]

Aufgrund von Refraktion (Brechung) der Feldlinien und Feldverdrängung wird das Feld vom Ende des Leitbelages weggeführt. Es kommt zu einer Vergleichmässigung des Feldes und einer Reduktion der tangentialen Feldstärke. Die Refraktion der Feldlinien kann durch das Brechungsgesetz an der Anordnung eines schräg geschichteten Dielektrikums (Bild 2.14) beschrieben werden.

<sup>5</sup> Ethylene-propylene-diene monomer

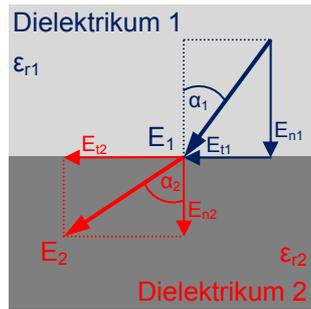


Bild 2.14 Brechung am schräg geschichteten Dielektrikum, nach [9]

Die Normalkomponente der Verschiebungsdichte  $D$  und die Tangentialkomponente der Feldstärke  $E$  an der Grenzfläche zweier Dielektrika gehen stetig über. Durch das daraus abgeleitete Brechungsgesetz können die Winkel der Feldlinien  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  wie folgt mit den relativen Permittivitäten  $\epsilon_{r1}$  und  $\epsilon_{r2}$  in Relation gebracht werden [9, 14]

$$\frac{\tan \alpha_1}{\tan \alpha_2} = \frac{\epsilon_{r1}}{\epsilon_{r2}} \quad (2.21)$$

Im dielektrisch dichteren Material (höheres  $\epsilon_r$ ) werden nach Gleichung 2.21 die Feldlinien vom Lot weggebrochen. Eine relative Dielektrizitätszahl im Bereich von 20 bis 40 hat sich bei Kabelendverschlüssen bewährt [15]. Da ein relativ dicker Belag für die Feldsteuerung erforderlich ist, kann es zu Platzproblemen in der Anwendung bei Statorwicklungen kommen. Auch sind Materialien mit hoher Permittivität bei Temperaturen von 155 °C oder höher selten erhältlich [16].

Bei der *resistiven Feldsteuerung* (Bild 2.15 a) wird ein halbleitfähiges (resistives) Material aufgebracht, das zusammen mit den Isolationsquerkapazitäten einen RC-Kettenleiter bildet. Dieses Prinzip zur Feldsteuerung wurde bereits in Kapitel 2.3.2 analytisch diskutiert. Eine optimale Wirkung kann nur erzielt werden, wenn der Widerstand an die Isolationsdicke und Spannung angepasst ist [16].

Dieses Defizit wird bei einer *nichtlinearen Feldsteuerung* (Bild 2.15 b) durch den Einsatz von spannungsabhängigen Materialien mit Varistoreigenschaften (z. B. Siliciumcarbid oder Zinkoxid) anstelle von resistiven Materialien umgangen. Bei steigender elektrischer Feldstärke sinkt der Oberflächenwiderstand definiert ab und ermöglicht dadurch auch eine effektive Feldsteuerung bei Spannungen über der Nennspannung (z. B. Prüfspannung) [9].

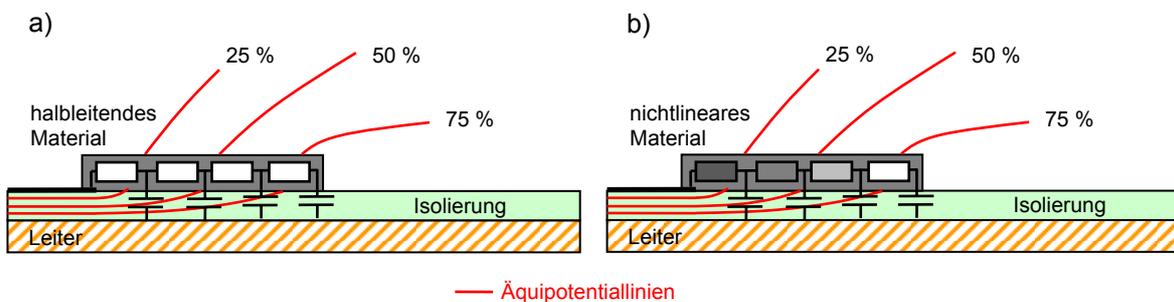


Bild 2.15 Prinzip der resistiven (a) und nichtlinearen (b) Feldsteuerung, nach [9]

### 3 Eigenschaften von Glimmschutzbändern

Die Notwendigkeit von Außen- und Endenglimmschutzbelägen an der Oberfläche der Hochspannungswicklungen rotierender Maschinen wurde im vorhergehenden Kapitel ausführlich erläutert und diskutiert. Für die Funktionstüchtigkeit des Glimmschutzsystems werden spezielle Eigenschaften gefordert, die in diesem Abschnitt erarbeitet werden. Eine kurze Einführung in die Produktionsverfahren von Glimmschutzbändern und die Vorstellung alternativer Glimmschutzkonzepte aus der Literatur runden das Kapitel ab.

#### 3.1 Anforderungen an Glimmschutzbänder

Die Anforderungen an das Glimmschutzsystem sind vielseitig und reichen vom definierten Widerstandsbereich beziehungsweise der nichtlinearen Charakteristik, der Alterungsbeständigkeit bis hin zur Verarbeitbarkeit.

Der Außen- und Endenglimmschutz als Band aufgebracht, weist einige Vorteile gegenüber entsprechenden leitfähigen und halbleitfähigen Lacken auf. Die Widerstandsfähigkeit von Bändern gegen Nutentladungen sowie die mechanische Abriebfestigkeit ist um einiges größer als bei Leitlacken [6]. Ein gleichmäßiges, manuelles Aufbringen von Lacken ist schwierig und eine lange Trockenzeit von bis zu 24 Stunden nachteilig. Bei maschinell gewickelten Glimmschutzbändern ist die Aufbringung sehr schnell möglich und auch ein kompliziertes Anrühren von Lacken entfällt. Neben der limitierten Lagerfähigkeit von Lacken spielt die Entsorgung von chemischen Abfällen ebenso eine Rolle [17].

Bei der Definition der Eigenschaften von Außen- und Endenglimmschutz wird häufig der Oberflächenwiderstand eines Flächenquadrates angeführt. Dieser spezifische Oberflächenwiderstand hat die Einheit  $\Omega$ . Um jedoch zu kennzeichnen, dass es sich um eine auf die Fläche bezogene Größe handelt, wird der Quadratwiderstand in der Literatur oft mit der fiktiven Einheit  $\Omega/\square$  (Ohm/Quadrat, engl.: *Ohms per square*) versehen.

##### 3.1.1 Außenglimmschutz

Der Oberflächenwiderstand von leitfähigen Außenglimmschutzbändern soll nach der Verarbeitung klein genug sein um einen sicheren Potentialausgleich über die gesamte Nutlänge zu garantieren und somit die Hohlräume und Luftspalte in der Nut kurzzuschließen. Die Leitfähigkeit darf jedoch bestimmte Werte nicht überschreiten, um die von einander isolierten Statorbleche nicht leitfähig zu überbrücken und die Zusatzverluste auf der leitenden Oberfläche zu limitieren.

Untersuchungen hinsichtlich der zulässigen Verlustleistung und des damit verbundenen Temperaturanstieges werden von Emery [17] beschrieben. Während der thermischen Alterung des Leitbelages sinkt sein Widerstand über die Zeit ab, bei elektrischer Alterung nimmt er hingegen leicht zu. Durch Extrapolation der thermischen Alterungswerte kann eine mögliche Widerstandsabnahme um den Faktor drei angegeben werden. Bei Annahme eines Temperaturanstieges von 2 °C und der Widerstandsabnahme um den Faktor drei, ergeben sich nach [17] die Mindestwerte des Oberflächenwiderstandes von 375  $\Omega/\square$  für luftgekühlte Maschinen und 1800  $\Omega/\square$  für wasserstoffgekühlte Maschinen.

Neben erhöhten Wirbelstromverlusten im Statorblechpaket kann durch einen zu niedrigen Oberflächenwiderstand des Leitbereiches in Kombination mit Vibrationen in der Nut das Phänomen der Kontaktfunkenbildung (engl.: *vibration sparking*) auftreten. Durch das Magnetfeld wird ein parasitärer Strom in voneinander isolierten Statorblechen, die auf der einen Seite durch den niederohmigen Außenglimmschutz und auf der anderen Seite durch die Pressbolzen verbunden sind, getrieben. Das Vibrieren der Ständerwicklung verursacht in weiterer Folge Funkenbildung durch das Öffnen und Schließen dieses Stromkreises. Da diese Entladungen nicht durch eine Spannung, sondern mechanische Vibrationen verursacht werden, kann *vibration sparking* im Gegensatz zu Teilentladungen auch in Wicklungen nahe dem geerdeten Sternpunkt auftreten. Vornehmlich sind Wicklungen von indirekt gekühlten Generatoren, die in Einzelstabimprägnierung gefertigt wurden, betroffen. Um die Kreisströme zu begrenzen und damit Entladungen zu verhindern, wird ein Außenglimmschutzwiderstand von mindestens  $5 \text{ k}\Omega/\square$  empfohlen [18].

Der obere Grenzwert des Oberflächenwiderstandes zur effektiven Unterdrückung von Nutentladungen liegt in der Größenordnung von  $15 \text{ k}\Omega/\square$ .

Diese Widerstandswerte werden nach der Verarbeitung, das heißt nach der Vakuum-Druck-Imprägnierung oder dem Resin-Rich-Pressvorgang, gefordert. Demzufolge ist die Veränderung des Oberflächenwiderstandes von dem Wert des trockenen Bandes zu dem Wert der leitfähigen Oberfläche nach der Weiterverarbeitung von Interesse. Je nach Material und Verarbeitungsprozess kann der Oberflächenwiderstand bis zu einem Faktor 100 und mehr zunehmen oder unter Umständen sogar abnehmen. Wichtig ist nur die Konstanz und Reproduzierbarkeit der Widerstandsänderung, um von der Eingangskontrolle am „trockenen“ Band auf den Wert nach der Weiterverarbeitung schließen zu können.

Für Stäbe oder Spulen, die im VPI-Verfahren hergestellt werden, ist es weiters entscheidend, dass keine leitfähigen Partikel aus dem Band ausgewaschen werden und damit das Harz kontaminieren. Bei Verwendung von Imprägnierharzen mit Styrol als Reaktivverdünner müssen die Leitbänder eine entsprechende Beständigkeit aufweisen. Zusätzlich soll das Außenglimmschutzband im VPI-Prozess leicht vom Imprägnierharz penetriert werden können, um nicht die Imprägnierung der Hauptisolation zu behindern.

Bei der Verarbeitung spielen aber auch die Wickeleigenschaften eine große Rolle. Die Bänder müssen genügend flexibel und reißfest sein, um händisch oder maschinell faltenfrei, zumeist mit einer Überlappung von 50 %, aufgebracht zu werden.

Der Einsatz von Glimmschutzsystemen beschränkt sich derzeit auf Maschinen der thermischen Klassen 155 (F) und verstärkt 180 (H). Für die Bewertung der thermoelektrischen Eigenschaften von Glimmschutzbändern gibt es keine Richtlinien, jedoch sollte es bei Dauerspannungsprüfungen unter Temperatur zu keinem Ausfall aufgrund des Glimmschutzsystems kommen.

In Tabelle 3.1 sind die Anforderungen an Außenglimmschutzbänder zusammengefasst.

Tabelle 3.1: Anforderungen an Außenglimmschutzbänder

<i>Eigenschaft</i>	<i>Wert</i>
Widerstandsbereich nach der Verarbeitung <ul style="list-style-type: none"> <li>• luftgekühlte Maschinen</li> <li>• wasserstoffgekühlte Maschinen</li> <li>• Innen- und Außenglimmschutz</li> </ul>	gleichmäßig über gesamte Länge 375 - 15000 $\Omega/\square$ [17] 1800 - 15000 $\Omega/\square$ [17] 500 - 50000 $\Omega/\square$ , bzw. $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ [Patent WO 03/107512 A1]
Widerstandsänderung vor/nach Weiterverarbeitung	muss definiert und reproduzierbar sein
Verarbeitbarkeit	<ul style="list-style-type: none"> <li>• kein Auswaschen oder Abrieb von leitenden Partikeln</li> <li>• gute Wickeleigenschaften (Flexibilität, Zugfestigkeit &gt;25 N/cm)</li> <li>• gute Imprägnierbarkeit (VPI Prozess)</li> </ul>
Temperaturbeständigkeit	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Klasse 155 (F)</li> <li>• Klasse 180 (H)</li> </ul>
Dicke	je nach Einsatz: $\leq 0,12$ mm
Thermo-elektrische Lebensdauer	kein Ausfall bei Dauerspannungsprüfungen unter Temperatur aufgrund des Glimmschutzsystems

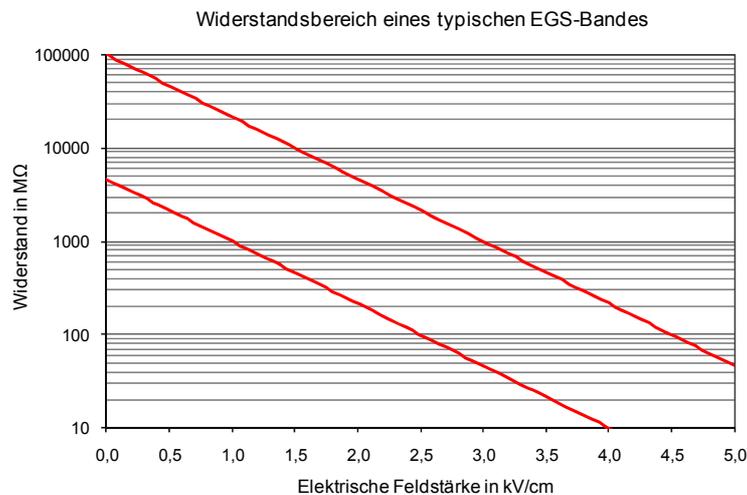
Außenglimmschutzbänder bestehen aus mit leitfähigen Partikeln imprägnierten Geweben (Polyestervliese, Mischgewebe aus Polyestervlies und Glasfasern, Glasgewebe). Als Bindemittel werden Epoxidharze, Epoxidnovolake sowie Verschnitte mit Polyurethanharz oder Silikonharz eingesetzt.

### 3.1.2 Endenglimmschutz

Die Mindestanforderungen an den Endenglimmschutz sind, dass bei der höchsten Betriebsspannung ( $1,1 \cdot U_N / \sqrt{3}$ ) dauerhaft weder sichtbare noch hörbare Entladungen am Nutende auftreten und während der höchsten Prüfwechselfspannung (z. B. Abnahmeprüfung nach IEC 60034-1 mit  $2 \cdot U_N + 1$  kV) keine Überschläge und kein Schaden am Glimmschutz entstehen [19]. Je nach Kundenspezifikation wird gelegentlich gefordert, dass kein Einsetzen von sichtbaren Entladungen (Dunkelkammerprüfung) bis zur zweifachen Nennspannung auftritt. Alternativ bietet sich auch eine Teilentladungsmessung bei erhöhten Spannungen als Prüfmethode an, wobei Entladungen während der negativen Spannungshalbwelle auf einsetzende Oberflächengleitentladungen hinweisen.

Um die Funktion des Endenglimmschutzes im Betrieb über weite Spannungsbereiche sicher zu stellen, wird eine nichtlineare Widerstandscharakteristik benötigt. Die stark nichtlineare Strom-Spannungskennlinie von mit Siliciumcarbid gefüllten Endenglimmschutzbändern folgt grundsätzlich einem Potenzgesetz. Die Messung der Widerstandscharakteristik wird meist an einem Rundrohrprüfling durchgeführt (siehe Kapitel 5.4.2). Da die Eigenschaften von Endenglimmschutzbändern selbst sowie die elektrische Prüfmethode mit einer gewissen Streuung behaftet sind, geben Hersteller bei der Widerstandscharakteristik meist einen zulässigen Bereich an (Bild 3.1). Mit den gezeigten Widerstandskennlinien ist das elektrische Verhalten der Endenglimmschutzbänder bei den Versuchsbedingungen charakterisiert.

Diese Eigenschaften sind maßgeblich von der Applikation der Glimmschutzbänder abhängig. Neben dem Wickelzug übt die Bandüberlappung den größten Einfluss auf die Leiteigenschaften aus. Diese Abhängigkeiten werden in Kapitel 8.2 ausführlich diskutiert.



*Bild 3.1 Zulässiger Widerstandsbereich eines Endenglimmschutzbandes*

Selten werden vom Maschinenhersteller oder Endkunden benötigte Widerstandsbereiche spezifiziert. Meist reicht die Funktionstauglichkeit des Glimmschutzes bei der Stehspannungsprüfung als Kriterium aus. Emery beschreibt hingegen in [17] einen erforderlichen Gleichstromwiderstand von 2500 MΩ/□ bis 4000 MΩ/□ auf einer Spule bei einer Stromdichte von 2 μA/inch (=0,7874 μA/cm).

Ist der Endenglimmschutzwiderstand zu hoch, so ist keine funktionierende Feldsteuerung gegeben und es kann zum Einsatz von Gleitentladungen kommen. Bei einem zu niedrigen Oberflächenwiderstand besteht hingegen die Gefahr, dass in der Endenglimmschutzlänge zu wenig Potential an der Oberfläche abgebaut wird. Somit steht am Endenglimmschutzende im Wickelkopf möglicherweise noch eine ausreichend hohe Spannung an, um dort Gleitentladungen zu zünden.

Die Ausführung des Endenglimmschutzes richtet sich nach der Höhe der Bemessungsspannung. Für höhere Spannungen kann eine Lage mit 50 % überlappt gewickeltem Endenglimmschutzband unter Umständen nicht mehr ausreichen, um die Feldsteuerungsaufgaben zu erfüllen. An den Außenglimmschutz wird dann meist ein Bereich mit einem leitfähigeren Endenglimmschutz angeschlossen, der in einen hochohmigeren Endenglimmschutz übergeht. In der Praxis werden dazu EGS-Bänder mit verschiedenen Leitfähigkeiten kombiniert [20], die Überlappung variiert oder der Endenglimmschutz mehrstufig ausgeführt [19].

In direktem Zusammenhang mit der Widerstandscharakteristik steht die benötigte Länge des Endenglimmschutzbelages. Für gängige Endenglimmschutzbänder ergibt sich die empfohlene Länge in cm aus der maximalen Prüfspannung in kV, dividiert durch einen Faktor zwei bis drei. Die Funktionstüchtigkeit des Endenglimmschutzes setzt auch eine gute elektrische Anbindung an die Hauptisolation und einen Kontakt zwischen den Lagen des meist halbüberlappt gewickelten Bandes, sowie zum Außenglimmschutz voraus.

Bei der Verarbeitung im Resin-Rich-Prozess werden diese Anforderungen durch das gleichzeitige Verpressen von Hauptisolation und Glimmschutzbändern erfüllt. Im VPI-Verfahren muss dazu entweder das noch chemisch reaktive Endenglimmschutzband vor der Imprägnierung aufgebracht und ausgehärtet werden oder das Band besitzt eine solche Klebrigkeit, dass kein Imprägnierharz während der Tränkung zwischen die Bandlagen gelangen kann. Es gilt weiters wie schon für den Außenglimmschutz, dass während der Verarbeitung keinerlei halbleitende Partikel ausgeschwemmt werden dürfen. Die Änderung der Widerstandscharakteristik vor und nach der Verarbeitung von Endenglimmschutzbändern ist nicht so ausgeprägt wie bei Außenglimmschutzbändern und wird kaum spezifiziert. Außerdem können die Einflüsse, zum Beispiel des Imprägnierharzes oder Wickelkopfschutzbandes, auf die Kennlinie recht einfach bei der Eingangskontrolle am Rundrohr berücksichtigt werden.

Hinsichtlich des thermischen Langzeitverhaltens ist die Temperaturklasse 155 (F) derzeit für Endenglimmschutzbänder etabliert und die Klasse 180 (H) anzustreben. Einen Überblick über die zusammengefassten Anforderungen an Endenglimmschutzbänder gibt Tabelle 3.2.

Tabelle 3.2: Anforderungen an Endenglimmschutzbänder

<i>Eigenschaft</i>	<i>Wert</i>
Widerstandsbereich nach der Verarbeitung	Definierte Charakteristik mit bekannter Streuung, Kriterien z. B.: <ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>2,5 \cdot 10^9 - 4 \cdot 10^9 \Omega/\square</math> @ 0,7874 <math>\mu\text{A}/\text{cm}</math> [17]</li> <li>• <math>5 \cdot 10^7 - 10^9 \Omega/\square</math>, bzw. <math>5 \cdot 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}</math> [Patent WO 03/107512 A1]</li> <li>• <math>8 \cdot 10^8 - 5 \cdot 10^9 \Omega/\square</math> @ 5 kV (Messung nach IEC 60176), [Patent EP 1 118 086 B1]</li> </ul>
Verarbeitbarkeit	<ul style="list-style-type: none"> <li>• kein Auswaschen oder Abrieb von leitenden Partikeln</li> <li>• gute Anbindung an die Hauptisolation und Lagenanbindung</li> <li>• Zugfestigkeit &gt;50 N/cm</li> <li>• Schrumpfung nach Bedarf</li> </ul>
Temperaturbeständigkeit	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Klasse 155 (F)</li> <li>• Klasse 180 (H)</li> </ul>
Dicke	Für Resin-Rich: so dünn wie möglich
Funktion	keine sicht- und hörbaren Entladungen bei $U_N$ , sowie keine Überschläge bei Prüfspannung

Der Einsatz in umrichter gespeisten Hochspannungsmaschinen stellt besondere Anforderungen an den Endenglimmschutz. Das Isolationssystem wird bei diesen Maschinen durch Spannungsimpulse mit kurzen Anstiegszeiten von einigen ns und Folgefrequenzen bis zu einigen kHz beansprucht. Beim Endenglimmschutz tritt ein hoher Gradient der Spannung auf und es können Oberflächenentladungen einsetzen. Neben diesen Teilentladungen mindert auch die Erwärmung durch höhere kapazitive Ströme die Lebensdauer des Endenglimmschutzes [19, 21].

Endenglimmschutzbänder bestehen aus Polyestergeweben oder Mischgeweben aus Polyestervlies und Glasfasern, imprägniert mit einem Lack aus Siliciumcarbid und modifiziertem Epoxidharz.

### 3.2 Verfahren zur Produktion von Glimmschutzbändern

Außen- und Endenglimmschutzbänder werden nach einem vergleichbaren Prinzip wie Prepregs<sup>6</sup> in einer Tauchimprägnierung hergestellt [22, 23].

Das Gewebe oder Vlies wird in einem Bad mit dem Harz-Füllstoff-Gemisch imprägniert. Der Harzgehalt wird über Dosierwalzen eingestellt und überschüssiger Lack abgequetscht beziehungsweise abgestrichen. Die imprägnierte Warenbahn wird anschließend durch einen beheizten Turm oder Kanal geführt. Die im leitenden oder halbleitenden Lack enthaltenen Lösemittel verdunsten und das Harz wird je nach Temperaturprofil und Verweildauer in den Heizzonen und somit abhängig vom Trocknungsgrad in den B- oder C-Zustand<sup>7</sup> überführt. Nach einer Kühlzone wird das Produkt, wenn nötig zusammen mit einer Trennfolie, aufgerollt. Dieser Prozess ist in Bild 3.2 schematisch dargestellt.

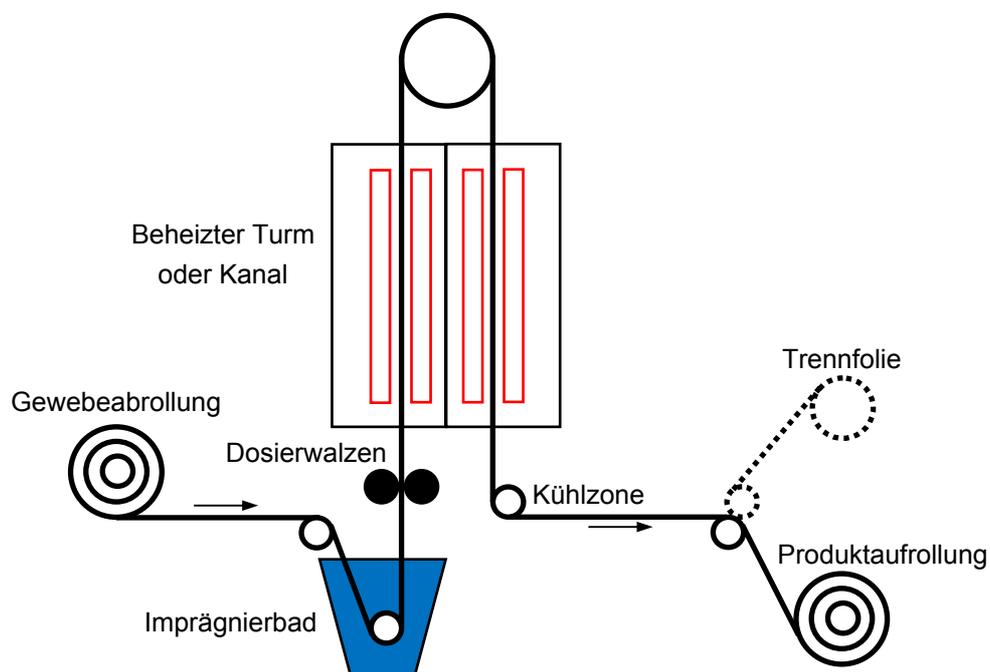


Bild 3.2 Herstellung von Glimmschutzbändern durch Tauchimprägnierung, Prinzip nach [22, 23]

Rheologische Eigenschaften der Harz-Füllstoff-Dispersion, insbesondere die scherratenabhängige Viskosität und das Füllstoffabsetzverhalten, sind für dieses Herstellungsverfahren wichtige Parameter, bleiben jedoch in dieser Arbeit unberücksichtigt.

<sup>6</sup> Vorimprägnierte Endlosfaserhalbzeuge

<sup>7</sup> B-Zustand: festes, thermoplastisches Polymer (noch reaktive Zwischenstufe bei der Aushärtung)  
C-Zustand: festes, vernetztes Polymer (Endstufe der Aushärtung)

### **3.3 Alternative Glimmschutzkonzepte**

Das Glimmschutzsystem rotierender Hochspannungsmaschinen ist klassischerweise aus einem Außen- und Endenglimmschutz aufgebaut, der durch entsprechende Lacke oder imprägnierte Gewebe hergestellt wird. Für besondere Anforderungen oder unkonventionelle Ansätze gibt es alternative Glimmschutzkonzepte auf Basis neuer Werkstoffe oder adaptierter Anordnungen. Im Folgenden sollen nur einige Beispiele vorgestellt werden.

Mit einer zusätzlichen Glimmerbanddecklage über dem Endenglimmschutz kann die Glimmbeständigkeit verbessert werden. Ein Motor- beziehungsweise Generatorbetrieb wird dadurch unter Beibehaltung der Wickelkopfgeometrie, bei höheren Temperaturen oder größeren Aufstellungshöhen, ermöglicht. [Patent EP 1 811 633 A1]

Wie in Kapitel 3.1.2 bereits erwähnt wurde, stellt der Betrieb von Maschinen mit Umrichtern eine hohe Beanspruchung für den Endenglimmschutz dar. In [21] wird eine Muffenendenglimmschutzanordnung beschrieben, bei der zwei Lagen Endenglimmschutzband kapazitiv miteinander und dem Außenglimmschutz gekoppelt sind. In Messungen konnte eine signifikante Reduktion der Oberflächenfeldstärke bei Sinus- und Impulsspannungen gezeigt werden [21].

Ein mehrstufiges Glimmschutzsystem, bestehend aus einem sehr leitfähigen Belag direkt am Nutausgang, gefolgt von einer konstant leitenden Schicht und dem anschließenden Endenglimmschutz, soll nach Espino-Cortes [24] effektiv die Feldstärke bei Umrichterbetrieb steuern und die Hitze abführen.

Im Bereich alternativer Materialien werden leitende und halbleitende Glasfaserbänder aus Kupfer-Silberhaltigem Glas in [25] erwähnt. Für den Außenglimmschutz kleiner Generatoren und Hochspannungsmotoren sind diese Glasbänder in Ländern der ehemaligen Sowjetunion im Einsatz. Aufgrund der vernachlässigbaren Nichtlinearität der halbleitenden Glastype ist der Einsatz als Endenglimmschutz in Generatoren mit höheren Nennspannungen nicht möglich. Mit Antimonzinnoxid leitfähig beschichtete Glas-, Siliciumcarbid- oder Aluminiumoxid-Vliese oder Gewebe sind in Patent WO 03/107512 für die Anwendung in elektrischen Maschinen geschützt.

Eine weitere Entwicklung ist ein leitfähiges meta-Aramidpapier für den Einsatz als hochtemperaturbeständiges Außenglimmschutzband bis zu 220 °C [26].

Für halbleitende nichtlineare Endenglimmschutzsysteme gibt es Ansätze basierend auf Mikrovaristoren oder nanotechnologisch beschichteten Partikeln mit speziell dotierten Zinnoxiden. Eine geringere Streuung und größere elektrische und mechanische Stabilität abhängig von der Temperatur werden erwartet [19].

## 4 Leitfähigkeitsverhalten gefüllter Polymere

Für die Anwendung als Glimmschutzlacke oder -bänder werden leitende oder elektrisch halbleitende Füllstoffe in eine Harzmatrix eingebunden. Das Leitfähigkeitsverhalten von Polymergemischen hängt sehr stark von den Eigenschaften des Füllstoffes, aber auch des Kunststoffes und der Verarbeitung ab. In diesem Kapitel wird zuerst der Begriff der elektrischen Leitfähigkeit diskutiert und das grundsätzliche Verhalten von leitfähig modifizierten Polymeren sowie die vorherrschenden Leitfähigkeitsmechanismen betrachtet. In weiterer Folge wird auf gängige mathematische Modelle zur Beschreibung deren Leitfähigkeit eingegangen.

### 4.1 Begriff der elektrischen Leitfähigkeit

Für die Bewertung elektrisch leitender Werkstoffe soll hier zunächst der Terminus der elektrischen Leitfähigkeit und eine Abgrenzung zwischen Leitern, Halbleitern und Isolierstoffen diskutiert werden.

Obwohl es in dieser Arbeit im Allgemeinen über die Thematik elektrisch leitfähiger Kunststoffe geht, sollte für nichtmetallene Werkstoffe anstelle von „Leitwert“ nur der Begriff „elektrischer Widerstand“ benutzt werden [28]. Wenn nicht in der zitierten Literatur anders beschrieben, wird bei Messergebnissen und Materialeigenschaften versucht, den spezifischen Widerstand  $\rho$  seinem reziproken Wert, der Leitfähigkeit  $\sigma$ , vorzuziehen.

Der Widerstandsbereich von Festkörpern umfasst etwa 32 Zehnerpotenzen und reicht von den besten Leitermaterialien ( $\rho=10^{-10} \Omega \cdot \text{cm}$ ) hin zu den effektivsten Isolierstoffen ( $\rho=10^{22} \Omega \cdot \text{cm}$ ) [27]. Die Widerstandsgrenzen zwischen Leiter-, Halbleiter- und Isolierwerkstoffen sind fließend und nicht eindeutig definiert. Eine Trennung von Leitern und reinen Halbleitern ist durch das unterschiedliche Verhalten bei tiefen Temperaturen möglich. Während Metalle bei  $T \rightarrow 0$  sehr gut leiten ( $\rho \rightarrow 0$ ) werden Halbleiter zu Isolatoren ( $\rho \rightarrow \infty$ ). Zwischen Halbleitern und Isolatoren kann eine technisch zweckmäßige Grenze bei zum Beispiel  $\rho=10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$  gezogen werden. In Bild 4.1 sind die Bereiche des spezifischen Durchgangswiderstandes verschiedener Werkstoffe skizziert [28, 29, 30, 31].

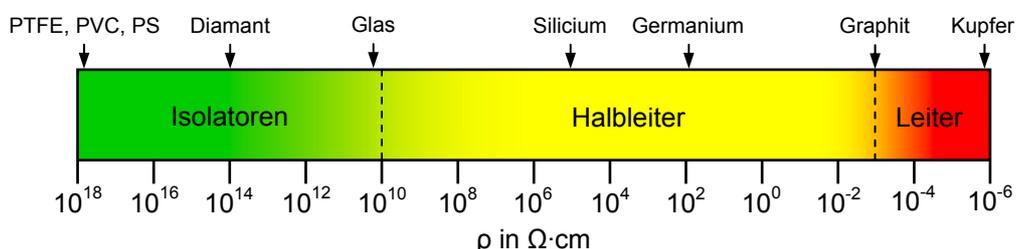


Bild 4.1 Bereiche des spezifischen Durchgangswiderstandes verschiedener Materialien

Für den Bereich der elektrostatisch gefährdeten Bauelemente und damit verbundenen elektrostatischen Entladungen (engl.: *electrostatic discharge*, ESD) durch zum Beispiel triboelektrische Aufladung von Kunststoffen gibt es eigene Materialklassifizierungen hinsichtlich des spezifischen Durchgangswiderstandes  $\rho$  und des spezifischen Oberflächenwiderstandes  $\rho_s$  [32].

Die Widerstandsbereiche, die im Umfeld elektrostatisch gefährdeter Bauelemente verwendet werden, sind in Tabelle 4.1 angeführt.

Tabelle 4.1 Widerstandsbereiche im Umfeld elektrostatisch gefährdeter Bauelemente, nach [32]

	$\rho_s$ in $\Omega$	$\rho$ in $\Omega \cdot \text{cm}$
Isolierend	$>10^{12}$	$>10^{11}$
Elektrostatisch ableitend	$10^{12} > \rho_s > 10^6$	$10^{11} > \rho > 10^5$
Elektrostatisch leitfähig	$10^6 > \rho_s > 10^3$	$10^5 > \rho > 10^2$
Elektrostatisch abschirmend	$(<10^4)^*$	$(<10^{11})^*$

\* ausreichende Schirmdämpfung gegen elektrische Felder entscheidend

Für die physikalische Unterscheidung der Werkstoffgruppen wird das Bändermodell herangezogen, mit dem ein Zusammenhang zwischen dem energetischen Zustand der Elektronen und der Leitfähigkeit hergestellt wird (Bild 4.2). Aufgrund der großen Anzahl miteinander wechselwirkender Elektronen gibt es in Festkörpern bestimmte Energieniveaus, so genannte Bänder, die kontinuierlich mit Elektronen besetzt sein können. Die energetisch tiefsten Zustände werden mit Elektronen aufgefüllt und die darauf folgenden bleiben frei. Für die elektronischen Eigenschaften sind das höchstgelegene, voll besetzte Band (Valenzband) und das darüber liegende, nicht oder nur teilweise besetzte Band (Leitungsband) entscheidend. Die Besetzungsgrenze wird als Fermi-Energie  $E_F$  oder Fermi-Kante bezeichnet. Diese Fermi-Energie ist ein rein mathematischer Wert, der nicht mit einem besetzbaren Energiezustand zusammenfallen muss [29, 30, 31].

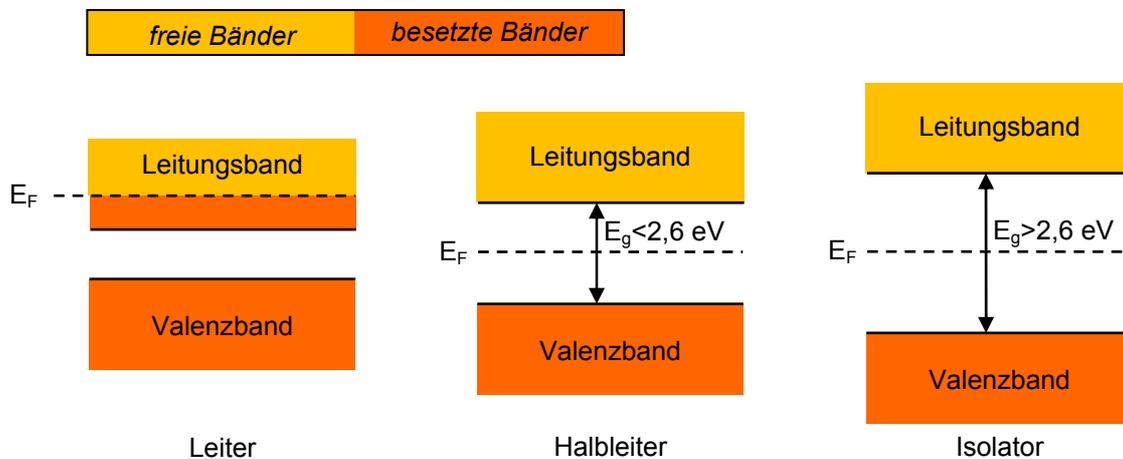


Bild 4.2 Lage der Fermi-Energie zwischen Valenz- und Leitungsband, nach [31]

Bei metallischen Leitern liegt die Fermi-Energie im Leitungsband. Dabei ist entweder das Leitungsband nur teilweise mit Elektronen besetzt oder ein leeres Leitungsband überlappt mit dem Valenzband. Die energetisch höchstgelegenen Elektronen können weitere Energie aus dem elektrischen Feld aufnehmen und tragen damit zur elektrischen Leitfähigkeit bei. Beim idealen Isolator liegt die Fermi-Energie zwischen Valenz- und Leitungsband, wobei das Valenzband vollständig besetzt ist und im Leitungsband alle Zustände frei sind. In der Lücke zwischen besetzten und freien Bändern, auch Bandabstand mit der Energie  $E_g$  genannt, gibt es keine erlaubten Energiezustände (verbotene Zone). Bei Isolatoren ist die verbotene Zone sehr groß und den im Valenzband befindlichen Elektronen kann keine Energie zugeführt werden, somit ist die Leitfähigkeit gleich Null.

Halbleiter werden dadurch gekennzeichnet, dass die Fermi-Energie ebenfalls zwischen Valenz- und Leitungsband liegt, der Bandabstand jedoch geringer ist. Elektronen können daher mit nicht zu großem Energieaufwand, zum Beispiel durch Zufuhr von Licht oder thermischer Energie, in das Leitungsband überführt werden und tragen dort zur Leitfähigkeit bei. Dieser Vorgang ist möglich, wenn der Bandabstand  $E_g$  nicht mehr als etwa das Hundertfache der thermischen Energie bei Raumtemperatur (300 K) beträgt. Das entspricht einem Bandabstand von 2,6 eV.

Entsprechend der Bandstruktur können direkte und indirekte Halbleiter unterschieden werden. Bei direkten Halbleitern liegt das Leitungsbandminimum im Impulsraum direkt über dem Valenzbandmaximum, was bei der Rekombination eines Elektrons Lichtemission zur Folge hat (Anwendung in der Optoelektronik). In indirekten Halbleitern liegt das Leitungsbandminimum nicht unmittelbar über dem Valenzbandmaximum. Bei indirekten Halbleitern wird bei der Rekombination, dem Zurückfallen des Elektrons aus dem Leitungs- in das Valenzband, die Energie als thermische Energie an das Kristallgitter abgegeben (Anwendung bei Transistoren).

Tabelle 4.2 Bandabstände ausgewählter Halbleiter bei 300 K [33, 34]

Halbleiter	$E_g$ in eV	Bandübergang
Silicium Si	1,12	indirekt
Germanium Ge	0,66	indirekt
Galliumarsenid GaAs	1,42	direkt
Siliciumcarbid 6H-SiC	2,86	indirekt
Diamant C	5,5	indirekt
Bornitrid BN (kubisch)	6,4	indirekt
Zinkoxid ZnO	3,3	direkt

Neben der Eigenleitung von Halbleitern kann eine Störstellenleitung durch gezielte Dotierung mit Fremdstoffen erfolgen. Durch den Einbau von Fremdstoffatomen mit anderer Valenzelektronenzahl als jener des reinen Kristalls, kann die Ladungsträgerdichte und damit die Leitfähigkeit in weiten Grenzen eingestellt werden. Die Dotierung mit Donatoren (Elektronenspender), das sind Atome mit einem Bindungselektron mehr als das Wirtsgitteratom besitzt, führt zu n-leitenden Halbleitern. Die Donatoren machen sich durch das Auftreten von Energietermen (Donatorniveaus) in dem sonst verbotenen Energiebereich mit kleinem Abstand zum Leitungsband bemerkbar. Mit geringem Energieaufwand lässt sich ein Elektron vom Donator abspalten und in das Leitungsband heben. P-leitende Halbleiter werden durch den Einbau von Akzeptoren (Lochspender), Atomen mit einem Bindungselektron weniger als das Wirtsgitteratom, bewerkstelligt. Es entsteht ein Defektelektron (Loch), das wie die Elektronen zur Leitfähigkeit beiträgt. Das Akzeptorniveau liegt dicht oberhalb des Valenzbandes und es reichen schon niedrige Energiewerte aus, um ein Elektron aus dem Valenzband herauszuheben, im Akzeptor einzubauen und im Valenzband ein frei bewegliches Loch zu generieren [29, 30, 31].

Die Leitfähigkeit eines Werkstoffes mit verschiedenen beweglichen Ladungsträgern  $i$ , der Konzentration  $n_i$ , Beweglichkeit  $\mu_i$  und Ladungszahl pro beweglichem Ladungsträger  $z_i$ , kann wie folgt allgemein definiert werden, wobei  $e$  die Elementarladung bezeichnet

$$\sigma_{ges} = e \sum_i |z_i| \cdot n_i \cdot \mu_i \quad (4.1)$$

Während bei Metallen ausschließlich Elektronenleitung (n-Leiter) auftritt, tragen in Halbleitern auch Löcher zur Leitfähigkeit bei. In Isolatoren kommt es neben einer meist vernachlässigbaren elektronischen Leitfähigkeit (Elektronen und Löcher) zu einer zusätzlichen Ionenleitfähigkeit [30].

Aufgrund der in Gleichung 4.1 definierten Leitfähigkeit entsteht unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes ein so genannter Feld- oder Driftstrom. Daneben ist die thermisch aktivierte Diffusion von Ladungsträgern ein weiterer entscheidender Leitungsmechanismus. Durch ein Konzentrationsgefälle werden Teilchen zu Platzwechselvorgängen angeregt, wodurch es zu einem makroskopischen Ausgleichsstrom, dem Diffusionsstrom, kommt. Die Beweglichkeit  $\mu$  ergibt sich mit der Diffusionskonstanten  $D$  sowie der Boltzmannkonstante  $k_B$  und der Temperatur  $T$  zu

$$\mu = \frac{e \cdot D}{k_B \cdot T} \quad (4.2)$$

Damit wird die Leitfähigkeit aufgrund von Diffusion zu

$$\sigma = \frac{e^2 \cdot n}{k_B \cdot T} D \quad (4.3)$$

Für eine genauere Betrachtung der Leitfähigkeitsmechanismen in unterschiedlichen Werkstoffen wird auf die entsprechende Grundlagenliteratur [29, 30, 31] verwiesen.

## 4.2 Leitfähige Ausrüstung von Kunststoffen

Der elektrische Widerstand eines leitfähig gefüllten Polymerwerkstoffes nimmt nicht linear mit der Füllstoffkonzentration ab. Der charakteristische Widerstandsverlauf wird in Bild 4.3 schematisch wiedergegeben.

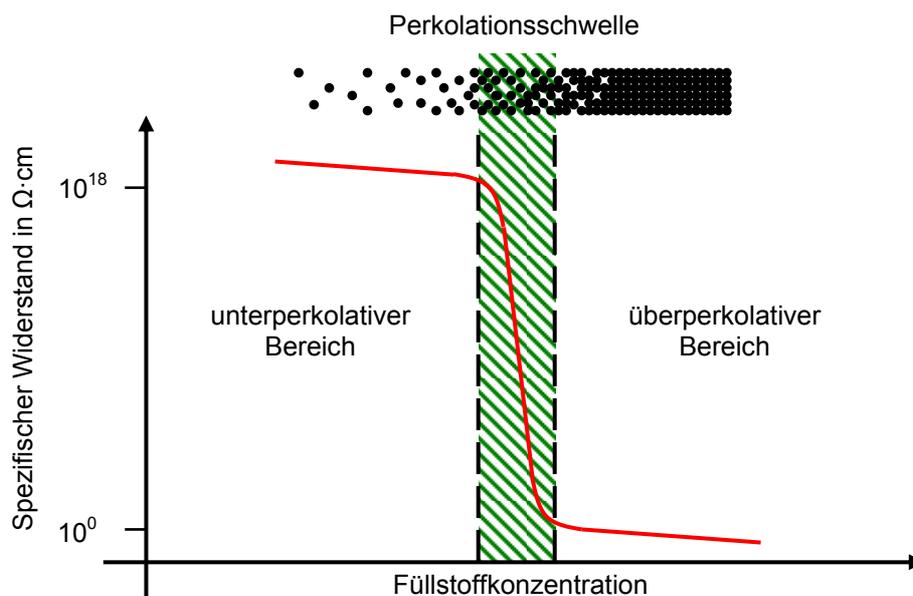


Bild 4.3 Prinzipieller Verlauf der Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Füllstoffkonzentration

Bis zu einem bestimmten Füllgrad, der so genannten Perkolationschwelle, ist der Gehalt der homogen verteilten Füllstoffpartikel zu gering, um das gegebene Polymervolumen leitend zu überbrücken. Im Bereich der Perkolationschwelle bewirkt eine relativ geringe Erhöhung des Füllgrades einen überproportionalen Anstieg der Leitfähigkeit um mehrere Zehnerpotenzen. Mit Hilfe der Perkolationsstheorie kann dieses Verhalten durch das Ausbilden von Strompfaden erklärt werden. Über der Perkolationschwelle stabilisiert sich die Leitfähigkeit und steigt trotz weiterer Füllstoffzugabe nur unwesentlich an [28, 35].

Das Leitfähigkeitsverhalten hängt maßgeblich von den Füllstoff- und Polymereigenschaften sowie dem Einarbeitungsmodus ab. Bei Leitfähigkeitsrußen und Graphit sind die spezifische Oberfläche und Struktur, bei anderen Füllstoffen zumeist die Korngröße, von entscheidender Bedeutung. Bild 4.4 zeigt, wie die Perkolationschwelle grundsätzlich mit zunehmender Rußoberfläche und -struktur hin zu geringeren Konzentrationen absinkt.

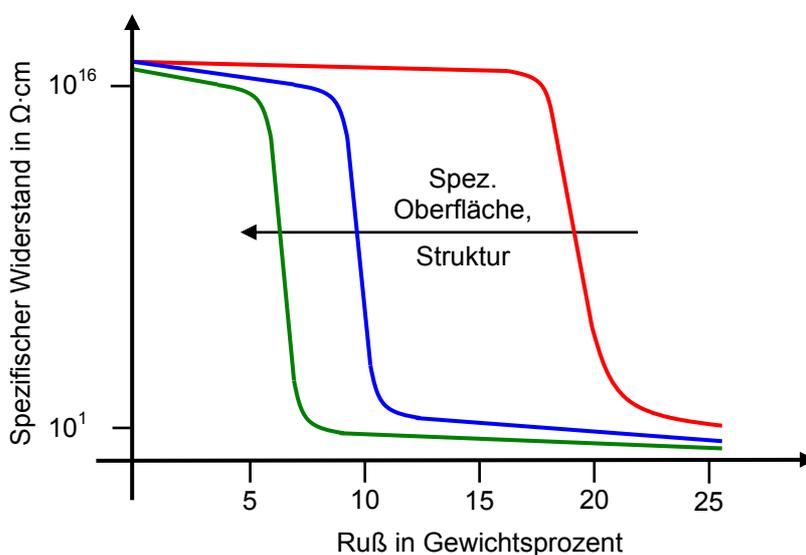


Bild 4.4 Einfluss der Rußeigenschaften auf das Leitfähigkeitsverhalten, nach [28]

Verschiedene thermoplastische und duroplastische Kunststoffe zeigen aufgrund unterschiedlicher Polymereigenschaften, wie das rheologische Verhalten bei der Verarbeitung, die Benetzbarkeit, die Kristallinität, die Erstarrungscharakteristik, der Aushärtungsverlauf oder der Widerstand des Polymers selbst, abweichende Perkolations-eigenschaften. Da für eine optimale Ausnutzung der Füllstoffe eine homogene Feinverteilung anzustreben ist, soll sich der Dispergieraufwand (Scherenergie, Verweilzeit) am jeweiligen Füllstoff orientieren [28].

Um in der Praxis einen stabilen und reproduzierbaren Leitfähigkeitswert einzustellen, werden üblicherweise Füllstoffkonzentrationen im überperkolativen Bereich verwendet. Im Bereich der Perkolationschwelle reagiert die Leitfähigkeit empfindlich auf Schwankungen des Füllgrades beziehungsweise der Homogenität der Füllstoffverteilung. Einen erheblichen Einfluss auf die Leiteigenschaften des Composites haben auch die physikalischen Größen Spannung, Temperatur, Zeit, Druck respektive Dehnung [35]. Bei zyklischer Spannungsbeanspruchung in der Nähe der Perkolationschwelle kann es auch zu unerwünschten Hysterese- und Memory-Effekten kommen [36].

### 4.3 Leitfähigkeitsmechanismen in leitfähig gefüllten Composites

Nachdem in Kapitel 4.2 das prinzipielle Leitfähigkeitsverhalten von elektrisch leitfähig gefüllten Composites vorgestellt wurde, sollen in diesem Abschnitt die tatsächlich auftretenden Leitfähigkeitsmechanismen erläutert werden.

Bei Füllgraden weit unter der Perkolationsschwelle  $p_c$  sind die Abstände zwischen den leitfähigen Teilchen zu groß und es dominiert die Ionenleitfähigkeit aufgrund von Verunreinigungen im Polymer [37]. Mit steigendem Füllstoffgehalt verkleinert sich die Lücke zwischen den Partikeln, bis sich beim Perkulationsübergang ein durchgehend leitender Pfad ausbilden kann. Dabei müssen sich die Füllstoffteilchen nicht direkt berühren, sondern es kommt bei Abständen unter 10 nm zu Elektronentunnelprozessen. Bei Anlegen einer Spannung können Elektronen im elektrischen Feld die Zwischenräume der durch dünne Polymerschichten getrennten Partikel überwinden. Die Tunnelstromdichte  $j$  kann in Abhängigkeit der anliegenden Feldstärke  $E$  folgendermaßen mit der Tunnelkonstante  $\chi$  und der Breite der Potentialbarriere  $w$  beschrieben werden [37, 38, 39]

$$j(E) = j_0 \exp\left[-\frac{\pi\chi w}{2}\left(\frac{|E|}{E_0} - 1\right)^2\right], \quad |E| < E_0. \quad (4.4)$$

Der Tunnelstrom fällt nach Gleichung 4.4 exponentiell mit der Lückenbreite ab und wird daher vorwiegend in sehr dicht benachbarten, leitenden Teilchen stattfinden. Für die elektrische Feldstärke  $E$  gibt es dabei zwei Ursachen. Eine ist offensichtlich die von außen angelegte Feldstärke, die andere wird durch thermische Fluktuationen hervorgerufen. Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit des Überganges  $\sigma$  kann mit den Konstanten  $T_1$  und  $T_0$  wie folgt ausgedrückt werden

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left[-\frac{T_1}{T + T_0}\right]. \quad (4.5)$$

Unterhalb der Temperatur  $T_0$  ist die thermische Fluktuation so gering, dass sie keinen Einfluss mehr auf den Tunnelstrom hat und die Leitfähigkeit somit temperaturunabhängig wird. Für Temperaturen größer  $T_1$  wird  $\sigma$  ebenso wieder temperaturunabhängig.

Eine direkte Stromleitung in Composites durch unmittelbare Berührung einzelner leitfähiger Füllstoffpartikel im Polymer tritt meist nur bei sehr hohen Füllgraden oberhalb der Perkolationsschwelle auf. In Tabelle 4.3 sind die verschiedenen Leitfähigkeitsprozesse von rußgefüllten Polymeren zusammengefasst.

Tabelle 4.3 Zusammenfassung der Leitfähigkeitsprozesse am Beispiel rußgefüllter Polymere [37]

Füllgrad $p$	Lücke $w$	Temperatur $T$	Mechanismus
$p \ll p_c$	$> 10$ nm	Jede	Ionenleitung
$p \approx p_c$	1,5 – 10 nm	$< T_0$	Tunneln
$p \approx p_c$	1,5 – 10 nm	$T_0 < T < T_1$	Thermisch verstärktes Tunneln
$p \approx p_c$	1,5 – 10 nm	$> T_1$	Tunneln und/oder thermisch aktiviertes Hopping
$p \gg p_c$	0,5 – 1,5 nm	Jede	Überlappung der Wellenfunktionen
$p \gg p_c$	$< 0,5$ nm	Jede	Leitung durch Graphitstruktur

## 4.4 Perkolationsstheorie

Die Perkolationsstheorie<sup>8</sup> ist eine Methode zur Beschreibung von Struktur und Dynamik ungeordneter Systeme. Sie beschäftigt sich mit der Theorie von Clustern, das heißt sie spricht von Gruppierungen benachbarter Plätze eines zufällig besetzten, sehr großen Gitters. Während des Zweiten Weltkrieges für die Beschreibung von Polymerisationsprozessen und die Gelierung von kleinen verzweigten Molekülen zu größeren Makromolekülen entwickelt, findet die Perkolationsstheorie heute vielseitige Anwendung. Das Ausbreiten von Waldbränden oder Epidemien, die Verteilung von Öl oder Gas in porösem Gestein von Öllagerstätten sowie die Diffusion von Partikeln durch ein ungeordnetes Medium können damit modelliert werden [40, 41].

### 4.4.1 Grundlegende Perkolationsmodelle

Leitfähig gefüllte Polymere können mit verschiedenen Perkolationsmodellen als ungeordnetes Zweikomponenten-System aus Leitern und Nichtleitern beschrieben werden. Bei der Kantenperkolation (engl.: *bond percolation*) und der Knotenperkolation (engl.: *site percolation*) orientieren sich die zwei Komponenten an einem diskreten Gitternetz, während diese bei der Kontinuumperkolationsmodell (engl.: *continuum percolation*) zufällig positioniert sind.

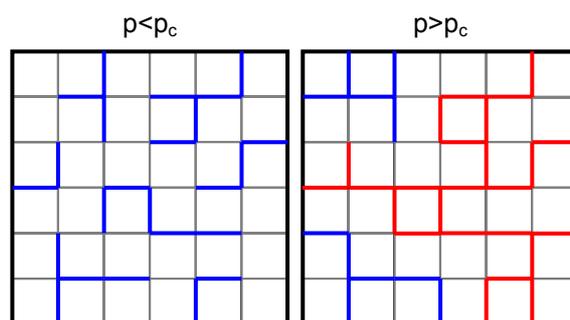


Bild 4.5 Kantenperkolationsmodell mit  $p_c=0,50$  eines zweidimensionalen Quadratgitters

Sind alle Stellen im Gitter, die Verbindungen jedoch nur zufällig besetzt, spricht man vom Kantenperkolationsmodell (siehe Bild 4.5). Die bekannteste Anwendung der Kantenperkolationsmodell in der Physik ist das *random resistor network*, bei dem die metallischen Drähte eines gleichmäßigen Netzwerkes wahllos mit der Wahrscheinlichkeit  $1-q$  getrennt sind.

Im Knotenperkolationsmodell ist jeder Platz in einem Gitter zufällig mit der Wahrscheinlichkeit  $p$  leitfähig besetzt (Füllstoff) oder es handelt sich mit der Wahrscheinlichkeit  $1-p$  um einen Isolator (Polymer). Die mit einem leitfähigen Füllstoff belegten Plätze sind in Bild 4.6 ausgefüllt. Ein elektrischer Strom kann nur zwischen gefüllten Rechtecken fließen die eine gemeinsame Seite aufweisen. Bei einer niedrigen Konzentration  $p$  verhält sich das Gemisch wie ein Isolator, da kein durchgehender elektrisch leitfähiger Pfad zwischen dem oberen und unteren Rand des Gitternetzwerkes existiert.

<sup>8</sup> lat.: *percolare*; durchsickern lassen, durchsehen

Die Gruppierungen benachbarter leitender Gitterpunkte, die isoliert voneinander auftreten werden als finite Cluster bezeichnet. Im Gegensatz dazu gibt es bei hohen Besetzungswahrscheinlichkeiten  $p$  viele durchgängig leitende Verbindungen durch den so genannten infiniten Cluster. Bei einer Konzentration zwischen den beiden Zuständen gibt es daher einen Schwellenwert  $p_c$ , bei der zum ersten Mal ein elektrischer Strom durch das Gitternetz perkolieren kann. Unter dieser Perkolationschwelle  $p_c$  verhält sich der Verbundwerkstoff als Isolator (durch die Polymereigenschaften bestimmt) und darüber als Leiter (durch die Füllstoffeigenschaften bestimmt) [40, 41].

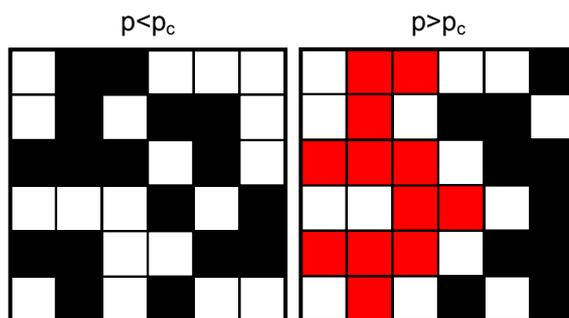


Bild 4.6 Knotenperkolationsmodell mit  $p_c=0,59$  eines zweidimensionalen Quadratgitters

Der infinite Cluster (in Bild 4.6 rot dargestellt) tritt beim Perkolationsübergang zum ersten Mal auf und seine Dichte wächst bei höheren Konzentrationen  $p$ , während die Größe der nicht verbundenen übrig gebliebenen finiten Cluster (in Bild 4.6 schwarz dargestellt) gleichzeitig sinkt. Bei vollständiger Besetzung des Gitters ( $p=1$ ) gehören alle Gitterplätze zum infiniten Cluster. Die Wahrscheinlichkeit  $P_\infty$ , mit der ein Punkt zum infiniten Cluster gehört, ist unterhalb der Perkolationschwelle gleich Null und steigt darüber mit folgender Potenzfunktion in Abhängigkeit von  $\beta$  an

$$P_\infty(p) \sim (p - p_c)^\beta. \quad (4.6)$$

Die lineare Größe der finiten Cluster wird durch die Korrelationslänge  $\xi$  beschrieben, die als mittlerer Abstand zwischen zwei Punkten desselben Clusters definiert wird. Wenn die Besetzungswahrscheinlichkeit  $p$  sich an die Perkolationschwelle  $p_c$  annähert, steigt die Korrelationslänge mit dem Exponenten  $\nu$  an.

$$\xi(p) \sim |p - p_c|^{-\nu} \quad (4.7)$$

Die durchschnittliche Clustergröße  $S$  divergiert ebenso ober- und unterhalb von  $p_c$ .

$$S(p) \sim |p - p_c|^{-\gamma} \quad (4.8)$$

Während die Schwellenkonzentration  $p_c$  explizit von der Gitterstruktur und Perkolationsart abhängt (Tabelle 4.4), sind die kritischen Exponenten  $\beta$ ,  $\nu$  und  $\gamma$  universal und werden nur durch die Dimension  $d$  des Gitters beeinflusst (Tabelle 4.5).

Tabelle 4.4: Ausgewählte Perkolationschwel­len  $p_c$  für verschiedene Gitterstrukturen [40]

Gitter	Knotenperkolation (site percolation)	Kantenperkolation (bond percolation)
Wabenstruktur	0,6962	0,65271
Quadrat	0,592746	0,50000
Einfach kubisch	0,3116	0,2488
Kubisch fläch­zentriert	0,198	0,119
Kubisch raumzentriert	0,246	0,1803

Die kritischen Exponenten in Tabelle 4.5 beschreiben rein geometrische Eigenschaften des Perkolationsüberganges und können für die Dimension  $d=2$  exakt und für  $d=3$  nur aus Simulationen bestimmt werden. Physikalische Eigenschaften wie die elektrische Leitfähigkeit, die um die Perkolationschwelle ein Verhalten nach einem Potenzgesetz aufweisen, haben „dynamische“ Exponenten, die generell nicht mit den geometrischen Exponenten übereinstimmen [42].

Tabelle 4.5: Kritische Exponenten für die Perkolation in zwei und drei Dimensionen [40, 41]

Größe	Exponent	$d=2$	$d=3$
Ordnungsparameter $P_\infty$	$\beta$	5/36	0,417
Korrelationslänge $\xi$	$\nu$	4/3	0,875
durchschnittliche Clustergröße $S$	$\gamma$	43/18	1,80

#### 4.4.2 Fraktale Struktur

In der Nähe der Perkolationschwelle  $p_c$  und in Größenordnungen kleiner der Korrelationslänge  $\xi$  sind der infinite und die finiten Cluster selbstähnlich. Aufgrund dieser Selbstähnlichkeit können die Cluster durch eine fraktale Dimension  $d_f$  charakterisiert werden, die kleiner als die Dimension  $d$  des Einbettungsgitternetzes ist [41].

Die fraktale Dimension  $d_f$  beschreibt, wie die Masse des Clusters  $M$  innerhalb eines Bereiches mit dem Radius  $r$  mit dessen Größe im Durchschnitt zunimmt.

Oberhalb von  $p_c$  und in Längenordnungen größer als  $\xi$  ist der infinite Cluster nicht mehr selbstähnlich und er kann als homogenes System angesehen werden, das aus vielen Zellen der Länge  $\xi$  besteht. Mathematisch kann dies wie folgt zusammengefasst werden

$$M(r) \sim \begin{cases} r^{d_f}, & r \ll \xi \\ r^d, & r \gg \xi \end{cases} \quad (4.9)$$

Die fraktale Dimension des infiniten Clusters bei  $p_c$  ist kein neuer unabhängiger Exponent, sondern er kann in Beziehung zu  $\beta$  und  $\nu$  gebracht werden.

$$d_f = d - \frac{\beta}{\nu} \quad (4.10)$$

Da  $\beta$  und  $\nu$  universelle Exponenten sind, ist  $d_f$  ebenfalls universal (Tabelle 4.6) [42].

Tabelle 4.6: Fraktale Dimension in zwei und drei Dimensionen [41, 42]

Größe	Exponent	$d=2$	$d=3$
Massenbelegung $M$	$d_f$	91/48	2,524

Die fraktale Dimension  $d_f$  ist nicht ausreichend, um ein fraktales Perkulationscluster vollständig zu beschreiben. Es werden dazu weiters eine topologische Dimension  $d_t$  sowie andere Exponenten der verschiedenen fraktalen Unterstrukturen definiert [42].

#### 4.4.3 Dynamische Eigenschaften von Perkulationssystemen

Bisher wurden die Struktureigenschaften von Perkulationssystemen in der Nähe der Schwellenkonzentration betrachtet. Im Folgenden wird auf deren dynamische Eigenschaften eingegangen. Jeder Kante beziehungsweise jedem Knoten ist eine physikalische Eigenschaft, wie die elektrische Leitfähigkeit, zugeordnet.

Aufgrund der fraktalen Beschaffenheit der Perkulationscluster um  $p_c$  ändern sich die physikalischen Gesetze der Dynamik entscheidend und werden anomal [37, 42]. Der Diffusionsprozess in normalen Gitternetzen wird üblich mit Zufallsbewegungen (engl.: *random walks*) beschrieben, wobei in einer Zeiteinheit ein Schritt mit der Länge  $a$  zu einem zufällig gewählten Nachbarplatz eines gegebenen  $d$ -dimensionalen Gitters zurückgelegt wird. Geht man davon aus, dass das diffundierende Teilchen (engl.: *random walker*) zur Zeit  $t=0$  im Ursprung des Gitters startet, so wird seine Position nach  $t$  Zeitschritten durch den Vektor

$$\vec{r}(t) = a \sum_{\tau=1}^t \vec{e}_{\tau} \quad (4.11)$$

beschrieben. Dabei ist  $\vec{e}_{\tau}$  der Einheitsvektor mit der Richtung des  $\tau$ -ten Schrittes.

Der durchschnittliche Weg, den der *random walker* nach  $t$  Zeitschritten zurückgelegt hat, wird als quadratischer Mittelwert der Entfernung

$$R(t) = \sqrt{\langle r^2(t) \rangle} \quad (4.12)$$

definiert. Es ergibt sich die von der Dimension  $d$  unabhängige Einstein-Beziehung

$$\langle r^2(t) \rangle = a^2 t. \quad (4.13)$$

Hat die Zufallsbewegung auch die Möglichkeit bei einem Schritt am Platz zu bleiben, wird daraus mit der Diffusionskonstante  $D$

$$\langle r^2(t) \rangle = 2d \cdot D \cdot t. \quad (4.14)$$

Die Diffusionskonstante  $D$  ist durch die Nernst-Einstein-Gleichung (vgl. Gleichung 4.3) wie folgt mit der Gleichstromleitfähigkeit  $\sigma_{dc}$  verknüpft

$$\sigma_{dc} = \frac{e^2 n}{k_B T} D. \quad (4.15)$$

Die Dichte  $n$  und Ladung  $e$  der diffundierenden Partikel gehen dabei ebenso in die Gleichung ein wie die Boltzmannkonstante  $k_B$  und die Temperatur  $T$ .

In ungeordneten Systemen besitzt das infinite Cluster Löcher, Schlaufen und Sackgassen, die die Bewegung des *random walkers* bremsen. Daraus gibt sich der quadratische Mittelwert der Entfernung zu

$$\langle r^2(t) \rangle \sim t^{2/d_w}. \quad (4.16)$$

Der Diffusionsexponent  $d_w$  entspricht näherungsweise  $3d/2$  [41, 42].

#### 4.4.4 Leitfähigkeit von Perkolationsclustern

Nach den allgemeinen Betrachtungen zur Perkolationstheorie und zu fraktalen Strukturen sollen im folgenden Modelle für die Gleich- und Wechselstromleitfähigkeit von Perkolationsclustern vorgestellt werden.

##### **Gleichstromleitfähigkeit**

Unterhalb der Perkolationsschwelle  $p_c$  gibt es keinen Stromfluss zwischen gegenüber liegenden Kanten des Systems, somit gilt:  $\sigma_{dc}=0$ . Über der Schwellenkonzentration steigt die Gleichstromleitfähigkeit  $\sigma_{dc}$  nach einem Potenzgesetz an (Gleichung 4.17), wodurch aufgrund der Nernst-Einstein-Gleichung auch die Diffusion entsprechend ansteigt [41, 42].

$$\sigma_{dc} \sim (p - p_c)^\mu \quad (4.17)$$

Der kritische Exponent  $\mu$  hängt bei Perkolation an einem Gitter von der Dimension  $d$  ab. So ergibt sich für  $d=3$  ein  $\mu=1,99\pm 0,01$ . Bei der Kontinuump Perkolation mit  $d=3$  erhöht sich der kritische Exponent zu  $\mu\approx 2,38$ . Da nur Partikel des infiniten Clusters zur Gleichstromleitfähigkeit beitragen, ergibt sich für den Diffusionskoeffizienten  $D$

$$D \sim (p - p_c)^{\mu-\beta}. \quad (4.18)$$

Der quadratische Mittelwert der Entfernung auf dem infiniten Cluster verhält sich gemäß Gleichung 4.17.

$$\langle r^2(t) \rangle \sim \begin{cases} t^{2/d_w}, & t \ll t_\xi \\ (p - p_c)^{\mu-\beta} t, & t \gg t_\xi \end{cases} \quad (4.19)$$

Dabei beschreibt  $t_\xi$  die Zeit, die der *random walker* im Mittel benötigt, um das fraktale System im Cluster zu erkunden [41].

Der Diffusionsexponent  $d_w$ , oder auch fraktale Dimension des *random walk* genannt, kann wie folgt mit dem kritischen Exponenten  $\mu$  in Relation gebracht werden

$$d_w = 2 + \frac{\mu - \beta}{\nu}. \quad (4.20)$$

##### **Wechselstromleitfähigkeit**

Für die Beschreibung der Frequenzabhängigkeit der Wechselstromleitfähigkeit  $\sigma(\omega)$  und der Dielektrizitätszahl  $\varepsilon(\omega)$  existieren ein mikroskopisches Diffusions- (Gittergas-) und ein makroskopisches Ersatzschaltungsmodell.

Beim Gittergasmodell wird die Stromdichte von beweglichen, nicht miteinander wechselwirkenden Ladungsteilchen in einem kubischen Gitter bei einem angelegten elektrischen Wechselfeld bestimmt. Die frequenzabhängige Leitfähigkeit stellt einen Zusammenhang der Stromdichte mit der elektrischen Feldstärke her.

Mit dem quadratischen Mittelwert der Entfernung  $\langle r^2(t) \rangle$ , die ein *random walker* in einem solchen isotropen System zurücklegt, kann die Nernst-Einstein-Gleichung für verschiedene Frequenzen wie folgt verallgemeinert werden

$$\sigma(\omega) = -j\omega \frac{e^2 n}{k_B T 2d} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_0^{\infty} dt \frac{d}{dt} \langle r^2(t) \rangle e^{j\omega t - \varepsilon t}. \quad (4.21)$$

Diese Gleichung ist für nicht miteinander wechselwirkende Teilchen exakt und die Leitfähigkeit  $\sigma(\omega)$  kann direkt aus der zeitlichen Ableitung der mittleren quadratischen Entfernung berechnet werden [37, 42].

$$\sigma(\omega) \sim \begin{cases} (-j\omega)^n, & \omega t_\xi \ll 1 \\ D', & \omega t_\xi \gg 1 \end{cases} \quad (4.22)$$

Mit  $n = 1 - 2/d'_w$ ,  $d'_w = d_w / (1 - \beta/2\nu)$  und  $D' = DP_\infty$ .

Das Ersatzschaltungsmodell geht davon aus, dass jede Kante in einem zufälligen zweikomponentigen Netzwerk aus einem Widerstand und einer Kapazität besteht. Die komplexe Leitfähigkeit jeder Kante ist somit entweder  $\sigma_A = \sigma_A^0 - j\omega C_A$  oder  $\sigma_B = \sigma_B^0 - j\omega C_B$ . Bei der Perkolationsschwelle ergibt sich die Gesamtleitfähigkeit nach dem Potenzgesetz mit Exponenten  $u=0,5$  für  $d=2$  und  $u \approx 0,71$  für  $d=3$

$$\sigma(\omega) = \sigma_A (\sigma_A / \sigma_B)^{-u}. \quad (4.23)$$

Im Grenzfall  $\sigma_B^0 \rightarrow 0$ ,  $C_A \rightarrow 0$  wird

$$\sigma(\omega) = \sigma_A^0 (C_B / \sigma_A^0)^u (-j\omega)^u \quad (4.24)$$

ähnlich zu Gleichung 4.22, wobei der Exponent  $n$  durch den Exponenten  $u$  ersetzt ist [41, 42].

#### 4.4.5 Kritischer Volumenanteil und praktische Berechnungsansätze

Bisher wurde das Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit immer im Zusammenhang mit der Perkolationsschwelle  $p_c$  betrachtet. Sind zum Beispiel leitfähige und isolierende Partikel zufällig in einem kubisch flächenzentrierten Gitter angeordnet, so ergibt sich für das Knotenperkulationsmodell gemäß Tabelle 4.4 eine Schwellenkonzentration von  $p_c=0,198$ . Wie verhält sich jedoch dieses Knotenperkulationsproblem, wenn die Partikel in einer ungeordneten Kugelpackung (engl.: *random close pack*) anstatt in einem Kristallgitter vorliegen oder gänzlich ungeordnet sind? Als Ansatz zur Lösung dieses Problems wurde ein stochastisches Geometrie-konstrukt, der sogenannte kritische Volumenanteil für die Knotenperkolation, eingeführt [43].

Bild 4.7 zeigt die grundlegende topologische Unordnung von leitenden und nichtleitenden Kugeln in einem Behälter.

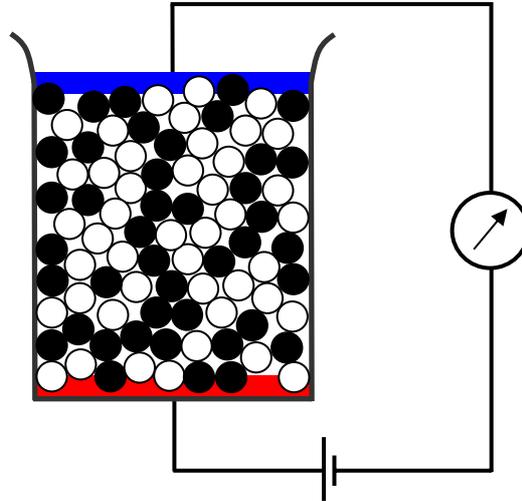


Bild 4.7 Experiment zur ungeordneten Kugelpackung, nach [43]

Der Volumenanteil  $\phi$  der leitfähigen Kugeln ist als der Teil des gesamten Raumes definiert den sie ausfüllen. Je nach geometrischer Anordnung im Gitter oder bei der Kugelpackung kann ein Füllfaktor  $v$  bestimmt werden. Über den Füllfaktor ist der Volumenanteil mit der Besetzungswahrscheinlichkeit  $p$  verknüpft.

$$\phi = v \cdot p \quad (4.25)$$

Der kritische Volumenanteil  $\phi_c$  ergibt sich nach Gleichung 4.25 aus der Multiplikation des Füllfaktors mit dem Schwellenwert  $p_c$ . Während die Perkolationschwelle einer kritischen Besetzungswahrscheinlichkeit  $p_c$  variabel ist und von der Gitterstruktur abhängt (siehe Tabelle 4.4), ist der kritische Volumenanteil nur von der Dimension abhängig. Für eine dreidimensionale Anordnung ergibt sich unabhängig von der Struktur  $\phi_c = 0,16 \pm 0,02$ . Dieser Schwellenwert von 16 Volumenprozenten gilt nicht nur bei Besetzung diskreter Plätze, sondern auch bei der Kontinuumpertkolation [43].

Für nicht kugelförmige Teilchen gibt es verschiedene Ansätze die auf der Berechnung des verdrängten Volumens basieren [44, 45].

Graphitpartikel als Füllstoff können als Scheiben mit einem Radius  $r$  und der Dicke  $t$  modelliert werden. Für die kritische Volumenkonzentration ergibt sich nach [45]

$$1 - \exp\left(-\frac{1,8t}{\pi r}\right) \leq \phi_c \leq 1 - \exp\left(-\frac{2,8t}{\pi r}\right). \quad (4.26)$$

Zufällig orientierte nichtisometrische Füllstoffe, wie zum Beispiel Kohlefasern oder Kohlenstoff-Nanoröhren, können nach demselben Prinzip als Zylinder mit der Länge  $L$ , dem Durchmesser  $W$  und dem Radius  $W/2$  der Halbkugeln an beiden Enden betrachtet werden. Mit dem Volumen  $V$  des Zylinders mit Kugelkappen (Gleichung 4.28) und dem mittleren verdrängten Volumen  $\langle V_e \rangle$  (Gleichung 4.29) kann die kritische Konzentration  $\phi_c$  mit Gleichung 4.27 bestimmt werden.

$$1 - \exp\left(-\frac{1,4V}{\langle V_e \rangle}\right) \leq \phi_c \leq 1 - \exp\left(-\frac{2,8V}{\langle V_e \rangle}\right) \quad (4.27)$$

$$V = (\pi/4)W^2L + (\pi/6)W^3 \quad (4.28)$$

$$\langle V_e \rangle = (4\pi/3)W^3 + 2\pi W^2L + (\pi/2)WL^2 \quad (4.29)$$

Vereinfacht kann die Perkolationschwelle von Faserfüllstoffen gleicher Länge nach [46] wie folgt in Abhängigkeit von Durchmesser  $W$  und Länge  $L$  angegeben werden

$$\rho_c = 0,7 \frac{W}{L}. \quad (4.30)$$

Bei Rußen kann der kritische Volumenanteil mit seiner Struktur, charakterisiert über die DBP<sup>9</sup>-Absorption des komprimierten Rußes CDBP in cm<sup>3</sup>/g, und Dichte  $\rho$  in Relation gebracht werden [38].

$$\phi_c = 1/(1 + 4\rho \cdot CDBP) \quad (4.31)$$

Da für die Betrachtung der Perkolation der Volumenanteil  $\phi$  die ausschlaggebende Größe ist, bei der Verarbeitung aber in der Regel Massenkonzentrationen  $\phi_m$  (unkorrekt meist als Gewichtsprozent bezeichnet) verwendet werden, sei folgende Umrechnung erwähnt

$$\phi = \frac{V_f}{V_f + V_d} = \frac{1}{1 + \frac{m_d \cdot \rho_f}{m_f \cdot \rho_d}} = \frac{1}{1 + \frac{1 - \phi_m \cdot \rho_f}{\phi_m \cdot \rho_d}}. \quad (4.32)$$

Dabei steht  $\rho_f$  für die Dichte des Füllstoffes und  $\rho_d$  für die Dichte des Dispersionsmittels. Es ist ersichtlich, dass mit höherer Dichte des Füllstoffes die Volumenkonzentration fällt [32].

Für die Höhe des kritischen Volumenanteils  $\phi_c$  sind zusammenfassend die Form der leitenden Füllstoffpartikel und ihre Ausrichtung sowie die intrinsische Leitfähigkeit des Füllstoffmaterials und möglicherweise eine Wechselwirkung zwischen Additiv und Polymermatrix entscheidend. Besonders kleine Konzentrationen und somit niedrige Füllgrade werden bei faserartigen Teilchen mit hohem Aspektverhältnis (Länge/Durchmesser) in zufälliger statistischer Ausrichtung benötigt [32].

#### 4.5 Effektiv-Medium-Theorie

Der Begriff Effektiv-Medium-Theorie (engl.: *effective medium theory*) oder EMT beschreibt Methoden und Analysen zur Vorhersage der elektromagnetischen Eigenschaften ( $\epsilon$ ,  $\mu$  und  $\sigma$ ) von heterogenen Materialien, bestehend aus einer oder mehreren dispergierten Phasen eingebunden in eine Matrix (siehe Bild 4.8) [47, 48].

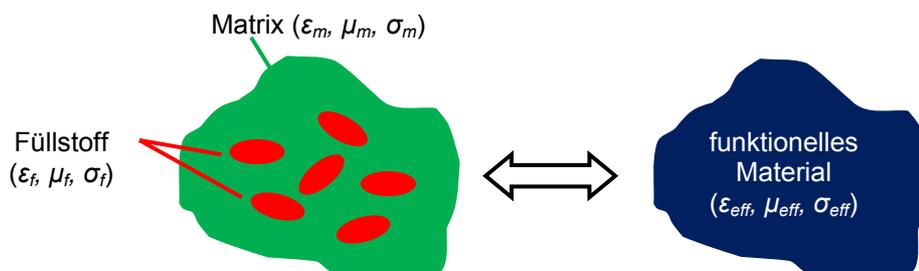


Bild 4.8 Beschreibung elektromagnetisch funktioneller Materialien durch ihre Komponenten, nach [48]

<sup>9</sup> Dibutylphthalat, zur Bestimmung der Ölabsorptionsnummer nach ISO 4656

### 4.5.1 Effektiv-Medium-Theorien für die elektrische Leitfähigkeit

Während die Perkolationstheorie bevorzugte Transportpfade beschreibt, basiert die EMT auf gleichverteilten Transporteigenschaften (Permittivität, Permeabilität und Leitfähigkeit). Weitverbreitet sind die Theorien von Maxwell, Maxwell-Wagner, Maxwell-Garnett und Bruggeman, wobei im Folgenden nur die letztgenannte aufgrund ihrer Bedeutung für die elektrische Leitfähigkeit vorgestellt wird. Die symmetrische Mediengleichung von Bruggeman (Gleichung 4.33) geht von isotropen Materialien aus, wobei  $\sigma_m$  die Leitfähigkeit des effektiven Mediums,  $\sigma_h$  die Leitfähigkeit der leitenden Komponente und  $\sigma_l$  die Leitfähigkeit der isolierenden Komponente bezeichnen.  $\phi$  ist dabei der Volumenanteil der leitfähigen Komponente [47, 49, 50].

$$\phi \frac{\sigma_h - \sigma_m}{\sigma_h + A\sigma_m} + (1 - \phi) \frac{\sigma_l - \sigma_m}{\sigma_l + A\sigma_m} = 0 \quad (4.33)$$

Für sphärische Partikel ist der Koeffizient  $A=2$  und kann allgemein als

$$A = \frac{(1 - \phi_c)}{\phi_c} \quad (4.34)$$

mit dem kritischen Volumenanteil  $\phi_c$  ausgedrückt werden.

Durch Lösung der quadratischen Gleichung 4.33 erhält man

$$\sigma_m = \frac{1}{4} \left( \beta + \sqrt{\beta^2 + 8 \cdot \sigma_l \cdot \sigma_h} \right) \quad (4.35)$$

mit

$$\beta = (3(1 - \phi) - 1)\sigma_l + (3\phi - 1)\sigma_h. \quad (4.36)$$

Wenn die hochohmige Komponente vollkommen isoliert ( $\sigma_l=0$ ) ergibt Gleichung 4.35

$$\sigma_m = \begin{cases} \frac{1}{2}(3\phi - 1)\sigma_h, & \frac{1}{3} < \phi \leq 1 \\ 0, & 0 < \phi \leq \frac{1}{3} \end{cases} \quad (4.37)$$

Der kritische Anteil für kugelförmige Einschlüsse ergibt sich für die Bruggeman-EMT aus Gleichung 4.34 mit  $A=2$  zu  $1/3$ , während man aus der Perkolationstheorie für eine dreidimensionale Kugelpackung, wie schon in Kapitel 4.4.5 vorgestellt, den Wert  $0,16 \pm 0,02$  erhält [47, 50].

Grundsätzlich können in allen EMT-Gleichungen die reellen Leitfähigkeiten  $\sigma_m$ ,  $\sigma_h$  und  $\sigma_l$  durch die entsprechende komplexe Dielektrizitätszahl  $\underline{\varepsilon} = \varepsilon_r + j\varepsilon_i$ , die komplexe Leitfähigkeit  $\underline{\sigma} = \sigma_r + j\sigma_i$  oder die komplexe Permeabilität  $\underline{\mu} = \mu_r + j\mu_i$  ersetzt werden [49].

### 4.5.2 Verallgemeinerte Effektiv-Medium-Theorie

McLachlan [49] kombinierte die EMT mit der Perkolationstheorie anhand folgender verallgemeinerter EMT-Gleichung (engl.: *generalized effective medium „GEM“ equation*)

$$(1 - \phi) \frac{\sigma_l^{1/s} - \sigma_m^{1/s}}{\sigma_l^{1/s} + A \cdot \sigma_m^{1/s}} + \phi \frac{\sigma_h^{1/t} - \sigma_m^{1/t}}{\sigma_h^{1/t} + A \cdot \sigma_m^{1/t}} = 0. \quad (4.38)$$

Für  $s=t=1$  wird Formel 4.35 zur symmetrischen Bruggeman-Gleichung (Formel 4.33).

Die Exponenten  $s$  und  $t$  beschreiben den Leitfähigkeitsübergang um die Perkolationschwelle, die durch den kritischen Volumenanteil  $\phi_c$  ausgedrückt wird. Durch die folgende Grenzwertbildung der Formel 4.38 können die Exponenten  $s$  und  $t$  charakterisiert werden.

$$|\sigma_h| \rightarrow \infty: \quad \sigma_m = \sigma_l \left( \frac{\phi_c^s}{(\phi_c - \phi)^s} \right), \quad \phi < \phi_c \quad (4.39)$$

$$|\sigma_l| \rightarrow \infty: \quad \sigma_m = \sigma_h \left( \frac{(\phi - \phi_c)^t}{(1 - \phi_c)^t} \right), \quad \phi > \phi_c \quad (4.40)$$

Im Bereich um die Perkolationschwelle ergibt sich

$$\sigma_m \approx \sigma_l^{s/(s+t)} \sigma_h^{t/(s+t)}, \quad \phi_c - (\sigma_l/\sigma_h)^{1/(s+t)} < \phi < \phi_c + (\sigma_l/\sigma_h)^{1/(s+t)}. \quad (4.41)$$

In Bild 4.9 sind exemplarisch Verläufe des spezifischen Widerstandes des effektiven Mediums  $\rho_m = 1/\sigma_m$ , berechnet nach der EMT-Formel von McLachlan (Formel 4.38), dargestellt. Der Widerstand der isolierenden Komponente  $\rho_h = 1/\sigma_l$  wurde mit  $5 \cdot 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$  und der Widerstand der leitenden Komponente  $\rho_l = 1/\sigma_h$  wurde mit  $3 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$  angenommen. Der Koeffizient  $A=2$  entspricht nach Formel 4.34 einer kritischen Volumenfraktion  $\phi_c$  von 0,33. Die berechnete Kurvenform ist stark von den Exponenten  $s$  und  $t$  abhängig. Je kleiner die Werte von  $s$  und  $t$  sind, desto schärfer wird der Übergang zwischen dem nichtleitend und leitend dominierten Bereich um die Perkolationschwelle.

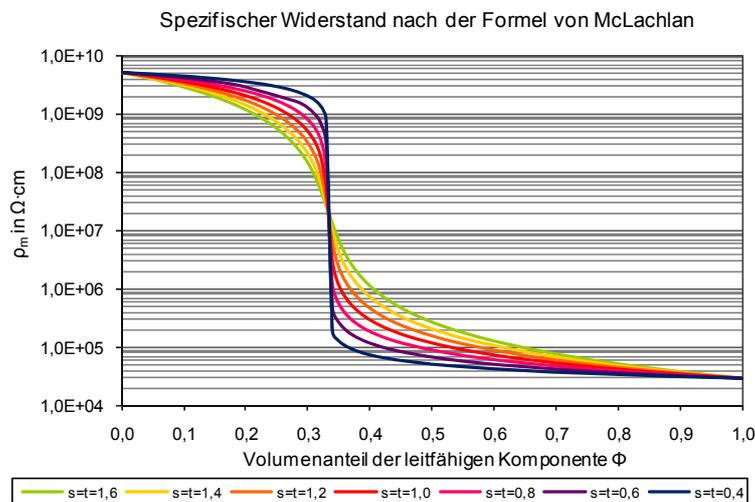


Bild 4.9 Berechnungsbeispiel des spezifischen Widerstandes mit der Formel von McLachlan

Gemessene Leitfähigkeits- respektive Widerstandsverläufe können folglich mit der phänomenologischen McLachlan-Beziehung effektiv durch Variation der Parameter  $s$ ,  $t$  und  $A$  (bzw.  $\phi_c$ ) angenähert und beschrieben werden.

## 5 Bewertungsmethoden

In den vorangegangenen Kapiteln wurden die theoretischen Grundlagen zum Isolationssystem rotierender Hochspannungsmaschinen, der Funktionsweise und der Eigenschaften von Glimmschutzbändern sowie über das Leitfähigkeitsverhalten gefüllter Polymere erarbeitet. Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit den Bewertungsmethoden für die einleitend definierte Messaufgabe. Bevor genormte Prüfverfahren für verschiedene Widerstandsarten vorgestellt werden, bedarf es für die Messung des elektrischen Widerstandes von Isolierstoffen und schwach leitenden Materialien einer kurzen Betrachtung physikalischer Grundlagen. Aufgrund vorgegebener Messanforderungen und der zusammengestellten Methoden zur Charakterisierung von Füllstoffen, Composites und Glimmschutzbelägen, erfolgt die Konzeption eines geeigneten Messsystems. Die für die Auswertung angewendeten Methoden der Kurvenanpassung werden am Ende des Kapitels vorgestellt.

### 5.1 Zur Messung des elektrischen Widerstandes

Die Messung des elektrischen Widerstandes zählt neben der Messung der elektrischen Spannung und der Stromstärke zu den grundlegenden Verfahren der elektrischen Messtechnik. Der elektrische Widerstand  $R$  ist eine physikalische Größe, die als Quotient der am Prüfling anliegenden Gleichspannung  $U$  und des fließenden Gleichstromes  $I$  definiert ist.

$$R = \frac{U}{I} \quad (5.1)$$

Das durch Gleichung 5.1 beschriebene Ohmsche Gesetz gilt allgemein nur bei Gleichspannung unter Voraussetzung konstanter Temperatur und bei leitfähigen Kunststoffen, insbesondere bei konstantem Druck. Weiters setzt dieser Zusammenhang voraus, dass der Widerstand unabhängig von der angelegten Spannung, respektive der Feldstärke und der Messzeit, ist. Bei Wechselspannung wirken frequenzabhängige induktive und kapazitive Blindwiderstände. Daher ist das Ohmsche Gesetz nicht ohne Einschränkungen anwendbar.

Während die Messung des Widerstandes für Werkstoffe mit linearer Spannungs-Strom-Abhängigkeit („Ohmsche Widerstände“) trivial ist, gestaltet sich diese bei Isolierstoffen und schwach leitenden Materialien wesentlich komplexer. Gründe dafür sind die Ionenleitung, die in Isolierstoffen neben der Elektronenleitung auftritt, sowie Ladeströme und Polarisationsvorgänge, die die Ermittlung spezifischer Widerstandswerte beeinflussen [27, 28].

#### 5.1.1 Arten des elektrischen Widerstandes

Aufgrund verschiedener charakterisierender Widerstandskenngrößen, die im internationalen Normenwerk der IEC geregelt sind, sollen diese nun kurz vorgestellt werden.

Der *spezifische Widerstand*  $\rho$  ist der Kehrwert der Leitfähigkeit  $\sigma$  (bzw.  $\kappa$ ). Das Ohmsche Gesetz wird entsprechend mit der elektrischen Feldstärke  $E$  und der Leitungsstromdichte  $J$  zu der aus der Maxwell'schen Feldtheorie bekannten Materialgleichung

$$\rho = \frac{E}{J}. \quad (5.2)$$

Wenn es die Gestalt der verwendeten Elektroden gestattet, kann der auf ein kubisches Einheitsvolumen bezogene Durchgangswiderstand berechnet werden. Der *spezifische Durchgangswiderstand* ist dabei als Durchgangswiderstand eines Würfels mit einem Meter Kantenlänge und somit mit der SI-Einheit  $\Omega \cdot m$  definiert. Für Leiterwerkstoffe ist jedoch die Einheit  $\Omega \cdot mm^2/m$  und in der Werkstoffkunde  $\Omega \cdot cm$  üblich. Für die Umrechnung zwischen den Einheiten gilt [27, 28, 51]

$$10000 \frac{\Omega \cdot mm^2}{m} = 1 \Omega \cdot cm, \quad 100 \Omega \cdot cm = 1 \Omega \cdot m.$$

Neben den Volumenwiderständen ist der Widerstand der Oberfläche von technischer Bedeutung. In der Praxis lässt sich dieser jedoch nicht allein bestimmen, da immer zu einem nicht bestimmbar Teil die Durchgangswiderstände oberflächennaher Schichten miterfasst werden. Der Einfluss von auf der Oberfläche abgelagerten Verunreinigungen, meist in Verbindung mit adsorbierter Feuchtigkeit, auf das Messergebnis ist ebenfalls bedeutsam. Der *Oberflächenwiderstand* wird als jener Teil des Isolierungswiderstandes verstanden, der auf Leitung entlang der Oberfläche beruht, wobei zur Messung zwei, im festgelegten Abstand auf der Oberfläche aufgebraute, Elektroden dienen. Der *spezifische Oberflächenwiderstand* ist der auf eine quadratische Einheitsfläche bezogene Oberflächenwiderstand, wobei die Größe des Quadrates unerheblich ist. Die SI-Einheit des Oberflächenwiderstandes und des spezifischen Oberflächenwiderstandes ist das  $\Omega$ . Wie schon in Kapitel 3.1 erwähnt, wird zur Verdeutlichung, dass es sich um einen auf eine quadratische Fläche bezogenen Wert handelt, gelegentlich in der Literatur die fiktive Einheit Ohm/Quadrat ( $\Omega/\square$ ) angegeben [27, 28, 51].

Zusätzlich zu den bisher erwähnten spezifischen Widerstandswerten ist für die Charakterisierung fester isolierender Werkstoffe der *Isolationswiderstand* von Bedeutung. Der Isolationswiderstand ist sowohl vom Volumen- als auch vom Oberflächenwiderstand abhängig und wird zwischen zwei Elektroden gemessen, die in Kontakt mit dem Probekörper stehen oder in ihm eingebettet sind. Der Isolationswiderstand wird in  $\Omega$  angegeben und ist kein wohldefinierter Materialkennwert, jedoch können die empirischen Werte für vergleichende Untersuchungen herangezogen werden. Eine Anordnung zur Bestimmung des Isolationswiderstandes ist die Widerstandsmessung zwischen Stöpseln. In Bild 5.1 ist diese Anordnung von kegeligen Stiftelektroden, eingesetzt in einen plattenförmigen Probekörper, schematisch dargestellt [27, 52].

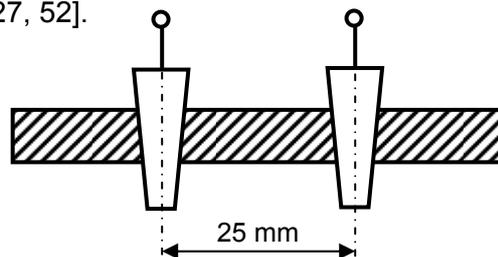


Bild 5.1 Plattenförmiger Probekörper mit kegeligen Stiftelektroden, nach [52]

### 5.1.2 Physikalische Grundlagen

In Formel 4.1 (Kapitel 4.1) wurde die Leitfähigkeit durch die Anzahl und Beweglichkeit der im Material vorhandenen freien Elektronen und Löcher sowie bei Isolierstoffen vor allem durch Ionen definiert. Neben dieser auf dem Transport von Ladungsträgern beruhenden Leitfähigkeit müssen kapazitive Ladeströme und Polarisationsvorgänge im Werkstoff bei Spannungs- beziehungsweise Feldstärkesprüngen berücksichtigt werden. Diese so genannten Systemeigenschaften werden durch die Messung der dielektrischen Systemantwort im Zeitbereich gezielt zur Beschreibung von Dielektrika eingesetzt.

Man unterscheidet mehrere Polarisationsmechanismen. Bei der *Deformationspolarisation* wird entweder die negative Elektronenhülle eines Atoms deformiert (Elektronenpolarisation) oder es verschieben sich Atome unterschiedlicher Ladung in einem Molekül (Atompolarisation). Ionen in einem Kristallgitter verschieben sich durch die so genannte *Gitterpolarisation* und Dipole richten sich im angelegten elektrischen Feld aus (Orientierungspolarisation). An makroskopischen oder mikroskopischen Grenzflächen zwischen Medien unterschiedlicher Leitfähigkeit kann es zum Anstau von Ladungsträgern und somit zur *Grenzflächenpolarisation* kommen [9].

Bei Anlegen einer Spannung an ein Dielektrikum oder schwach leitendes Material wird in einem großen Ladestromimpuls das Vakuumfeld mit der Ladungsdichte  $\epsilon_0 \cdot E$  aufgebaut. Zeitverzögert richten sich die Dipole im Feld aus (Polarisation) und binden zusätzliche Ladungen an den Elektroden mit der Ladungsdichte  $P_i(t)$ . Da es mehrere auftretende Polarisationsmechanismen gibt, werden die Beiträge der jeweiligen Mechanismen zu einer Gesamtpolarisation  $P(t)$  aufsummiert. Sobald alle Dipole ausgerichtet sind, stellt sich ein stationärer Leitungsstrom mit der Stromdichte  $J$  entsprechend der Leitfähigkeit (siehe Gleichung 5.2) ein. Diese physikalischen Vorgänge werden in Bild 5.2 veranschaulicht.

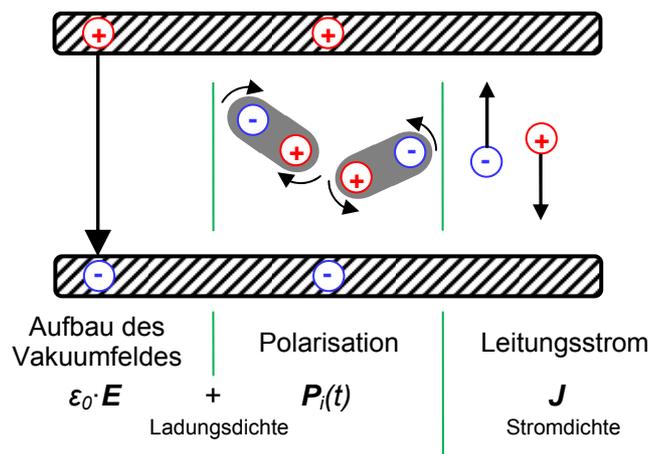


Bild 5.2 Physikalische Vorgänge beim Anlegen eines Feldsprunges an ein Dielektrikum, nach [9]

Entsprechend dieser Prozesse kann ein Netzwerkmodell, respektive Systemersatzschaltbild, für ein Dielektrikum erstellt werden (Bild 5.3). Das lineare Ersatzschaltbild besteht aus der geometrischen Kapazität  $C_0$  (oder Vakuumkapazität) sowie dem Isolationswiderstand  $R_\infty$ . Die Polarisation wird durch ein RC-Glied berücksichtigt, wobei der Serienwiderstand  $R_i$  die Aufladung der Zusatzkapazität  $C_i$  verzögert.

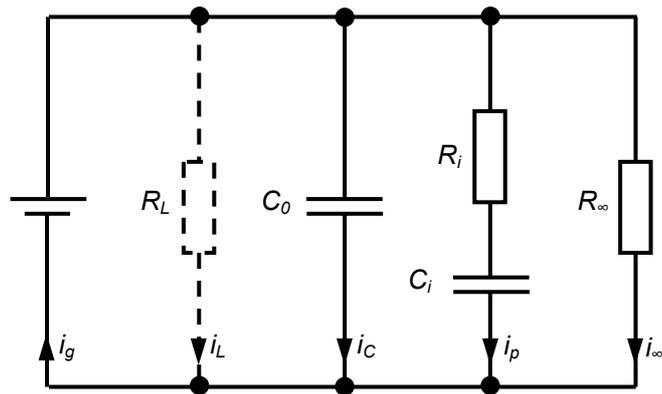


Bild 5.3 Netzwerkmodell eines Dielektrikums, nach [9], erweitert nach [53]

Die Gesamtpolarisation kann dabei in eine Parallelschaltung von RC-Gliedern mit unterschiedlichem Index  $i$ , entsprechend den verschiedenen Polarisationsmechanismen, aufgespalten werden. Für jeden Polarisationsmechanismus kann eine Zeitkonstante beziehungsweise Relaxationszeit  $\tau_i$  angegeben werden.

$$\tau_i = R_i \cdot C_i \quad (5.3)$$

Nach [53] kann gegebenenfalls im Netzwerkmodell zusätzlich ein konstanter Oberflächenleckstrom durch den Widerstand  $R_L$  ergänzt werden.

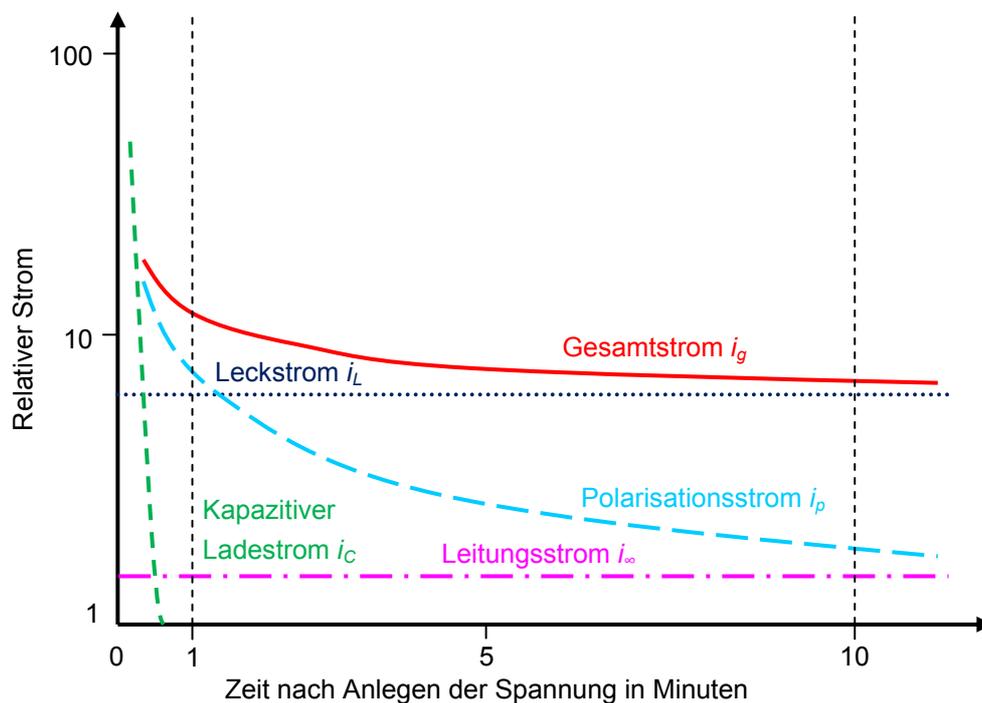


Bild 5.4 Beispiel der Stromverhältnisse in einer Isolierung, nach [53]

Bild 5.4 zeigt am Beispiel einer Asphalt-Glimmerisolierung die Stromverhältnisse während der Isolationswiderstandsmessung.

Aufgrund dieser Zeitabhängigkeit des Stromes empfiehlt es sich, den Widerstand nach einer bestimmten Zeit nach Anlegen der Gleichspannung, üblicherweise nach einer Minute, aufzunehmen. Bei Werkstoffen mit sehr guter Isolierfähigkeit ( $\rho > 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ ) kann die Ermittlung des 1-Minuten-Wertes nicht genügen und es wird die Messung nach verschiedenen Zeiten bis zu 100 Minuten empfohlen [27, 54].

Durch herstellungsbedingte oder durch bereits einmal erfolgte Unterspannungssetzung polarisierte Materialien kann ein Rückstrom aus der Probe fließen, der dem Messstrom überlagert ist. Dieser Vorgang kann soweit führen, dass sich die Richtung des Gesamtstromes umkehrt und ein negativer Widerstand gemessen wird. Um die Probe vor der Widerstandsmessung daher in einen dielektrisch stabilen Zustand zu bringen, muss sie durch Kurzschließen solange depolarisiert werden, bis ein stationärer Wert des Kurzschlussstromes erreicht wird [27].

### 5.1.3 Prüfverfahren

Zur Bestimmung der unterschiedlichen Widerstandsarten, die in Kapitel 5.1.1 vorgestellt wurden, gibt es verschiedene internationale Prüfnormen und darin vorgeschlagene Messverfahren. Tabelle 5.1 gibt einen Überblick über die gängigsten Prüfnormen.

*Tabelle 5.1 Auswahl relevanter Prüfnormen zur Widerstandsmessung, erweitert nach [27]*

<i>Widerstandsart</i>	<i>Norm</i>
Durchgangswiderstand	IEC 60093 IEC 61340-2-3 IEC 61340-4-1 IEC 60345 ÖNORM EN 1081 DIN VDE 0303 Teil 3*
Spez. Durchgangswiderstand	IEC 60093 IEC 61340-2-3 IEC 60345 ÖNORM EN ISO 3915 DIN VDE 0303 Teil 3*
Oberflächenwiderstand	IEC 60093 IEC 61340-4-1 ÖNORM EN 1081 DIN VDE 0303 Teil 3*
Spez. Oberflächenwiderstand	IEC 60093 IEC 61340-2-3 DIN VDE 0303 Teil 3*
Isolationswiderstand	IEC 60167 DIN VDE 0303 Teil 3*

\* zurückgezogen 1993-12

Überwiegend werden zur Widerstandsmessung Gleichspannungsverfahren eingesetzt, wobei die direkte Strom-Spannungs-Messung und die Vergleichsmethode mittels Wheatstone-Brückenschaltung in der Norm IEC 60093 beschrieben werden. An die Gleichspannungsquelle werden dabei besondere Anforderungen hinsichtlich der Restwelligkeit gestellt, da dadurch Verschiebungsströme in der Probenkapazität fließen können, die die Messung möglicherweise verfälschen. Speziell bei der Messung hoher Widerstände muss der Messaufbau sorgfältig gegen äußere Feldeinwirkung abgeschirmt werden.

Wechselspannungsmethoden können zwar nicht zur normgerechten Messung spezifischer Widerstandswerte verwendet werden, bieten jedoch einige Vorteile gegenüber Messungen mit Gleichspannung. So sind Wechselspannungsmessungen unempfindlich gegenüber äußeren Störungen und auch eine aufwendige Depolarisierung der Probe vor der Messung kann entfallen.

Zur Charakterisierung eines festen Isolierstoffes mit Wechselspannung kann ein dielektrisches Spektrum durch die so genannte dielektrische Analyse aufgenommen werden. Die komplexe Dielektrizitätszahl wird dabei in Abhängigkeit der Messfrequenz bestimmt. Mittels Fouriertransformation kann das Spektrum vom Frequenz- in den Zeitbereich transformiert und somit beispielsweise der 1-Minuten-Gleichspannungswiderstandswert berechnet werden. Die Linearität und Zeitinvarianz des betrachteten Systems ist dabei allerdings Voraussetzung für die Anwendung der Fouriertransformation [27, 28].

Die Messparameter haben einen erheblichen Einfluss auf das Widerstandsmessergebnis. Von Bedeutung sind dabei der Elektrodendruck auf den Prüfkörper, die elektrische Leistung (Wärmewirkung, Polarisation, Zeitdauer), die elektrische Feldstärke, die Elektrodenanordnung und die Stromart (Gleich- oder Wechselstrom) [28].

Zur Konditionierung des Prüfkörpers empfiehlt sich eine mindestens 16-stündige Lagerung bei Normklima (23 °C, 50 % relative Luftfeuchte). Nach einer Depolarisierung der Probe durch Kurzschließen der Messelektroden und damit Einstellung eines dielektrisch stabilen Zustandes erfolgt die entsprechende Widerstandsmessung bevorzugt mit 100 V oder 1000 V Gleichspannung [51].

### **Durchgangswiderstand und spezifischer Durchgangswiderstand**

Zur Messung plattenförmiger Proben wird der Durchgangswiderstand zwischen zwei kreisförmigen Plattenelektroden (Elektroden 1 und 3 in Bild 5.5) gemessen. Mit einem zusätzlichen Schutzring (Elektrode Nr. 2 in Bild 5.5) werden über die Oberfläche fließende Ströme gegen Erde abgeleitet, ohne den Strom durch die Messelektrode (Elektrode Nr. 1) zu verfälschen. Die Grundschaltung für die Durchgangswiderstandsmessung mit Schutzringelektrode ist in Bild 5.5 dargestellt [51].

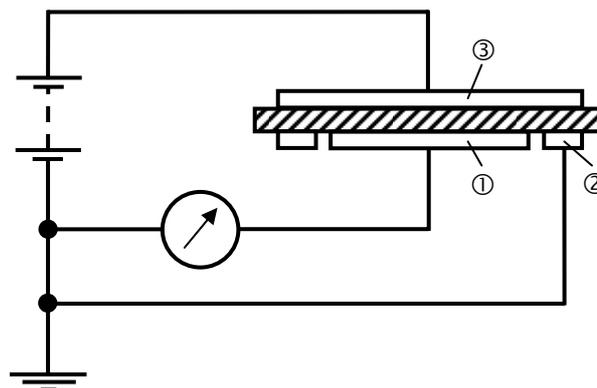


Bild 5.5 Grundschaltung der Durchgangswiderstandsmessung mit Schutzringelektrode, nach [51]

Der spezifische Durchgangswiderstand  $\rho$  wird aus dem Widerstandsmesswert  $R_x$  und den Proben- beziehungsweise Elektrodenabmessungen berechnet. Es gehen dabei die nutzbare Fläche der geschützten Elektrode  $A$  und die mittlere Dicke des Probekörpers  $h$  wie folgt in die Berechnung ein

$$\rho = R_x \frac{A}{h}. \quad (5.4)$$

Die effektive Elektrodenfläche  $A$  ergibt sich für kreisförmige Elektroden mit dem Durchmesser der geschützten Elektrode (Nr. 1 in Bild 5.5)  $d_1$  und der Schutzspaltbreite  $g$  zu

$$A = \frac{(d_1 + B \cdot g)^2 \pi}{4} \quad (5.5)$$

Zur Berücksichtigung von elektrischen Randfeldeffekten wird in Gleichung 5.5 ein Korrekturkoeffizient  $B$  eingeführt. Dieser Koeffizient ist zwar in den relevanten internationalen Normen zur Bestimmung des spezifischen Durchgangswiderstandes nicht vorgesehen ( $B$  ist demnach in Formel 5.5 gleich 1 zu setzen), wird jedoch in [55] ausdrücklich empfohlen.

$$B = 1 - \frac{4h}{\pi \cdot g} \ln \left[ \cosh \left( \frac{\pi \cdot g}{4h} \right) \right] \quad (5.6)$$

In die so genannte Amey-Funktion (Formel 5.6) gehen die Probendicke  $h$  und die Schutzspaltbreite  $g$  ein. In Bild 5.6 ist der Faktor  $B$  in Abhängigkeit vom Verhältnis  $g/h$  aufgetragen. Für Proben mit geringer Dicke bezogen auf die Schutzspaltbreite verringert sich somit die effektive Elektrodenfläche entsprechend dem tatsächlich reduzierten geometrischen Randeffekt [55].

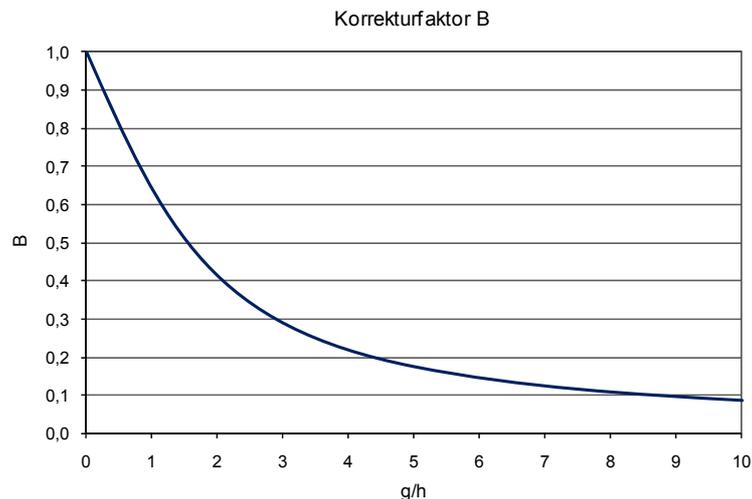


Bild 5.6 Faktor  $B$  zur Berechnung der effektiven Elektrodenfläche

Bei der Messung spezifischer Durchgangswiderstände unter  $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$  kann der Einfluss des Übergangswiderstandes der Elektroden durch das Potentialmessverfahren (Viersondenmessverfahren) weitgehend eliminiert werden. Dieses Vier-Pol-Verfahren ist beispielsweise für die Messung des spezifischen elektrischen Widerstandes von leitfähigen Kunststoffen nach ÖNORM EN ISO 3915 vorgeschrieben.

### Oberflächenwiderstand und spezifischer Oberflächenwiderstand

Für die Bestimmung des spezifischen Oberflächenwiderstandes wird nach IEC 60093 die gleiche Elektrodenanordnung wie zur Durchgangswiderstandsmessung vorgeschlagen.

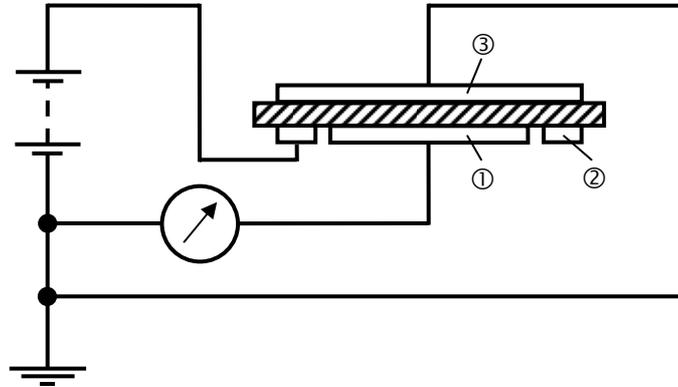


Bild 5.7 Grundschialtung der Oberflächenwiderstandsmessung mit Schutzringelektrode, nach [51]

Wie aus der Grundschialtung in Bild 5.7 ersichtlich, wird der Oberflächenwiderstand über den Schutzspalt zwischen den Elektroden 1 und 2 gemessen. Die geerdete Gegenelektrode (Elektrode 3) fungiert als Schutzelektrode, um den Einfluss des Materialvolumens auf den Messwert zu minimieren. Mit der Schutzspaltbreite  $g$  und dem effektiven Umfang der geschützten Elektrode  $p$  kann aus dem Oberflächenwiderstand  $R_x$  der spezifische Oberflächenwiderstand  $\sigma$  ermittelt werden

$$\sigma = R_x \frac{p}{g}. \quad (5.7)$$

Für kreisförmige Elektroden berechnet sich der effektive Umfang  $p$  wie folgt mit dem Durchmesser der geschützten Elektrode  $d_1$  und der Breite des Schutzspaltes  $g$

$$p = (d_1 + g)\pi. \quad (5.8)$$

In der zurückgezogenen deutschen Norm DIN VDE 0303 Teil 3 waren neben der Schutzringelektrode diverse Streifenelektroden, wie haftende Strichelektroden oder die so genannte Federzungenelektrode (Bild 5.8), zur Bestimmung des Oberflächenwiderstandes vorgesehen.



Bild 5.8 Federzungenelektrode zur Bestimmung des Oberflächenwiderstandes gemäß VDE 0303-3

Obwohl manche dieser Anordnungen immer noch häufig in der Praxis angewendet werden, sind die Werte im Allgemeinen nicht auf Schutzringergebnisse übertragbar. Da es sich durchwegs um ungeschützte Elektrodensysteme handelt, das heißt die Rückseite der Probenkörper wird nicht geerdet, sollte normgerecht bei den Ergebnissen von Isolationswiderständen gesprochen werden [27].

## 5.2 Charakterisierung leitender Füllstoffe

Die Charakterisierung leitender pulverförmiger Werkstoffe muss aufgrund der starken Druckabhängigkeit unter definierter Kompaktierung erfolgen. Der Druck kann dabei durch Auflagegewichte, Spannfedern oder in hydraulischen Pressen auf die Pulvermesszelle appliziert werden. Je nach Art der Druckaufbringung und je nach untersuchtem Werkstoff sind Drücke zwischen 0,05 bar und einigen 100 bar gebräuchlich. Pulvermesszellen bestehen meist aus einem isolierenden Hohlzylinder und ähneln vom Aufbau einem Presswerkzeug wie es zur Herstellung von Presslingen für die optische Spektroskopie eingesetzt wird.

Im einfachsten Fall kann dabei eine Messung zwischen dem Pressstempel und der unteren Pressplatte erfolgen [56, 57, 58, 59, 60, 61]. Verbesserte Messzellen sind entsprechend dem erwarteten Widerstandsmessbereich entweder in Vierpolausführung für das Potentialmessverfahren sehr leitfähiger Proben [35] oder mit Schutzringelektroden für die Messung spezifischer Widerstände über  $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$  [62] ausgestattet. Diese Elektrodenanordnungen erlauben bei Annahme homogener Feldstärke und Stromdichte in der Probe eine makroskopische Materialcharakterisierung. Bei der Verwendung einer Kugel-Kugel-Elektrodenanordnung [63] entsteht nur im Bereich des kürzesten Abstandes ein mehr oder weniger homogenes Feld und es wird ein unbestimmtes Werkstoffvolumen gemessen. Diese Anordnung ist daher nur für vergleichende Prüfungen oder Eingangskontrollen geeignet. Zur Charakterisierung leitender Füllstoffe werden in der Literatur verschiedene Messmethoden im Zeit- und Frequenzbereich beschrieben. Bild 5.9 zeigt eine Übersicht der gängigen Verfahren.

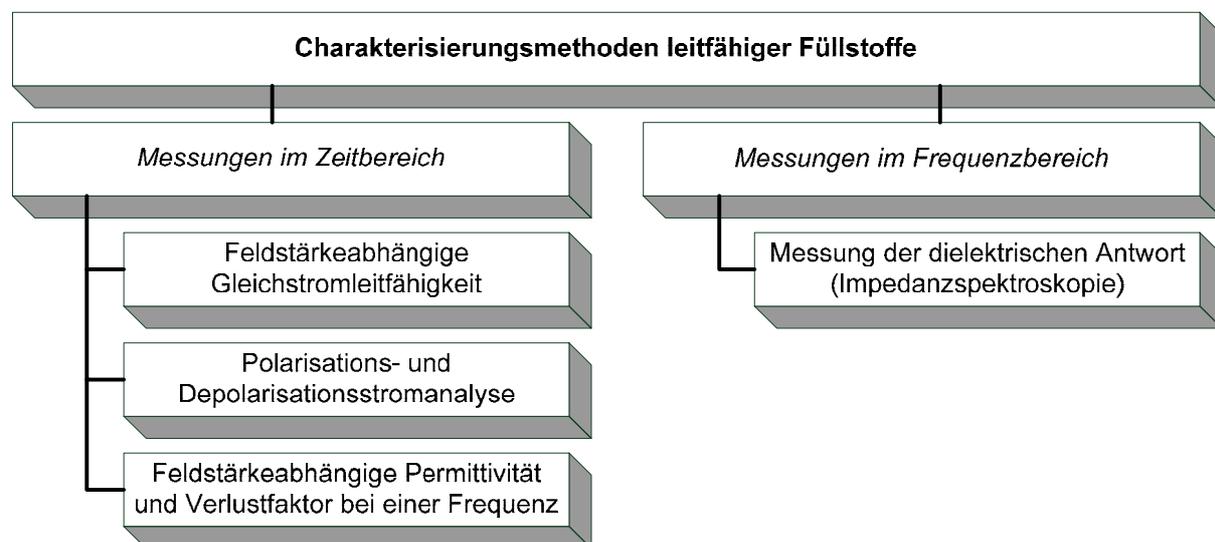


Bild 5.9 Übersicht der in der Literatur beschriebenen Charakterisierungsmethoden

Die Bestimmung der feldstärkeabhängigen Gleichstromleitfähigkeit als wichtigste Messung im Zeitbereich wird für die Charakterisierung leitfähiger Ruße und Graphite [35, 38, 57], sowie Siliciumcarbid [58, 60, 61, 62] und Zinkoxid [63] eingesetzt. Weitere Methoden im Zeitbereich sind die Polarisations- und Depolarisationsstromanalyse [62] oder die Messung der feldstärkeabhängigen Permittivität und des Verlustfaktors bei einer Frequenz [35]. Im Frequenzbereich kann die dielektrische Antwort des komprimierten Werkstoffes durch Impedanzspektroskopie [56, 59] oder andere transiente Wechselspannungsmethoden [62] aufgenommen werden.

### **5.3 Bewertungsmethoden für leitfähig gefüllte Polymere**

Für die elektrische Bewertung leitfähig gefüllter Polymere kommen grundsätzlich alle bereits für Füllstoffe in Kapitel 5.2 beschriebenen Methoden in Frage. Zur Messung solcher Composites werden Platten mit einigen wenigen Millimeter Dicke gefertigt. Als Elektroden dienen kreisförmige Plattenanordnungen, die für die Messung hoher Widerstände mit einem Schutzring versehen sind.

Gelegentlich werden zur verbesserten Kontaktierung aufgedampfte Metallelektroden oder Haftelektroden aus leitfähigen Suspensionen (z. B. Leitsilber) angebracht.

Das füllgradabhängige Perkolationsverhalten wird bevorzugt anhand von Messungen der Gleichstromleitfähigkeit untersucht [38, 62, 64, 65]. Zur Charakterisierung hoch leitfähig gefüllter Kunststoffe wird nach ÖNORM EN ISO 3915 von der Zweileiter- auf eine Vierleitermethode übergegangen, bei der die Elektroden für den Spannungsabgriff von den Stromeinspeiseelektroden getrennt sind [66]. Alternativ kann ebenfalls mittels Impedanzspektroskopie eine dielektrische Antwort des Prüflings gemessen [62, 64] und rechnerisch auf die Gleichspannungsleitfähigkeit geschlossen werden [67]. In [64] wird die Messung der Raumladungsdichte mittels *pulsed electro acoustic* (PEA) Methode zur Untersuchung leitfähiger Composites angewendet.

### **5.4 Widerstandsmessung an Glimmschutzbelägen**

Für die Messung der Widerstandseigenschaften von Glimmschutzbelägen werden oft Methoden eingesetzt, die stark von den in Kapitel 5.1.3 vorgestellten normierten Prüfverfahren abweichen. Die verschiedenen Messmethoden für Außen- und Endenglimmschutzbeläge werden in diesem Abschnitt betrachtet.

#### **5.4.1 Außenglimmschutz**

Für die Funktion des Außenglimmschutzes ist hauptsächlich sein Oberflächenwiderstand maßgebend. Da die in der IEC 60093 angeführte Schutzringelektrodenanordnung für die Messung der sehr niederohmigen Glimmschutzbeläge ungeeignet ist, wird auf mittlerweile nicht mehr genormte Elektrodenanordnungen wie Federzungenelektrode (siehe Bild 5.8) oder Balkenelektrode zurückgegriffen.

Mit einer 100 mm x 100 mm Streifen- oder Balkenelektrode und einem Multimeter kann beispielsweise der auf eine quadratische Fläche bezogene Oberflächenwiderstand eines leitfähig imprägnierten Gewebes einfach bestimmt werden. Für bereits geschnittene Außenglimmschutzbänder oder die Messung an bewickelten Stäben und Spulen vor und nach der Verarbeitung (Imprägnierung oder Spulenpressverfahren) eignet sich die Federzungenelektrode (mit 100 mm langen federnden Metallschneiden im Abstand von 10 mm). Um wieder den auf eine quadratische Fläche bezogenen Oberflächenwiderstand zu erhalten, muss der Messwert dabei mit dem Faktor 10 multipliziert werden.

### 5.4.2 Endenglimmschutz

Der Endenglimmschutzwiderstand ist wegen des hauptsächlich eingesetzten Füllstoffes Siliciumcarbid spannungsabhängig. Aufgrund dieses stark nichtlinearen Verhaltens genügt zur Charakterisierung des Endenglimmschutzes nicht wie beim Außenglimmschutz ein Oberflächenwiderstandswert, sondern es muss eine vollständige Kennlinie ermittelt werden. Dabei kann entweder die Spannungs-Strom-Kennlinie mit Gleich- oder Wechselspannung gemessen oder der Verlauf des Oberflächenpotentials aufgenommen werden.

Die Messung dieser Kennlinien an fertig hergestellten Wicklungen (Spulen oder Röbelstäben) ist zwar realitätsnah, jedoch aufwendig. Besonders für Qualitätseingangskontrollen eignen sich Messungen direkt am Endenglimmschutzband oder an Rundrohrprüflingen. In Bild 5.10 sind die üblichen Bewertungsmethoden und Anordnungen aufgeführt.

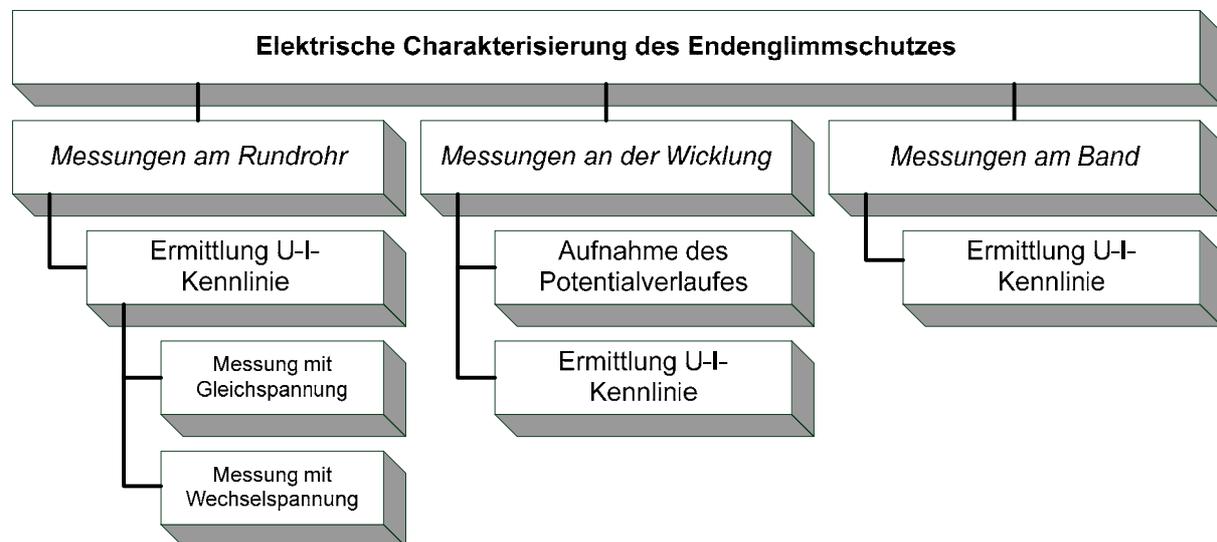


Bild 5.10 Übersicht der Charakterisierungsmethoden für Endenglimmschutzbeläge

Für die Fertigung von Rundrohrprüflingen wird das Endenglimmschutzband meist halbüberlappt auf ein isolierendes Glasrohr oder glasfaserverstärktes Kunststoffrohr mit Durchmessern zwischen 25 mm und 40 mm gewickelt. Endenglimmschutzbänder im B-Zustand müssen dann entsprechend der Herstellerangabe beispielsweise für zwei Stunden bei 160 °C gehärtet werden. Teilweise wird zusätzlich über das Endenglimmschutzband eine thermoschrumpfende Trennfolie oder ein Wickelkopfschutzband gewickelt, um für eine verbesserte Lagenhaftung Druck während der Härtung aufbringen zu können.

Die prinzipielle Gleichspannungsmessschaltung für die Ermittlung der U-I-Kennlinie an Rundrohren ist in Bild 5.11 dargestellt [16, 68].

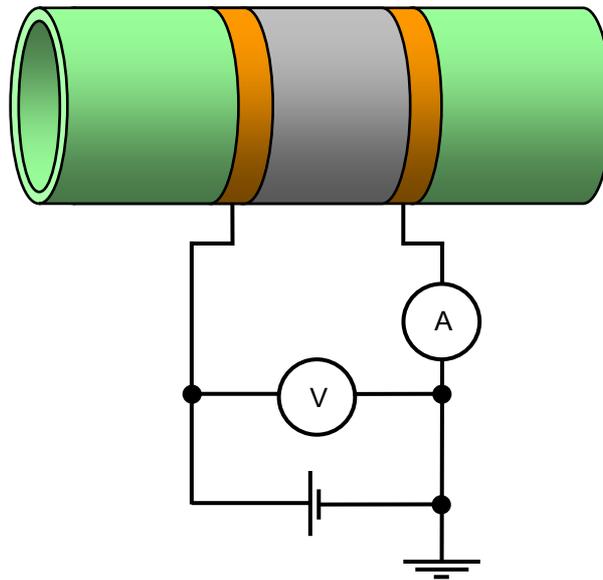


Bild 5.11 Messschaltung zur Ermittlung der U-I-Kennlinie von Endenglimmschutzbändern und -lacken

Zur stromrichtigen Messung der Spannungs-Strom-Kennlinie werden Leitsilberelektroden im Abstand von üblicherweise 10 mm, 40 mm oder des Rohrumfanges aufgebracht. Kontaktiert werden die Leitsilberelektroden entweder mit Kupferklebeband oder durch mehrfache Umwicklung mit Kupferdraht. Die Messung kann entweder mit Gleich- oder Wechselspannung erfolgen. Bei Wechselspannung ergibt sich die Problematik, dass aufgrund der Nichtlinearität der für rein sinusförmige Verläufe geltende Formfaktor 1,414 zur Berechnung des Effektivwertes aus dem Scheitelwert nicht herangezogen werden kann. Es muss daher entweder der Scheitelwert der Spannung oder der wahre gemessene Effektivwert (*True RMS*) aufgezeichnet werden [16]. Aufgrund der erschwerten Vergleichbarkeit der Wechselspannungsergebnisse untereinander und zu Gleichspannungswerten ist eine Gleichspannungsmessung grundsätzlich vorteilhafter. Roberts gibt in [16] empfohlene Messbereiche für die Stromdichte (eigentlich nur Strom/Umfang) von  $0 \mu\text{A}/\text{cm}$  bis  $75 \mu\text{A}/\text{cm}$  (DC) und für die Feldstärke bis  $10 \text{ kV}/\text{cm}$  an, um die im Betrieb auftretenden Belastungen abzudecken. Die Charakteristik halbleitender Endenglimmschutzlacke kann ebenso durch Aufpinseln auf ein Rundrohr ermittelt werden [69].

An fertigen Wicklungen oder Wicklungselementen kann durch Anbringen zweier Haftelektroden auf der Endenglimmschutzoberfläche die Spannungs-Strom-Kennlinie analog zu der in Bild 5.11 gezeigten Schaltung gemessen werden. Bei Anlegen einer Spannung an die Wicklung ist es möglich, den Verlauf des elektrischen Potentials an der Endenglimmschutzoberfläche zu erfassen. Die Messung des Spannungsabfalles entlang der EGS-Oberfläche mit einem Hochspannungstastkopf verstimmt das elektrische Kettenleitermodell aus Bild 2.8 bereits so stark, dass unbedingt weniger beeinflussende Messverfahren entweder mit einem berührungslosen elektrostatischen Voltmeter [70, 71], mit einer Kompensations- oder elektro-optischen Methode [72] empfohlen werden.

Die Messung von Strom und Spannung zur Bestimmung der Widerstandscharakteristik [61] sowie die Messung des Oberflächenpotentials mit einem elektrostatischen Voltmeter [69] können ebenso an flachen, mit Endenglimmschutzlack in einer definierten Dicke beschichteten, Prüflingen durchgeführt werden.

Neben den elektrischen Eigenschaften von Endenglimmschutzbelägen ist für den Dauerbetrieb und unter erhöhter Spannungsprüfung auch das Temperaturverhalten entscheidend. Mittels Infrarotkamera lassen sich das Erwärmungsverhalten bei verschiedenen Spannungsbeanspruchungen, aber auch die Einflüsse unterschiedlicher Fertigungsbedingungen untersuchen [19, 61, 73].

## 5.5 Konzeption eines Widerstandsmesssystems

In den vorangegangenen Kapiteln 5.2 bis 5.4 wurden die verschiedensten Messmethoden zur Charakterisierung der Widerstandseigenschaften von Füllstoffen, leitfähig gefüllten Polymeren und Glimmschutzbelägen vorgestellt. Dieser Abschnitt behandelt die Konzeption eines Widerstandsmesssystems zur Abdeckung dieser Messaufgaben.

### 5.5.1 Anforderungen und Messaufgabe

Wie schon einleitend erwähnt, besteht die Messaufgabe darin, das spannungsabhängige Widerstandsverhalten von halbleitenden Füllstoffen sowie von damit gefüllten Polymeren in Hinblick auf den Einsatz in Glimmschutzlacken oder -bändern zu untersuchen. Da die Messung von Oberflächenwiderständen mittels Schutzringelektrode (siehe Kapitel 5.1.3) nicht uneingeschränkt für alle Werkstoffe und Oberflächenbeschaffenheiten möglich ist, andere Messanordnungen (z. B. Federzungenlektrode) nicht genormt sind und per Definition eigentlich Isolationswiderstandswerte liefern, wurde bevorzugt der spezifische Durchgangswiderstand als Charakteristikum gewählt.

Eine Literaturrecherche über den intrinsischen spezifischen Widerstand der leitenden Stoffe Ruß und Graphit, von halbleitendem Siliciumcarbid sowie von Composites hergestellt mit diesen entsprechenden Füllstoffen, ergab die in Bild 5.12 gezeigten Bereiche.

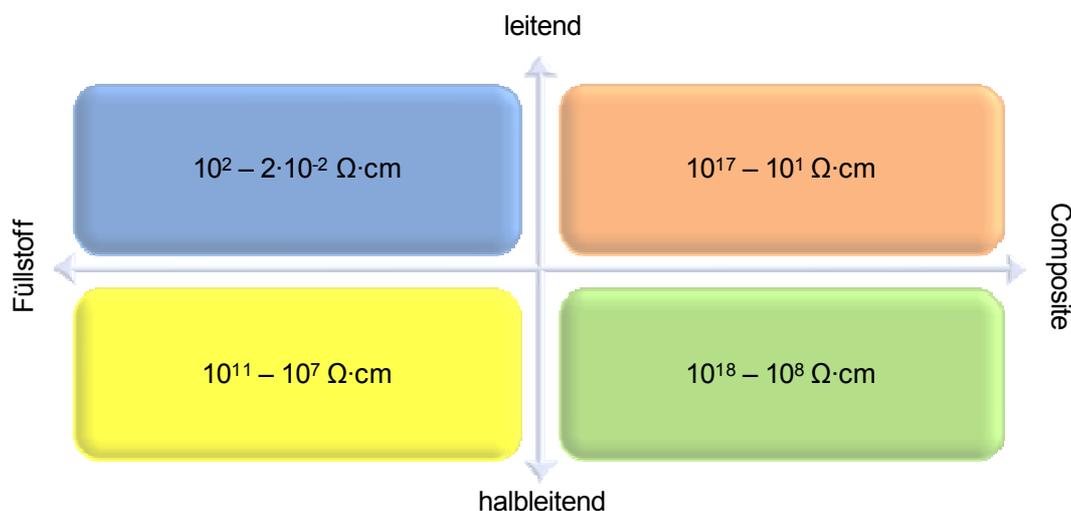


Bild 5.12 Bereiche leitender sowie halbleitender Füllstoffe und Composites aus der Literatur

Um alle diese Materialien charakterisieren zu können, wird ein Widerstandsmesssystem mit einem Messbereich von  $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$  bis  $10^{18} \Omega \cdot \text{cm}$  benötigt. Betrachtet man den Widerstandsbereich technisch eingesetzter Werkstoffe von Isolier- über Halbleiter- zu Leitermaterialien in Bild 4.1, so wird die große Spannweite dieser Messaufgabe ersichtlich.

### 5.5.2 Implementiertes Messsystem für Pulver und Composites

Ausgehend vom geforderten Messbereich des spezifischen Widerstandes von  $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$  bis  $10^{18} \Omega \cdot \text{cm}$  sowie der Anforderung die Messung bei verschiedenen Spannungen durchführen zu können, wurden geeignete Messmittel ausgesucht.

Die Bestimmung kleiner Durchgangswiderstände unter  $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$  kann auf einfache Weise mit einem Labornetzteil sowie zwei Digitalmultimetern zur Strom- und Spannungsmessung in Viersondenanordnung erfolgen. Der Schwerpunkt dieser Arbeit beschäftigt sich jedoch mit Materialien, die über dieser Grenze liegen, und für die eine Schutzringmessanordnung vorzusehen ist. Für die Messung spezifischer Durchgangswiderstände bis zu  $10^{18} \Omega \cdot \text{cm}$  sind geschirmte Messaufbauten sowie Elektrometer nötig, die kleinste Ströme im femto- ( $10^{-15}$ ) und atto- ( $10^{-18}$ ) Ampere-Bereich zu erfassen vermögen.

Eingesetzt wurde ein Elektrometer Model 6517B der Firma Keithley, das Gleichströme von 10 aA bis 21 mA beziehungsweise Widerstände von  $10 \Omega$  bis  $210 \text{ P}\Omega$  mithilfe der integrierten Festspannungsquelle (bis zu  $\pm 1000 \text{ V}$ ) messen kann. Zusätzlich zum Elektrometer stand eine geschirmte Widerstandsmesszelle mit Schutzringelektrodenanordnung für feste Isolierstoffe, Model 8009 von Keithley, zur Verfügung. Mit dem Messsystem, bestehend aus dem Elektrometer und der geschirmten Messzelle, können spezifische Durchgangswiderstände von Platten bis zu 3,2 mm Dicke im Bereich von  $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$  bis  $10^{18} \Omega \cdot \text{cm}$  gemessen werden. Der Durchmesser der geschützten Elektrode  $d_1$  der Messzelle beträgt 50,8 mm und der Schutzspalt  $g$  ist 3,175 mm breit. Bild 5.13 zeigt das Keithley Elektrometer mit der geschirmten Widerstandsmesszelle.



Bild 5.13 Keithley Model 6517B Elektrometer mit Widerstandsmesszelle 8009

Mithilfe der Keithley Model 6524 Messsoftware kann das Elektrometer über den GPIB-Bus ferngesteuert und somit die Widerstandsmessung automatisiert werden.

Zur Berechnung der effektiven Elektrodenfläche ist die Amey-Funktion (Formel 5.6) zur Berücksichtigung elektrischer Randfeldeffekte in der Software implementiert.

### **Alternating Polarity Method**

Bei der Messung sehr hoher Widerstände können Hintergrundströme signifikante Messfehler verursachen. Diese Hintergrundströme treten unter anderem durch im Material gespeicherte Ladungen, statische oder triboelektrische Aufladung, piezoelektrische Effekte sowie aufgrund von Temperatur oder mechanischer Belastungen auf. Der tatsächliche Messstrom erfährt durch die überlagerten Hintergrundströme je nach deren Polarität eine Vergrößerung oder Verkleinerung und der Widerstand wird dementsprechend falsch erfasst. Eine Möglichkeit, diese Störungen zu eliminieren, besteht in der Messung mit abwechselnd positiver und negativer Gleichspannung. Dieses Störunterdrückungsprinzip wird *alternating polarity method* genannt und ist im vorhin beschriebenen Keithley Widerstandsmesssystem als Funktion integriert. Nach einer bestimmten Anlegezeit der positiven Messspannung (z. B. 15 s, oder laut Norm 60 s) wird der Strommesswert gespeichert. Danach wird die Messung mit derselben Anlegezeit bei negativer Spannungspolarität wiederholt. Diese Messungen mit abwechselnder Polarität können einige Male wiederholt werden. Nachdem die ersten Messungen für die Auswertung verworfen werden können, wird ein berechneter Stromwert  $I_{ber}$  als binomial gewichtetes Mittel der letzten vier Messwerte  $I_{mess1}$  bis  $I_{mess4}$  bestimmt [74]

$$I_{ber} = 1 \cdot I_{mess1} - 3 \cdot I_{mess2} + 3 \cdot I_{mess3} - 1 \cdot I_{mess4} \quad (5.9)$$

Die Vorzeichen in Gleichung 5.9 sind die Polaritäten der alternierenden Messspannungen. Durch diese Berechnung werden Hintergrundstörungen effektiv ausgeschaltet und reproduzierbare Messungen werden möglich. Bild 5.14 zeigt den schematischen Verlauf der *alternating polarity* Messung an einem Isolierstoff mit dem für diese großen Kapazitäten typischen abklingenden Stromverlauf.

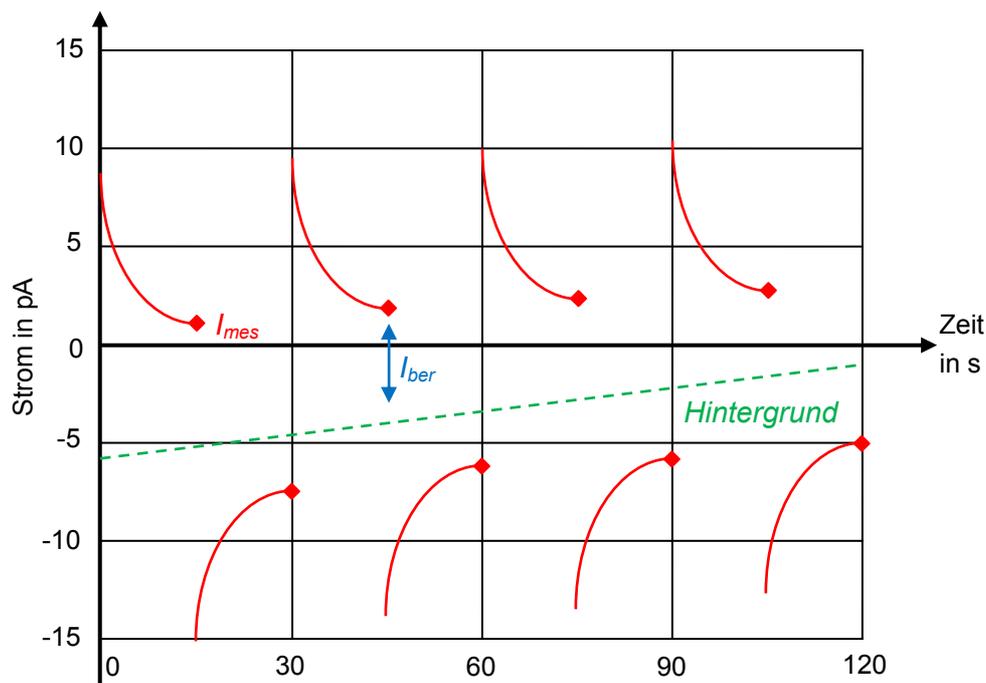


Bild 5.14 Schematischer Verlauf einer Messung nach der *alternating polarity method*, nach [74]

### 5.5.3 Pulvermesszelle

Während für die Widerstandsmessung an Composites die geschirmte Keithley Widerstandsmesszelle geeignet ist, musste für die Messung von pulverförmigen Werkstoffen eine geeignete Pulvermesszelle konzipiert und angefertigt werden. Die Anforderungen an eine Pulvermesszelle für Füllstoffe mit spezifischen Widerständen größer  $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$  wurden wie folgt spezifiziert:

- Schutzringelegenordnung
- Messung unter Temperatur bis  $180 \text{ }^\circ\text{C}$
- Presszylinderdurchmesser:  $d=14 \text{ mm}$  ( $A=153,94 \text{ mm}^2$ )
- Messelektrodendurchmesser:  $d_1=6 \text{ mm}$
- Maximale Füllhöhe:  $h_{\text{max}}=25 \text{ mm}$ , Füllhöhe  $h$  soll unter Druck messbar sein
- Pressdruck: bis 500 bar ( $\sim 7,7 \text{ kN}$ )
- Elektrodenmaterial: Messing oder rostfreier Stahl (gehärtet)
- Isolierendes Presszylindermaterial: Keramik, Glas, Kunststoff (z. B. PTFE<sup>10</sup>), o. Ä.

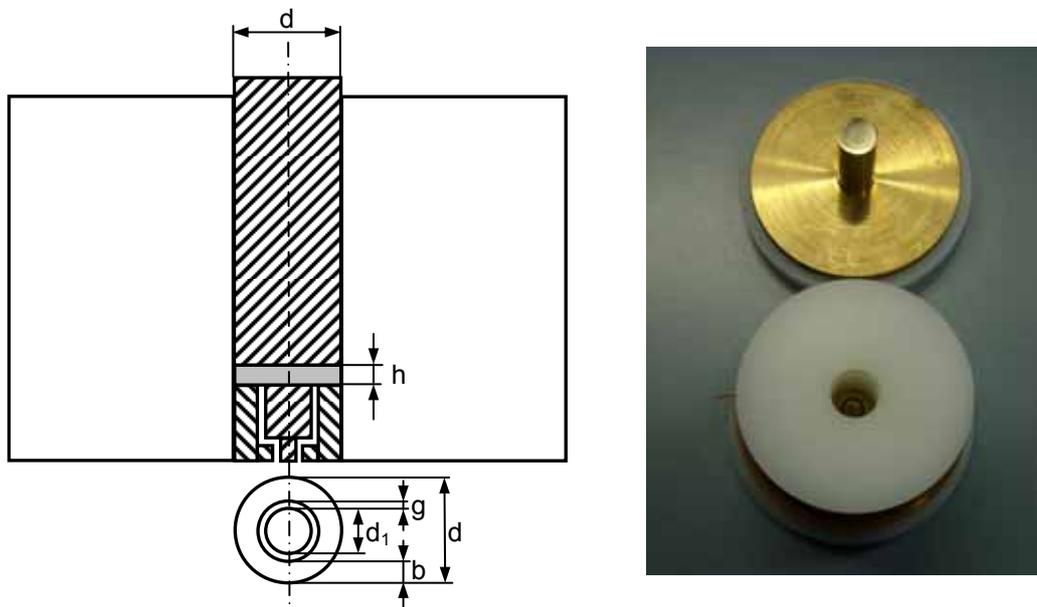


Bild 5.15 Zeichnung der Schutzringelegenordnung (li.) und Bild der Pulvermesszelle (re.)

Realisiert wurde die Pulvermesszelle (Bild 5.15) mit einem hoch temperaturbeständigen und gut isolierenden PTFE Presszylindermantel. Die Schutzring- und Gegenelektrode (als Druckstempel) wurden aus Messing gefertigt. Die Schutzspaltbreite  $g$  wurde mit 1 mm und die Breite des Schutzringes  $b$  mit 3 mm ausgeführt.

### 5.5.4 Messbereichsgrenzen

Der Messung des spezifischen Durchgangswiderstandes werden zwei Grenzen gesetzt. Zum einen darf die Leistungsaufnahme der Probe während der Messung nicht zu einer Erwärmung des Prüflings führen, da sich dadurch der Widerstand merklich verändern kann. In [54] wird dazu eine maximal zulässige Leistungsaufnahme von  $0,1 \text{ W/cm}^3$  angeführt.

<sup>10</sup> Polytetrafluoräthylen

Zum anderen ist der maximal zur Verfügung stehende Messstrom, bei Verwendung der in das Keithley Model 6517B Elektrometer integrierten Festspannungsquelle, im  $\pm 100\text{ V}$  Bereich auf  $10\text{ mA}$  und im  $\pm 1000\text{ V}$  Bereich auf  $1\text{ mA}$ , begrenzt. In Bild 5.16 sind beide Messbereichsgrenzen auf Siliciumcarbidgepulvermesswerte angewendet dargestellt. Wie aus dem Diagramm ersichtlich ist, wird der Grenzwert der maximalen Leistungsaufnahme bei Verwendung der in Kapitel 5.5.3 spezifizierten Pulvermesszelle, mit einem maximalen Füllvolumen  $V_{max}$  von  $3,85\text{ cm}^3$ , immer früher als der maximale Strom der Festspannungsquelle erreicht.

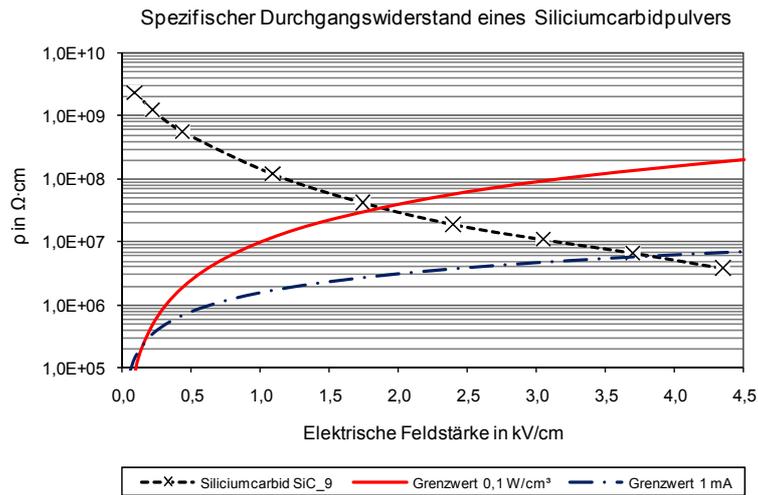


Bild 5.16 Messbereichsgrenzen am Beispiel einer Siliciumcarbidgepulvermessung

### 5.5.5 Messsystem für Endenglimmschutzbänder

Die Gleichspannungsmessung der Strom-Spannungs-Kennlinie von Endenglimmschutzbändern auf Rundrohren sowie empfohlene Messbereiche für den Strom/Umfang und elektrische Feldstärke wurden in Kapitel 5.4.2 vorgestellt. Bild 5.17 zeigt eine typische Anordnung zur Messung der Widerstandscharakteristik von EGS-Bändern.



Bild 5.17 Messanordnung von EGS-Bändern am Rundrohr (li.) und HS-Gleichspannungsquelle (re.)

Zur Durchführung dieser Messung wird in der Praxis eine variable Gleichspannungsquelle zur Erzeugung von Spannungen zwischen  $0\text{ kV}$  und  $30\text{ kV}$  benötigt.

Die Messspannung wird mittels Hochspannungstastkopf mit einer Übersetzung von 1000:1 und einem Voltmeter, der Messstrom direkt mit einem Amperemeter erfasst. Für die Spannungsmessung sind somit 0 V bis 30 V und für das Amperemeter Ströme zwischen 1  $\mu\text{A}$  und 200  $\mu\text{A}$  zu erwarten.

## 5.6 Auswertung durch Kurvenanpassung

Zur Bestimmung einer charakteristischen Funktion jeden Füllstoffes, beziehungsweise zur Kurvenanpassung der Messwerte von Composites oder Glimmschutzbändern, wurde eine Regressionsanalyse mit der Methode der kleinsten Quadrate durchgeführt.

Die in Dateien des Tabellenkalkulationsprogramm Microsoft Office EXCEL<sup>®</sup> (Version 2007) gespeicherten Messwerte wurden dabei vom Mathematikprogrammpaket MathWorks MATLAB<sup>®</sup> (Version 6, Release 13) eingelesen und nach entsprechender Kurvenanpassung wieder zur einheitlichen Diagrammdarstellung in EXCEL<sup>®</sup> reimportiert. Dieser Ablauf zur Auswertung und Kurvenanpassung der Messwerte ist in Bild 5.18 skizziert.



Bild 5.18 Ablauf der Auswertung und Kurvenanpassung

In der so genannten *curve fitting toolbox* von MATLAB<sup>®</sup>, einer Sammlung grafischer Benutzeroberflächen und MATLAB<sup>®</sup>-Funktionen zur Ausgleichsrechnung, werden einige gängige parametrische Standardmodelle zur Verfügung gestellt. Zu diesen Funktionen zählen Exponentialgleichungen, Polynome, Potenzreihen, rationale Funktionen, Fourierreihen, die Gauß-Funktion, Sinussummenfunktionen sowie die zweiparametrische Weibullverteilung. Neben diesen vorgefertigt implementierten Standardmodellen besteht die Möglichkeit, allgemeine lineare und nichtlineare Gleichungen zur Kurvenanpassung zu verwenden. Für selbst definierte Funktionen sind verschiedene Parameter, unter anderem Start- und Grenzwerte, sowie Konvergenzkriterien für eine gute Ausgleichsrechnung vonnöten. Die Methode der kleinsten Quadrate minimiert die Summe der quadratischen Abweichungen. Die Abweichung, auch Residuum genannt, des  $i$ -ten Datenpunktes wird als Differenz des gemessenen Wertes  $y_i$  und des angepassten Schätzwertes  $\hat{y}_i$  definiert

$$r_i = y_i - \hat{y}_i \quad (5.10)$$

Zur Bewertung der Güte der Kurvenanpassung wird das Bestimmtheitsmaß  $R^2$  herangezogen.  $R^2$  kann mit dem Mittelwert  $\bar{y}$  der  $y_i$ -Werte wie folgt berechnet werden

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad (5.11)$$

Das Bestimmtheitsmaß liefert Werte zwischen 0 und 1, wobei Werte näher bei 1 auf eine bessere Anpassung hinweisen [75, 76].

MATLAB® bietet neben dem Bestimmtheitsmaß noch weitere Kenngrößen zur Beurteilung der Anpassungsgüte sowie eine graphische Darstellungsmöglichkeit der normalisierten Residuen oder der Konfidenz- und Vorhersagebereiche.

Am Beispiel einer gemessenen feldstärkeabhängigen Widerstandscharakteristik eines Endenglimmschutzbandes sollen die dafür geeigneten MATLAB®-Standardmodelle zur Kurvenanpassung verglichen werden.

Eine Übersicht über die verwendeten Exponential- („exp1“, „exp2“), Potenz- („power1“, „power2“) und Polynommodelle („poly1“ bis „poly7“), mit der ihnen hinterlegten Funktion und dem bei Anpassung mit Standardparametern erzielten Bestimmtheitsmaß, sind in Tabelle 5.2 aufgelistet.

Tabelle 5.2 Kurvenanpassung mit MATLAB®-Standardmodellen und erzieltes Bestimmtheitsmaß  $R^2$

Modell	Funktion	$R^2$
„exp1“	$y=a \cdot \exp(b \cdot x)$	0,99831
„exp2“	$y=a \cdot \exp(b \cdot x)+c \cdot \exp(d \cdot x)$	0,99997
„power1“	$y=a \cdot x^b$	0,99428
„power2“	$y=a \cdot x^b+c$	0,99918
„poly1“	$y=p_1 \cdot x+p_2$	0,74071
„poly2“	$y=p_1 \cdot x^2+p_2 \cdot x+p_3$	0,96163
„poly3“	$y=p_1 \cdot x^3+p_2 \cdot x^2+p_3 \cdot x+p_4$	0,99538
„poly4“	$y=p_1 \cdot x^4+p_2 \cdot x^3+p_3 \cdot x^2+p_4 \cdot x+p_5$	0,99955
„poly5“	$y=p_1 \cdot x^5+p_2 \cdot x^4+p_3 \cdot x^3+p_4 \cdot x^2+p_5 \cdot x+p_6$	0,99997
„poly6“	$y=p_1 \cdot x^6+p_2 \cdot x^5+p_3 \cdot x^4+p_4 \cdot x^3+p_5 \cdot x^2+p_6 \cdot x+p_7$	1,00000
„poly7“	$y=p_1 \cdot x^7+p_2 \cdot x^6+p_3 \cdot x^5+p_4 \cdot x^4+p_5 \cdot x^3+p_6 \cdot x^2+p_7 \cdot x+p_8$	1,00000

In Bild 5.19 sind die anzupassenden Messwerte sowie die Ausgleichsergebnisse der jeweils zwei Standard-Exponential- und Potenzfunktionen zur besseren Übersichtlichkeit in einfach logarithmischer Skalierung dargestellt.

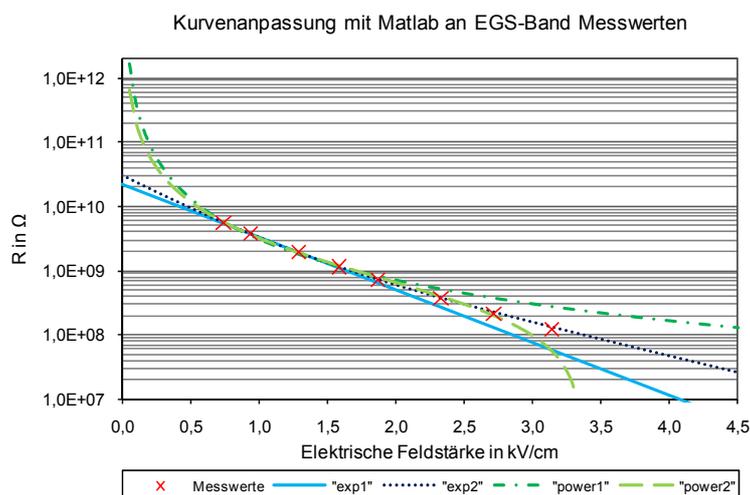
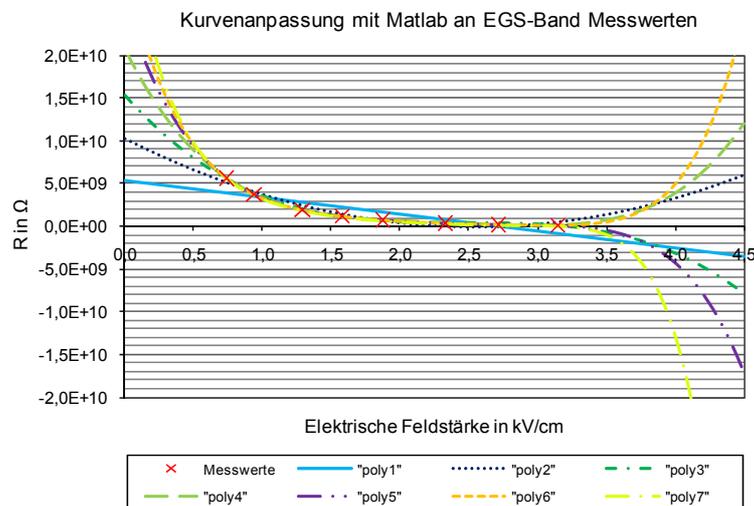


Bild 5.19 Kurvenanpassung mit MATLAB®-Standard-Exponential- und Potenzfunktionen

Eine Extrapolation der Ausgleichskurve über den Messbereich ist augenscheinlich nur für beide Exponentialfunktionen sinnvoll. Mit Potenzfunktionen lassen sich die Messwerte zwar mit einem hohen Bestimmungsmaß annähern, der Kurvenverlauf außerhalb des Messbereiches weicht aber stark vom vermuteten Verlauf ab.

Bei den Modellen mit nur zwei Parametern, „exp1“ und „power1“, wird durch die Verwendung der Methode der kleinsten Quadrate die beste Übereinstimmung mit den höchsten Widerstandsmesswerten erzielt.

Eine weitere Möglichkeit bietet MATLAB® durch die Anpassung mit Polynomfunktionen bis zur neunten Ordnung. Da jedoch nur acht Datenpunkte für eine Analyse vorliegen, kann maximal ein Polynom siebter Ordnung berechnet werden. Ab einem Polynom vierter Ordnung werden annehmbare Bestimmtheitsmaße erreicht. Bei Polynomen sechster und siebter Ordnung erzielt  $R^2$  sogar den Maximalwert von 1, was bedeutet, dass alle Residuen gleich Null sind und sich die Variable  $y$  somit vollständig durch das Regressionsmodell erklären lässt. Wie bei einer Anpassung mittels Potenzfunktionen bereits festgestellt, gilt ebenso für Polynomfunktionen eine gute Übereinstimmung von Daten und Schätzwerten nur im betrachteten Messbereich und wie aus Bild 5.20 ersichtlich, scheint keine Extrapolation zu Werten geringerer oder größerer Feldstärken geeignet möglich zu sein.



*Bild 5.20 Kurvenanpassung mit Polynomen 1. bis 7. Ordnung*

Aus diesen Vorbetrachtungen zur Auswertung von Messdaten durch Kurvenanpassung lässt sich zusammenfassend feststellen, dass eine Schätzung mit hoher Anpassungsgüte durch verschiedenste Funktionen mit Hilfe mathematisch-wissenschaftlicher Programmpakete wie MATLAB® möglich ist. Um jedoch auch fundiert über den Bereich der vorliegenden Datenwerte hinaus extrapolieren zu können, sollten im Idealfall physikalische Mechanismen und ihre mathematischen Zusammenhänge oder wenigstens Erfahrungsfunktionen bekannt sein.

## 6 Charakterisierung von Füllstoffen und Geweben

Am Beginn des experimentellen Untersuchungsteiles steht die Charakterisierung von Füllstoffen im Mittelpunkt. Technische Ruße (engl.: *carbon black*) werden seit der Mitte des vorigen Jahrhunderts zur leitfähigen Modifikation isolierender Materialien, insbesondere von Kunststoffen, industriell eingesetzt [28]. Die elektrische Leitfähigkeit dieser Ruße aber auch von Graphit, die als leitende Füllstoffe in Außenglimmschutzbändern und -lacken enthalten sind, war bereits Gegenstand ausführlicher Untersuchungen. Ergebnisse dazu finden sich unter anderem in [28, 38, 56, 57, 77]. Der Fokus dieser Arbeit liegt daher auf der Charakterisierung halbleitender Füllstoffe und Gewebe mit nichtlinearen Eigenschaften, die für den Einsatz in Endenglimmschutzsystemen rotierender elektrischer Hochspannungsmaschinen in Frage kommen.

### 6.1 Übersicht der untersuchten Materialien

Tabelle 6.1 zeigt eine Übersicht der untersuchten Füllstoffe und Gewebe. Neben der jeweiligen Kurzbezeichnung sind die Werkstofftypen sowie beschreibenden Eigenschaften und sofern verfügbar, die mittlere Korngröße  $d_{s50}$  angegeben.

Tabelle 6.1 Untersuchte Materialien

#	Werkstoff	Eigenschaft	$d_{s50}$ in $\mu\text{m}$
SiC_1	Siliciumcarbid	Grünes SiC, Körnung F 240	44,5
SiC_2	Siliciumcarbid	Grünes SiC, Körnung F 400	17,3
SiC_3	Siliciumcarbid	Grünes SiC, Körnung F 600	9,3
SiC_4	Siliciumcarbid	Grünes SiC, Körnung F 1200	3,0
SiC_5	Siliciumcarbid	Dunkles SiC, Körnung F 240	44,5
SiC_6	Siliciumcarbid	Dunkles SiC, Körnung F 360	22,8
SiC_7	Siliciumcarbid	Dunkles SiC, Körnung F 600	9,3
SiC_8	Siliciumcarbid	Dunkles SiC, Körnung F 1200	3,0
SiC_9	Siliciumcarbid	wie SiC_6, anderer Hersteller	22,8
SiC_10	Siliciumcarbid	Rundes SiC, Körnung F 320, BET 2,3 m <sup>2</sup> /g	20,0
SiC_11	Siliciumcarbid	wie SiC_10 mit leichter Temperaturbehandlung	20,0
SiC_12	Siliciumcarbid	wie SiC_10 mit mittlerer Temperaturbehandlung	20,0
SiC_13	Siliciumcarbid	wie SiC_10 mit mittlerer Temperaturbehandlung	20,0
SiC_14	Siliciumcarbid	wie SiC_10 mit intensiver Temperaturbehandlung	20,0
SiC_15	Siliciumcarbid	Feinstkörnung	0,7
SiC_16	Siliciumcarbid	Feinstkörnung mit Coating für Epoxidharze	0,7
ZnO_1	Zinkoxid	99,7 % ZnO, BET 5 m <sup>2</sup> /g	<45,0
ZnO_2	Zinkoxid	99,9 % ZnO, BET 3,6 m <sup>2</sup> /g	<42,0
ZnO_3	Zinkoxid	99,9 % ZnO, BET 8,5 m <sup>2</sup> /g	<42,0
ZnO_4	Zinkoxid	99,8 % ZnO	0,6
ZnO_5	Zinkoxid	93 % ZnO, BET 25-35 m <sup>2</sup> /g	
Al2O3_1	Aluminiumoxid	99,55 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33,5
BN_1	Bornitrid	99,3 % BN, BET 13 m <sup>2</sup> /g	3,0
BN_2	Bornitrid	99,6 % BN, BET <3,5 m <sup>2</sup> /g	12,0
BaTiO3_1	Bariumtitanat	99 % BaTiO <sub>3</sub>	1,7
Gew_1	SiC-Gewebe	300 g/m <sup>2</sup> Leinwandbindung	

*Siliciumcarbid* (SiC) ist der derzeit eingesetzte Standardfüllstoff für Endenglimmschutzbänder und -lacke. Die Typen SiC\_1 bis SiC\_9 sind handelsübliche Schleifmittelqualitäten in unterschiedlicher Dotierung (grün oder dunkel) mit verschiedenen mittleren Korngrößen. Die Korngrößenverteilung wird nach der FEPA<sup>11</sup>-Norm 42-2:2006 für die Mikrokörnungen F 230 ( $d_{s50}=53 \mu\text{m}$ ) bis F 2000 ( $d_{s50}=1,2 \mu\text{m}$ ) durch Sedimentation bestimmt. Neben diesen Standardtypen wurden neuartige kugelförmige Siliciumcarbidpartikel mit unterschiedlichem Widerstandsverhalten aufgrund von Temperaturbehandlung (SiC\_10 bis SiC\_14) sowie SiC-Feinstkörnungen im Submikron-Bereich (SiC\_15 und SiC\_16) untersucht.

Die spannungsabhängige Widerstandseigenschaft von *Zinkoxid* (ZnO) wird in Varistoren [78, 79] aber auch zur Feldsteuerung in Kabelendverschlüssen [80] ausgenutzt. Bei den Zinkoxidtypen ZnO\_1 bis ZnO\_5 handelt es sich um für Varistoranwendungen empfohlene Pulver in unterschiedlicher Reinheit und verschiedener spezifischer Oberfläche (BET<sup>12</sup>-Wert).

*Aluminiumoxid* ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) wird als Füllstoff zur Modifikation dielektrischer Eigenschaften von Isolierstoffen eingesetzt. Die Kriechstromfestigkeit und Erosionsbeständigkeit können dabei verbessert und die relative Permittivität sowie Wärmeleitfähigkeit gesteigert werden [81, 82]. Mit der Standard-Aluminiumoxidtype Al2O3\_1 soll dieser Füllstoff hinsichtlich seiner Leitfähigkeit bewertet werden.

Zur Erhöhung der thermischen Leitfähigkeit von Isolierstoffen eignet sich der Füllstoff *Bornitrid* (BN) [83]. Auch zur Verbesserung des Wärmetransportes von Glimmerisolierungen wurde Bornitrid bereits getestet [84]. Aufgrund dieser Bedeutung für das Isoliersystem rotierender elektrischer Maschinen wurden zwei Bornitridtypen BN\_1 und BN\_2 mit unterschiedlicher Partikelgröße untersucht.

*Bariumtitanat* ( $\text{BaTiO}_3$ ) weist als ferroelektrisches Material eine feldstärkeabhängige Permittivität und eine nichtlineare Wechselstromwiderstandscharakteristik auf, womit es insbesondere für refraktive Feldsteuerungen in Frage kommt [85]. Für die Untersuchung der Gleichstromleitfähigkeit sowie der frequenzabhängigen relativen Permittivität wurde ein zu 99 % reines Bariumtitanatpulver BaTiO3\_1 herangezogen.

Elektrisch halbleitende *keramische Siliciumcarbidfasern* werden als Gewebe in Hochtemperaturanwendungen (wie Turbinen oder Gasbrennern) oder aufgrund ihrer Radarabsorptionseigenschaften militärisch genutzt [23, 86]. Von einem Siliciumcarbidgewebe Gew\_1 (Si-Ti-C-O Komposition) in Leinwandbindung mit einem Flächengewicht von  $300 \text{ g/m}^2$  und einer Dicke von 0,34 mm wurden der spezifische Durchgangs- und Oberflächenwiderstand gemessen. Das Gewebe besteht aus 17 Fäden pro Inch in Kett- und Schussrichtung, wobei ein Faden aus 1600 Einzelfilamenten mit einem Durchmesser von  $8,5 \mu\text{m}$  aufgebaut ist.

## **6.2 Diskussion weiterer leitender und halbleitender Füllstoffe**

Neben den soeben vorgestellten Materialien, deren Widerstandsverhalten untersucht wurde und im Folgenden eingehend diskutiert wird, gibt es eine Vielzahl an weiteren leitfähigen Füllstoffen. Einen guten Überblick über leitfähige Additive geben [28] und [32].

---

<sup>11</sup> Federation of European Producers of Abrasives

<sup>12</sup> BET-Oberfläche nach Brunauer, Emmett und Teller

Wie in Kapitel 4.2 erläutert wurde, sollten Polymere zur Einstellung einer stabilen und reproduzierbaren Leitfähigkeit im überperkolativen Bereich gefüllt werden. In diesem Bereich wird das Widerstandsverhalten des Composite maßgeblich vom Widerstand des Füllstoffes bestimmt. Endenglimmschutzanordnungen arbeiten grundsätzlich in einem Bereich des spezifischen Durchgangswiderstandes von größer  $10^8 \Omega\text{-cm}$ . Als Grenzwert für den minimalen Widerstand von Füllstoffen wurde aufgrund der Messbereichsgrenzen des implementierten Messsystems (siehe Kapitel 5.5.4) und des Schwerpunktes auf EGS-Anwendungen ein Wert von  $10^6 \Omega\text{-cm}$  festgelegt. Nachstehende Füllstoffe wurden ebenso betrachtet aber aufgrund ihrer zu hohen Leitfähigkeit von weiteren Untersuchungen ausgenommen.

Sehr feinteilige, elektrisch leitfähige Zinkoxid-Typen werden für antistatische Lacke und Beläge verwendet. Der große Vorteil dieser leitfähigen nanoskaligen ZnO-Partikel liegt neben der Absorption von UV-Strahlen darin, dass sich mit ihnen transparente leitfähige Schichten erzeugen lassen. Sie bieten laut Herstellerangaben unter anderem die Möglichkeit, in der Flachbildschirmtechnik als durchsichtige Anode anstelle des teuren Indium-Zinnoxides (ITO – engl.: *indium tin oxide*) oder von intrinsisch leitfähigen Polymeren wie PEDT<sup>13</sup> eingesetzt zu werden. Die mit Aluminium oder Gallium dotierten n-leitenden Partikel weisen jedoch Widerstände weit unter  $10^6 \Omega\text{-cm}$  auf und sind daher nicht für die Anwendung als Endenglimmschutz geeignet.

Die Leitfähigkeit der nichtoxidkeramischen Werkstoffe Borcarbid ( $B_4C$ ), Calciumhexaborid ( $CaB_6$ ), Titandiborid ( $TiB_2$ ) und Zirkonborid ( $ZrB_2$ ) sowie der Metalloxide Kupferoxid ( $CuO$ ), Titandioxid ( $TiO_2$ ) und Eisenoxid ( $Fe_3O_4$ ) ist für EGS-Anordnungen ebenfalls zu gering.

In [19] und [81] wird die Verwendung von Partikeln, die mit einem Antimon dotierten Zinnoxid beschichtet sind, beschrieben. Als Kernmaterial sind kugelförmige Partikel aus Siliciumdioxid ( $SiO_2$ ) oder Titandioxid ( $TiO_2$ ), plättchenförmige Glimmerpartikel aber auch reine Antimon dotierte Zinnoxidpartikel, kommerziell erhältlich. Der spezifische Durchgangswiderstand all dieser Partikel liegt jedoch ebenso unter der  $10^6 \Omega\text{-cm}$  Grenze für weitere Untersuchungen. Für AGS-Anwendungen sind diese Materialien aber durchaus von Interesse.

Im Zusammenhang mit der Leitfähigkeit von Kunststoffen kommen in der Literatur noch zwei weitere sehr interessante Materialgruppen häufig vor: Kohlenstoff-Nanoröhren (engl.: *carbon nanotubes*, CNTs) als allotrope Modifikation des Kohlenstoffs [46] und intrinsisch leitende Polymere [28]. Das elektrische Perkolationsverhalten von CNTs ist Gegenstand umfangreicher Studien. Einen Überblick über erreichbare Perkolationschwellen kommerziell erhältlicher Nanotubes geben Bauhofer und Kovacs in [87]. Große Herausforderungen beim Einsatz von Kohlenstoff-Nanoröhren stellen die Dispergierung, Stabilität und Verarbeitbarkeit dar. Abhilfe schaffen hier bereits vorgemischte CNT-Harzdispersionen und so genannte *Masterbatches* [88]. Spätestens die Verleihung des Chemie-Nobelpreises an die Professoren Heeger, MacDiarmid und Shirakawa für die Entwicklung selbstleitender Kunststoffe im Jahr 2000 [89] unterstreicht die Bedeutung konjugierter Polymere.

---

<sup>13</sup> Poly(3,4-ethylenedioxythiophen)

Großtechnische Anwendung finden hoch entwickelte Polymertypen, wie beispielsweise PEDT, als antistatische und elektrisch leitfähige Beläge, als transparenter Leiter in Elektrolumineszenzanwendungen, in druckbaren Leiterplatten, in organischen Leuchtdioden, Photovoltaikzellen und Sensoren [90].

### 6.3 Eigenschaften der gemessenen Füllstoffe und Gewebe

Die individuellen Eigenschaften von Füllstoffen haben unterschiedliche Auswirkungen auf das Leitfähigkeits- und vor allem auf das Perkolationsverhalten (siehe Kapitel 4) gefüllter Kunststoffe. Weiters beeinflusst die Wahl des Füllstoffes das Dispergierverhalten, das Oberflächenerscheinungsbild, die mechanischen Eigenschaften und das Preis-Leistungs-Verhältnis.

#### 6.3.1 Allgemeine Kenngrößen

Zur Charakterisierung von Füllstoffen gibt es einige wichtige allgemeine Kenngrößen, wie die Primärpartikelgröße, die Struktur oder die spezifische Oberfläche. Für die leitenden Pigmente Ruß und Graphit sind darüber hinaus eine Vielzahl an weiteren Merkmalen spezifiziert, auf die an dieser Stelle aber nicht näher eingegangen werden soll.

##### **Primärpartikelgröße und Korngrößenverteilung**

Die Primärteilchengröße von Rußen liegt etwa zwischen 10 nm und 100 nm, dagegen haben Graphite Teilchengrößen im  $\mu\text{m}$ -Bereich ( $d_{90} \geq 4 \mu\text{m}$ ) [91]. Bei anderen Füllstoffen spricht man hingegen meist von einer Korngrößenverteilung, die mittels Laserbeugung, Sedimentation oder Siebung bestimmt wird. Bei Korngrößenverteilungen sind statistische Parameter wie beispielsweise der  $d_{s50}$  Mittelwert nach der FEPA-Norm für Schleifmittel definiert. Zur Charakterisierung der äußeren Beschaffenheit werden weiters oft Werte für die Schüttdichte angegeben.

##### **Struktur**

Bei Rußen lässt sich die Struktur durch eine Messung der Ölabsorption in ml/100 g messen. Während des Herstellungsprozesses von Ruß bilden sich aus einzelnen Primärpartikeln Aggregate. Diese Aggregate können aufgrund der Van-der-Waals-Kraft weiter zu größeren Agglomeraten zusammenwachsen und werden als Struktur erfasst (Bild 6.1) [91].

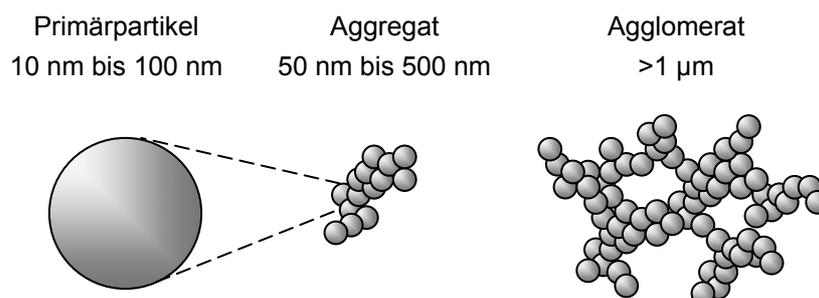


Bild 6.1 Struktur von Rußen, nach [92]

Während Ruße aufgrund ihrer Primärpartikelgröße im Nanometerbereich selbstständig agglomerieren, werden andere sehr feinteilige Pulver im Herstellungsprozess agglomeriert, um extreme Staubbildung zu vermeiden und die Verarbeitbarkeit zu verbessern. Die Siliciumcarbid Feinstkörnungen SiC\_15 und SiC\_16 mit einem  $d_{s50}$ -Wert von  $0,7\ \mu\text{m}$  werden zu Agglomeraten mit mittleren Durchmessern von etwa  $70\ \mu\text{m}$  sprühgetrocknet. Diese weichen Agglomerate haben jedoch nur eine sehr schwache Bindung und lösen sich beim Einrühren in Wasser oder einer Harzmatrix sofort auf. Bild 6.2 zeigt eine REM<sup>14</sup>-Aufnahme dieser SiC-Agglomerate.

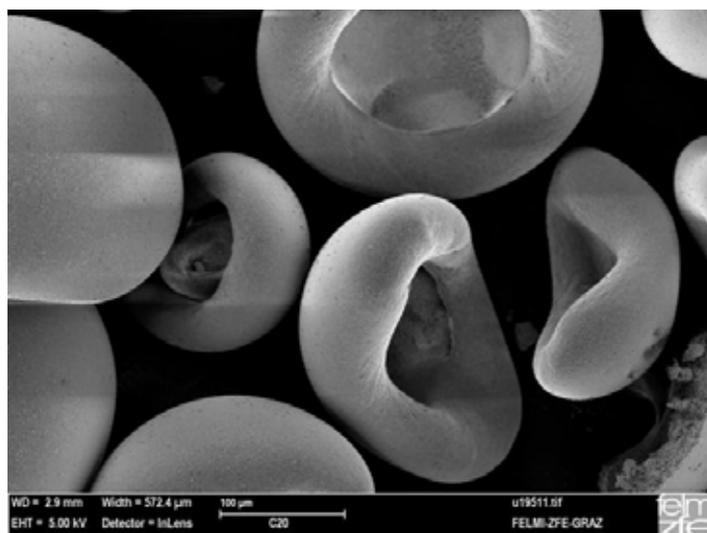


Bild 6.2 REM-Aufnahme von Agglomeraten der Siliciumcarbid-Feinstkörnung SiC\_15

### **Spezifische Oberfläche**

Die spezifische Oberfläche erfasst komplex die Teilchengröße und Porosität, wobei sie mit abnehmender Partikelgröße und zunehmender Oberflächenrauigkeit steigt. Grundsätzlich werden Adsorptionsmethoden eingesetzt, um die Gesamtheit aller Oberflächen inklusive der inneren Oberflächen von Poren und Hohlräumen zu bestimmen. Mit der Gasadsorption (bevorzugt Stickstoff) nach Brunauer, Emmett und Teller kann die sogenannte BET-Oberfläche (nach ISO 9277) in  $\text{m}^2/\text{g}$  bestimmt werden. Leitfähigkeitsruße haben eine BET-Oberfläche zwischen  $50\ \text{m}^2/\text{g}$  und  $1400\ \text{m}^2/\text{g}$ , während Graphite vergleichbar niedrigere Werte zwischen  $2\ \text{m}^2/\text{g}$  und maximal  $300\ \text{m}^2/\text{g}$  aufweisen. Die runde Siliciumcarbidkörnung SiC\_10 hat ebenfalls eine geringe spezifische Oberfläche von  $2,3\ \text{m}^2/\text{g}$ .

### **6.3.2 Siliciumcarbid**

Siliciumcarbid ist ein indirekter Verbindungshalbleiter aus Elementen der IV. Gruppe des Periodensystems mit einem großen Bandabstand, wie etwa von  $2,86\ \text{eV}$  für die Polytype 6H-SiC [33]. Aufgrund seiner hohen Wärmeleitfähigkeit und Temperaturbeständigkeit sowie großen Härte (Mohssche Härte von etwa 9) findet SiC ein breites Applikationsgebiet.

---

<sup>14</sup> Rasterelektronenmikroskop

Neben dem Einsatz als einfaches Schleifmittel kann Siliciumcarbid trotz des indirekten Bandüberganges in blauen oder ultravioletten (UV) Leuchtdioden und Photodetektoren verwendet werden. SiC eignet sich auch bestens für alle Hochtemperatur-, Hochleistungs- und Hochfrequenzelektronikanwendungen, auch in Umgebungen mit hoher Strahlenbelastung [93]. Wurden Varistoren für den Überspannungsschutz früher mit SiC gefertigt, kommt mittlerweile aufgrund der größeren Nichtlinearität hauptsächlich Zinkoxid zum Einsatz [78].

Siliciumcarbid existiert in mehr als 250 verschiedenen kubischen, hexagonalen oder rhomboedrischen Kristallstrukturen, den so genannten Polytypen. Die hexagonalen (4H, 6H, ...) und rhomboedrischen Polytypen (15R, ...) werden kollektiv als  $\alpha$ -SiC und die einzige kubische Polytype (3C) als  $\beta$ -SiC bezeichnet [93]. Das unterschiedliche Leitfähigkeitsverhalten von  $\alpha$ - und  $\beta$ -SiC wird in [58] beschrieben. Für die Anwendung in Endenglimmschutzsystemen wird üblicherweise  $\alpha$ -SiC verwendet, nach [94] könnte aber ebenso  $\beta$ -SiC eingesetzt werden. Alle in dieser Arbeit untersuchten Siliciumcarbiditypen bestehen aus  $\alpha$ -SiC mit einem Großteil an Polytype 6H.

Nach dem Acheson-Verfahren wird SiC durch carbothermische Reduktion von Quarzsand und Petrolkoks bei Temperaturen von 2000 °C bis 2400 °C gemäß der Gleichung



hergestellt. Hochreines Siliciumcarbid kann über Gasphasenreaktionen aus Siliciumhalogeniden und Kohlenwasserstoffen oder durch Zersetzung von Methyl- oder Methylchlorsilanen hergestellt werden, wobei meist  $\beta$ -SiC entsteht [95]. Undotiertes SiC enthält üblicherweise, durch den Produktionsprozess bedingte Verunreinigungen an Stickstoff und ist somit n-leitend. Eine gezielte Dotierung kann während der Synthese oder durch Diffusion sowie Ionenimplantation erfolgen. Grünes Siliciumcarbid ist ein n-Leiter mit Donatoren wie Stickstoff oder Phosphor. Dunkles oder schwarzes SiC ist mit Akzeptoren wie Aluminium, Bor oder Gallium p-leitend dotiert. P-leitendes SiC ist meist viel stärker dotiert und weist deshalb eine höhere elektrische Leitfähigkeit auf. Für spannungsabhängige Widerstände wird daher überwiegend dunkles Material verwendet [93, 96].

Die Anzahl der Kornkontakte, und damit die Korngröße, hat neben der Dotierung ebenfalls einen wesentlichen Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit. Mit feiner werdender Körnung steigt die Anzahl der Kornkontakte bei gleichem Elektrodenabstand und die Leitfähigkeit nimmt ab [60].

Die Stromleitungsmechanismen in SiC-Kristallen und zwischen SiC-Kontakten sind komplex und die Erklärungsansätze vielseitig [96]. Nach den Untersuchungen von Martensson [62, 97, 98] können SiC-Kornkontakte mikroskopisch durch Schottky-Übergänge modelliert werden. Die Potentialbarrieren durch Raumladungsrandschichten an den oxidischen Grenzflächen steuern den Ladungstransport wie zwei gegenparallel geschaltete Schottky-Übergänge. Der dominante Leitungsmechanismus bei stark dotiertem SiC ist Tunneln aufgrund von Feldemission. Kornübergänge können durch einen nichtlinearen Gleichstromwiderstand  $R_S$  und eine nichtlineare Kapazität  $C_S$  dargestellt werden. Die Kapazität  $C_S$  repräsentiert die Kapazität des Schottky-Überganges in Sperrichtung. Der Einfluss des umgebenden Dielektrikums und der Geometrie auf den Kornkontakt wird durch eine weitere Kapazität  $C_D$  dargestellt.

Jeder Kornübergang ist unterschiedlich und durch verschiedene Kontaktflächen variieren auch der Kontaktwiderstand  $R_S$  und die Schottky-Kapazität  $C_S$ .

Unterschiede in der Geometrie des Kontaktes wirken sich auch auf die Kapazität  $C_D$  aus. Dieses Ersatzschaltbild eines Siliciumcarbid-Kornkontaktes wird in Bild 6.3 gezeigt.

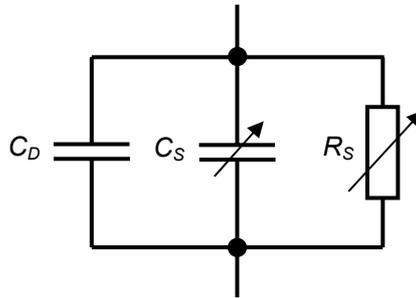


Bild 6.3 Ersatzschaltbild eines SiC-Kornkontaktes, nach [62]

Bei Anlegen einer Gleichspannung sind nur die Gleichstromwiderstände der Kontakte  $R_S$  für den Stromtransport verantwortlich. Ein einziger effektiver Kornkontakt reicht daher für die Charakterisierung eines ganzen SiC-Pulvers [62].

Für die halbleitende Ausrüstung von Endenglimmschutzsystemen kommen üblicherweise grüne oder dunkle SiC-Schleifmittelqualitäten zum Einsatz und waren auch der Gegenstand der meisten bisherigen Untersuchungen [62, 97, 98]. Diese Körner zeichnen sich durch eine stark unregelmäßige und scharfkantige Struktur aus. Dadurch ergeben sich einerseits prozesstechnische Herausforderungen in der Herstellung von EGS-Bändern aufgrund der Abrasivität, aber auch ein undefiniertes Kornkontaktverhalten bei der Füllung von Polymeren. Bild 6.4 zeigt eine REM-Aufnahme von der Schleifmittelkörnung SiC\_2.

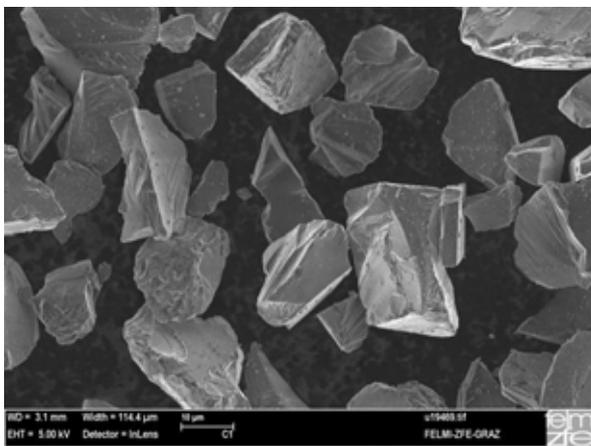


Bild 6.4 REM-Aufnahme SiC\_2

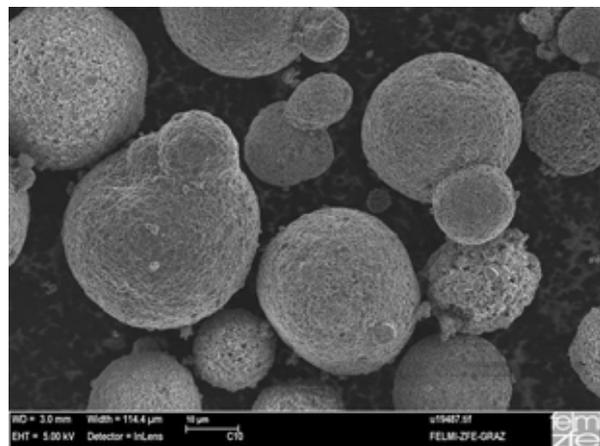


Bild 6.5 REM-Aufnahme SiC\_10

Das Perkolationsverhalten von scharfkantigen SiC-Körnern im Vergleich zu abgerundeten Partikeln in einem EPDM-Kautschuk wird in [99] diskutiert. In dieser Arbeit wird der Ansatz von abgerundeten Schleifkörnern anhand der Untersuchung neuartiger, perfekt kugelförmiger Siliciumcarbidteilchen weiter verfolgt. In der REM-Aufnahme in Bild 6.5 ist der runde Füllstoff SiC\_10 im gleichen Maßstab wie das SiC-Standardkorn in Bild 6.4 zu sehen. Durch den Herstellungsprozess dieser harten Agglomerate, die hauptsächlich in hoch verschleißfesten Kunststoffen Anwendung finden, bildet sich eine leitende Kohlenstoffschicht an der Partikeloberfläche. Durch Temperaturbehandlung lässt sich diese Kohlenstoffoberfläche entfernen.

Bei hohen Kalzinationstemperaturen entsteht jedoch eine ausgeprägte isolierende Schicht aus  $\text{SiO}_2$ . Die REM-Aufnahmen in Bild 6.6 und Bild 6.7 zeigen, etwas weiter vergrößert, die Oberfläche von kugelförmigem Siliciumcarbid ohne Temperaturbehandlung (SiC\_10) und nach einem Kalzinationsschritt (SiC\_14).

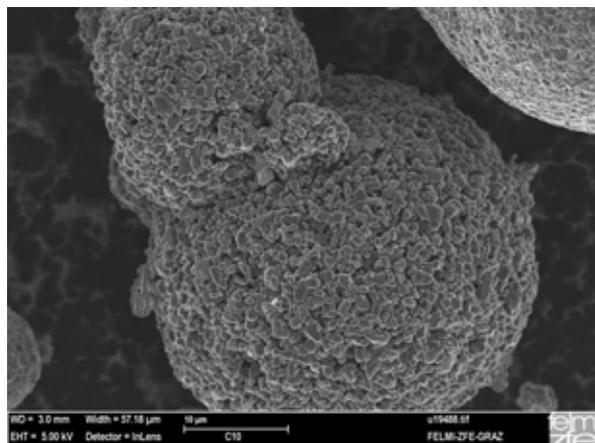


Bild 6.6 REM-Aufnahme SiC\_10

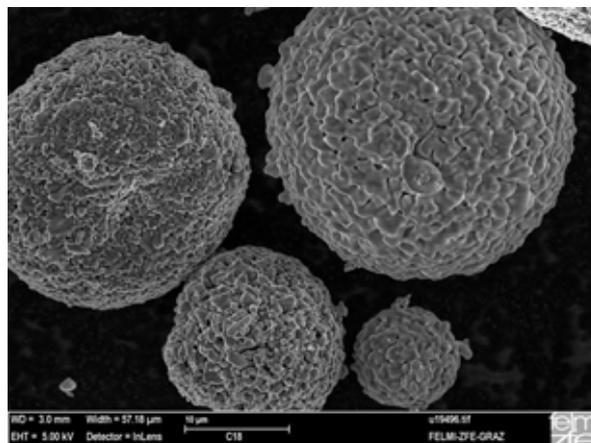


Bild 6.7 REM-Aufnahme SiC\_14

### 6.3.3 Zinkoxid

Zinkoxid ist ein direkter II/VI-Halbleiter mit einem Bandabstand von circa 3,3 eV bei 300 K. Aufgrund des hohen Bandabstandes weist ZnO keine nennenswerte intrinsische Leitfähigkeit auf, es ist aber durch vorhandene Sauerstoffleerstellen n-leitend. Durch Dotierung mit Elementen wie Aluminium, Gallium oder Indium lassen sich sehr hohe Leitfähigkeiten erreichen. P-leitendes Zinkoxid ist sehr schwer und noch nicht reproduzierbar herstellbar [30, 34, 100].

Neben der Verwendung als weißes Farbpigment oder UV-Absorber wird die Halbleitfähigkeit von Zinkoxid in Varistoren oder optoelektronischen Applikationen ausgenutzt. In ZnO-Varistoren bildet jedes Kornpaar einen so genannten Mikrovaristor mit einer Potentialbarriere von 2,5 V bis 3,5 V. Sobald an allen Korngrenzen die anliegende Spannung größer als die Durchbruchspannung ist, fließt ein Strom und der Varistor leitet [30]. Der Vorteil von Zinkoxid bei Überspannungsableitern liegt darin, dass im Gegensatz zu SiC-Ableitern die Serienfunkenstrecke entfallen kann. Metalloxidableiter bestehen üblicherweise zu etwa 90 % aus ZnO, der Rest setzt sich aus verschiedenen Dotierelementen in Form von Oxiden seltener Erden zusammen [79]. Zinkoxid wird in der Form von Mikrovaristoren auch zur Feldsteuerung in Kabelendverschlüssen eingesetzt. Unter Mikrovaristoren versteht man in diesem Zusammenhang kleine, kugelförmig gesinterte und dotierte ZnO-Partikel. Im Gegensatz zu gängigen Varistorcomposites beruht das nichtlineare Verhalten dieser Mikrovaristoren auf den intrinsischen Eigenschaften der Partikel und nicht aufgrund schwierig zu beherrschender Korn-zu-Korn-Kontakte [80, 101].

### 6.3.4 Weitere Füllstoffe

*Aluminiumoxid* ist ein sehr vielseitig eingesetzter oxidkeramischer Werkstoff. Es kommt in der Natur als Korund ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) vor oder wird zum Großteil im Bayer-Prozess aus Bauxit hergestellt.

Mit hochreinem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sind Wärmeleitfähigkeiten von bis zu  $40 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$  erreichbar und sein spezifischer Widerstand liegt bei etwa  $10^{15} \Omega\cdot\text{cm}$ . Schon technische Aluminiumoxidqualitäten, mit einer Reinheit von 99,5 Gewichtsprozent, weisen einen um zwei Größenordnungen kleineren Widerstandswert auf und mit weiter abnehmendem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt nimmt der Widerstand weiter ab. Aufgrund hervorragender Hochtemperatüreigenschaften, großer Härte (Mohssche Härte von 9), Abriebfestigkeit und chemischer Resistenz reichen die Anwendungsgebiete von Schleifmitteln, Isolierteilen in Zündkerzen, für Thermoelement-Schutzrohre, Tiegel für Einkristallzucht bis zu Substraten in der Mikroelektronik [29, 95]. In der Hochspannungstechnik steht die Verbesserung dielektrischer Eigenschaften von Isolierstoffen, wie Kriechstromfestigkeit und Erosionsbeständigkeit, durch Füllung mit Aluminiumoxid im Mittelpunkt [81, 82].

*Bornitrid* ist zwar ein indirekter III/V-Halbleiter, weist aber aufgrund des sehr großen Bandabstandes von 6,4 eV spezifische Widerstände im Bereich von etwa  $10^{15} \Omega\cdot\text{cm}$  auf. Diese schlechte Leitfähigkeit sowie eine spezifische Wärmeleitfähigkeit von  $400 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$  in der Ebene von BN-Plättchen machen Bornitrid zum bevorzugten Füllstoff in allen Bereichen, in denen hohe thermische Leitfähigkeit aber auch Isolationseigenschaften gefordert sind [30, 33, 83, 84]. Bornitrid eignet sich aufgrund der Plättchenstruktur auch bestens als Schmiermittel.

*Bariumtitanat* ist ein piezo- und ferroelektrischer Werkstoff. Bei Ferroelektrika tritt eine so genannte spontane Polarisation auf, ohne dass wie beim normalen Dielektrikum ein polarisierendes Feld vorhanden ist. Diese Selbstpolarisation ist jedoch ein stark temperaturabhängiger Effekt. Über einer oberen Grenztemperatur, der ferroelektrischen Curie-Temperatur, tritt keine spontane Polarisation mehr auf, daher wird das Material paraelektrisch. Unterhalb der Curie-Temperatur von  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  zeigt Bariumtitanat Werte der relativen Permittivität  $\epsilon_r$  von mehreren  $10^2$  bis  $10^3$ .  $\text{BaTiO}_3$  eignet sich daher vorzüglich als Kondensator-Werkstoff, nachteilig sind jedoch die starke Temperaturabhängigkeit der Polarisation und ein relativ hoher Verlustfaktor. Als Piezokeramik wird die Erscheinung ausgenutzt, dass sich durch Anlegen einer mechanischen Spannung an den Kristall eine elektrische Polarisation erzeugen lässt und umgekehrt [29, 30]. Aufgrund der feldstärkeabhängigen Permittivität sowie des nichtlinearen Widerstandes bei Wechselstrom können Feldsteuerungen realisiert werden [85].

### 6.3.5 Halbleitendes SiC-Gewebe

Keramische Fasern werden zur Verbesserung der Eigenschaften von polymeren, metallischen und keramischen Werkstoffen eingesetzt. Damit sind Faserverbundwerkstoffe für Hochtemperaturanwendungen (z. B. Gasturbinen in Luftfahrt und Kraftwerken), Wärmeisolationen und -dämmungen möglich. Oxidische Alumosilicatifasern aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  sowie nichtoxidische Fasern aus Siliciumcarbid sind die wichtigsten Vertreter dieser Gruppe.

Polykristalline SiC-Fasern werden durch Verspinnen von Polycarbosilanen (PCS) oder Polytitanocarbosilanen (PTC) und anschließender Pyrolyse in Stickstoff hergestellt.

Es sind mit diesem Verfahren sehr dünne Fasern mit Durchmessern zwischen 8  $\mu\text{m}$  und 15  $\mu\text{m}$  realisierbar, die hohe Zugfestigkeiten von 2 GPa bis 3 GPa sowie einen Elastizitätsmodul von etwa 200 GPa bis 440 GPa aufweisen [23, 86, 95]. Kommerziell verfügbar sind auch spezielle halbleitende SiC-Fasern, die derzeit ihre Hauptanwendung nur im militärischen Bereich als Gewebe zur Absorption von Radarstrahlen haben.

## 6.4 Kurvenanpassung nichtlinearer Verläufe

Zur besseren Vergleichbarkeit unterschiedlicher Materialien wurden charakteristische Gleichungen über ihr feldstärkeabhängiges Widerstandsverhalten durch Kurvenanpassung gewonnen. In weiterer Folge können diese Gleichungen in analytischen und numerischen Modellen zur Simulation von Endenglimmschutzbelägen eingesetzt werden. Die allgemeine Methodik der in dieser Arbeit durchgeführten Kurvenanpassungen ist in Abschnitt 5.6 bereits erläutert worden. Nachfolgend sollen bekannte und weitere geeignete Funktionen zur Kurvenanpassung nichtlinearer Verläufe vorgestellt werden. Die Anwendung dieser Modelle auf Füllstoff- und Gewebemesswerte wird dann in Kapitel 6.6 diskutiert.

### 6.4.1 Modelle aus der Literatur

Für die Beschreibung nichtlinearer Widerstandsmaterialien existieren verschiedene empirisch abgeleitete Potenz- und Exponentialgleichungen. Die Spannungs-Strom-Kennlinien von Varistoren, aber auch von SiC-Widerständen, werden oft mithilfe einer Potenzgleichung mit dem Nichtlinearitätsexponenten  $\alpha$  und einer Konstante  $K$  beschrieben [16, 20, 30, 96, 102]

$$I = K \cdot U^\alpha. \quad (6.1)$$

Für Überspannungsableiter in der Hochspannungstechnik wird eine etwas modifizierte Form der Potenzgleichung mit den Konstanten  $I_0$  und  $U_0$  verwendet [97].

$$I = I_0 \cdot \left( \frac{U}{U_0} \right)^\alpha \quad (6.2)$$

Beide Potenzgleichungen 6.1 und 6.2 sind direkt auf den spezifischen Durchgangswiderstand  $\rho$  (anstelle von  $I$ ) in Abhängigkeit von der elektrischen Feldstärke  $E$  (anstelle von  $U$ ) anwendbar.

Die Abhängigkeit des spezifischen Durchgangswiderstandes  $\rho$  von der angelegten elektrischen Feldstärke  $E$  von SiC-Feldsteuerbelägen kann auch durch eine Exponentialfunktion mit der Konstante  $K$  und dem Nichtlinearitätskoeffizienten  $n$  ausgedrückt werden [10, 58, 102]

$$\rho = K \cdot e^{-nE}. \quad (6.3)$$

Parameter  $K$  aus Gleichung 6.3 ist dabei von der Frequenz abhängig und bei Netzfrequenz um ein Vielfaches größer als bei Spannungen mit einer Frequenz von 1 kHz [103].

Gully und Wheeler haben mit der Kurvenanpassung von verschiedenen EGS-Bändern mit folgender Exponentialfunktion sehr gute Übereinstimmungen gefunden [68, 102]

$$\rho = K \cdot e^{-nE^{2/3}}. \quad (6.4)$$

Zur Erklärung der nichtlinearen Leitfähigkeitsmechanismen in Siliciumcarbid werden in der Literatur häufig Schottky- und Poole-Frenkel-Mechanismen genannt, die beide eine Abhängigkeit der Stromdichte  $J$  von  $E^{1/2}$  zeigen [16, 82, 102]. Somit ergeben sich folgende zwei weitere Ansätze für die Abhängigkeit des spezifischen Durchgangswiderstandes  $\rho$  von der Feldstärke  $E$

$$\rho = K \cdot e^{-n \cdot E^{1/2}} \quad (6.5)$$

$$\rho = K \cdot E \cdot e^{-n \cdot E^{1/2}} \quad (6.6)$$

Dieses Verhalten kann auch durch

$$\rho = 1 / \left( a \cdot e^{b(c+E^2)^{1/4}} \right) \quad (6.7)$$

dargestellt werden [102].

Für eine numerische finite Elemente (FE) Analyse ergeben sich bei der Verwendung beider Potenzgleichungen 6.1 und 6.2 Konvergenzprobleme, da der Strom, respektive der spezifische Widerstand, bei keiner anliegenden Feldstärke gegen Unendlich tendiert. Der Widerstand nach Gleichung 6.6 wird hingegen für  $E=0$  auch Null und ist somit ebenfalls nicht für Simulationen geeignet.

#### 6.4.2 Neue Anpassungsansätze

Aufbauend auf den Ergebnissen durchgeführter Kurvenanpassungen von grünem SiC-Pulver (siehe Tabelle 6.2) mit den soeben vorgestellten Modellen aus der Literatur wurden zwei weitere Anpassungsansätze entwickelt. Mit Exponentialgleichungen konnten jeweils die größten Bestimmtheitsmaße erzielt werden. Um eine angemessene Vergleichbarkeit zwischen verschiedenen Kurven zu gewährleisten, wurde die maximale Parameteranzahl in der Anpassungsfunktion auf drei festgelegt.

Mit dem ersten Ansatz soll durch Einführung des zusätzlichen Exponenten  $c$  die Abhängigkeit des spezifischen Durchgangswiderstandes von  $E^{2/3}$  (Gleichung 6.4) oder  $E^{1/2}$  (Gleichung 6.5) genauer untersucht werden.

$$\rho = K \cdot e^{-n \cdot E^c} \quad (6.8)$$

Bei SiC-Materialien konnten mit Gleichung 6.8 gute Anpassungsergebnisse erzielt werden. Aus den ersten Ergebnissen von  $c$  wurde als Vereinfachung eine zusätzliche zweiparametrische Gleichung mit einer Abhängigkeit von  $E^{3/4}$  eingeführt

$$\rho = K \cdot e^{-n \cdot E^{3/4}} \quad (6.9)$$

#### 6.5 Messanordnung und Messablauf

Der spezifische Widerstand der in Tabelle 6.1 aufgelisteten Füllstoffe wurde mit einer speziell konzipierten Pulvermesszelle mit Schutzringelektrodenanordnung (Kapitel 5.5.3) und dem Messsystem, bestehend aus einem per Software ferngesteuerten Elektrometer mit integrierter Festspannungsquelle (Kapitel 5.5.2), ermittelt. Bei vorgegebener Messspannung wurde jeweils der elektrische Widerstand in  $\Omega$  gemessen.

Die effektive Elektrodenfläche  $A$  wurde für jede Messung unter Berücksichtigung des Korrekturkoeffizienten  $B$  ermittelt (Formeln 5.5 und 5.6) und der spezifische Durchgangswiderstand  $\rho$  in weiterer Folge berechnet (Formel 5.4). Durch Division der angelegten Prüfspannung durch die Füllhöhe  $h$  ergibt sich die elektrische Prüffeldstärke  $E$ . In Anlehnung an die Norm IEC 60093 wurde der Widerstandswert nach einer Anlegezeit der Prüfgleichspannung von einer Minute erfasst. Die Messung wurde zur Eliminierung störender Hintergrundströme mit der *alternating polarity method* (Kapitel 5.5.2) durchgeführt. Nach Verwerfung der ersten drei 60 s-Messwerten wurde ein Endwert aus der Gewichtung von fünf Folgemessungen bestimmt. Somit ergibt sich bei einer Messzeit von acht Minuten pro Prüfspannung und gewählten neun Spannungspegeln pro Material eine Gesamtmessdauer von 72 Minuten. Zur statistischen Absicherung wurde die Kennlinie jeden Materials fünfmal wiederholt gemessen.



Bild 6.8 Vollklimatisierter Messplatz für Pulvermessungen

Bild 6.8 zeigt den Messaufbau für Pulvermessungen. Sofern nicht anders gekennzeichnet, wurden alle Pulvermessungen unter dem Normklima von 23 °C und 50 % relativer Luftfeuchte, nach einer vorangegangenen Konditionierung der Füllstoffe (größer 12 Stunden), durchgeführt.

Die Druckaufbringung auf die Pulvermesszelle erfolgte aufgrund der Einfachheit und Konstanz über die lange Messdauer durch Auflagegewichte. Die Füllstoffe wurden mit einer Genauigkeit von 10 mg eingewogen und die Füllhöhe unter Kompression durch Messung des entstehenden Spaltes zwischen dem oberen Stempel und dem Druckzylinder mit einer Fühlerlehre auf 50  $\mu\text{m}$  genau ermittelt.

Der spezifische Oberflächen- und Durchgangswiderstand des keramischen Siliciumcarbidgewebes wurde in der geschirmten Widerstandsmesszelle 8009 (Kapitel 5.5.2) direkt durch Eingabe der Materialdicke in der Messsoftware gemessen. Dabei wurden für die *alternating polarity method* dieselben Parameter wie bei den Füllstoffmessungen gewählt.

Für die Bestimmung der relativen Permittivität von  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{SiC}$  und  $\text{ZnO}$  wurde die Kapazität der in der Pulvermesszelle komprimierten Füllstoffe mit einem LCR-Meter (Wayne Kerr 4237) in Abhängigkeit der Frequenz ermittelt. Die relative Permittivität ergibt sich dann aus dem Verhältnis der gemessenen Kapazität zur geometrischen Leerkapazität der Zelle.

## 6.6 Ergebnisse der Widerstandsmessungen

Die Widerstandsmessergebnisse der untersuchten Füllstoffe und Gewebe werden in diesem Abschnitt vorgestellt und diskutiert.

### 6.6.1 Darstellungsmöglichkeiten und Auswerteverfahren

Für die Funktion von Endenglimmschutzsystemen ist die Spannungsabhängigkeit des Widerstandes von großer Bedeutung. Die Widerstandsmessung wurde daher an allen Materialien bei verschiedenen Prüfspannungen durchgeführt. Die Nichtlinearität spannungsabhängiger Widerstände ist wie in Bild 6.9 am Beispiel eines SiC-Pulvers in der Spannungs-Strom-Kennlinie ersichtlich.

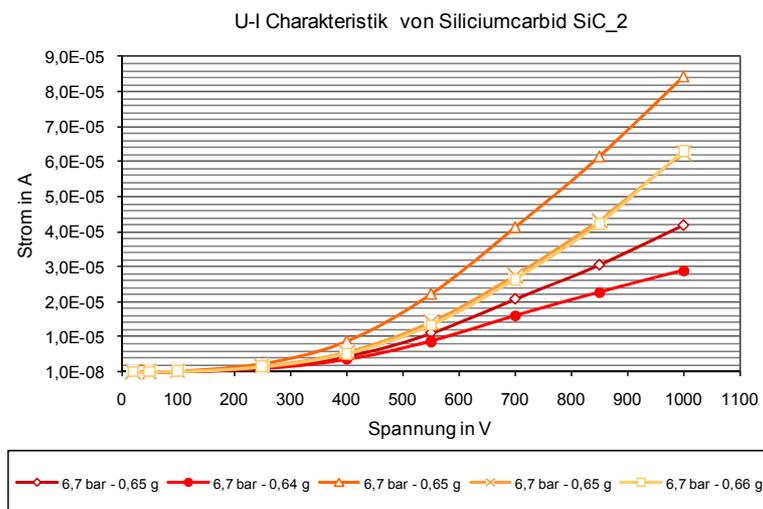


Bild 6.9 Nichtlineare Spannungs-Strom-Kennlinie von Siliciumcarbid

In Bild 6.9 sind der Gesamtmeßstrom und die Gesamtspannung aufgetragen. Für die makroskopische Darstellung von Füllstoffmesswerten bietet sich die durchschnittliche Stromdichte  $J$ , aus Division des Meßstroms  $I$  mit der effektiven Elektrodenfläche  $A$  (Durchmesser  $d$ ), aufgetragen in Abhängigkeit der elektrischen Feldstärke  $E$  (Messspannung  $U$  dividiert durch Füllhöhe  $h$ ) an. Bild 6.11 zeigt diesen Zusammenhang.

Um das Verhalten einzelner Kornkontakte besser studieren zu können, empfiehlt sich nach [62] die Einführung einer Kornkontaktspannung  $U_k$ .

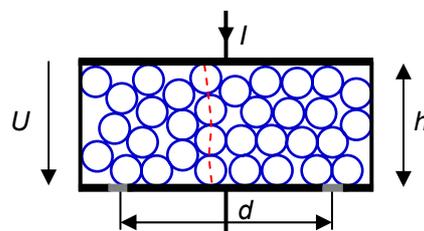


Bild 6.10 Schematische Darstellung der Pulverprobe in der Schutzringmesszelle, nach [62]

Aus der schematischen Darstellung einer Pulverprobe in Bild 6.10 ist ersichtlich, dass die Kontaktspannung aus Division der Gesamtspannung  $U$  durch die Anzahl in Serie liegender Kontakte  $N$  abgeschätzt werden kann.

Durch Division der Füllhöhe  $h$  durch die mittlere Korngröße  $d_{s50}$  wird die mittlere Anzahl der Kontakte  $N$  bestimmt. Diese Zusammenhänge sind in folgender Formel vereint

$$U_k = \frac{U}{N} = U \frac{d_{s50}}{h} = E \cdot d_{50} \quad (6.10)$$

In Bild 6.12 sind dieselben Messwerte wie in Bild 6.10 und Bild 6.11 als Kontaktspannung-Stromdichte-Verlauf dargestellt. Qualitativ sind die Feldstärke-Stromdichte- und die Kontaktspannung-Stromdichte-Verläufe ähnlich, ein Vergleich von Füllstoffen mit unterschiedlicher Korngröße wird aber erst bei Beziehung auf die Kornkontaktspannung möglich.

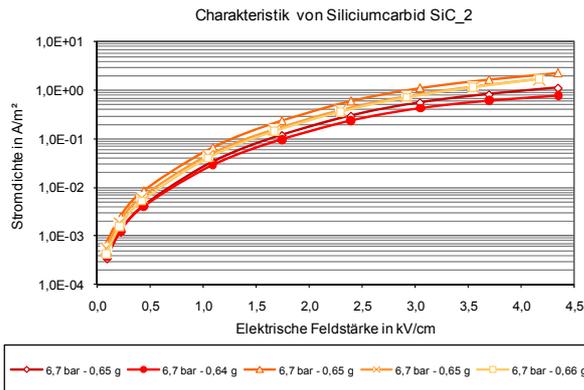


Bild 6.11 Feldstärke-Stromdichte-Verlauf

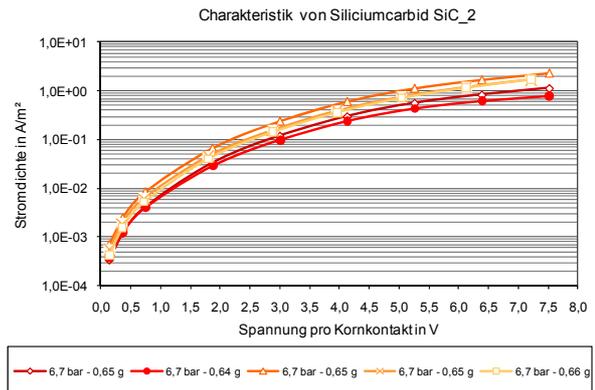


Bild 6.12 Kontaktspannung-Stromdichte-Verlauf

Die zwei Darstellungsvarianten der Messwerte als Verläufe der Stromdichte,  $J=f(E)$  und  $J=f(U_k)$ , können ebenfalls auf den spezifischen Durchgangswiderstand übertragen werden. Im Folgenden werden nur der Feldstärke-Widerstand-Verlauf (Bild 6.13) und die Kontaktspannung-Widerstand-Charakteristik (Bild 6.14) für die Materialuntersuchungen herangezogen.

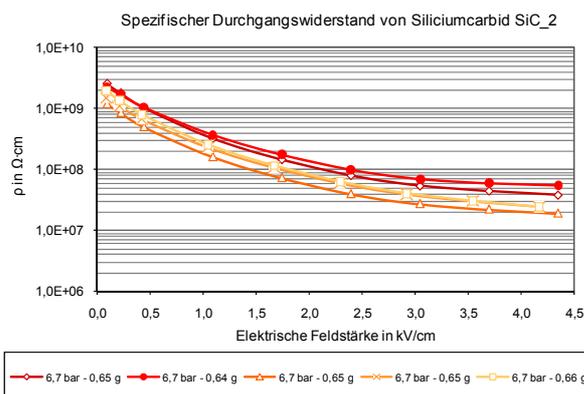


Bild 6.13 Feldstärke-Widerstand-Verlauf

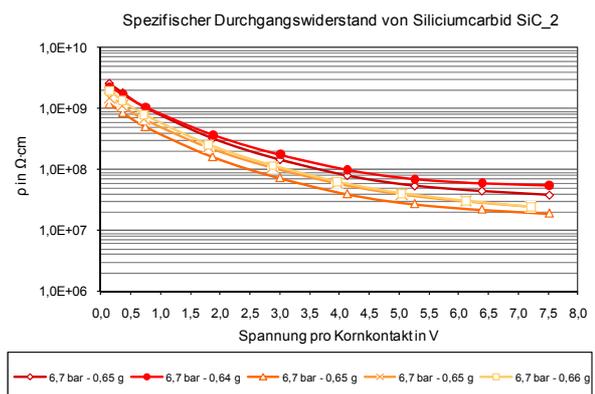


Bild 6.14 Kontaktspannung-Widerstand-Verlauf

Die Widerstandscharakteristik von jedem Füllstoff wurde fünfmal gemessen, um ein Maß für die Streuung der Messergebnisse zu ermitteln und somit die Reproduzierbarkeit zu bewerten. An jeder dieser Messreihen wurde eine Kurvenanpassung durchgeführt, wobei Messwerte außerhalb des Messbereiches (siehe Kapitel 5.5.4) ausgeschlossen wurden. Aus diesen fünf angepassten Kurven wurde durch Mittelwertbildung der Parameter eine charakteristische Gleichung berechnet. Bild 6.15 zeigt diesen Vorgang anhand von SiC-Messwerten.

Zu jeder Messreihe ist die zugehörige Anpassung in der gleichen Farbe dargestellt, ausgeschlossene Messpunkte sind durch eine weiße Füllung der Markierungen gekennzeichnet. Die charakteristische Gleichung ist in schwarz eingetragen und repräsentiert somit das Widerstandsverhalten des betrachteten Füllstoffes.

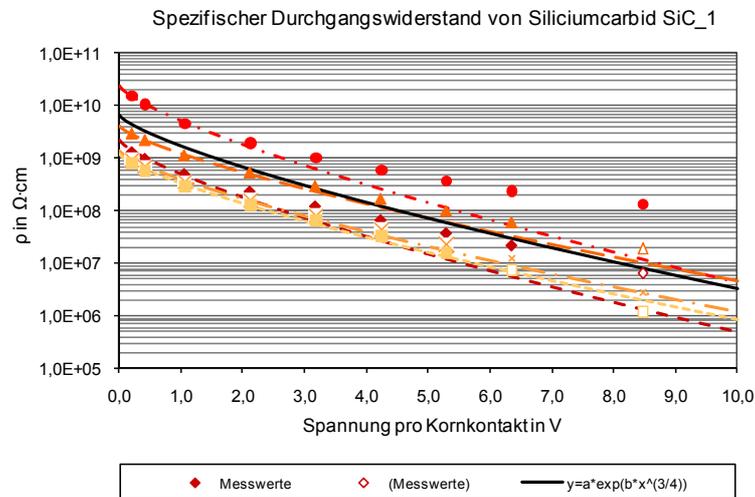


Bild 6.15 Kurvenanpassung mit Exponentialfunktion SiC\_1 Messwerten

### 6.6.2 Einfluss von Füllmenge und Druck

In den ersten Voruntersuchungen an Siliciumcarbidpulver wurde der Einfluss von Füllmenge und Druck auf das Widerstandsmessergebnis sowie die Reproduzierbarkeit und Streuung betrachtet. Zu Beginn wurde an drei verschiedenen Materialeinwaagen (0,36 g, 0,62 g und 1,03 g) der Kompaktierungsdruck in fünf Stufen (1,0 bar, 6,7 bar, 12,5 bar, 20,2 bar und 26,6 bar) erhöht (Bild 6.16, Bild 6.17 und Bild 6.18).

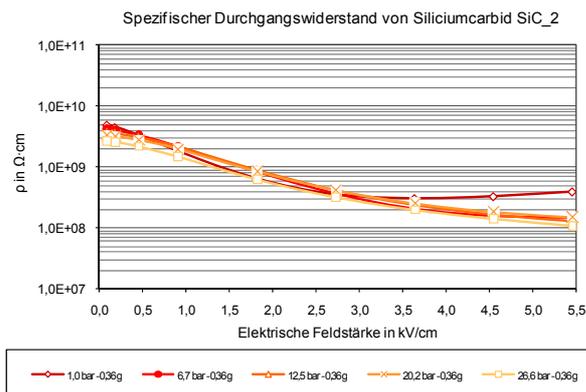


Bild 6.16 Messung von 0,36 g SiC\_2

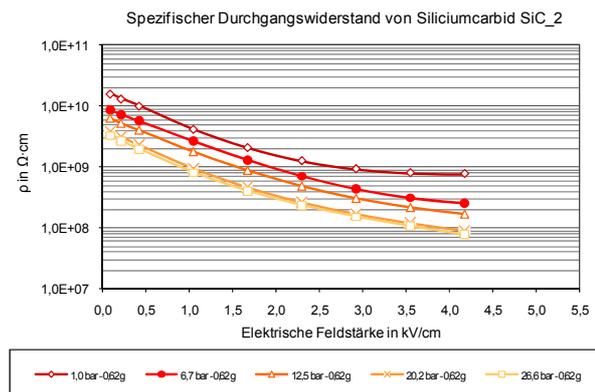


Bild 6.17 Messung von 0,62 g SiC\_2

Bei der kleinsten Füllmenge von 0,36 g ist kaum eine Abhängigkeit des spezifischen Durchgangswiderstandes vom Druck ersichtlich (Bild 6.16). Einwaagen von 0,62 g und 1,03 g SiC-Pulver zeigen eine deutliche Druckabhängigkeit, wobei mit steigendem Druck der Widerstand sinkt (Bild 6.17 und Bild 6.18). Diese annähernde Parallelverschiebung der Kennlinien bei höheren Drücken zu niedrigeren Widerstandswerten kann auf eine Verringerung des Kontaktwiderstandes ( $R_S$  in Bild 6.3) zurückgeführt werden.

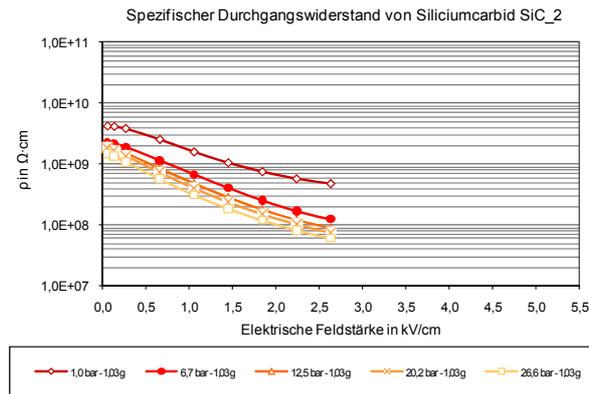


Bild 6.18 Messung von 1,03 g SiC\_2

Eine Füllmenge von 1,03 g des untersuchten Pulvers SiC\_2 führte im betrachteten Druckbereich bereits zu einer Füllhöhe von 3,8 mm in der Pulvermesszelle. Aufgrund der Begrenzung der Elektrometer-Festspannungsquelle auf 1000 V sind bei dieser Materialmenge nur Prüffeldstärken bis zu 2,6 kV/cm möglich.

Während bisher bei gleicher Einwaage der Druck erhöht wurde, so wurde im zweiten Vorversuch die Reproduzierbarkeit der Messung durch jeweilige Neubefüllung für jede Messung untersucht. Es wurden je fünf Messungen bei einer Füllmenge von etwa 0,65 g bei den zwei Drücken 6,7 bar und 17,6 bar an den Füllstoffen SiC\_2 (Bild 6.19), SiC\_6 (Bild 6.20) und SiC\_9 (Bild 6.21) durchgeführt.

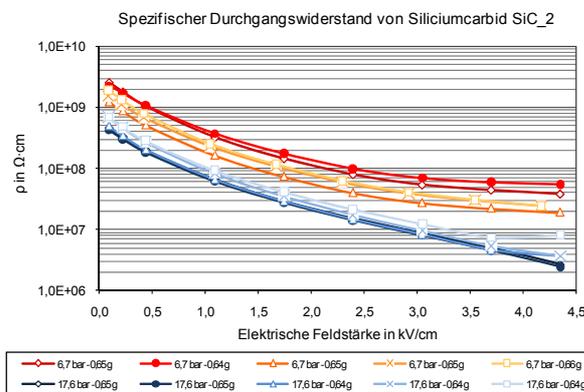


Bild 6.19 Messung von ca. 0,65 g SiC\_2

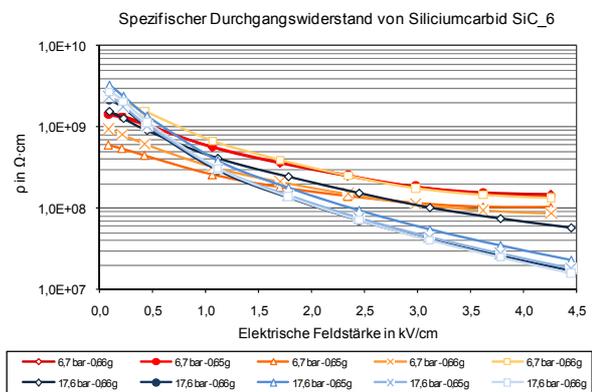


Bild 6.20 Messung von ca. 0,65 g SiC\_6

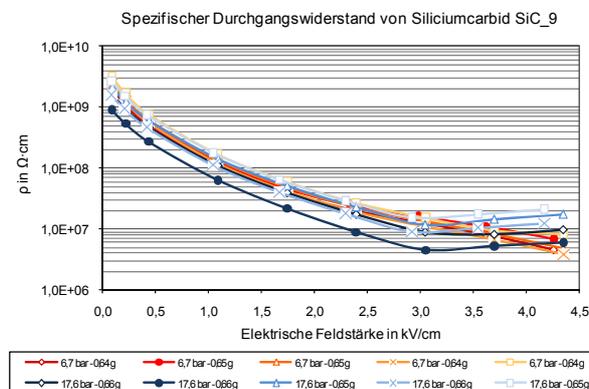


Bild 6.21 Messung von ca. 0,65 g SiC\_9

Es ist wieder die Tendenz kleinerer Widerstandsmesswerte bei größerem Druck erkennbar. Die Streuung bei 17,6 bar ist jedoch nur geringfügig kleiner als bei applizierten 6,7 bar. Die Reproduzierbarkeit der Pulvermessungen hängt in großem Maße von der Sorgfältigkeit der Befüllung, Verteilung des Pulvers im Prüfraum und der Geschwindigkeit, in welcher der obere Prüfstempel und die Auflagegewichte aufgesetzt werden, ab. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde für die weiteren Füllstoffuntersuchungen ein Druck von 6,7 bar bei einer Füllmenge von 0,65 g (außer bei sehr feinteiligen Stoffen) als Prüfparameter festgelegt.

### 6.6.3 Vergleich verschiedener Siliciumcarbidpulver

Siliciumcarbid ist das wichtigste halbleitende Material zur Herstellung nichtlinearer Endenglimmschutzbeläge. Mit 16 verschiedenen Pulvertypen hat Siliciumcarbid den größten Anteil an den untersuchten Materialien aus Tabelle 6.1. Eine Gegenüberstellung der Ergebnisse von Kurvenanpassungen mit den in Kapitel 6.4 vorgestellten Funktionen an vier grünen SiC-Typen erfolgt zu Beginn dieses Ergebnisblockes. Ein Vergleich verschieden dotierter Siliciumcarbidpulver sowie eine Untersuchung des Korngrößeneinflusses und das Verhalten bei Mischung verschiedener SiC-Typen werden anschließend diskutiert. Die Ergebnisse von Widerstandsmessungen an Siliciumcarbid-Feinstkörnungen und kugelförmigen SiC-Partikeln schließt diesen Abschnitt.

#### Gegenüberstellung der Kurvenanpassungsfunktionen

In der Literatur finden sich zwei gängige Potenzgleichungen (Formeln 6.1 und 6.2) sowie Exponentialgleichungen in fünf Modifikationen (Formeln 6.3 bis 6.7) zur Nachbildung nichtlinearer Widerstandsverläufe. Zusammen mit den zwei neuen Anpassungsansätzen, basierend auf Exponentialfunktionen (Formeln 6.8 und 6.9), ergeben sich insgesamt neun Kurvenanpassungsfunktionen, die auf die Messergebnisse der vier grünen SiC-Pulver SiC\_1 bis SiC\_4 angewendet wurden. Zur grafischen Beurteilung der Kurvenanpassungen sind die Messwerte und die gewonnenen charakteristischen Funktionen der jeweiligen Anpassung nachfolgend dargestellt (Bild 6.22 bis Bild 6.25).

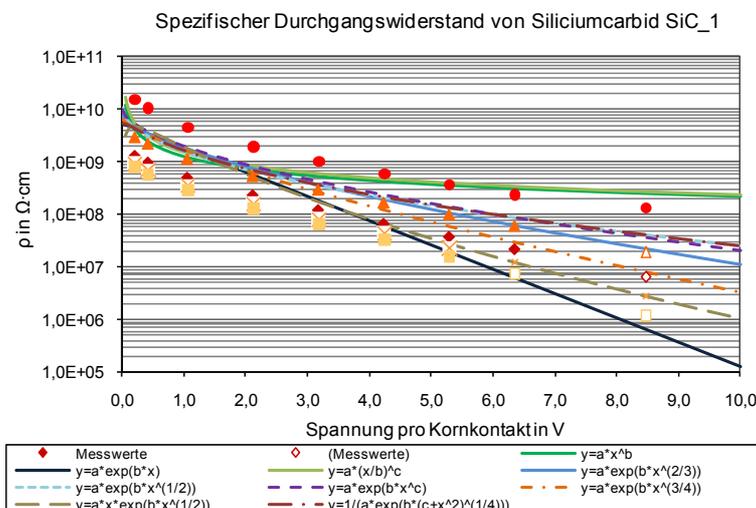


Bild 6.22 Verschiedene Kurvenanpassungen von SiC\_1 Messwerten

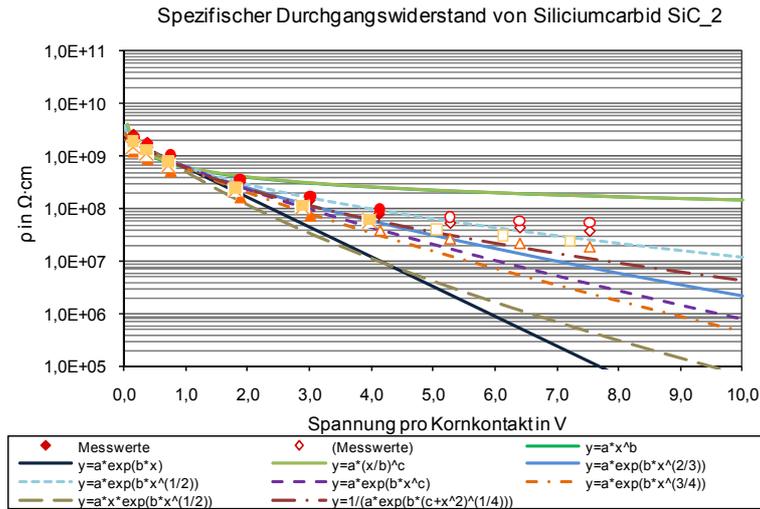


Bild 6.23 Verschiedene Kurvenanpassungen von SiC\_2 Messwerten

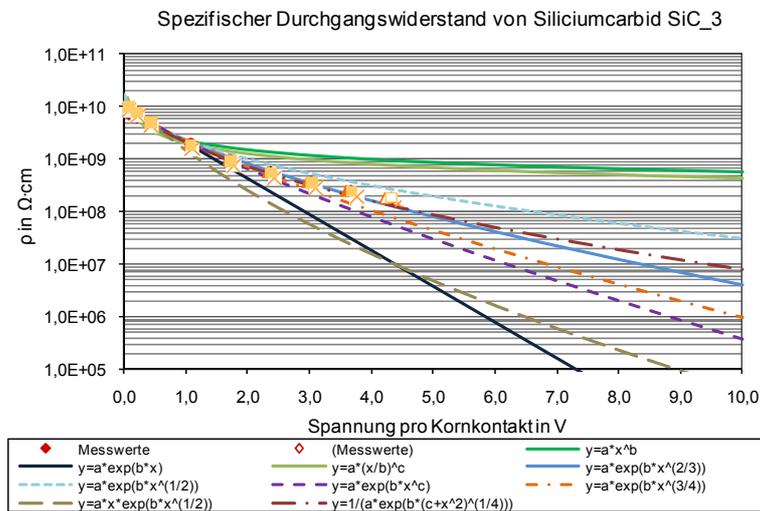


Bild 6.24 Verschiedene Kurvenanpassungen von SiC\_3 Messwerten

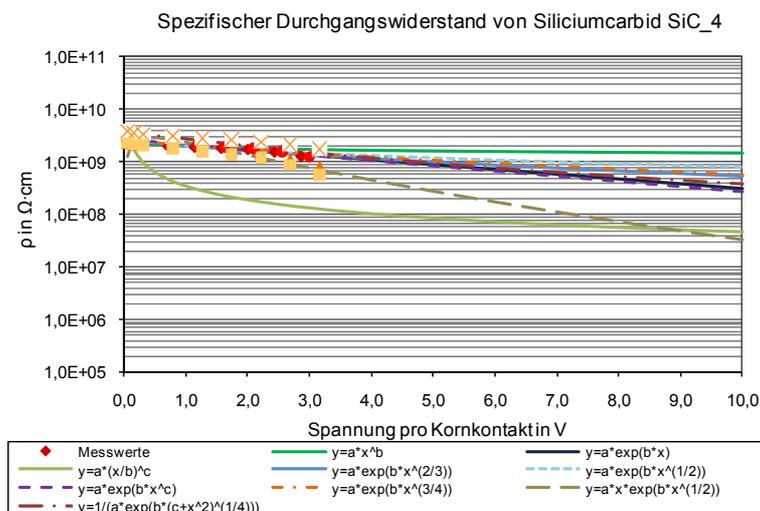


Bild 6.25 Verschiedene Kurvenanpassungen von SiC\_4 Messwerten

Aus der grafischen Darstellung der Kurvenanpassungen an SiC\_1, SiC\_2, SiC\_3 und SiC\_4 ist bereits ersichtlich, dass beide Potenzfunktionen (Formeln 6.1 und 6.2) für die Beschreibung des Widerstandsverhaltens von Siliciumcarbid wenig geeignet sind. Für eine genauere Bewertung der restlichen Exponentialfunktionen dient das Bestimmtheitsmaß  $R^2$  der Regression. In Tabelle 6.2 sind die gewonnenen Kurvenparameter und minimal erzielten Bestimmtheitsmaße  $R^2_{min}$  als Ergebnis der Kurvenanpassungen zusammengestellt. Zur Vergleichbarkeit der  $R^2_{min}$ -Werte wurde eine farbliche Bewertungsskala eingeführt, die in Tabelle 6.3 wiedergegeben ist.

Tabelle 6.2 Ergebnisse der Kurvenanpassungen von grünen SiC-Typen,  $\rho=f(U_k)$

Modell	Parameter	SiC_1	SiC_2	SiC_3	SiC_4
$y = a \cdot x^b$ (Nach Formel 6.1)	a	1,303E+09	6,167E+08	2,232E+09	1,968E+09
	b	-0,75315	-0,61915	-0,60237	-0,12777
	$R^2_{min}$	0,96318	0,92815	0,88854	0,79050
$y = a \cdot \left(\frac{x}{b}\right)^c$ (Nach Formel 6.2)	a	7,952E+10	3,617E+09	1,36E+11	3,706E+09
	b	0,00722	0,05987	0,00186	0,06485
	c	-0,80439	-0,61915	-0,66525	-0,66525
	$R^2_{min}$	0,95918	0,92815	0,84949	-25,61310
$y = a \cdot e^{b \cdot x}$ (Nach Formel 6.3)	a	5,339E+09	2,276E+09	1,011E+10	2,631E+09
	b	-1,06617	-1,30608	-1,57512	-0,21575
	$R^2_{min}$	0,98918	0,99290	0,99391	0,90953
$y = a \cdot e^{b \cdot x^{\frac{2}{3}}}$ (Nach Formel 6.4)	a	7,385E+09	2,979E+09	1,288E+10	3,004E+09
	b	-1,39578	-1,54928	-1,74200	-0,37359
	$R^2_{min}$	0,99279	0,99527	0,99268	-0,33298
$y = a \cdot e^{b \cdot x^{\frac{1}{2}}}$ (Nach Formel 6.5)	a	1,077E+10	3,899E+09	1,688E+10	3,144E+09
	b	-1,90580	-1,81956	-1,99848	-0,43553
	$R^2_{min}$	0,97819	0,99002	0,97994	0,78808
$y = a \cdot x \cdot e^{b \cdot x^{\frac{1}{2}}}$ (Nach Formel 6.6)	a	1,783E+11	9,211E+10	5,722E+11	5,172E+10
	b	-4,54714	-5,18024	-5,93864	-3,05146
	$R^2_{min}$	0,97969	0,98308	0,98015	-3,29900
$y = 1/\left(a \cdot e^{b(c+x^2)^{\frac{1}{4}}}\right)$ (Nach Formel 6.7)	a	1,18E+10	6,159E+09	2,852E+10	8,483E+09
	b	-1,94248	-2,28824	-2,59494	-0,96923
	c	0,02432	0,04688	0,03562	0,95102
	$R^2_{min}$	0,99968	0,99997	0,99990	-0,17054
$y = a \cdot e^{b \cdot x^c}$ (Nach Formel 6.8)	a	9,725E+09	2,724E+09	1,155E+10	2,717E+09
	b	-1,60354	-1,46878	-1,64208	-0,24242
	c	0,58490	0,74279	0,79845	0,97525
	$R^2_{min}$	0,99966	0,99897	0,99761	0,94585
$y = a \cdot e^{b \cdot x^{\frac{3}{4}}}$ (Nach Formel 6.9)	a	6,675E+09	2,811E+09	1,182E+10	2,733E+09
	b	-1,35762	-1,54510	-1,66792	-0,27626
	$R^2_{min}$	0,98742	0,99207	0,99584	0,93024

Tabelle 6.3 Legende zur Bewertung des Bestimmtheitsmaßes  $R^2$

$R^2 < 0,80$
$0,80 \leq R^2 < 0,90$
$0,90 \leq R^2 < 0,99$
$R^2 \geq 0,99$

Die besten Anpassungsergebnisse wurden mit der einfachen Exponentialfunktion (Gleichung 6.3) und den beiden neuen exponentiellen Ansätzen (Formel 6.8 und 6.9) erzielt.

Am schwierigsten gestaltete es sich, die Messwerte des feinen SiC-Pulvers SiC\_4 ( $d_{50}=3,0 \mu\text{m}$ ) anzupassen, da sie nur einen schwach nichtlinearen Verlauf aufweisen. Negative Bestimmtheitsmaße sind dabei ein Zeichen dafür, dass keine aussagekräftige Regression möglich war. Für die Untersuchung der weiteren Siliciumcarbidpulver wurden nur mehr die neuen Anpassungsmodelle (Formel 6.8 und 6.9) verwendet.

Die Ergebnisse der Kurvenanpassungen von den fünf dunklen SiC-Typen SiC\_5 bis SiC\_9 sind in Tabelle 6.4 zusammengefasst.

Tabelle 6.4 Ergebnisse der Kurvenanpassungen von dunklen SiC-Typen,  $\rho=f(U_k)$

Modell	Parameter	SiC_5	SiC_6	SiC_7	SiC_8	SiC_9
$y = a \cdot e^{b \cdot x^c}$	a	2,677E+10	1,553E+09	2,601E+10	2,641E+09	6,194E+09
	b	-2,05666	-0,50963	-1,12488	-0,11722	-2,30108
	c	0,55198	0,82820	1,02535	2,42000	0,57384
	$R^2_{\min}$	0,99922	0,99354	0,99387	0,90666	0,99985
$y = a \cdot e^{b \cdot x^{3/4}}$	a	1,649E+10	1,643E+09	2,963E+10	2,904E+09	4,460E+09
	b	-1,66870	-0,57569	-1,30550	-0,31092	-2,01988
	$R^2_{\min}$	0,99634	0,97611	0,97936	0,51665	0,99843

Die bisher beschriebenen Anpassungen von grünen und dunklen Siliciumcarbidpulvern erfolgten an Messwerten der Form  $\rho=f(U_k)$  für die Darstellung als Kontaktspannungs-Widerstands-Verläufe nach Bild 6.14. Mithilfe der mittleren Korngröße  $d_{50}$  lassen sich die Kontaktspannung und elektrische Feldstärke nach Formel 6.10 gegenseitig umrechnen. Setzt man diesen Zusammenhang (Formel 6.11) in die jeweilige Anpassungsfunktion (Formel 6.12) ein, so lassen sich die neuen Parameter für eine Anpassung der Form  $\rho=f(E)$  umrechnen (Formel 6.13).

$$x = U_k = E \cdot d_{50} \tag{6.11}$$

$$\rho = a \cdot e^{b \cdot U_k^c} = a \cdot e^{b(E \cdot d_{50})^c} = a \cdot e^{b^* \cdot E^c} \tag{6.12}$$

$$b^* = b \cdot d_{50}^c \tag{6.13}$$

Bild 6.26 zeigt die Messwerte und die durchgeführte Anpassung in der Kontaktspannungs-Widerstands-Darstellung. Durch Umrechnen der Fitting-Parameter kann direkt die charakteristische Gleichung des spezifischen Durchgangswiderstandes in Abhängigkeit der Feldstärke ermittelt werden. In Bild 6.27 ist das Ergebnis der Umrechnung dargestellt.

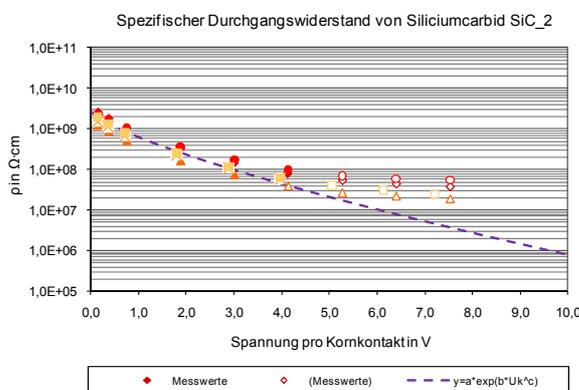


Bild 6.26 Durchgeführter Fit  $\rho=f(U_k)$

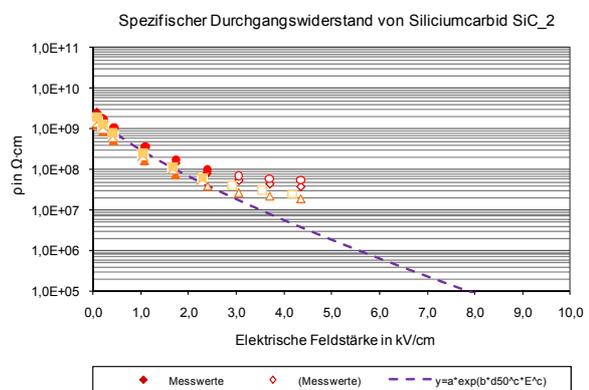


Bild 6.27 Berechneter Fit  $\rho=f(E)$

### Vergleich verschieden dotierter Pulver

In Kapitel 6.3.2 wurde aufgrund von produktionsbedingter oder gezielter Dotierung grünes Siliciumcarbid als n-Leiter und dunkles SiC als p-Leiter vorgestellt. Der Grad der Dotierung mit Stickstoff oder Aluminium beeinflusst maßgeblich die elektrischen Eigenschaften des SiC-Pulvers. Einen genauen Aufschluss über den Verunreinigungs- oder Dotierungsgrad kann nur eine quantitative Materialanalyse mittels beispielsweise Sekundärionen-Massenspektrometrie geben. Im Folgenden sollen handelsübliche grüne und dunkle Schleifmittelkörnungen ähnlicher Korngrößenverteilung miteinander verglichen werden.

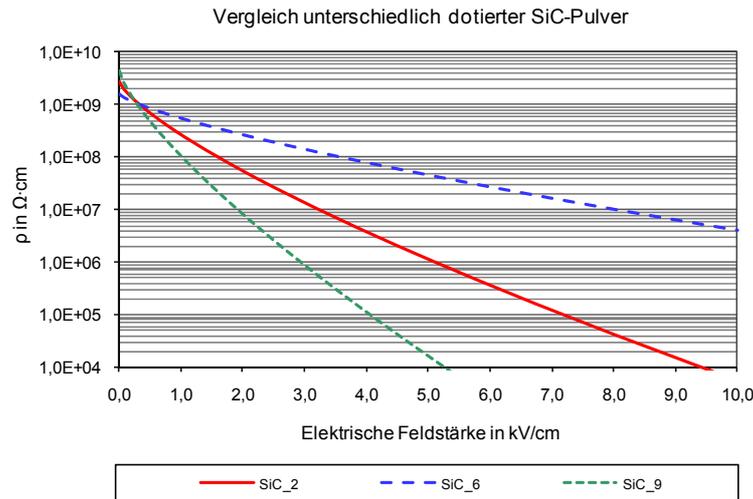


Bild 6.28 Vergleich unterschiedlich dotierter SiC-Pulver,  $\rho=f(E)$

In Bild 6.28 ist der spezifische Durchgangswiderstand von grünem SiC\_2 (Körnung F 400) dem von dunklem SiC\_6 (Körnung F 360) in Abhängigkeit der Feldstärke gegenüber gestellt. Mit SiC\_9 ist im Vergleich dazu eine dunkle SiC-Qualität mit derselben Spezifikation wie SiC\_6 eingetragen. Zur Elimination des Korngrößenunterschiedes zwischen den Körnungen F 400 ( $d_{s50}=17,3 \mu\text{m}$ ) und F 360 ( $d_{s50}=22,8 \mu\text{m}$ ) sind die charakteristischen Funktionen nach Formel 6.9 in Bild 6.29 abhängig von der Kornkontaktspannung dargestellt.

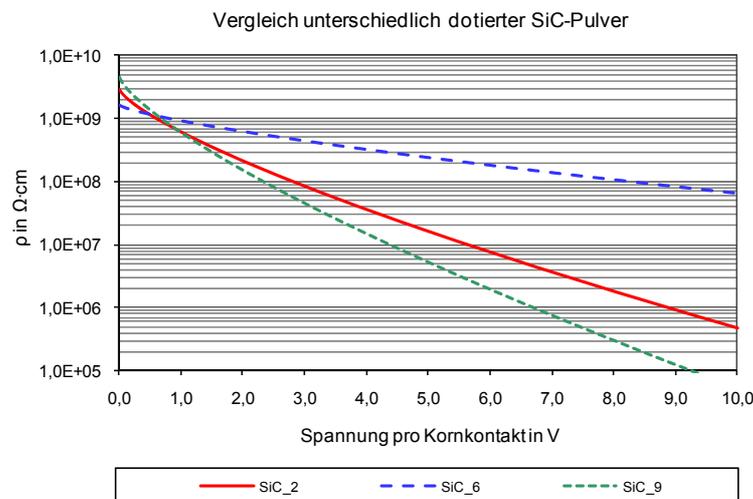


Bild 6.29 Vergleich unterschiedlich dotierter SiC-Pulver,  $\rho=f(U_k)$

Während die Widerstandswerte ohne anliegende Spannung (Parameter  $a$ ) in einem ähnlichen Bereich zwischen  $2,8 \cdot 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$  und  $4,5 \cdot 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$  liegen, unterscheiden sich die Nichtlinearitätskoeffizienten  $b$  nach Auswertung mit Gleichung 6.9 stark. Die größte Nichtlinearität mit  $b=-2,0$  weist das dunkle SiC\_9 vor dem grünen SiC\_2 mit  $b=-1,5$  auf. Die dunkle SiC-Type SiC\_6 zeigt die geringste Nichtlinearität mit  $b=-0,6$ . Somit kann keine pauschale Aussage über die Leitfähigkeit grüner oder dunkler Siliciumcarbidpulver getroffen werden.

### Einfluss der Korngröße

Die Korngröße hat nicht nur einen beträchtlichen Einfluss auf die Abrasivität sowie das Dispergier- und Absetzverhalten in Composites, sondern auch auf den elektrischen Widerstand. Bild 6.30 zeigt das makroskopische Verhalten von grünem SiC mit mittleren Korngrößen von  $44,5 \mu\text{m}$  (SiC\_1),  $17,3 \mu\text{m}$  (SiC\_2),  $9,3 \mu\text{m}$  (SiC\_3) und  $3,0 \mu\text{m}$  (SiC\_4). Der Grad der Nichtlinearität sinkt in dieser Betrachtung von der größten Körnung SiC\_1 zur feinsten Qualität SiC\_4 sukzessive ab.

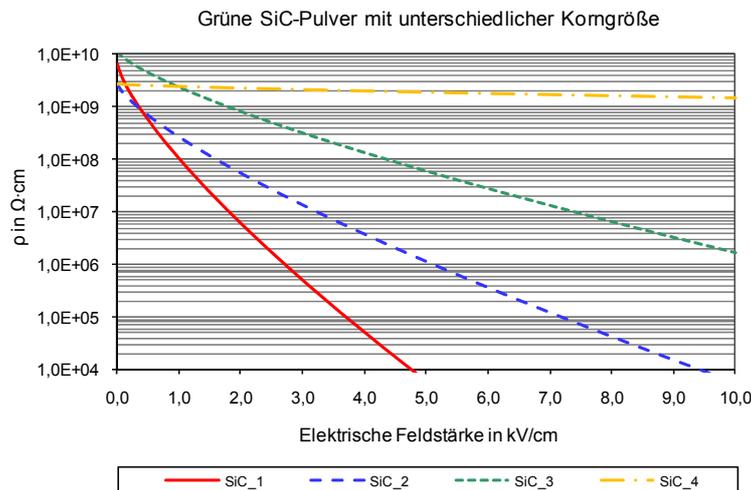


Bild 6.30 Grüne SiC-Pulver mit unterschiedlicher Korngröße,  $\rho=f(E)$

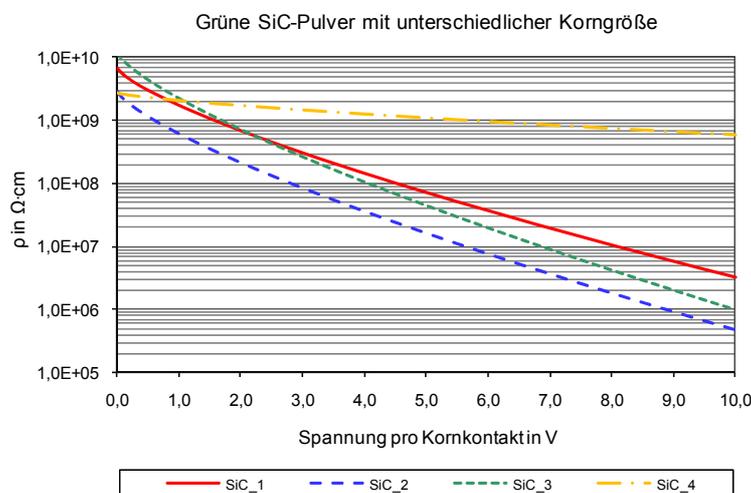


Bild 6.31 Grüne SiC-Pulver mit unterschiedlicher Korngröße,  $\rho=f(U_k)$

Stellt man die Messwerte des spezifischen Durchgangswiderstandes wieder in Abhängigkeit von der mikroskopischen Kornkontaktspannung dar, so können die Verläufe losgelöst von der Korngröße der Partikel betrachtet werden. Bild 6.31 zeigt gegenüber der feldstärkeabhängigen Darstellung in Bild 6.30 ein differenziertes Verhalten. Die Körnungen F 240 (SiC\_1), F 400 (SiC\_2) und F 600 (SiC\_3) weisen ein ähnliches Widerstandsverhalten in Abhängigkeit von  $U_k$  auf, während sich die Körnung F 1200 (SiC\_4) mit der kleinsten mittleren Partikelgröße wiederum kaum nichtlinear verhält. Ein ähnliches Verhalten trotz unterschiedlicher Körnungen ist bei gleicher Herstellungsmethode respektive Dotierung zu erwarten. Die schlechte, fast nichtlineare, Leitfähigkeit von SiC\_4 kann mit der kleinen Partikelgröße erklärt werden. Je feiner die SiC-Partikel werden, desto höher wird ihr Oberflächenanteil und somit auch der Einfluss von vorhandenen isolierenden  $\text{SiO}_2$  Oberflächenschichten.

Analog dazu zeigen Bild 6.32 und Bild 6.33 die Verläufe des spezifischen Durchgangswiderstandes der dunklen SiC-Körnungen F 240 (SiC\_5), F 360 (SiC\_6), F 600 (SiC\_7) und F 1200 (SiC\_8).

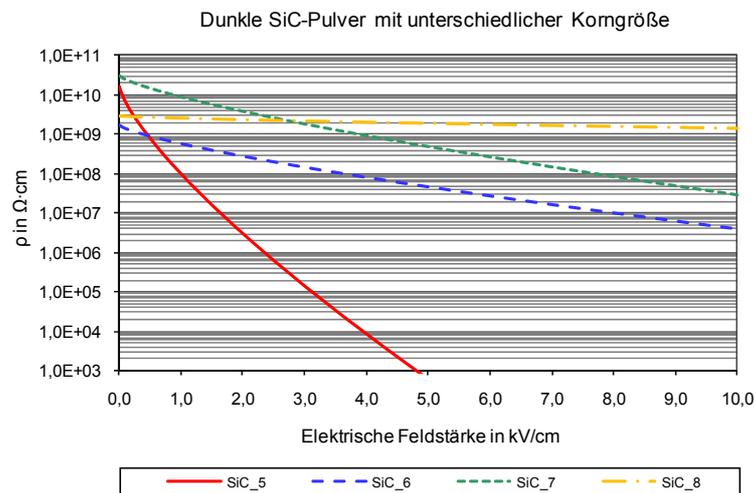


Bild 6.32 Dunkle SiC-Pulver mit unterschiedlicher Korngröße,  $\rho=f(E)$

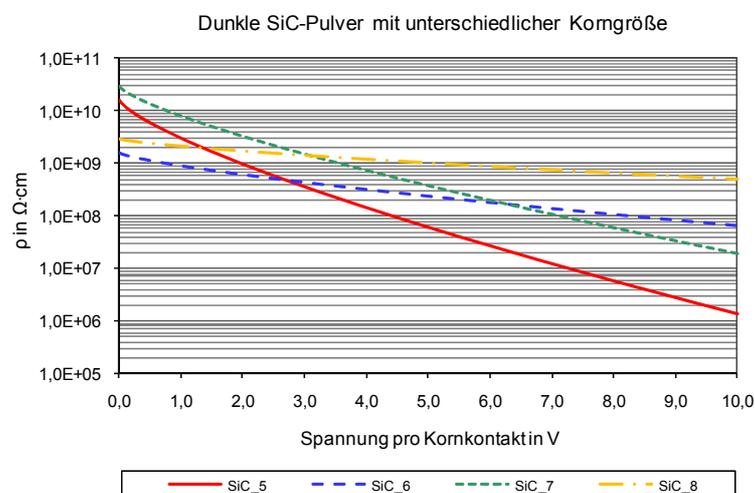


Bild 6.33 Dunkle SiC-Pulver mit unterschiedlicher Korngröße,  $\rho=f(U_k)$

Abgesehen von einer geringen Nichtlinearität von SiC<sub>6</sub> entspricht das Widerstandsverhalten qualitativ jenem des bereits für grünes Siliciumcarbid Diskutierten.

**Mischung von verschiedenen SiC-Typen**

Phänomenologisch von Interesse ist die Widerstandscharakteristik von Mischungen aus n-leitendem grünem und p-leitendem dunklem SiC-Pulver. Hierbei wurden Kombinationen von SiC<sub>2</sub> und SiC<sub>6</sub> sowie SiC<sub>2</sub> und SiC<sub>9</sub> in einem Gewichtsverhältnis von 1:1 betrachtet. Die Ergebnisse der Kurvenanpassungen für beiden Mischungen sind in Tabelle 6.5 aufgelistet.

Tabelle 6.5 Ergebnisse der Kurvenanpassungen von SiC-Mischungen,  $\rho=f(U_k)$

Modell	Parameter	SiC <sub>2</sub> +SiC <sub>6</sub>	SiC <sub>2</sub> +SiC <sub>9</sub>
$y = a \cdot e^{b \cdot x^c}$	a	1,038E+10	6,5E+09
	b	-1,51968	-1,85592
	c	0,74235	0,660848
	R <sup>2</sup> <sub>min</sub>	0,99895	0,99938
$y = a \cdot e^{b \cdot x^{3/4}}$	a	1,013E+10	5,705E+09
	b	-1,50902	-1,7379
	R <sup>2</sup> <sub>min</sub>	0,99895	0,99896

Bild 6.34 zeigt die Mischung von grünem SiC<sub>2</sub> und dunklem SiC<sub>6</sub>. Der spezifische Durchgangswiderstand der Mischung wird dabei hauptsächlich vom stärker leitenden grünen SiC<sub>2</sub> mit seiner größeren Nichtlinearität beeinflusst.

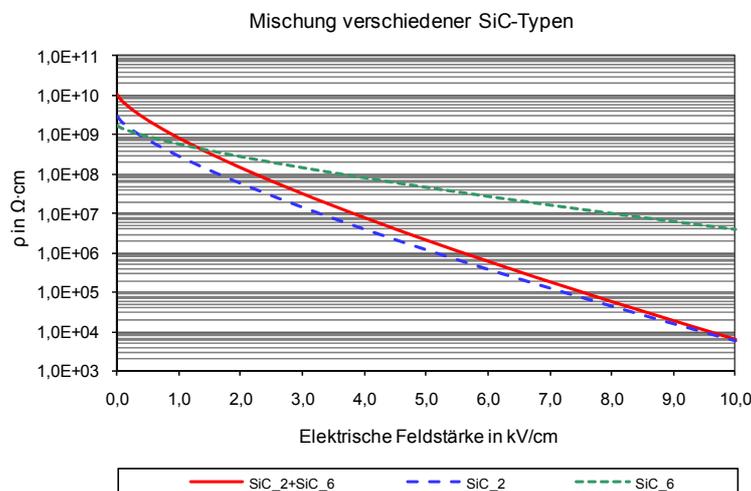


Bild 6.34 Mischung von SiC<sub>2</sub> und SiC<sub>6</sub>,  $\rho=f(E)$

Für die Mischung von grünem SiC<sub>2</sub> mit dem dunklen SiC<sub>9</sub> liegt die Widerstandskurve der Mischung in der Mitte der Kurven beider Einzelkomponenten (Bild 6.34). Die Gleichverteilung beider SiC-Typen als loses Pulver lässt sich schwer kontrollieren, wodurch sich die Dominanz durch einen Füllstoff, wie in Bild 6.35 oder das Einstellen einer Leitfähigkeit in der Mitte beider Einzelcharakteristiken, nachvollziehen lässt. Mit der Befüllung von 0,65 g Pulver und der daraus resultierenden Füllhöhe von 2,3 mm unter einem Druck von 6,7 bar ergeben sich etwa 110 Kornkontakte, die für die Bestimmung eines integrativen Verhaltens ausreichend sein sollten.

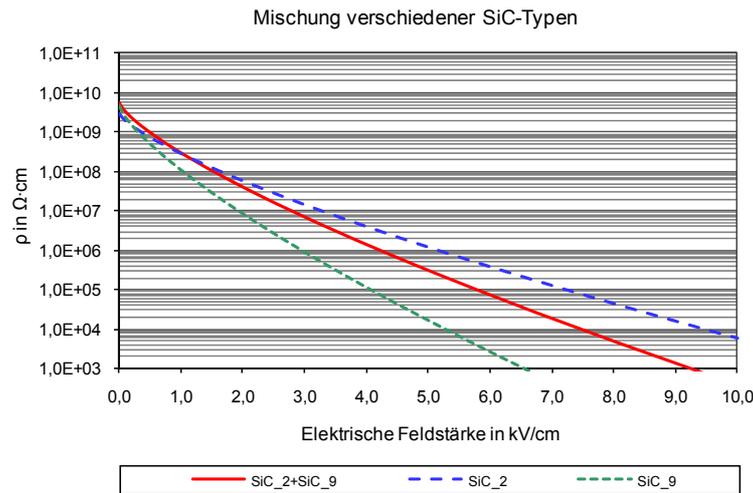


Bild 6.35 Mischung von SiC\_2 und SiC\_9,  $\rho=f(E)$

### Kugelförmige Siliciumcarbidpartikel

Ein definiertes Perkolationsverhalten in Composites sowie eine stark reduzierte Abrasivität und somit leichtere Verarbeitbarkeit sind die Eigenschaften, die mit kugelförmigen SiC-Partikeln erreicht werden sollen. Der Füllstoff SiC\_10 zeichnet sich durch einen hohen Kohlenstoffanteil, entstanden im Produktionsprozess, an der Oberfläche aus. Bei den Typen SiC\_11 bis SiC\_14 wurde durch unterschiedliche Temperaturbehandlung die C-Schicht entfernt, wobei sich aber zusätzlich eine isolierende SiO<sub>2</sub>-Schicht gebildet hat. Das Widerstandsverhalten der unbehandelten runden SiC-Körner sowie der Einfluss der Oberflächenbehandlung wird in den Ergebnissen der Kurvenanpassung in Tabelle 6.6 zusammengefasst.

Tabelle 6.6 Ergebnisse der Kurvenanpassungen von kugelförmigen SiC-Partikeln,  $\rho=f(U_k)$

Modell	Parameter	SiC_10	SiC_11	SiC_12	SiC_13	SiC_14
$y = a \cdot e^{b \cdot x^c}$	a	4,939E+07	9,960E+10	3,606E+09	6,696E+09	n/a
	b	-4,05554	-10,73610	-5,44610	-5,37296	n/a
	c	0,61526	0,14294	0,39721	0,46591	n/a
	R <sup>2</sup> <sub>min</sub>	0,99666	0,99253	0,99969	0,99956	n/a
$y = a \cdot e^{b \cdot x^{3/4}}$	a	4,148E+07	2,375E+08	1,365E+09	3,134E+09	n/a
	b	-4,49372	-8,79436	-6,52410	-6,04668	n/a
	R <sup>2</sup> <sub>min</sub>	0,99500	0,96695	0,99082	0,99602	n/a

Bei dem stark kalzinierten Pulver SiC\_14 dominiert, wie in Bild 6.36 ersichtlich, offensichtlich die nicht leitende SiO<sub>2</sub>-Oberflächenschicht. Aufgrund der hochohmigen und sehr schwankenden Messwerte führte keine Kurvenanpassung zu einem passablen Regressionsergebnis. Die Ergebnisse der Proben SiC\_11, SiC\_12 und SiC\_13 belegen, dass sich, ausgehend von dem unbehandelten leitfähigen Füllstoff SiC\_10, durch Temperaturbehandlung verschiedene Widerstandscharakteristiken einstellen lassen. Im Vergleich zu den grünen und dunklen Standard-SiC-Körnungen weisen alle kugelförmigen SiC-Partikel nach Formel 6.9 eine wesentlich höhere Nichtlinearität (Parameter b) auf, während Parameter a von SiC\_13 durchaus in ihrem Bereich liegt.

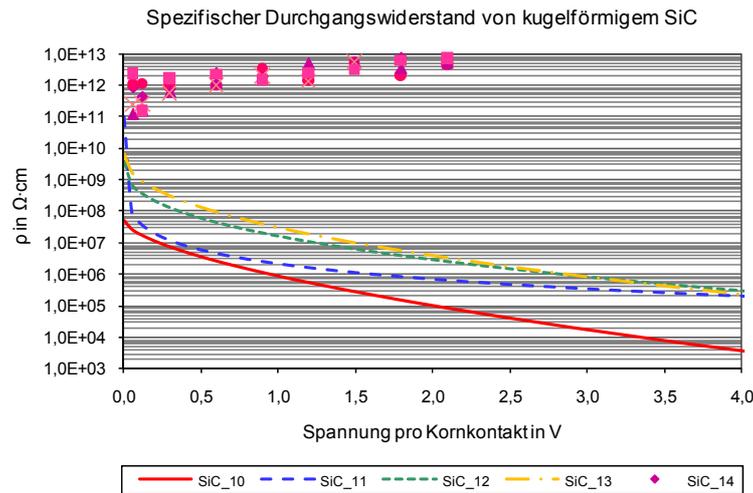


Bild 6.36 Kugelförmige SiC-Partikel,  $\rho=f(U_k)$

### SiC-Feinstkörnungen

Mit mittleren Korngrößen im Submikron-Bereich von 0,7  $\mu\text{m}$  zählen die Typen SiC\_15 und SiC\_16 zu den Feinstkörnungen. Diese feinteiligen Pulver weisen maximal polierende, jedoch keine schleifende Wirkung mehr auf und sind somit schonender für Verarbeitungsanlagen. Die Feinstkörnung SiC\_16 weist ein zusätzliches Coating für eine verbesserte Dispergierbarkeit in Epoxidharzen auf. Aus Tabelle 6.7 ist ersichtlich, dass für diese beschichtete Type keine Kurvenanpassung möglich war.

Tabelle 6.7 Ergebnisse der Kurvenanpassungen von SiC-Feinstkörnungen,  $\rho=f(U_k)$

Modell	Parameter	SiC_15	SiC_16
$y = a \cdot e^{b \cdot x^c}$	a	1,118E+10	n/a
	b	-0,16253	n/a
	c	0,97104	n/a
	$R^2_{\min}$	0,64500	n/a
$y = a \cdot e^{b \cdot x^{3/4}}$	a	1,033E+10	n/a
	b	-0,03670	n/a
	$R^2_{\min}$	0,17288	n/a

In Bild 6.37 ist die starke Streuung der Widerstandswerte bei geringen Kontaktspannungen als Ursache für die Undurchführbarkeit einer Kurvenanpassung an den Messwerten von SiC\_16 ersichtlich. Durch die Oberflächenbeschichtung liegt der spezifische Durchgangswiderstand von SiC\_16 auch zwei Zehnerpotenzen über dem von SiC\_15. Beide Feinstkörnungen (SiC\_15 und SiC\_16) weisen im betrachteten Bereich nahezu lineares Widerstandsverhalten auf, welches wie schon bei der Körnung SiC\_4 mit einer Partikelgröße von 3,0  $\mu\text{m}$  auf den großen Anteil der Oberfläche und dadurch größeren Einfluss der stets vorhandenen  $\text{SiO}_2$ -Oberflächenschichten zurückzuführen ist. Die Bedeutung der großen Oberfläche von kleinen Partikeln ist als eine elementare Konsequenz für viele Eigenschaften in der Nanotechnologie verantwortlich. Betrachtet man kugelförmige Teilchen mit dem Durchmesser  $d$ , so berechnet sich die Oberfläche mit  $O=d^2 \cdot \pi$  und ihr Volumen mit  $V=d^3 \cdot \pi/6$ .

Als einfaches Verhältnis von Oberfläche zu Volumen ergibt sich daraus eine invers proportionale Abhängigkeit von dem Partikeldurchmesser [46]

$$R = \frac{O}{V} = \frac{6}{d}. \quad (6.14)$$

Je kleiner der Durchmesser  $d$  wird, desto größer wird das Verhältnis von der Oberfläche zum Volumen des Teilchens.

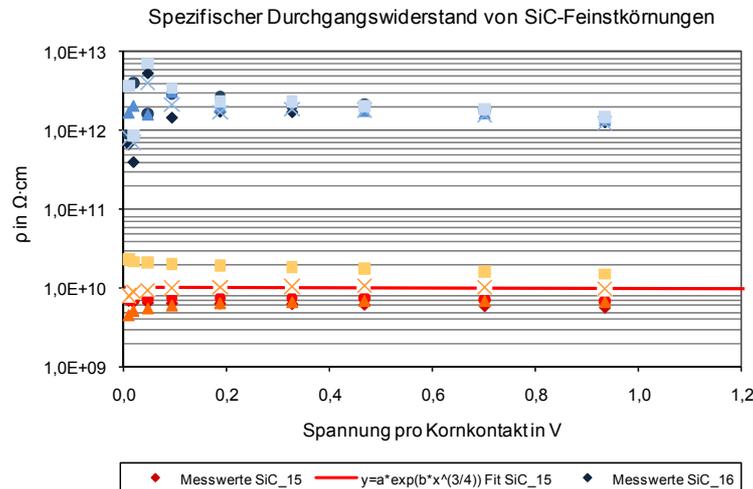


Bild 6.37 SiC-Feinstkörnungen,  $\rho = f(U_k)$

## 6.6.4 Untersuchung weiterer Füllstoffe

Neben SiC wurden in dieser Arbeit die weiteren Füllstoffe Zinkoxid, Aluminiumoxid, Bornitrid und Bariumtitanat hinsichtlich ihres Gleichstromleitfähigkeitsverhaltens untersucht.

### Zinkoxid

Zinkoxid ist aufgrund seiner stark nichtlinearen Spannungs-Strom-Charakteristik, der bevorzugte halbleitende Werkstoff zur Produktion von Varistoren und Überspannungsableitern. Technische Varistorsysteme bestehen dabei jedoch nur zu etwa 90 % aus ZnO, der Rest setzt sich aus rund zehn verschiedenen Dotierelementen und Additiven wie  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CrO}_3$  zusammen. Die Schaltspannung solcher Varistorkeramiken liegt im Bereich zwischen 2,5 V und 3,5 V pro Korngrenze [30, 78, 79]. Die in [80] und [101] beschriebenen Mikrovaristoren werden aus Zinkoxid-Partikeln, dotiert mit einigen Metalloxiden, zu kugelförmigen Teilchen gesintert. Diese harten Agglomerate weisen eine Schaltspannung von 12 bis 13 V auf. Das entspricht ungefähr vier Kornübergängen innerhalb der Mikrovaristoren mit einer Durchbruchspannung von jeweils 3,2 V. Die Charakterisierung dieser Mikrovaristoren erfolgte bis zu Strömen von 1 mA mit Gleichströmen, höhere Bereiche wurden mit 8/20  $\mu\text{s}$  Stromimpulsen zur Minimierung der Eigenerwärmung durchgeführt [101].

Die im Folgenden diskutierten Pulver ZnO\_1 bis ZnO\_4 bestehen aus mindestens 99,7 % reinem Zinkoxid. Außer produktionsbedingter Verunreinigungen sind die untersuchten ZnO-Typen undotiert.

Die Kurvenanpassung an die Zinkoxidmesswerte wurde mit beiden für Varistoren gängigen Potenzgleichungen (Formeln 6.1 und 6.2) sowie zwei exponentiellen Ansätzen (Gleichungen 6.3 und 6.8) durchgeführt. In Tabelle 6.8 sind die Auswertungsergebnisse der Kurvenanpassungen an die Messwerte von ZnO\_1, ZnO\_2 und ZnO\_3 in der Form  $\rho=f(U_k)$  zusammengefasst.

Tabelle 6.8 Ergebnisse der Kurvenanpassungen von ZnO-Pulvern,  $\rho=f(U_k)$

Modell	Parameter	ZnO_1	ZnO_2	ZnO_3
$y = a \cdot x^b$	a	7,843E+07	1,009E+08	9,290E+07
	b	-0,36183	-0,33224	-0,30044
	$R^2_{min}$	0,94409	0,82377	0,97266
$y = a \cdot \left(\frac{x}{b}\right)^c$	a	1,511E+08	1,574E+08	1,107E+08
	b	0,16761	0,28070	0,56758
	c	-0,36183	-0,33224	-0,30044
	$R^2_{min}$	0,94409	0,82377	0,97266
$y = a \cdot e^{b \cdot x}$	a	1,153E+08	1,302E+08	1,302E+08
	b	-0,20152	-0,13751	-0,17710
	$R^2_{min}$	0,60699	0,39151	0,71335
$y = a \cdot e^{b \cdot x^c}$	a	1,201E+12	1,258E+12	1,209E+12
	b	-9,62720	-9,43226	-9,46762
	c	0,03745	0,03470	0,03173
	$R^2_{min}$	0,93795	0,81419	0,97058

Alle berechneten Nichtlinearitätskoeffizienten zeigen nur eine schwache Abhängigkeit des spezifischen Durchgangswiderstandes von der Kornkontaktspannung im gemessenen Bereich bis 10 V. In Bild 6.38 ist dieses Verhalten ebenso ersichtlich.

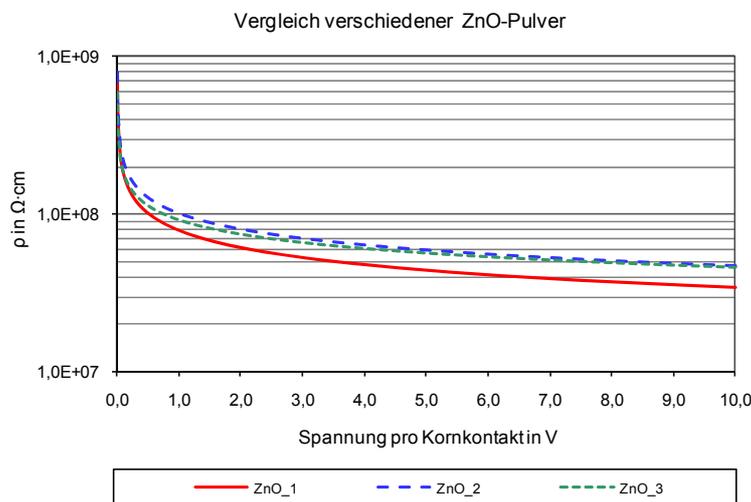


Bild 6.38 Vergleich verschiedener ZnO-Pulver,  $\rho=f(U_k)$

Von den Zinkoxydtypen ZnO\_4 und ZnO\_5 waren keine gesicherten Informationen über die Korngrößenverteilung und somit über die mittlere Korngröße verfügbar, deshalb wurde die Kurvenanpassung auf Messwerten der Form  $\rho=f(E)$  angewendet. ZnO\_4 weist im betrachteten Messbereich eine etwas größere Nichtlinearität als ZnO\_5 auf, die jedoch immer noch weit unter dem für Varistoren zu erwartenden Bereich liegt. Tabelle 6.9 und Bild 6.39 zeigen die Ergebnisse für ZnO\_4 und ZnO\_5.

Tabelle 6.9 Ergebnisse der Kurvenanpassungen von ZnO-Pulvern,  $\rho=f(E)$

Modell	Parameter	ZnO_4	ZnO_5
$y = a \cdot x^b$	a	4,059E+07	7,884E+07
	b	-0,50866	-0,12343
	R <sup>2</sup> <sub>min</sub>	0,94973	0,92001
$y = a \cdot \left(\frac{x}{b}\right)^c$	a	1,490E+08	6,485E+07
	b	0,08602	3,00796
	c	-0,50866	-0,14256
	R <sup>2</sup> <sub>min</sub>	0,94973	0,65381
$y = a \cdot e^{b \cdot x}$	a	1,798E+08	1,120E+08
	b	-2,10388	-0,45430
	R <sup>2</sup> <sub>min</sub>	0,61667	0,80007
$y = a \cdot e^{b \cdot x^c}$	a	4,760E+11	3,016E+11
	b	-9,38860	-5,61212
	c	0,05991	0,07325
	R <sup>2</sup> <sub>min</sub>	0,94048	0,92197

Vergleich verschiedener ZnO-Pulver

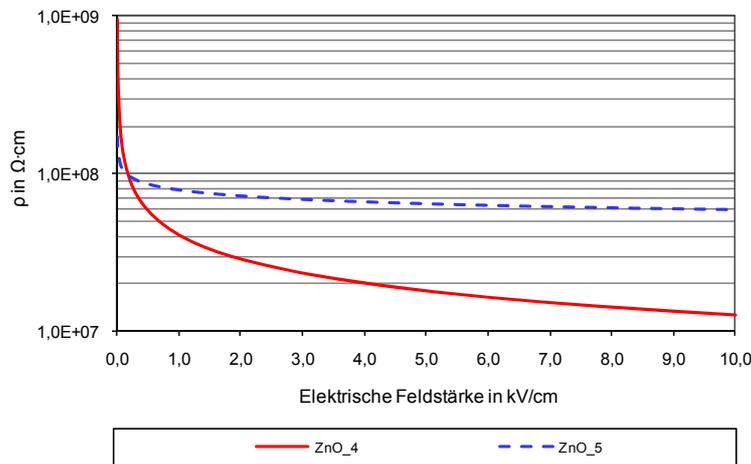


Bild 6.39 Vergleich zweier ZnO-Pulver,  $\rho=f(E)$

Um die Nichtlinearität von Zinkoxid und Siliciumcarbid besser vergleichen zu können, wurde eine Kurvenanpassung von ZnO\_1 und SiC\_2 in der Form  $J=f(E)$  mit der einfachen Potenzfunktion nach Formel 6.1 durchgeführt. Nach [30] liegt der Nichtlinearitätskoeffizient für SiC-Varistoren nach der gleichen Potenzfunktion zwischen 5 und 7 und für ZnO-Varistoren im Bereich von 30 und 70. Aus den Ergebnissen in Tabelle 6.10 ergibt sich durch die Kurvenanpassung ein Nichtlinearitätsexponent  $b=2,6$  für SiC\_2 und  $b=1,1$  für ZnO\_1. Die Ursache für die geringen Nichtlinearitäten, beziehungsweise das noch nicht Erreichen der Schaltspannung bei Zinkoxid, liegt möglicherweise darin, dass aufgrund der Messbereichsgrenzen die Kennlinien nur bis zu Feldstärken unter 2 kV/cm aufgenommen wurden. Bild 6.40 zeigt die angepassten Kennlinien von ZnO\_1 und SiC\_2 im gemessenen Bereich ausgezogen, und im Extrapolationsbereich strichliert, dargestellt.

Tabelle 6.10 Ergebnisse der Kurvenanpassungen von SiC\_2 und ZnO\_1,  $J=f(E)$

Modell	Parameter	SiC_2	ZnO_1
$y = a \cdot x^b$	a	3,664E-02	2,138E-01
	b	2,63096	1,06069
	R <sup>2</sup> <sub>min</sub>	0,99966	0,99298

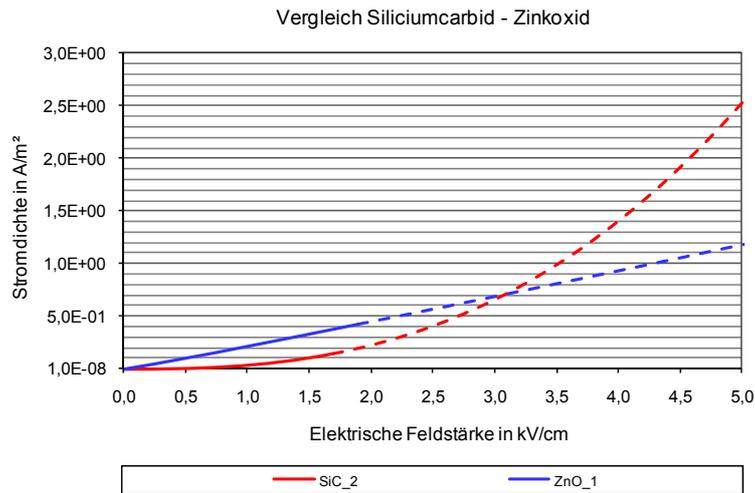


Bild 6.40 Vergleich der Nichtlinearität von Siliciumcarbid und Zinkoxid,  $J=f(E)$

### Aluminiumoxid und Bariumtitanat

An den Messwerten des Aluminiumoxidpulvers  $Al_2O_3_1$  und des Bariumtitanatpulvers  $BaTiO_3_1$  wurde keine Kurvenanpassung durchgeführt, da sich ihre Verläufe von dem Verhalten von Siliciumcarbid deutlich unterscheiden und somit die in Kapitel 6.4 vorgestellten Modelle nicht zielführend wären. In Bild 6.41 sind die Messwerte des spezifischen Durchgangswiderstandes über die elektrische Feldstärke aufgetragen. Beide Materialien zeigen eine leichte Nichtlinearität auf, wobei der Widerstand im Gegensatz zu SiC und ZnO bei  $Al_2O_3$  und  $BaTiO_3$  mit zunehmender Feldstärke etwas steigt. Größenordnungsmäßig lassen sich für Bariumtitanat Werte des spezifischen Durchgangswiderstandes von  $10^8 \Omega\cdot cm$  und  $10^9 \Omega\cdot cm$  für das zu 99,55 % reine Aluminiumoxid angeben.

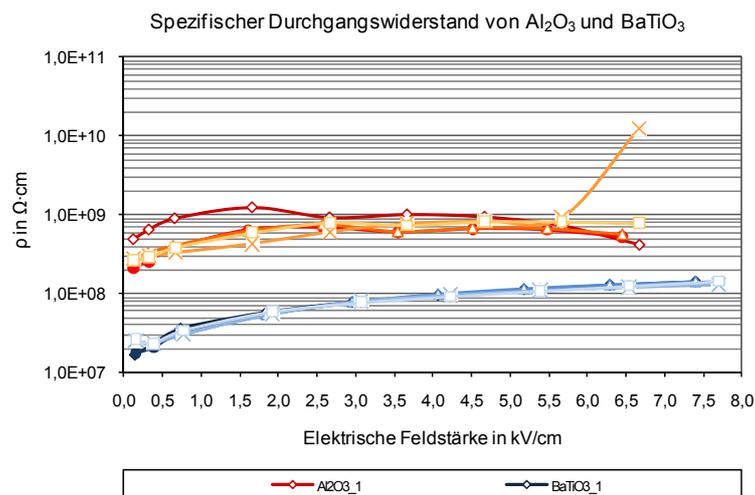


Bild 6.41 Spezifischer Durchgangswiderstand von  $Al_2O_3$  und  $BaTiO_3$ ,  $\rho=f(E)$

Neben dem Widerstandsverhalten von Bariumtitanat ist aufgrund der Ferroelektrizität vor allem die relative Permeabilität  $\epsilon_r$  des Materials von großem Interesse. Mit einem LCR-Meter wurde die frequenzabhängige Kapazität an komprimierten Pulvern (6,7 bar) gemessen.

Aus der Kapazität wurde mit der geometrischen Leerkapazität der Pulvermesszelle auf die relative Permeabilität zurückgerechnet. Bild 6.42 zeigt diesen Messaufbau.

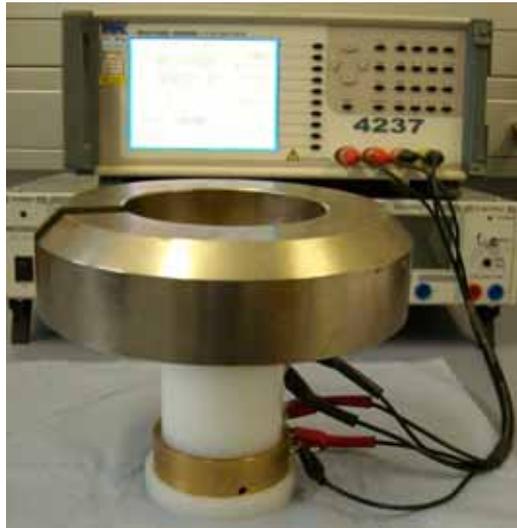


Bild 6.42 Anordnung zur Messung der frequenzabhängigen Kapazität von Pulvern

Im Vergleich zu Bariumtitanat (BaTiO<sub>3</sub>\_1) wurde auch noch die Permittivität von Siliciumcarbid (SiC\_2) und Zinkoxid (ZnO\_1) bei Raumtemperatur bestimmt. Die Ergebnisse sind in Bild 6.43 dargestellt. Bei einer Frequenz von 50 Hz wurden an dem komprimierten BaTiO<sub>3</sub>-Pulver ein  $\epsilon_r$  von 470, an SiC ein Wert von 40 und bei ZnO  $\epsilon_r=11$  ermittelt.

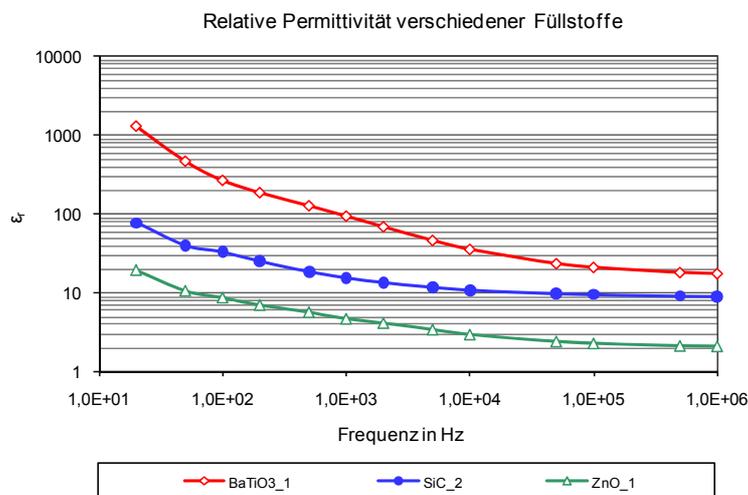


Bild 6.43 Relative Permittivität verschiedener Füllstoffe bei Raumtemperatur

### Bornitrid

Das Gleichstromwiderstandsverhalten von Bornitrid soll an dieser Stelle aufgrund seiner Bedeutung als hoch wärmeleitender aber isolierender Füllstoff in Glimmerisolationssystemen von rotierenden Hochspannungsmaschinen und ohne Bezug auf die Anwendung in Glimmschutzsystemen, betrachtet werden. Beide Bornitridtypen BN\_1 und BN\_2 konnten mit dem Messsystem aufgrund ihrer hohen Widerstände nicht immer eindeutig charakterisiert werden, da teilweise sogar negative Widerstandswerte aufgezeichnet wurden.

In Bild 6.44 ist dieses Verhalten aufgrund der Schwankungen ersichtlich. Der spezifische Durchgangswiderstand liegt jedoch mit Werten von deutlich über  $10^{12} \Omega\cdot\text{cm}$  im isolierenden Bereich. Ein leichter Unterschied ist zwischen den Reinheiten von BN\_1 und BN\_2 erkennbar. BN\_1 weist mit einem Bornitridgehalt von 99,6 % tendenziell höhere Widerstandswerte auf als BN\_2 mit einer Reinheit von 99,3 %.

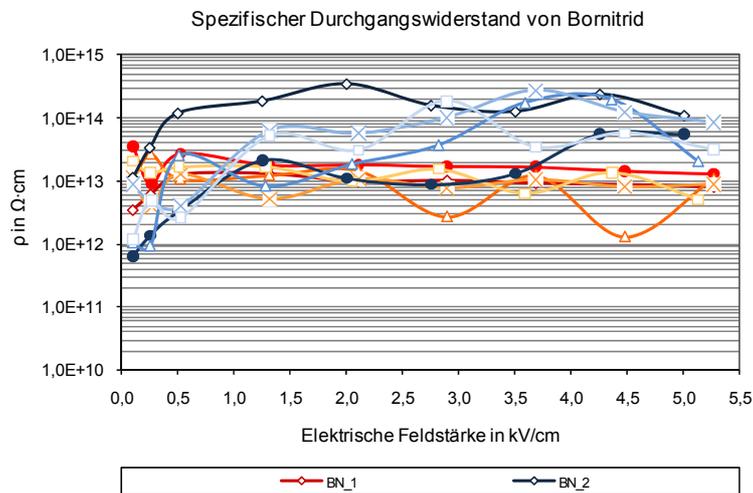


Bild 6.44 Spezifischer Durchgangswiderstand von BN,  $\rho=f(E)$

In [84] wird neben BN auch  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zur Steigerung der Wärmeleitfähigkeit von Glimmerisolierungen beschrieben. Im Vergleich der Widerstandsergebnisse vom 99,3-prozentigen Bornitrid-Pulver (Bild 6.44) mit dem 99,55-prozentigen Aluminiumoxid-Pulver (Bild 6.41) zeigt sich, dass  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in dieser geringen Reinheit für die Anwendung in wärmeleitfähigen Hochspannungsisolierungen wenig geeignet ist.

### 6.6.5 Gewebe aus keramischen SiC-Fasern

Die Ergebnisse des spezifischen Durchgangs- und Oberflächenwiderstandes von einem Gewebe aus keramischen SiC-Fasern (Gew\_1) beschließen das Kapitel über die Charakterisierung von Füllstoffen und Geweben. Das 0,34 mm dicke Gewebe in Leinwandbindung mit einem Flächengewicht von  $300 \text{ g/m}^2$  ist in Bild 6.45 dargestellt.

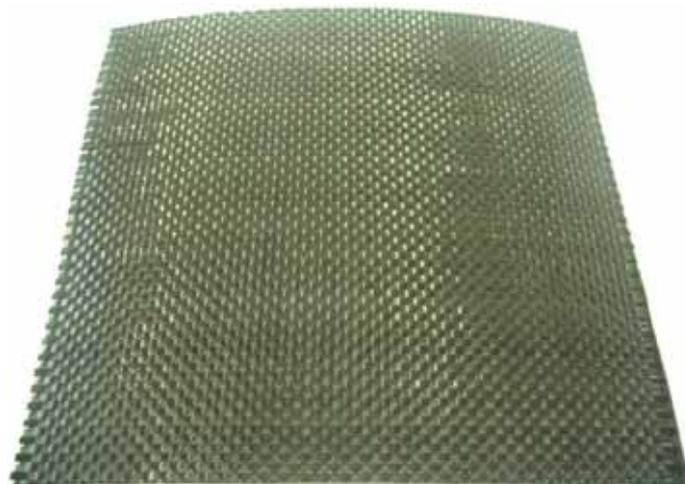


Bild 6.45 Gewebe aus keramischen SiC-Fasern

Da Gewebe grundsätzlich zu Feuchtaufnahme neigen, ist eine Klimatisierung für die Messung substantiell, um den Einfluss der Luftfeuchte ausschließen zu können. Gemessen wurde jeweils der spezifische Oberflächen-  $\sigma$  und Durchgangswiderstand  $\rho$  in Abhängigkeit von der elektrischen Feldstärke  $E$ . Die Ergebnisse der Parameter und der minimalen Bestimmtheitsmaße der Kurvenanpassungen mit den exponentiellen Funktionen nach den Gleichungen 6.8 und 6.9 sind in Tabelle 6.11 zusammengefasst.

Tabelle 6.11 Ergebnisse der Kurvenanpassungen für ein keramisches SiC-Gewebe

Modell	Parameter	$\rho=f(E)$	$\sigma=f(E)$
$y = a \cdot e^{b \cdot x^c}$	a	2,921E+12	2,235E+12
	b	-4,88110	-6,03437
	c	0,14323	0,07526
	$R^2_{\min}$	0,99514	0,97910
$y = a \cdot e^{b \cdot x^{3/4}}$	a	4,261E+10	1,709E+10
	b	-0,57750	-1,17781
	$R^2_{\min}$	0,92253	0,81887

Die Widerstandscharakteristiken des Siliciumcarbidgewebes zeigt in Bild 6.46 einen feldstärkeabhängigen nichtlinearen Verlauf.

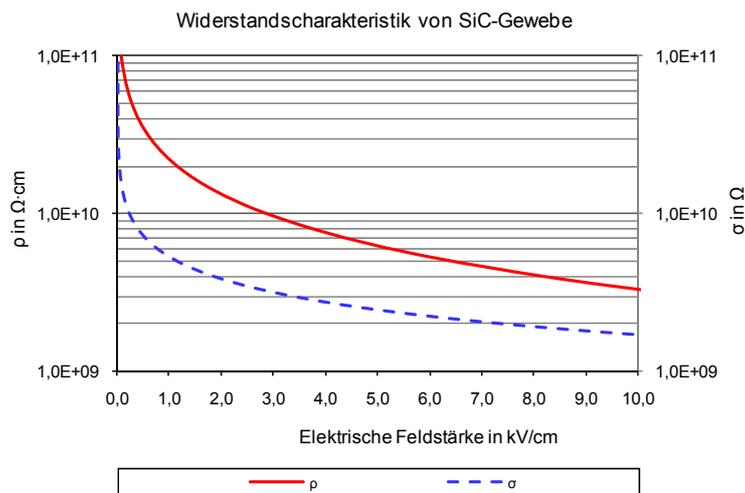


Bild 6.46 Spezifischer Durchgangs- und Oberflächenwiderstand von SiC-Gewebe

In Kapitel 8.2.3 wird der Verlauf des spezifischen Durchgangswiderstandes mit Messwerten von Endenglimmschutzbändern verglichen.

## 7 Widerstandsmessung an Composites

Elektrisch leitfähig gefüllte Polymere weisen, wie in Kapitel 4.2 grundlegend dargelegt, eine vom Füllgrad abhängige Widerstandscharakteristik auf. Neben diesem so genannten Perkolationsverhalten sind die Widerstandsverläufe von Siliciumcarbid-Polymer-Verbundwerkstoffen, aufgrund der intrinsischen Nichtlinearität von SiC, zusätzlich feldstärkeabhängig. Diese für EGS-Anwendungen relevanten Eigenschaften werden in diesem Abschnitt, nach der Vorstellung der eingesetzten Harzmatrices und Hilfsstoffe sowie der Diskussion der Probenherstellung, anhand ausgewählter SiC-Typen untersucht.

### 7.1 Verwendete Harzmatrices und Hilfsstoffe

Bei Glimmschutzbändern werden als Bindemittel modifizierte Epoxidharze und -novolake, Verschnitte mit Polyurethan- oder Silikonharz eingesetzt. Leitende Außen- und halbleitende Endenglimmschutzlacke basieren häufig auf Alkyd- oder Phenolharzen. Die Anforderung an die Harzmatrices sind vielseitig und reichen, je nach Anwendung, von einer notwendigen Kompatibilität mit dem Imprägnierharz und Anbindung an den Hauptisolationsverbund, über die Forderung nach keinem Auswaschen oder Abrieb von leitenden Partikeln, zu thermischen und elektrischen Langzeiteigenschaften.

#### 7.1.1 Übersicht der Harzsysteme

Cycloaliphatische Epoxidharze zeichnen sich nach [104] durch eine hohe Kriechstromfestigkeit und gute Lichtbogenbeständigkeit aus, wodurch sie hervorragend als Basisharze für Glimmschutzbänder geeignet sind. In Tabelle 7.1 sind die Formulierungen der Harzsysteme EP\_1, EP\_2 und FP\_1 mit den Massenteilen der Einzelkomponenten, inklusive Kurzbezeichnung, angegeben.

Tabelle 7.1 Harzsysteme

Harzsystem	Anteile	Kurzbez.	Komponenten
EP_1	100	CY	Cycloaliphatisches Epoxidharz (100 %)
	2	BF3	Bortrifluorid-Monoethylamin Komplex (100 %)
EP_2	110	EA	selbst-vernetzendes Acrylharz (50 %)
	100	CY	Cycloaliphatisches Epoxidharz (100 %)
FP_1	3	BF3	Bortrifluorid-Monoethylamin Komplex (100 %)
	102	PVDF	Vinylidenfluorid-Hexafluorpropylen Copolymer (100 %)
	100	CY	Cycloaliphatisches Epoxidharz (100 %)
	2	BF3	Bortrifluorid-Monoethylamin Komplex (100 %)

Das Harzsystem EP\_1 besteht aus einem flüssigen cycloaliphatischen Epoxidharz CY mit einer Viskosität von 250 mPa·s bis 450 mPa·s bei 25 °C und einem pulverigen Bortrifluorid-Monoethylamin Komplex BF3 als Härter. Mit diesem Basisharzsystem und den Füllstoffen SiC\_2, SiC\_6, SiC\_9, SiC\_10 und SiC\_15 wurden Composites gefertigt.

Um eine gewünschte Flexibilität und Klebrigkeit von Endenglimmschutzbändern zu erzielen, kann dem reinen Epoxidharzbindemittel ein Acrylatkleber beigemischt werden. Im Harzsystem EP\_2 ist diese Kombination von EP\_1 mit einem Acrylharz EA realisiert.

Das selbst-vernetzende Acrylharz auf Basis von Ethylacrylat liegt als Lösung in einem Ethylacrylat/Isobutanol-Gemisch mit einem Festkörpergehalt von 50 % und einer Viskosität von 5000 mPa·s bis 10000 mPa·s bei 20 °C vor. Somit kommen in der Harzmischung EP\_2 55 Teile Acrylatkleber (100 %) auf 100 Teile cycloaliphatisches Epoxidharz. In Kapitel 9.5.2 werden die Widerstandseigenschaften von Composites basierend auf diesem EP\_2 Harzsystem mit den Charakteristiken des SiC-Füllstoffes und eines EGS-Bandes verglichen. Polyvinylidenfluorid (PVDF)-Copolymere bieten gegenüber duroplastischen Epoxidharzsystemen vielseitige Verarbeitungsmöglichkeiten. Im Harzsystem FP\_1 ist ein als Pulver vorliegender Vinylidenfluorid-Hexafluorpropylen Copolymer mit dem Epoxidharzsystem EP\_1 im Verhältnis 50 zu 50 gemischt.

### **7.1.2 Hilfsstoffe**

Zur Einstellung der Viskosität und zur Beherrschung des Absetzverhaltens von Füllstoffen werden zusätzliche Hilfsstoffe benötigt. Das cycloaliphatische Epoxidharz CY ist bereits bei Raumtemperatur sehr niedrigviskos. Durch Beimengung einer hydrophilen, pyrogenen Kieselsäure (SiO<sub>2</sub>) kann die Harzmischung bei geringen SiC-Füllgraden soweit verdickt werden, um gut weiter verarbeitet werden zu können. Die Kieselsäure mit einer spezifischen BET-Oberfläche von 200 m<sup>2</sup>/g und einer Primärteilchengröße von 12 nm wurde in Mengen von maximal 3 Massenprozent, bezogen auf den Gesamtfestkörperanteil, eingerührt.

Zusätzlich wurde ein rheologisches Additiv auf Basis eines organisch modifizierten Schichtsilicats (Derivat eines Smektit) als Antiabsetzmittel, in Zugabemengen von bis zu 2 % bezogen auf das Gesamtsystem, verwendet. Durch Einbringen hoher Scherenergien während der Dispergierung entfaltet dieses feinteilige Pulver seine volle Wirkung und vermindert effektiv das Absetzen von Füllstoffen.

Während die pyrogene Kieselsäure bei geringer Füllung zur Steigerung der Viskosität eingesetzt wird, benötigt man im Gegensatz dazu bei hohen Füllgraden Lösungsmittel, um die Einarbeitung zu erleichtern. Für diese hochgefüllten Composites eignen sich bevorzugt niedrigsiedende Lösungsmittel wie Aceton oder Methylethylketon (MEK).

## **7.2 Probenherstellung**

Der Herstellungsprozess von gefüllten Polymeren übt einen großen Einfluss auf das Widerstandsverhalten aus. Für die Gleichverteilung der Füllstoffpartikel sind die Methode der Dispergierung, vor allem aber die eingebrachte Scherkraft und die Rührdauer, ausschlaggebend. Neben der Homogenität der Verbundwerkstoffe wird eine Blasen- und Hohlraumfreiheit gefordert. Auf der Grundlage einiger Vorversuche konnte die Fertigung entsprechender Composites optimiert und Herstellungsparameter festgelegt werden.

### **7.2.1 Vorversuche**

In einem Erstantatz wurde versucht Composites auf Basis des EP\_1 Harzsystems, gefüllt mit 70 Massenprozent SiC, herzustellen. Für diesen hohen Füllgrad wird ein Lösungsmittel als Einarbeitungshilfe während der Dispergierung benötigt.

Mit MEK als Lösungsmittel und einem Propellerrührer wurden Harz-Füllstoff-Dispersionen formuliert. In Aluminiumtiegeln sollten damit etwa 2 mm bis 3 mm dicke Scheiben für die weiteren Durchgangswiderstandsmessungen ausgehärtet werden. Die Aushärtung wurde nach folgenden drei unterschiedlichen Schemata durchgeführt:

- a) 1 h @ 110 °C und 3 h @ 160 °C
- b) 2 h @ 80 °C und 2 h @ 160 °C
- c) 2 h @ 80 °C und 2 h @ 160 °C unter 0,6 bar Vakuum.

Bei der Aushärtebedingung a) zeigte sogar eine Reinharzprobe Lufteschlüsse, während bei den Varianten b) und c) nur vereinzelt Luftblasen am Tiegelboden aufgetreten sind. Wie in Bild 7.1 ersichtlich, konnte keine SiC-gefüllte Probe blasenfrei hergestellt werden.

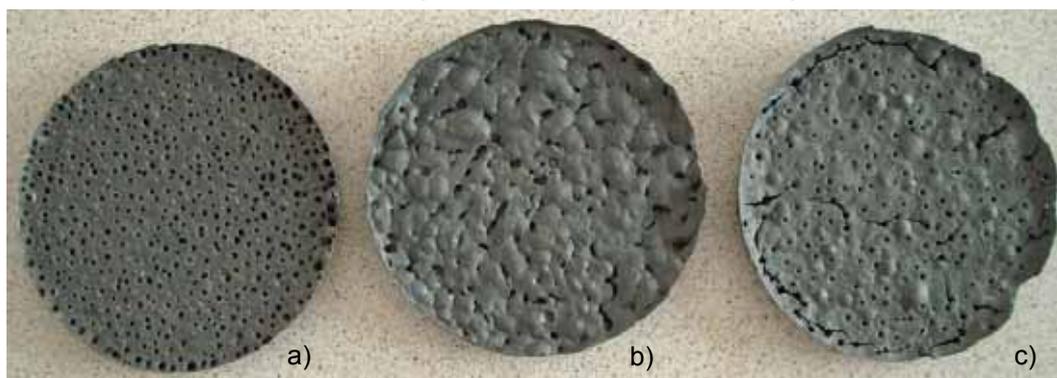


Bild 7.1 Vorversuche mit SiC-gefülltem Harzsystem EP\_1 bei unterschiedlicher Aushärtung

Die Hauptproblematik besteht darin, dass MEK einen Siedepunkt von 80 °C besitzt, das Harzsystem EP\_1 bei dieser Temperatur aber bereits auszuhärten beginnt und somit das Lösungsmittel nicht vollständig verdampfen kann. Für alle weiteren Versuche mit dem EP\_1 Harzsystem wurde daher Aceton mit einem Siedepunkt von 56 °C als Lösungsmittel verwendet. Diese Änderung brachte eine Verbesserung, jedoch noch nicht den gewünschten Erfolg. Eine Aushärtung unter einem zusätzlichen Vakuum von 0,4 bar führte durch das rasche Verdampfen von Aceton zum Aufspritzen des Harzgemisches bei etwa 70 °C. Die Lösungsmittel Ethylacrylat und Isobutanol des im EP\_2 Harzsystem enthaltenen Acrylharzes weisen noch ungünstigere Siedepunkte und Dampfdrücke als MEK auf. Tabelle 7.2 fasst die relevanten Eigenschaften der diskutierten Lösungsmittel zusammen.

Tabelle 7.2: Ausgewählte Eigenschaften von Lösungsmitteln (aus: GESTIS<sup>15</sup> Stoffdatenbank)

Lösungsmittel	Siedepunkt	Dampfdruck
Aceton	56 °C	228 mbar @ 20 °C
		360 mbar @ 30 °C
		814 mbar @ 50 °C
MEK (Butanon)	80 °C	105 mbar @ 20 °C
		167 mbar @ 30 °C
		370 mbar @ 50 °C
Ethylacrylat	100 °C	39 mbar @ 20 °C
		65 mbar @ 30 °C
		167 mbar @ 50 °C
Isobutanol	108 °C	12 mbar @ 20 °C
		22 mbar @ 30 °C
		73 mbar @ 50 °C

<sup>15</sup> Gefahrenstoffinformationssystem, <http://biade.itrust.de>, Zugriff: Feber 2010

Neben diesen Schwierigkeiten mit den lösungsmittelhaltigen Composite-Proben wurden Versuche mit einem niedrigeren SiC-Füllgrad von 50 % ohne Zugabe von Lösungsmittel durchgeführt. Auch hier konnten offensichtlich bei der Dispergierung entstandene Luft einschüsse nicht vermieden werden.

Nach weiteren Versuchen konnten letztendlich durch Entgasen der Harz-Füllstoff-Suspension nach dem Dispergieren bei Raumtemperatur, sowie durch anschließendes Rakeln von Schichten mit einer maximalen Trockenschichtdicke von 0,5 mm, homogene Prüflinge gefertigt werden. Bild 7.2 zeigt den zur Entgasung verwendeten Vakuumtrockenschrank und die eingesetzten Härteöfen.



*Bild 7.2 Vakuumtrockenschrank (li.) und Härteöfen (re.)*

### **7.2.2 Herstellung der Harzgemische**

Im Harzsystem EP\_1 liegen die Harzkomponente CY als niedrigviskose Flüssigkeit und der Härter BF3 als Pulver vor. Eine Möglichkeit diese beiden Komponenten zu mischen besteht darin, den Härter in Aceton zu lösen und anschließend für einige Minuten mit einem Magnetrührer in das Harz einzuarbeiten. Da jedoch, abhängig vom jeweiligen SiC-Füllstoff, bis zu einem Füllgrad von etwa 50 % kein weiteres Lösungsmittel als Einarbeitungshilfe nötig ist, eignet sich diese Methode nicht zur Herstellung lösungsmittelfreier Composites. Bei der zweiten Methode muss das agglomerierte BF3-Pulver fein zerteilt werden und kann dann direkt ohne Lösungsmittel in das Flüssigharz eingerührt werden. Eine homogene Lösung kann nach etwa zwei Stunden im Magnetrührer bei Raumtemperatur erreicht werden.

Basierend auf der lösungsmittelhaltigen Variante von EP\_1 wird das Harzsystem EP\_2 durch Mischung mit dem Acrylharz EA für zehn Minuten mit einem Propellerrührer bei der Maximaldrehzahl von 2000 1/min hergestellt.

Bei der Formulierung des Fluorpolymersystems FP\_1 wird zuerst das pulverförmige PVDF-Copolymer mit einem Propellerrührer bei 2000 1/min in Aceton gelöst und anschließend das bereits gemischte EP\_1 Harzsystem hinzugefügt. Für das vollständige Anlösen von 10 g PVDF-Pulver werden etwa 45 g Aceton benötigt.

Die Einwaage der Einzelkomponenten mit einer Laborwaage und der Mischvorgang mit dem Magnetrührer sind in Bild 7.3 dargestellt.



Bild 7.3 Herstellung der Harzgemische: Laborwaage (li.) und Magnetrührer (re.)

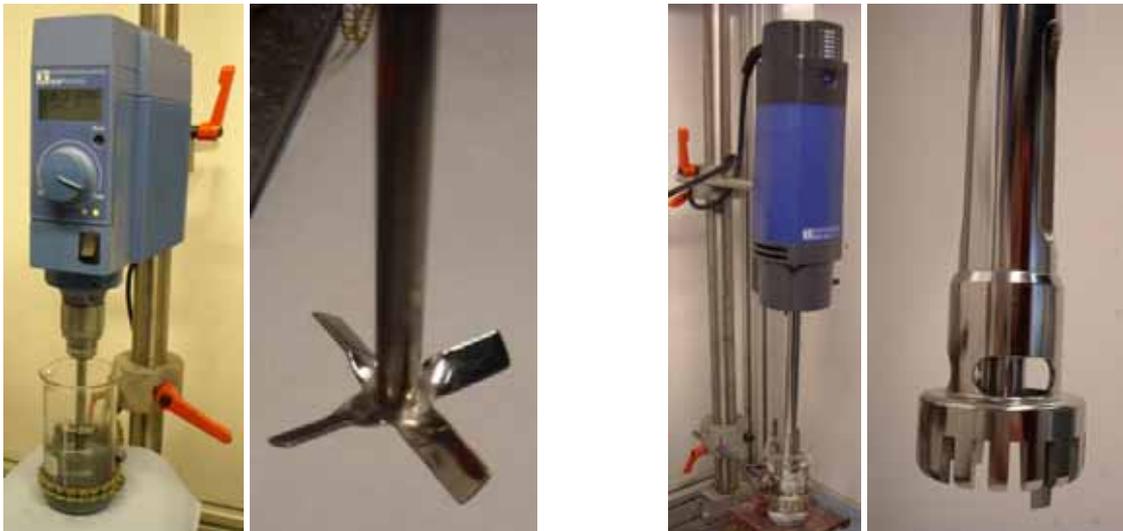
### 7.2.3 Dispergierung und Entgasen

Für die elektrische Leitfähigkeit von gefüllten Kunststoffen ist es essentiell, eine homogene Dispersion möglichst fein verteilter Partikel zu erzeugen. Auf die in einem Dispersionsmedium (Harzsystem) verteilten Füllstoffpartikel wirken untereinander anziehende Van-der-Waals-Kräfte, aber auch abstoßende Coulomb-Kräfte gleich geladener Teilchen. Zusätzlich kommt es noch zu Wechselwirkungen der Teilchen mit dem flüssigen Medium, wie beispielsweise durch die Oberflächenspannung [44]. Um die Füllstoffteilchen zu deagglomerieren und im Harz zu dispergieren, müssen die anziehenden Kräfte überwunden werden. Dazu gibt es verschiedene Dispergiergeräte wie einfache Propellerrührer, Rotor-Stator-Mischer oder Ultraschallsonden. Der Dispersionsprozess hat entscheidenden Einfluss auf die Perkolationschwelle. So nimmt zwar die Güte der Dispersion mit der Mischdauer zu und somit die Perkolationschwelle ab, bei hochstrukturierten Füllstoffen wie Ruß jedoch kommt es bei zu intensiver Dispergierung zu einem gegenteiligen Effekt. Bei zu langer Mischdauer oder zu hohen Scherkräften brechen die Rußaggregate (siehe Bild 6.1) auf und es verschiebt sich die Perkolationschwelle hin zu höheren Füllgraden. Für die Leitfähigkeit rußgefüllter Verbundwerkstoffe existiert daher ein Optimum abhängig vom Dispergieraufwand [38]. Da bei Siliciumcarbidpulver die Struktur und Agglomeration nicht so ausgeprägt sind, sollte dieser Effekt nicht vorherrschen.

Für die Herstellung der Composites mussten jeweils Ansätze mit Gesamtmassen von 50 g bis 100 g dispergiert werden. Die Standard-SiC-Körnungen SiC\_2, SiC\_6 und SiC\_9 sowie die runden Siliciumcarbidpartikel SiC\_10 und die Feinstkörnung SiC\_15 wurden für zehn Minuten mit einem Propellerrührer (Bild 7.4 links) und einer Drehzahl von 2000 1/min in das jeweilige Harzsystem eingemischt.

Mit dieser konventionellen Dispergiermethode lassen sich nur limitierte Scherkräfte in das Mischgut einbringen. Speziell für die Dispersion sehr feinteiliger Partikel werden große Scher- und Schubkräfte benötigt. Das Ultra-Turrax® Dispergiergerät (Bild 7.4 rechts), mit einem nach dem Rotor-Stator-Prinzip arbeitenden Werkzeug, erfüllt diese Anforderung durch große, auf das Material wirkende, Beschleunigungskräfte.

Eine Bearbeitungszeit von wenigen Minuten reicht mit dieser Methode aus, um einen hohen Dispergierwirkungsgrad zu erzielen. Bei längeren Dispergierdauern mit dem Ultra-Turrax® erhöht sich lediglich die Temperatur des Mediums durch die eingebrachte Energie, ohne dass sich die Güte der Dispersion wesentlich verbessert. An einem Composite aus dem Harzsystem EP\_1, gefüllt mit 60 % der Feinstkörnung SiC\_15, wurde die Dispergierung mit dem IKA Ultra-Turrax® T 50 basic für zwei Minuten bei einer Drehzahl von 4000 1/min durchgeführt.



*Bild 7.4 Dispergierung mit Propellerrührer (li.) und Ultra-Turrax® (re.)*

Während der Dispergierung mit einem konventionellen Propellerrührer oder dem Rotor-Stator-Mischer bilden sich Luftblasen im Medium. Zugesezte rheologische Additive (Kapitel 7.1.2) erschweren das Aufsteigen der Luftblasen zusätzlich. Durch Entgasung der Suspension, für zehn Minuten auf 50 mbar bei lösungsmittelfreien Systemen und für zehn Minuten auf 300 mbar bei lösungsmittelhaltigen Systemen, konnten annähernd einchlussfreie Composites gefertigt werden.

#### **7.2.4 Rakeln der Composites**

Im Zuge der Vorversuche hat sich das manuelle Rakeln von dünnen Schichten mit der Harz-Füllstoff-Suspension als beste Variante zur Prüflingsfertigung gezeigt. Für die weitere Messung des spezifischen Durchgangswiderstandes sind konstante und definierte Schichtdicken Grundvoraussetzung.

Für das Rakeln der Composites wurde daher ein Universal-Applikator Zehntner ZUA 2000 mit einer Filmbreite von 100 mm und einstellbaren Spalthöhe zwischen 0 und 3000 µm verwendet. Als Substrat hat sich eine 350 µm PET-Folie als zweckmäßig erwiesen. Die Folie ist bei dieser Stärke dick genug, um sich während der Aushärtung und dem anschließenden Abkühlen nicht zu stark zu verziehen, lässt sich aber danach wieder leicht vom Composite entfernen. Als optischer Defekt ergibt sich bei dieser Art der Prüflingerstellung eine raue Composite-Oberfläche auf der Oberseite und eine sehr glatte Oberfläche auf der Substratseite. Auf die Ergebnisse des Durchgangswiderstandes hat diese unterschiedliche Oberflächenbeschaffenheit jedoch keinen Einfluss.

In Bild 7.5 ist der Rakelvorgang von Composite-Schichten mit dem Universal-Applikator abgebildet.



*Bild 7.5 Compositeherstellung mit dem Universal-Applikator*

Bei der Definition der Schichtdicke werden die theoretische Nassschichtdicke, sie entspricht der Spalthöhe in der Rakel, die praktische Nassschichtdicke und die Trockenschichtdicke unterschieden. Abhängig von den Fließeigenschaften des Lackes und der Ziehgeschwindigkeit während des Rakelns erfolgt eine Scherung des Mediums. Demzufolge ist die praktische Nassschichtdicke kleiner als die durch die Spalthöhe vorgegebene theoretische Nassschichtdicke. Die Trockenschichtdicke ergibt sich in weiterer Folge nach dem Verdunsten eventuell vorhandener Lösungsmittel und ist wiederum geringer als die praktische Nassschichtdicke.

Bei Composites auf Basis des EP\_1 Harzsystems wurden Trockenschichtdicken zwischen 65 % und 80 % der Spalthöhe, bei einem Festkörperanteil zwischen 80 % und 100 %, erzielt. Der Festkörpergehalt der Fluorpolymer-Verbundwerkstoffe ist aufgrund des hohen Lösungsmittelanteiles wesentlich geringer und liegt nur im Bereich zwischen 30 % und maximal 60 %. Die Trockenschichtdicken der FP\_1-Composites betragen nur 22 % bis 35 % der theoretischen Nassschichtdicke.

Als Spalthöhen haben sich 0,7 mm für die Epoxidharzsysteme EP\_1 und EP\_2 sowie 1,0 mm für das Fluorpolymersystem FP\_1 bewährt.

### **7.2.5 Aushärteschemata**

Nach dem Rakeln der Composites müssen die Harzgemische ausgehärtet werden. Die Vernetzung eines Epoxidharzsystems kann je nach Formulierung mit Härter und Beschleuniger bei Raumtemperatur oder erhöhten Temperaturen erfolgen. Für dünne Verbundwerkstoffschichten, basierend auf dem reinen cycloaliphatischen Epoxidharzsystem EP\_1 mit dem Bortrifluorid-Härter, ist eine Aushärtetemperatur von 120 °C ausreichend. Zur Vermeidung von Luft einschließen beziehungsweise zur Verdampfung des Lösungsmittels erfolgte die Aushärtung in mehreren Temperaturstufen.

Das Acrylharz im Harzsystem EP\_2 und das PVDF-Copolymer im FP\_1-System inhibieren jeweils die Aushärtung der cycloaliphatischen Epoxidharzkomponente, sodass höhere Temperaturen zur Vernetzung nötig sind. Tabelle 7.3 fasst die Aushärtebedingungen der drei Harzsysteme zusammen.

Tabelle 7.3 Aushärteschemata der Harzsysteme

Harzsystem	lösungsmittelhältig	Aushärtung
EP_1	nein	2 h @ 80 °C, 1 h @ 120 °C
	ja	1 h @ 60 °C, 1 h @ 80 °C, 1 h @ 120 °C
EP_2	ja	1 h @ 60 °C, 1 h @ 110 °C, 2 h @ 160 °C
FP_1	ja	1 h @ 60 °C, 1 h @ 80 °C, 2 h @ 160 °C

### 7.3 Feldstärkeabhängige Messung des Durchgangswiderstandes

Durch das Rakeln der Harz-Füllstoff-Suspension entstehen Verbundwerkstoffschichten mit homogener Dicke. Die mittlere Dicke der mit SiC gefüllten EP\_1-Composites lag bei 0,5 mm und die Dicke der FP\_1-Prüflinge bei etwa 0,3 mm. Diese Schichtdicken entsprechen ungefähr der doppelten Dicke handelsüblicher Endenglimmschutzbänder (siehe Tabelle 8.1). Bild 7.6 zeigt einen typischen Prüfling nach der Aushärtung auf dem PET-Substrat.



Bild 7.6 EP\_1 Composites nach dem Aushärten auf dem PET-Substrat

Für die Untersuchung des Perkulationsverhaltens wurden mit den Harzsystemen EP\_1 und FP\_1 Composites mit unterschiedlichem SiC-Gehalt gefertigt. Die Messung des spezifischen Durchgangswiderstandes erfolgte mit der geschirmten Widerstandsmesszelle 8009 und dem Keithley Elektrometer (Kapitel 5.5.2). Es wurden dieselben Messparameter für die *alternating polarity method*, wie in Kapitel 6.5 für Füllstoffe beschrieben, angewendet. Zur Erfassung der Nichtlinearität des Widerstandsverhaltens wurden Messungen bei elf verschiedenen Feldstärkewerten durchgeführt.

Um das Perkulationsverhalten in weiterer Folge automatisiert bei verschiedenen elektrischen Feldstärken auswerten zu können, erfolgte an den Messwerten der Widerstandscharakteristik jeden Füllgrades eine Kurvenanpassung.

Bei Füllgraden unterhalb der Perkolationsschwelle verhält sich der Widerstand der Composites annähernd linear und kann somit durch eine Polynomfunktion erster Ordnung  $y = a \cdot x + b$  (7.1)

gut nachgebildet werden.

Im Bereich um und über der Perkolationsschwelle sinkt der Durchgangswiderstand ab und es zeigt sich die einsetzende Feldstärkeabhängigkeit der Composites. Für die Anpassung der nichtlinearen Widerstandscharakteristiken hat sich der neue dreiparametrische Ansatz nach Formel 6.8 bewährt.

### 7.3.1 Standard SiC-Körnungen mit EP-Harzsystem 1

Das EP\_1 Harzsystem wurde in definierten Massenprozenten mit der grünen SiC-Standardkörnung SiC\_2 sowie den dunklen Siliciumcarbidentypen SiC\_6 und SiC\_9 gefüllt. Die Messwerte des spezifischen Durchgangswiderstandes und die durch Kurvenanpassung gewonnenen Funktionen sind in den folgenden drei Diagrammen dargestellt.

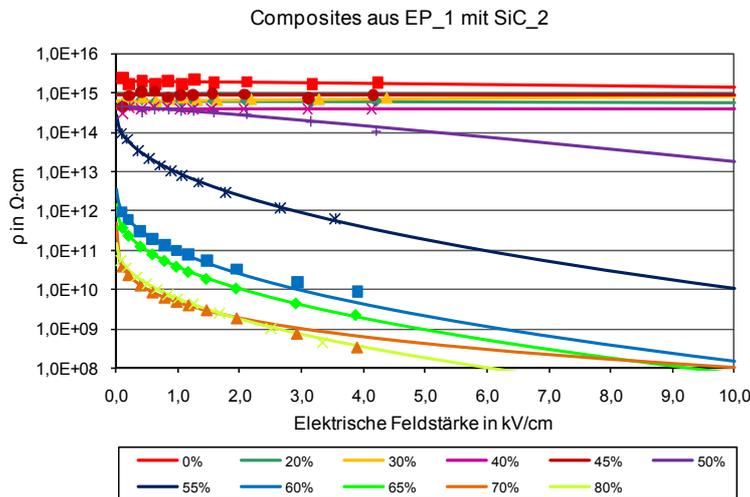


Bild 7.7 Durchgangswiderstand von Composites aus EP\_1 mit SiC\_2

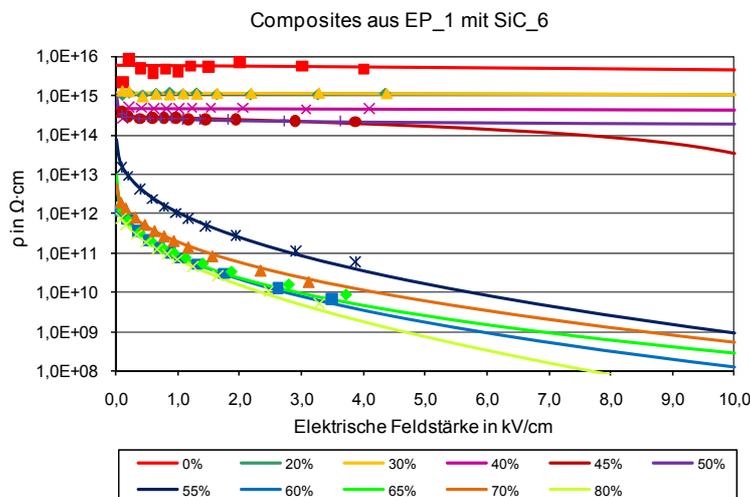


Bild 7.8 Durchgangswiderstand von Composites aus EP\_1 mit SiC\_6

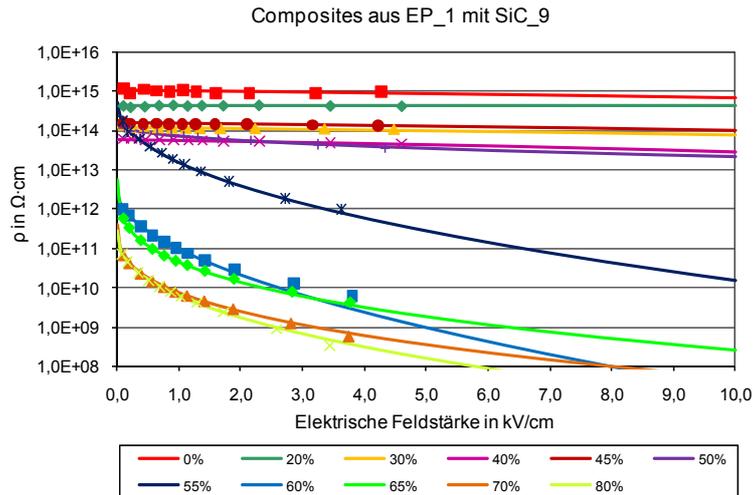


Bild 7.9 Durchgangswiderstand von Composites aus EP\_1 mit SiC\_9

### 7.3.2 Runde SiC-Partikel und Feinstkörnungen mit EP-Harzsystem 1

Aufgrund der definierten Morphologie der runden Siliciumcarbidgepartikel SiC\_10 ist ein differenziertes Perkolationsverhalten zu den scharfkantigen Schleifmittelkörnungen zu erwarten. Aus den Ergebnissen in Bild 7.10 ist ersichtlich, dass die Nichtlinearität und somit die Perkolations schon bei 45 Massenprozent und daher früher als bei den bisher betrachteten Füllstoffen SiC\_2, SiC\_6 und SiC\_9 einsetzt. Genauer wird dieses Verhalten in Kapitel 7.4.2 diskutiert.

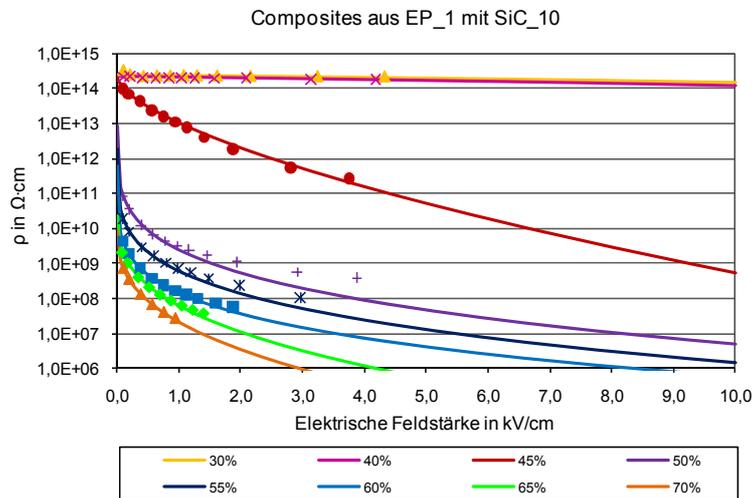


Bild 7.10 Durchgangswiderstand von Composites aus EP\_1 mit SiC\_10

Die SiC-Feinstkörnung SiC\_15 weist schon als Pulver einen sehr hohen und nichtlinearen spezifischen Durchgangswiderstand in der Größenordnung von  $10^{10} \Omega\text{-cm}$  auf. Aufgrund der kleinen mittleren Partikelgröße von  $0,7 \mu\text{m}$  und der daraus resultierenden viskositätssteigernden Wirkung musste für eine homogene Dispergierung um bis zu 30 % mehr Aceton als bei den Standardkörnungen verwendet werden. Die Proben mit bis zu 80 Massenprozent, dispergiert mit dem Propellerrührer, zeigen keine signifikante Änderung des Durchgangswiderstandes im Vergleich zum ungefüllten Polymer.

Um eine mangelhafte Verteilung der Partikel ausschließen zu können, wurde ein Composite mit einem Füllgrad von 60 % unter Dispergierung mit dem Rotor-Stator-Dispergiergerät Ultra-Turrax<sup>®</sup> gefertigt. Es zeigt sich zwar, wie in Bild 7.11 dargestellt, eine leicht verbesserte Leitfähigkeit gegenüber der mit dem Propellerrührer gemischten Probe, trotzdem liegen die Widerstandswerte über  $10^{14} \Omega\cdot\text{cm}$  im isolierenden Bereich.

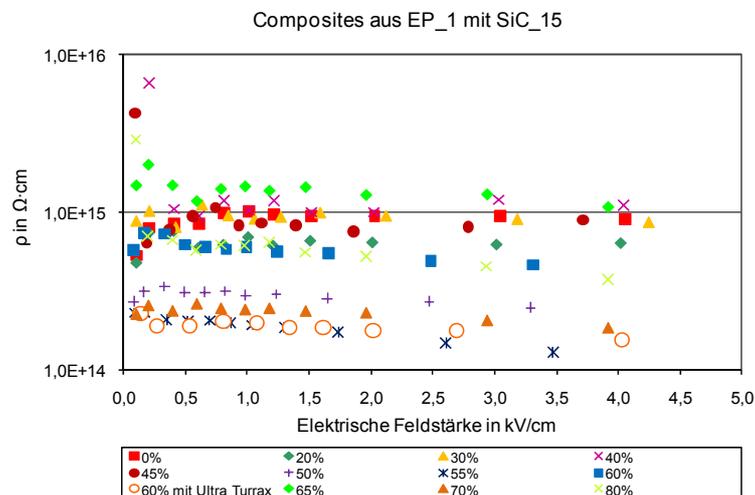


Bild 7.11 Durchgangswiderstand von Composites aus EP\_1 mit SiC\_15

### 7.3.3 Standard SiC mit Fluorpolymersystem 1

Die Perkolationseigenschaften sind nicht nur vom Füllstoff und dem Dispergierprozess abhängig, sondern werden, wie schon in Kapitel 4.2 beschrieben, in großem Maße vom Dispersionsmedium, also der Harzmatrix, bestimmt. Im Vergleich zu dem hauptsächlich in dieser Arbeit betrachteten Epoxidharzsystem EP\_1, wurden Composites mit dem Füllstoff SiC\_2 und dem Fluorpolymersystem FP\_1 untersucht. Die feldstärkeabhängigen Messwerte und Kurvenanpassungen für die unterschiedlichen Füllgrade sind in Bild 7.12 zu sehen.

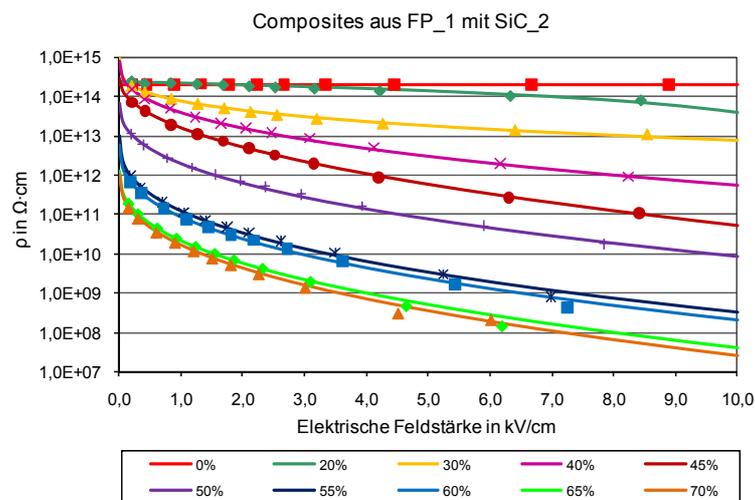


Bild 7.12 Durchgangswiderstand von Composites aus FP\_1 mit SiC\_2

### 7.3.4 Vergleich bei einem SiC-Füllgrad

Für eine bessere Vergleichbarkeit der bisher gezeigten Ergebnisse sind in Bild 7.13 die Widerstandscharakteristiken von EP\_1-Composites, gefüllt mit jeweils 70 Massenprozent an SiC\_2, SiC\_6, SiC\_9 und SiC\_10, gegenübergestellt. 70 Massenprozent an Siliciumcarbide entsprechen umgerechnet nach Formel 4.32 einem Volumenanteil von 0,475. Bei diesem hohen Füllgrad liegen alle Verbundwerkstoffproben im überperkolativen Bereich, in dem das Verhalten vom Füllstoff dominiert wird.

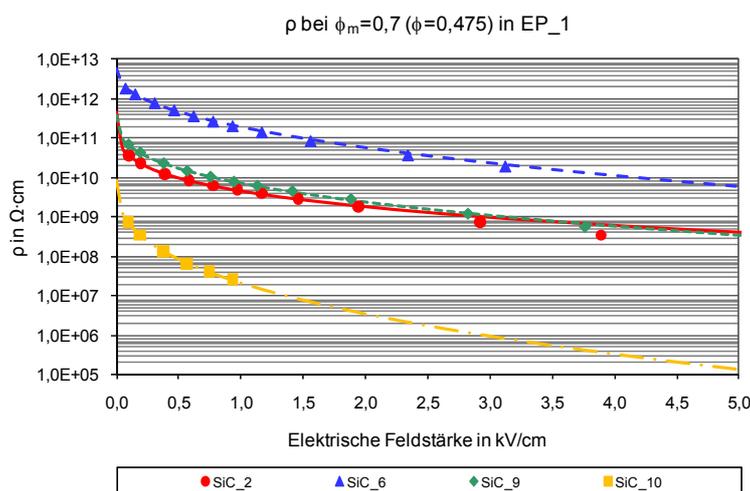


Bild 7.13 Vergleich verschiedener SiC-Typen bei einem Füllgrad von 70 Massenprozent in EP\_1

In Tabelle 7.4 sind die Parameter der Kurvenanpassungen mit dem exponentiellen Ansatz nach Gleichung 6.8 zusammengefasst und die minimal erzielten Bestimmtheitsmaße nach dem Farbschema in Tabelle 7.5 bewertet.

Tabelle 7.4 Ergebnisse der Kurvenanpassungen von SiC in EP\_1 bei  $\phi_m=0,7$ ,  $\rho=f(E)$

Modell	Parameter	SiC_2	SiC_6	SiC_9	SiC_10
$y = a \cdot e^{b \cdot x^c}$	a	4,637E+11	5,681E+12	3,891E+11	8,338E+09
	b	-4,61370	-3,37690	-3,98010	-5,99730
	c	0,26047	0,43775	0,35286	0,37910
	$R^2_{min}$	0,99980	0,99833	0,99993	0,99994

Tabelle 7.5 Legende zur Bewertung des Bestimmtheitsmaßes  $R^2$

$R^2 < 0,99$
$0,99 \leq R^2 < 0,999$
$0,999 \leq R^2 < 0,9999$
$R^2 \geq 0,9999$

Die Verläufe der mit den drei Schleifmittelkörnungen SiC\_2, SiC\_6 und SiC\_9 gefüllten Epoxidharzproben entsprechen qualitativ den in Bild 6.29 gezeigten charakteristischen Funktionen der einzelnen Füllstoffe. Die Siliciumcarbidepulver SiC\_2 und SiC\_9 zeigen auch in den Composites ein sehr ähnliches Widerstandsverhalten und auch der höhere Widerstand von SiC\_6 ist nachvollziehbar. Wie schon bei den Füllstoffmessungen ersichtlich, zeigen die runden Partikel SiC\_10 die größte Nichtlinearität und die geringsten Widerstandswerte.

Systematisch erfahren jedoch die Widerstandskennlinien der Composites gegenüber den Füllstoffergebnissen eine Art Dämpfung. Der spezifische Durchgangswiderstand bei  $E=0$ , Parameter  $a$ , ist bei den Harz-Füllstoff-Gemischen um etwa zwei Zehnerpotenzen höher und die Parameter  $b$  und  $c$  erfahren Änderungen.

## 7.4 Untersuchung des Perkulationsverhaltens

Die Ergebnisse der feldstärkeabhängigen Widerstandsmessung an Composites mit unterschiedlichen SiC-Füllgraden aus Kapitel 7.3 bilden die Grundlage für die Auswertung der Perkulationskurven.

Für die Bewertung des Perkulationsverhaltens gefüllter Polymere wird der Füllgrad immer als Volumenanteil  $\phi$  betrachtet, der nach Formel 4.25 über die Multiplikation des Füllfaktors  $v$  mit der in der Perkulationstheorie gebräuchlichen Besetzungswahrscheinlichkeit  $p$  ausgedrückt werden kann. Bei der Herstellung der Verbundwerkstoffe wurde der Füllstoff in festgelegten Massenkonzentrationen  $\phi_m$  eingewogen. Mit Formel 4.32 wurden daher für die weiteren Betrachtungen die Massen- in Volumenkonzentrationen umgerechnet. Die Dichte des Füllstoffes  $\rho_f$  ist für Siliciumcarbid mit  $3,21 \text{ g/cm}^3$  bekannt, die Dichte des Dispersionsmittels  $\rho_d$  muss hingegen erst aus den einzelnen Massen  $m_i$  und Dichten  $\rho_i$  der Harz- und Hilfsstoffkomponenten nach folgendem, einfachen Zusammenhang ermittelt werden

$$\rho_d = \frac{m_d}{V_d} = \frac{\sum m_i}{\sum \left( \frac{m_i}{\rho_i} \right)}. \quad (7.2)$$

Bei der cycloaliphatischen Epoxidharzkomponente CY wurde weiters noch die Erhöhung der Dichte aufgrund der Syntheseschwindigkeit (Härtungsschrumpf) mit einem Wert von 5 % berücksichtigt. Für das Harzsystem EP\_1 ergibt sich je nach Formulierung ein Mittelwert der Dichte von  $1,25 \text{ g/cm}^3$  im ausgehärteten Zustand.

### 7.4.1 Auswertung mit verschiedenen Effektiv-Medium-Theorien

Die Perkulationstheorie beschäftigt sich klassischerweise mit der mathematischen Beschreibung ungeordneter Systeme in einem Gitternetzwerk. In einem tatsächlichen Harz-Füllstoff-Gemisch liegen die jeweiligen Partikel jedoch topologisch ungeordnet und nicht an einem Gitter ausgerichtet vor. Für die Behandlung von Systemen, bei denen ein oder mehrere dispergierte Phasen in eine Matrix eingebunden sind, existiert eine Anzahl an Effektiv-Medium-Theorien (Kapitel 4.5). Die symmetrische Mediengleichung nach Bruggeman (Formel 4.33) und die verallgemeinerte EMT-Gleichung von McLachlan (Formel 4.38) eignen sich dabei besonders zur Anpassung von füllstoffabhängigen Widerstandskennlinien.

Die symmetrische Bruggeman-Gleichung (BS) beinhaltet drei Parameter: die spezifischen Leitfähigkeiten (respektive Widerstände) der leitfähigen sowie der isolierenden Komponente und die Perkulationsschwelle, die bei einer Kurvenanpassung optimiert werden müssen. Bei der Formel nach McLachlan (ML) kommen noch zwei weitere anzupassende Exponenten  $s$  und  $t$  hinzu.

Um den Rechenaufwand bei der Regression mit der impliziten McLachlan-Gleichung zu verringern, wurden die durch die Anpassung mit der Bruggeman-Formel gefundenen Widerstandswerte der isolierenden Harzmatrix  $\rho_h$  ( $\rho$  bei  $\phi=0$ ) und des halbleitenden Füllstoffes  $\rho_l$  ( $\rho$  bei  $\phi=1$ ) als Fixpunkte angenommen. In Bild 7.14 sind die Werte des spezifischen Durchgangswiderstandes von Composites aus dem SiC\_2 Füllstoff und der EP\_1 Harzmatrix bei einer Feldstärke von 1,0 kV/cm in Abhängigkeit des Volumenanteils  $\phi$  dargestellt. Zusätzlich ist der berechnete Widerstandswert des reinen SiC\_2 Füllstoffes aus dem Anpassungsergebnis in Tabelle 6.2 (nach Formel 6.8) als Kreis bei  $\phi=1$  eingezeichnet.

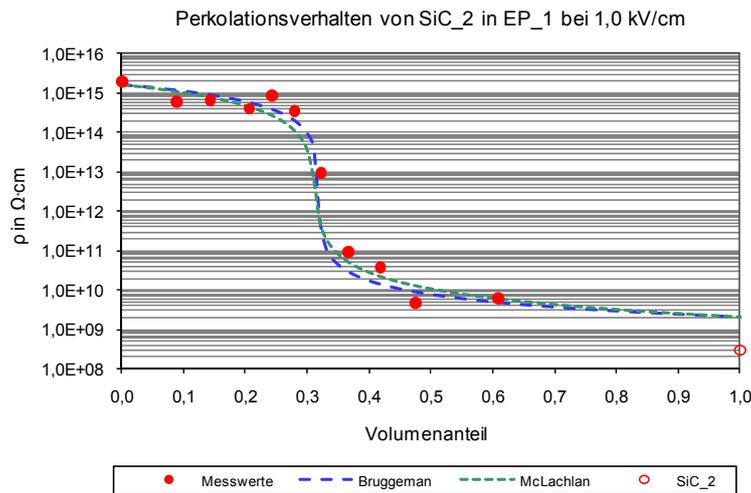


Bild 7.14 Perkulationsverhalten von SiC<sub>2</sub> in EP<sub>1</sub> bei 1,0 kV/cm

Die Perkulationsschwellen  $\phi_c$  aus der Bruggeman-Anpassung mit 31,8 Volumenprozent und berechnet nach der McLachlan-Formel mit 31,2 Vol.-% stimmen in diesem Fall gut mit den Messwerten und untereinander überein. Die Analyse des Perkulationsverhaltens in Abhängigkeit der elektrischen Feldstärke mit der Bruggeman-Gleichung zeigt eine Abnahme der Perkulationsschwelle zu kleineren Volumenanteilen bei steigender Feldstärke. Dieses Verhalten lässt sich schon aus den Verläufen in Bild 7.7 erahnen, ist aber aus Bild 7.15 besser ersichtlich und explizit ausgewertet in Bild 7.16 dargestellt.

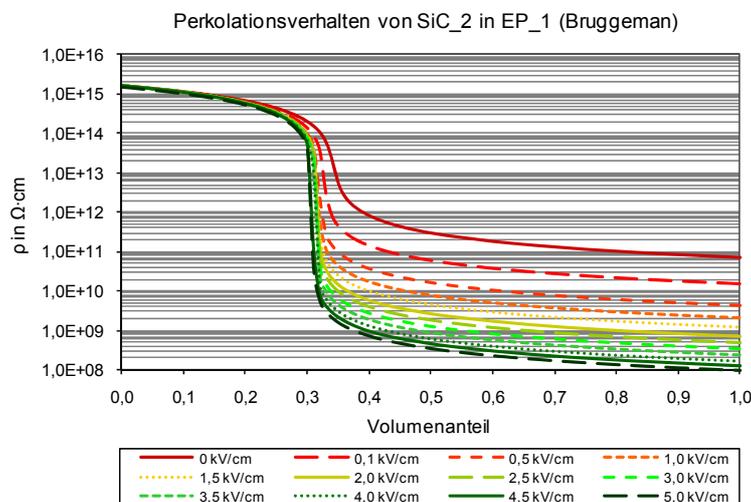


Bild 7.15 Perkulationsverhalten von SiC<sub>2</sub> in EP<sub>1</sub> (Bruggeman-Auswertung)

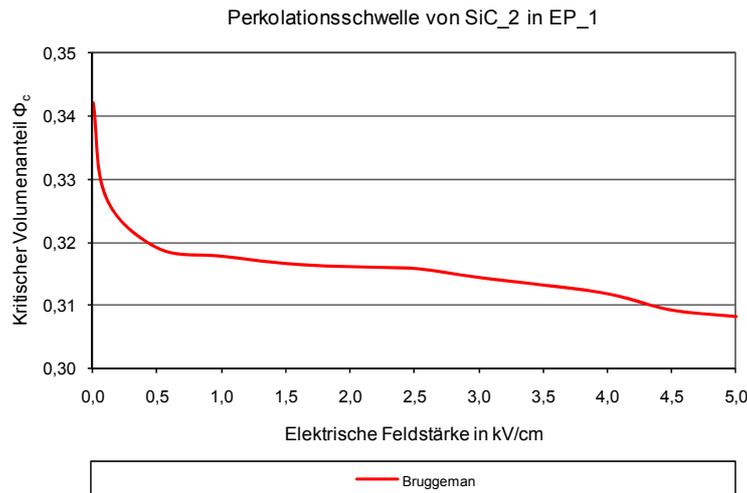


Bild 7.16 Perkolationsschwelle von SiC<sub>2</sub> in EP<sub>1</sub> (Bruggeman-Auswertung)

Bild 7.17 zeigt wie Bild 7.13 die Kennlinie des spezifischen Durchgangswiderstandes bei nur einem Füllgrad. Hierbei handelt es sich aber um das feldstärkeabhängige Ergebnis des  $\rho_l$ -Wertes, also des theoretischen Widerstandes bei 100 % Füllstoffanteil ( $\phi=1$ ) aus der Bruggeman-Anpassung.

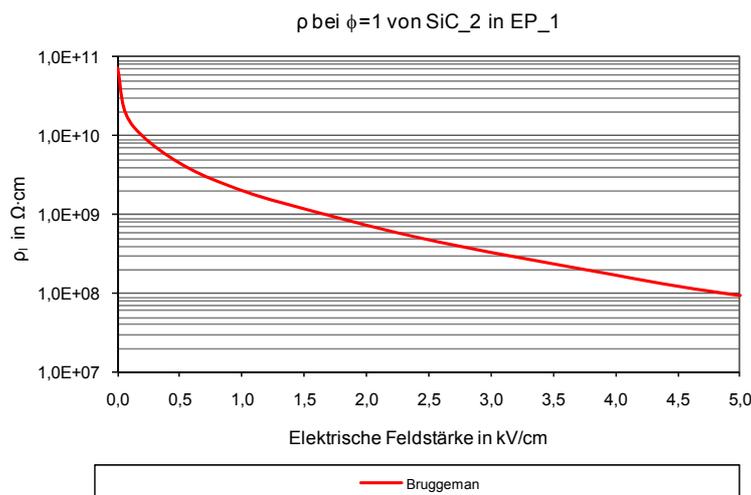


Bild 7.17  $\rho$  bei  $\phi=1$  von SiC<sub>2</sub> in EP<sub>1</sub> (Bruggeman-Auswertung)

Das feldstärkeabhängige Perkulationsverhalten stellt sich nach Auswertung mit der McLachlan-Formel differenziert dar. Durch die zusätzlichen Parameter  $s$  und  $t$ , mit denen die Form der Ausgleichskurve beeinflusst werden können, folgt der Verlauf durch die Minimierung der Residuen bei der Anpassung genauer den streuenden Messwerten. Je nach Größe und Lage von ausreißenden Messwerten liefert entweder die Bruggeman- oder die McLachlan-Gleichung ein besseres Anpassungsergebnis. Jede Regression muss daher durch gleichzeitige Darstellung mit den Messwerten auf ihre Qualität beurteilt werden. Bild 7.18 und Bild 7.19 zeigen das nach McLachlan ausgewertete Perkulationsverhalten von SiC<sub>2</sub>-EP<sub>1</sub>-Composites. Gegenüber den Bruggeman-Ergebnissen zeigt sich ein Minimum der Perkolationsschwelle bei einer Feldstärke von 0,5 kV/mm. Dieses Minimum von  $\phi_c$  tritt zusammen mit einem Minimum des Exponenten  $s$  und einem Maximum von  $t$  auf.

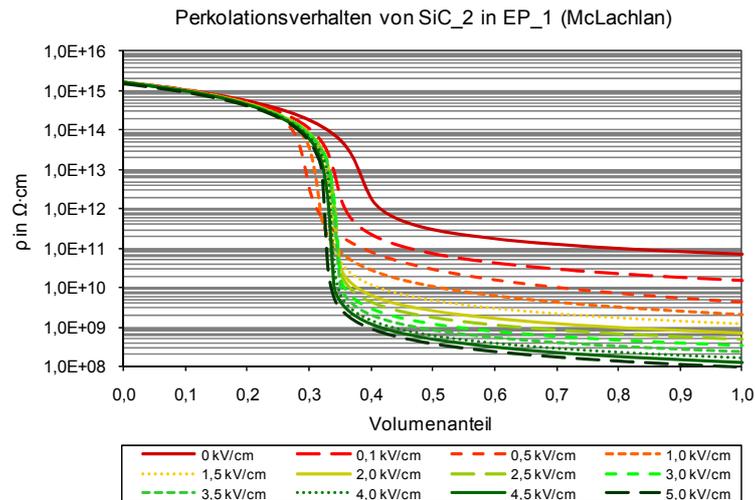


Bild 7.18 Perkulationsverhalten von SiC<sub>2</sub> in EP<sub>1</sub> (McLachlan-Auswertung)

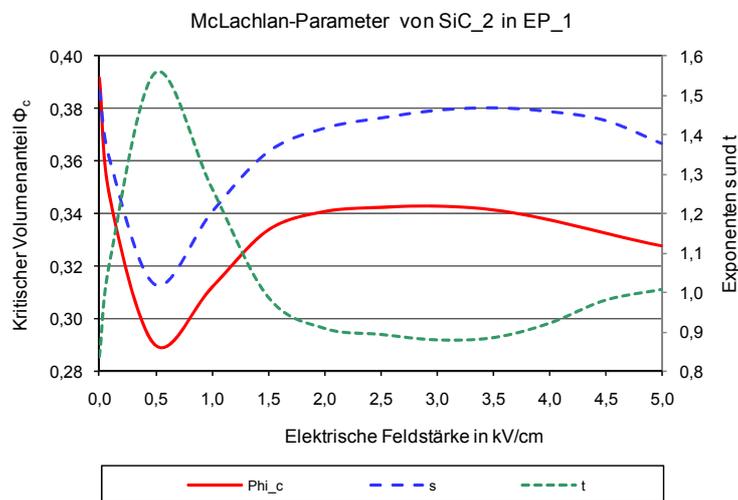


Bild 7.19 Perkulationsschwelle und McLachlan-Exponenten von SiC<sub>2</sub> in EP<sub>1</sub>

Aus Bild 7.20 ist ersichtlich, dass obwohl mathematisch gesehen eine gute Anpassung vorliegt, die McLachlan-Formel bei 0,5 kV/mm einen zu geringen  $\phi_c$ -Wert liefert.

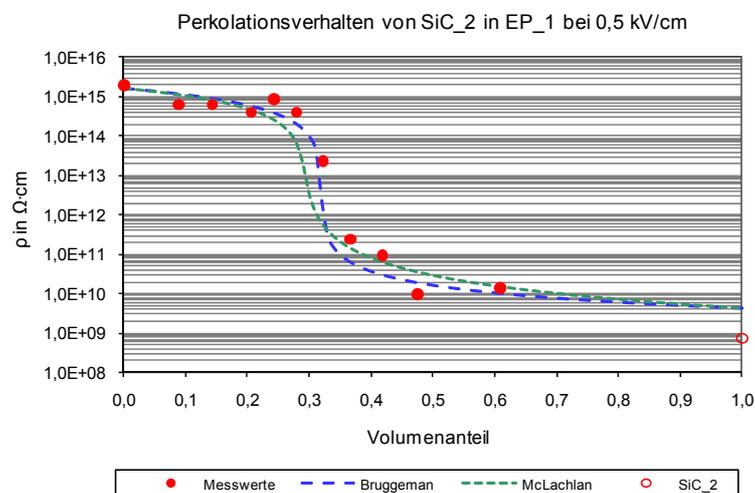


Bild 7.20 Perkulationsverhalten von SiC<sub>2</sub> in EP<sub>1</sub> bei 0,5 kV/cm

### 7.4.2 Vergleich verschiedener SiC-Typen

Für den Vergleich verschiedener Siliciumcarbidentypen wurde, je nach Güte der Anpassungsergebnisse, die Ausgleichskurven nach der Bruggeman- oder der McLachlan-Formel herangezogen. In Bild 7.21 werden die Messwerte und Regressionskurven von SiC\_2, SiC\_6, SiC\_9 und SiC\_10 gegenübergestellt. Die kugelförmigen Siliciumcarbidentypen SiC\_10 zeigen die niedrigste Perkolationschwelle mit etwa 26 Vol.-% vor der dunklen SiC F 360-Körnung SiC\_6 mit 29 Volumenprozent. Es folgen die grüne Siliciumcarbidentypen SiC\_2 mit einem  $\phi_c$  von 32 Vol.-% und der dunkle SiC\_9 Füllstoff mit 39 Vol.-%.

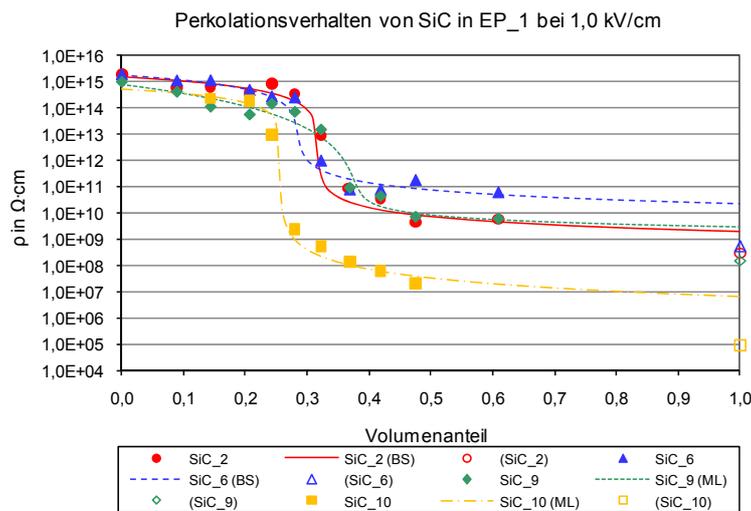


Bild 7.21 Perkolationsverhalten von verschiedenen SiC-Typen in EP\_1

Die unterschiedliche Leitfähigkeit der einzelnen Füllstoffe zeigt sich am besten an dem Verlauf des berechneten Widerstandes  $\rho_i$  bei  $\phi=1$ . Die feldstärkeabhängigen Widerstandskennlinien, extrapoliert zu einem Füllgrad von 100 % in Bild 7.22, sind mit den gemessenen Verläufen der Composites bei Füllung mit 70 Massenprozent (Bild 7.13) vergleichbar.

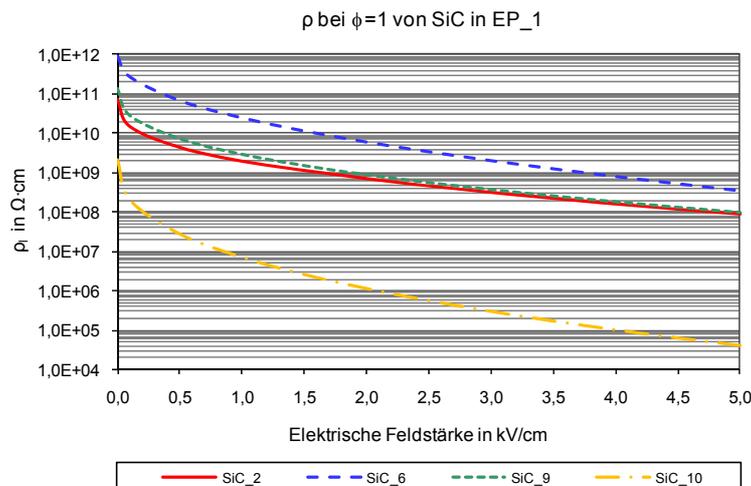


Bild 7.22  $\rho$  bei  $\phi=1$  von verschiedenen SiC-Typen in EP\_1

### 7.4.3 Einfluss des Polymersystems

Füllstoffe mit unterschiedlichen intrinsischen Widerstandseigenschaften führen, wie schon gezeigt, zu Composites mit entsprechend qualitativ gleichen Unterschieden im feldstärkeabhängigen Verhalten. Im Gegensatz dazu zeigt Bild 7.23 das Verhalten desselben Füllstoffes SiC<sub>2</sub> zum einen in einer reinen Epoxidharzmatrix EP<sub>1</sub>, und zum anderen in der Fluorpolymermatrix FP<sub>1</sub>.

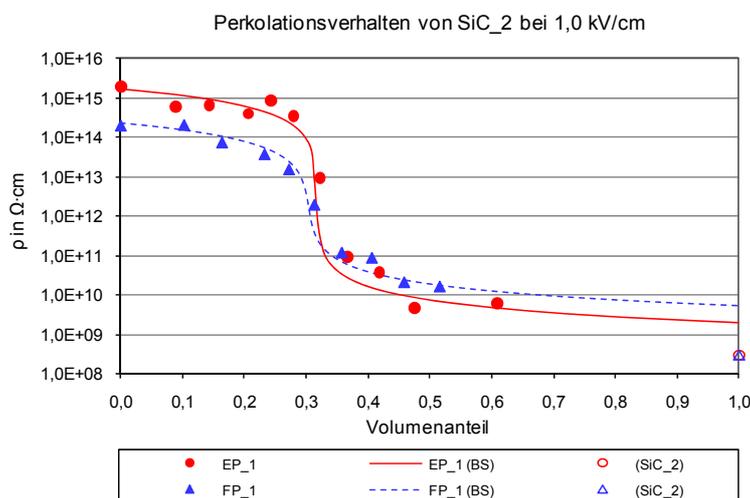


Bild 7.23 Perkulationsverhalten von SiC<sub>2</sub> in EP<sub>1</sub> und FP<sub>1</sub> bei 1,0 kV/cm

Die Perkulationsschwellen liegen bei einer Feldstärke von 1,0 kV/cm mit 32 Volumenprozent für das EP<sub>1</sub> Harzsystem und mit 30 Vol.-% für das FP<sub>1</sub> Polymersystem eng beieinander. Die  $\rho_h$ -Werte bei  $\phi=0$  liegen beim FP<sub>1</sub>-System im Schnitt eine Zehnerpotenz unter der von EP<sub>1</sub>-Composites. Die durch die McLachlan-Anpassung berechneten Verläufe von  $\rho_i$  (Werte bei  $\phi=1$ ) weisen eine gleiche Steigung auf, die Kurven des FP<sub>1</sub>-Systems sind jedoch zu höheren Widerstandswerten parallel verschoben.

Bei höheren Feldstärken wird beim Fluorpolymersystem der Bereich der Perkulationsschwelle breiter und es scheint kein ausgeprägter Perkulationsübergang mehr vorzuliegen. Die Kurven in Bild 7.24 verdeutlichen dieses Phänomen.

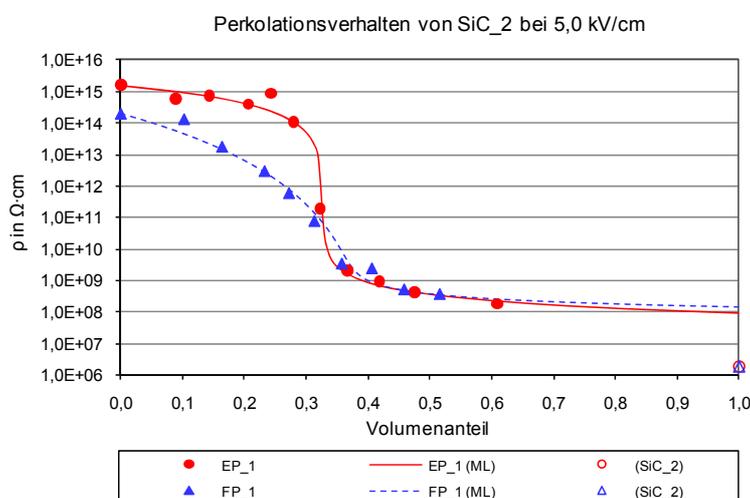


Bild 7.24 Perkulationsverhalten von SiC<sub>2</sub> in EP<sub>1</sub> und FP<sub>1</sub> bei 5,0 kV/cm

## 8 Messung der Charakteristiken von Glimmschutzbelägen

Um die Eignung von Füllstoffen und Geweben für die Anwendung in Glimmschutzbelägen bewerten zu können, muss neben ihrer intrinsischen Widerstandseigenschaften (Kapitel 6) und dem Perkolationsverhalten in Composites (Kapitel 7) das Verhalten derzeit eingesetzter Glimmschutzanordnungen bekannt sein. In diesem Kapitel wird der Isolationswiderstand von Endenglimmschutzbändern an Rundrohrprüflingen sowie ihr spezifischer Durchgangs- und Oberflächenwiderstand an Breitwarenmustern erörtert.

### 8.1 Untersuchte Endenglimmschutzbänder

Vier verschiedene handelsübliche Endenglimmschutzbänder, aus mit Siliciumcarbid und Epoxidharzgemisch imprägnierten Geweben (Band A bis D), wurden untersucht. Band A besteht aus einem im B-Zustand getränkten Polyestergewebe und ist für die Anwendung im Vakuum-Druck-Imprägnierverfahren bestimmt. Ebenfalls aus einem Harzgemisch im B-Zustand, jedoch mit einem Polyester-Glas-Mischgewebe, besteht das für das Spulenpressverfahren optimierte Band B. Die Bänder C und D sind Modifikationen von Band A mit größerem Ausgangswiderstand. Band D liegt als bereits ausgehärtete Variante von Band C vor. Für alle Bänder im B-Zustand wird vom Hersteller eine Aushärtung für zwei Stunden bei 160 °C empfohlen. In Tabelle 8.1 sind die Haupteigenschaften sowie die Dicken  $d$  dieser EGS-Bandmaterialien angegeben.

Tabelle 8.1 Untersuchte Endenglimmschutzbänder

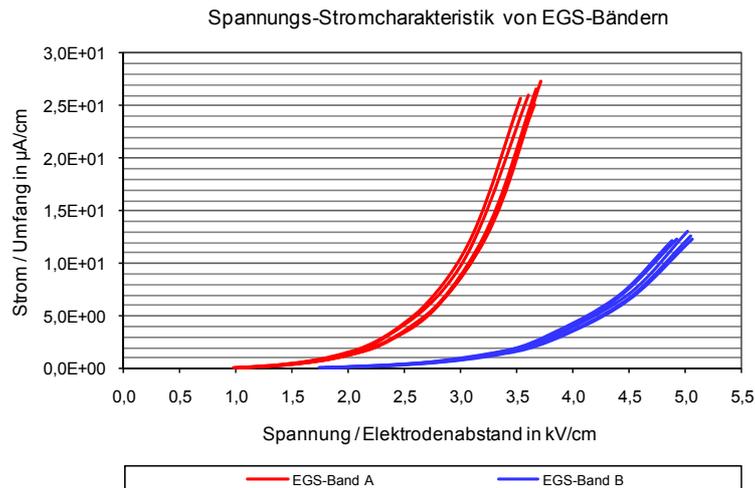
Band	Gewebe	Eigenschaft	$d$ in mm
A	Polyestergewebe	B-Zustand	0,24
B	Polyester-Glas-Mischgewebe	B-Zustand	0,15
C	Polyestergewebe	B-Zustand	0,24
D	Polyestergewebe	C-Zustand	0,28

### 8.2 Widerstandscharakteristik von Endenglimmschutzbelägen

Die Charakterisierung des Widerstandsverhaltens von Endenglimmschutzbelägen kann direkt am EGS-Material, an Rundrohrprüflingen oder an vollständig gefertigten Wicklungselementen erfolgen (siehe Kapitel 5.4.2). Um so viele Fertigungseinflüsse wie möglich auszuschließen, werden im Folgenden nur die ersten beiden Methoden diskutiert.

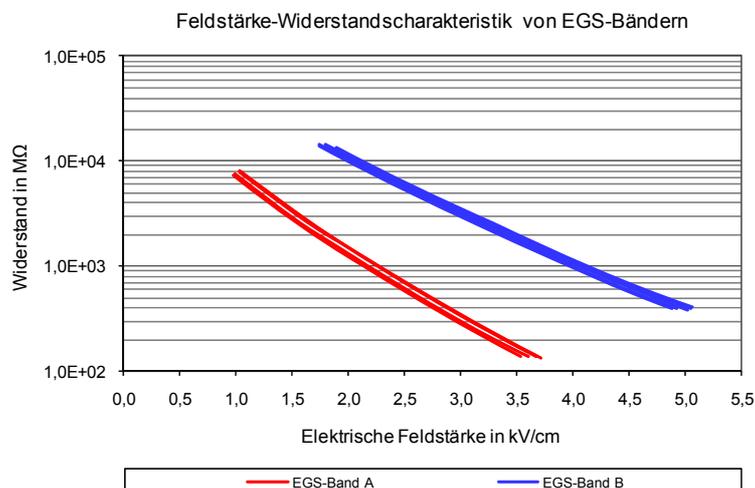
#### 8.2.1 Darstellungsarten und Kurvenanpassung

An Rundrohrprüflingen wird nach der Messschaltung in Bild 5.11 eine Spannungs-Strom-Kennlinie aufgenommen. Um den geometrischen Einfluss der Messung zu eliminieren, wird die Stromstärke üblicherweise durch den Rohrumfang, und die elektrische Spannung durch den Elektrodenabstand dividiert. Mit diesen bezogenen Größen ist eine Vergleichbarkeit der Messwerte losgelöst von den Prüflingsabmessungen möglich. In Bild 8.1 sind Messwerte der Bänder A und B in dieser Form veranschaulicht.



*Bild 8.1 Nichtlineare Spannungs-Strom-Charakteristik von EGS-Bändern*

Ein auf eine quadratische Fläche bezogener Widerstandswert in  $\Omega$  (oder  $\Omega/\square$ ) kann durch Division der auf den Elektrodenabstand bezogenen Spannung durch den auf den Umfang bezogenen Strom berechnet werden. Diese Kenngröße entspricht prinzipiell einem spezifischen Oberflächenwiderstand. Da die Rundrohr-Messanordnung aber nicht genormt ist und kein geschütztes Elektrodensystem verwendet wird, sollte sie als Isolationswiderstand bezeichnet werden. Die Darstellung dieses Widerstandes in Abhängigkeit von der elektrischen Feldstärke, wie in Bild 8.2 gezeigt, wird oft zur Spezifikation der Eigenschaften von Endenglimmschutzbelägen verwendet.



*Bild 8.2 Feldstärkeabhängiger Widerstand von EGS-Bändern am Rundrohr*

Für die Kurvenanpassung von EGS-Materialien eignen sich grundsätzlich alle in Kapitel 6.4 vorgestellten Modelle. Auf jeweils fünf gemessene Rundrohrkennlinien der EGS-Bänder A, B, C und D wurden die Potenzfunktion nach Gleichung 6.1 sowie die Exponentialfunktionen 6.3, 6.4, 6.5, 6.8 und 6.9 angewendet. Die Ergebnisparameter dieser Anpassungen sind in Tabelle 8.2 zusammengefasst. Da mit allen Funktionen sehr gute Anpassungsergebnisse erzielt werden konnten ( $R^2_{min} > 0,99$ ), wurde die farbliche Bewertungsskala (Tabelle 8.3) für das minimale Bestimmtheitsmaß aus Tabelle 7.5 übernommen.

Tabelle 8.2 Ergebnisse der Kurvenanpassungen für EGS-Bänder,  $R=f(E)$ 

Modell	Parameter	Band A	Band B	Band C	Band D
$y = a \cdot x^b$ (Nach Formel 6.1)	a	4,035E+09	1,078E+10	2,411E+10	9,057E+11
	b	-2,20458	-2,53410	-2,79196	-3,41482
	$R^2_{\min}$	0,99415	0,99489	0,99578	0,99645
$y = a \cdot e^{b \cdot x}$ (Nach Formel 6.3)	a	2,679E+10	4,808E+10	7,231E+10	5,943E+11
	b	-1,82636	-1,61786	-1,49570	-1,08710
	$R^2_{\min}$	0,99818	0,99831	0,99853	0,99922
$y = a \cdot e^{b \cdot x^{2/3}}$ (Nach Formel 6.4)	a	7,806E+10	1,651E+11	2,845E+11	3,198E+12
	b	-2,91356	-2,81508	-2,75844	-2,38684
	$R^2_{\min}$	0,99986	0,99981	0,99983	0,99990
$y = a \cdot e^{b \cdot x^{1/2}}$ (Nach Formel 6.5)	a	2,318E+11	5,765E+11	1,138E+12	1,744E+13
	b	-4,00928	-4,04524	-4,08110	-3,85206
	$R^2_{\min}$	0,99971	0,99962	0,99967	0,99957
$y = a \cdot e^{b \cdot x^c}$ (Nach Formel 6.8)	a	1,093E+11	2,537E+11	3,351E+11	2,801E+12
	b	-3,22290	-3,19702	-2,88656	-2,18838
	c	0,61168	0,60735	0,65146	0,70651
	$R^2_{\min}$	0,99995	0,99992	0,99990	0,99994
$y = a \cdot e^{b \cdot x^{3/4}}$ (Nach Formel 6.9)	a	5,449E+10	1,092E+11	1,797E+11	1,821E+12
	b	-2,54972	-2,41072	-2,32808	-1,92870
	$R^2_{\min}$	0,99961	0,99960	0,99965	0,99987

Tabelle 8.3 Legende zur Bewertung des Bestimmtheitsmaßes  $R^2$ 

$R^2 < 0,99$
$0,99 \leq R^2 < 0,999$
$0,999 \leq R^2 < 0,9999$
$R^2 \geq 0,9999$

Der neue dreiparametrische Exponentialansatz nach Formel 6.8 lieferte die besten Anpassungsergebnisse. Mit den exponentiellen Formeln 6.4, 6.5 und 6.9 konnten die Messwerte ebenfalls sehr gut nachgebildet werden. Aufgrund der einfachen Vergleichbarkeit wird Formel 6.9 für die weiteren Untersuchungen herangezogen.

## 8.2.2 Isolationswiderstand am Rundrohr

Die Ergebnisse des Isolationswiderstandes von Endglimmschutzbändern gemessen am Rundrohr (siehe Kapitel 5.4.2) werden durch die Verarbeitung signifikant beeinflusst. Die größte Streuung der Kennlinien tritt naturgemäß bei händisch gewickelten Prüflingen auf, da Wickelzug und Überlappung nicht so konstant wie bei Wickelmaschinen gehalten werden können (siehe auch [61]). Für alle folgenden Untersuchungen wurden die Rundrohrprüflinge daher maschinell bewickelt. Zur Beurteilung der Streuung wurden jeweils fünf Prüflinge vermessen und mittels Kurvenanpassung eine charakteristische Funktion gewonnen.

### Einflüsse bei der Prüflingsfertigung

Bevor verschiedene EGS-Bandtypen miteinander verglichen und die Auswirkung der Bandüberlappung sowie die Temperaturabhängigkeit der Widerstandscharakteristik diskutiert werden, sollen zuerst verschiedene Einflüsse durch die Probenfertigung betrachtet werden.

Mit dem EGS-Band A wurden Prüflinge mit den gängigen Rohrdurchmessern  $d$  von 25 mm und 60 mm, sowie Elektrodenabständen  $a$  von 10 mm und 40 mm gefertigt. Die Werte des Ordinatenschnittpunktes (Widerstandswerte bei  $E=0$ , beziehungsweise Parameter  $a$ ) sowie die Nichtlinearitäten (Parameter  $b$ ) liegen bei allen vier untersuchten Rohrdurchmesser- und Elektrodenabstandsvarianten in ähnlichen Bereichen. Tabelle 8.4 fasst die Ergebnisse der Kurvenanpassungen zusammen.

Tabelle 8.4 Ergebnisse der Kurvenanpassungen für EGS-Band A,  $R=f(E)$

Modell	Parameter	$d=25, a=10$	$d=25, a=40$	$d=60, a=10$	$d=60, a=40$
$y = a \cdot e^{b \cdot x^{3/4}}$	a	5,757E+10	6,594E+10	8,424E+10	7,322E+10
	b	-2,47728	-2,58508	-2,35926	-2,42770
	$R^2_{\min}$	0,99692	0,99970	0,99981	0,99983

Bei konstanten Fertigungsbedingungen hat somit die Prüflingsgeometrie nur einen unerheblichen Einfluss auf das Messergebnis (Bild 8.3).

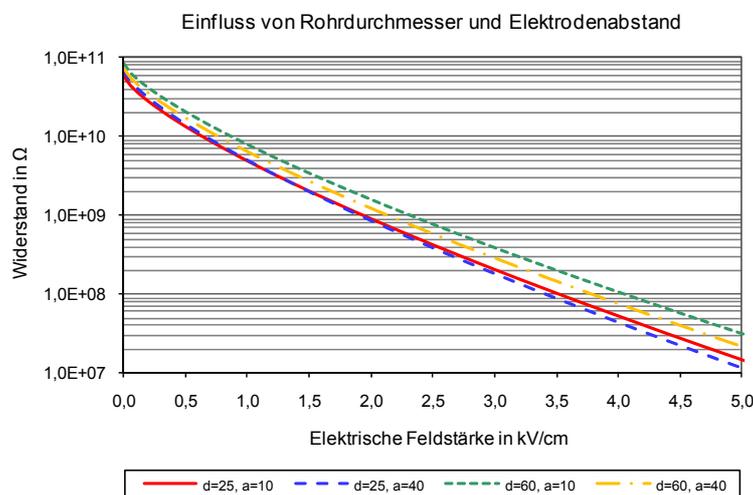


Bild 8.3 Einfluss von Rohrdurchmesser und Elektrodenabstand auf das Widerstandsverhalten

Durch den Einsatz einer thermoschrumpfenden silikonbeschichteten Trennfolie kann während der Aushärtung des EGS-Bandes ein zusätzlicher Druck aufgebracht werden. Die Lagenhaftung wird dadurch verbessert und die Oberflächenbeschaffenheit gleichmässiger.



Bild 8.4 EGS-Bandoberfläche nach Verwendung einer Schrumpffolie (oben), ohne SF (unten)

Bild 8.4 zeigt die Oberfläche von gewickelten Endglimmschutzbändern bei Verwendung einer Schrumpffolie (SF) oder ohne Trennfolie in freier Aushärtung. Gemäß den Ergebnissen in Tabelle 8.5 beeinflusst die Schrumpffolie zwar die Ergebnisse bei einem geringen Wickelzug von 2 kg (bei einer Bandbreite von 25 mm), bei einem Wickelzug von 5 kg hat sie jedoch keine Auswirkung mehr auf die Anpassungsparameter. Dabei decken sich die charakteristischen Widerstandsfunktionen von den mit 2 kg und Schrumpffolie gewickelten Prüflingen mit den Proben, die mit einem Wickelzug von 5 kg gefertigt wurden, egal ob sie mit oder ohne Schrumpffolie ausgehärtet wurden. Die Standardabweichung  $\sigma_a$  des Parameters  $a$  ist jedoch bei Verwendung einer schrumpfenden Trennfolie signifikant höher.

Tabelle 8.5 Ergebnisse der Kurvenanpassungen für EGS-Band A,  $R=f(E)$

Modell	Parameter	2 kg	2 kg mit SF	5 kg	5 kg mit SF
$y = a \cdot e^{b \cdot x^{3/4}}$	a	1,033E+11	7,267E+10	7,869E+10	7,537E+10
	$\sigma_a$	8,07 %	18,01 %	8,60 %	22,94 %
	b	-2,55946	-2,66518	-2,66178	-2,69570
	$R^2_{\min}$	0,99985	0,99967	0,99971	0,99966

Bild 8.5 verdeutlicht noch einmal diese Zusammenhänge von Wickelzug und Verwendung einer Schrumpffolie.

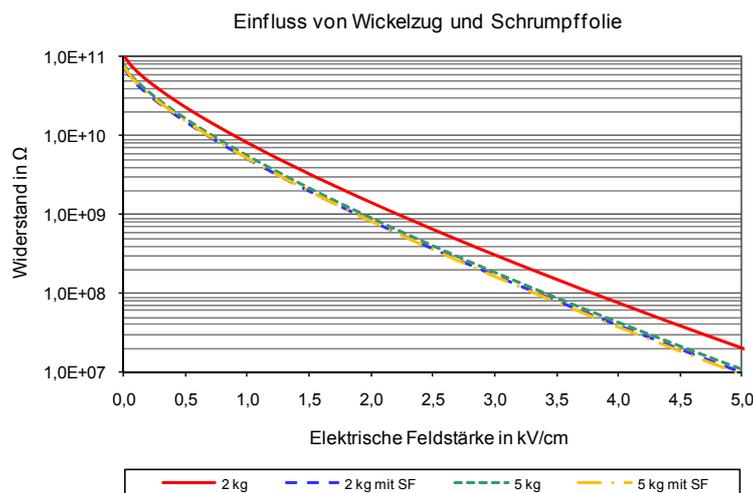


Bild 8.5 Einfluss des Wickelzuges und Verwendung einer Schrumpffolie (SF)

### Vergleich verschiedener EGS-Bandtypen

Für den Vergleich der vier in Abschnitt 8.1 vorgestellten Endglimmschutzbandtypen wurden Rundrohrprüflinge maschinell mit einer Überlappung von 50 % mit einem Zug von etwa 2,4 kg (bei einer Bandbreite von 25 mm) bewickelt und bis auf Band D ohne Schrumpffolie für die vorgeschriebene Zeit ausgehärtet. Band D liegt bereits ausgehärtet vor und die Kombination aus Leitsilber- und Kupferklebebandelektroden konnte sofort nach dem Wickeln aufgebracht werden. Die Ergebnisse der Kurvenanpassungen von jeweils wiederum fünf Messreihen sind bereits in Tabelle 8.2 vereinigt. Die Nichtlinearität nach Formel 6.9 (Parameter  $b$ ) der Bänder A, B und C ist mit den Werten -2,5, -2,4 respektive -2,3 in einem sehr ähnlichen Bereich.

Die Parameter  $a$  (Widerstandswerte bei  $E=0$ ) steigen von  $5,4 \cdot 10^{10} \Omega$  von Band A über  $1,1 \cdot 10^{11} \Omega$  für Band B und  $1,8 \cdot 10^{11} \Omega$  von Band C zu  $1,8 \cdot 10^{12} \Omega$  des bereits ausgehärteten Bandes D. Ebenfalls ist die Nichtlinearität mit  $b=-1,9$  für Band D weniger ausgeprägt. Da sich die Bänder C und D nur durch ihren Harzzustand unterscheiden, liegt das divergierende Widerstandsverhalten von Band D in der nicht vorhandenen Lagenhaftung. Die Widerstandskennlinien der untersuchten Bänder sind in Bild 8.6 dargestellt.

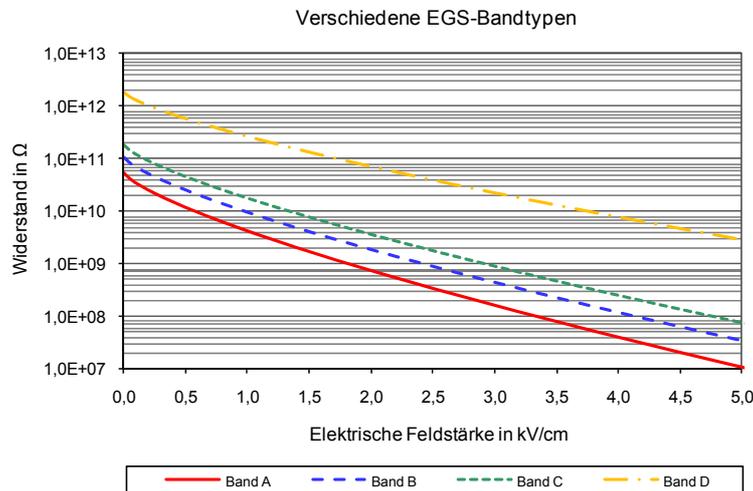


Bild 8.6 Widerstandskennlinien verschiedener EGS-Bandtypen

### Auswirkung der Bandüberlappung

In Kapitel 3.1.2 wurde die Möglichkeit der Einstellung der Widerstandscharakteristik durch unterschiedliche Bandüberlappungen kurz vorgestellt und soll hier nachvollzogen werden.

Tabelle 8.6 Ergebnisse der Kurvenanpassungen für EGS-Band A,  $R=f(E)$

Modell	Parameter	33 %	50 %	67 %
$y = a \cdot e^{b \cdot x^{3/4}}$	a	1,156E+11	7,640E+10	1,873E+10
	b	-2,53890	-2,52662	-2,80808
	$R^2_{\min}$	0,99988	0,99990	0,99945

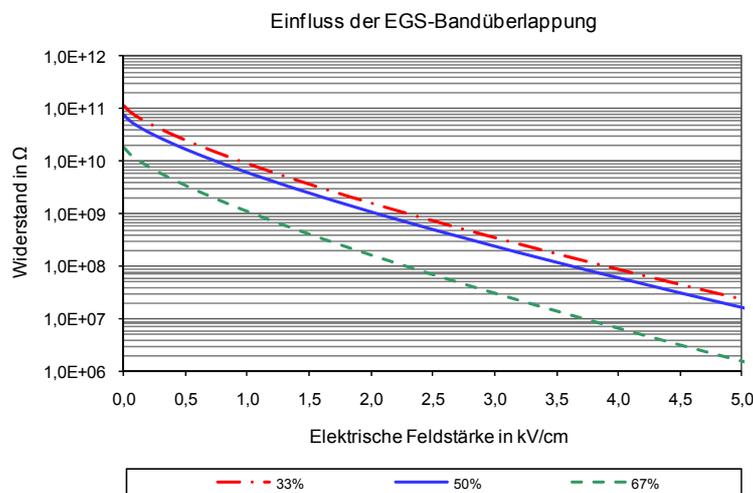


Bild 8.7 Widerstandskennlinien von EGS-Band A mit verschiedenen Bandüberlappungen

Durch die Zunahme der Überlappung von 33 % über 50 % auf 67 % kommt es zu einer Verschiebung der Kennlinie zu geringeren Widerstandswerten, wobei die Nichtlinearität leicht ansteigt. Die Widerstandsabnahme kann durch die Parallelschaltung der Bandlagen erklärt werden. Liegen bei einer Überlappung von 50 % zwei Bandlagen übereinander, so werden bei einer Überlappung von 67 % schon drei Lagen auf einmal gewickelt. In gewissen Grenzen kann somit durch Variation der Bandüberlappung das Widerstandsverhalten des Endenglimmschutzbelages verändert werden.

**Temperaturabhängigkeit**

Alle bisher diskutierten EGS-Bandmessungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Für den Betrieb einer elektrischen Maschine ist jedoch die Funktion des Glimmschutzsystems bei Betriebstemperatur entscheidend. In Anlehnung an die Untersuchungen in [68, 102, 105] wurde in einem Kurzzeittest die Spannungs-Strom-Kennlinie eines Rundrohres (Band A) bei Raumtemperatur sowie in einem Umluftwärmeschrank unter den Temperaturklassen 105 (A), 130 (B) und 155 (F) gemessen. Nach Abschluss dieses Temperaturprogrammes wurde die Widerstandscharakteristik erneut bei Raumtemperatur gemessen.

Mit steigender Umgebungstemperatur sinkt die Nichtlinearität *b* von -2,4 bei Raumtemperatur stetig auf -0,7 bei 155 °C, und auch der Widerstandswert bei *E*=0 (Parameter *a*) nimmt von  $1,4 \cdot 10^{11} \Omega$  bei Raumtemperatur auf  $3,9 \cdot 10^9 \Omega$  bei Temperaturklasse 155 (F) ab. Diese Temperaturbeanspruchung verändert nachhaltig die Eigenschaften des EGS-Belages. Die Widerstandscharakteristik, gemessen nach dem Temperaturprogramm bei Raumtemperatur, weist eine Erhöhung des Parameters *a* auf  $2,2 \cdot 10^{11} \Omega$  sowie eine geringere Nichtlinearität von *b*=-1,8 auf. Diese Ergebnisse sind in Tabelle 8.7 und Bild 8.8 zusammengefasst.

Tabelle 8.7 Ergebnisse der Kurvenanpassungen für EGS-Band A,  $R=f(E)$

Modell	Parameter	RT vorher	105 °C	130 °C	155 °C	RT nachher
$y = a \cdot e^{b \cdot x^{3/4}}$	a	1,375E+11	4,198E+10	1,590E+10	3,884E+09	2,233E+11
	b	-2,39820	-1,75630	-1,19550	-0,66015	-1,75530
	R <sup>2</sup> <sub>min</sub>	0,99977	0,99914	0,99757	0,98368	0,99936

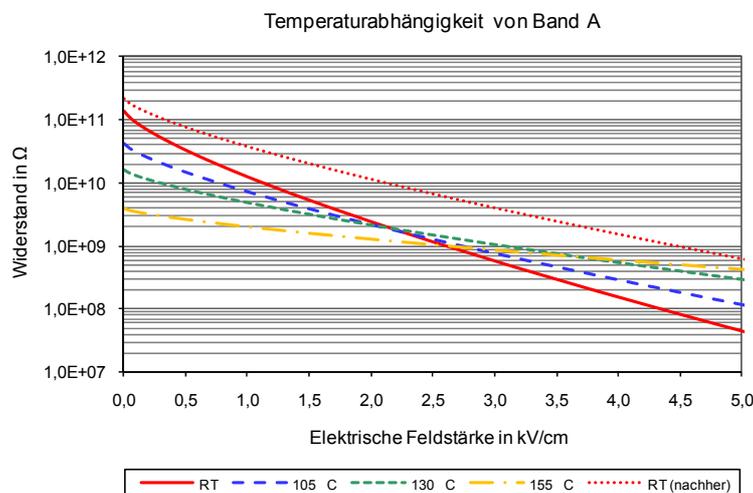


Bild 8.8 Widerstandskennlinien von EGS-Band A bei verschiedenen Temperaturen

### 8.2.3 Durchgangs- und Oberflächenwiderstand

Der Isolationswiderstand gemessen an Rundrohrprüflingen ist die bevorzugte Prüfmethode für Endenglimmschutzbänder. Für die Vergleichbarkeit des Widerstandsverhaltens von Füllstoffen, leitfähig gefüllten Polymeren und Glimmschutzbändern müssen jedoch spezifische Größen herangezogen werden. Dazu wurde der spezifische Durchgangs- und Oberflächenwiderstand der EGS-Bänder A und B in der geschirmten Widerstandsmesszelle 8009 (Kapitel 5.5.2) an Breitwarenmaterial bestimmt.

#### Durchgangswiderstand verschiedener EGS-Bandtypen

Für die Messung des spezifischen Durchgangswiderstandes wurden Prüflinge der Größe 100 mm x 100 mm aus den Endenglimmschutzbreitwarenmaterialien A und B geschnitten. Um einen leichten Harzfluss zu erzielen und Wellen zu verhindern, wurde mit Pressplatten ein leichter Druck von 0,131 N/cm<sup>2</sup> während der Aushärtung auf die beidseitig mit einer nicht schrumpfenden silikonbeschichteten Trennfolie abgedeckten Proben aufgebracht. Beim Wickeln von EGS-Bändern werden je nach Überlappung eine verschiedene Anzahl von Lagen gleichzeitig aufgebracht (0 %: 1 Lage, 50 %: 2 Lagen, 0,67 %: 3 Lagen). Dieser Einfluss unterschiedlicher Bandlagenanzahlen auf den Durchgangswiderstand wurde anhand des Bandmaterials A untersucht. Mit dem Bandmaterial B wurde im Vergleich dazu eine zweilagige Probe erstellt. Die Ergebnisse werden in Tabelle 8.8 und Bild 8.9 gezeigt.

Tabelle 8.8 Ergebnisse der Kurvenanpassungen für EGS-Band A und B,  $\rho=f(E)$

Modell	Parameter	1L Band A	2L Band A	3L Band A	2L Band B
$y = a \cdot e^{b \cdot x^c}$	a	2,227E+12	3,728E+12	3,317E+12	1,448E+12
	b	-3,03863	-2,86956	-2,80430	-3,33246
	c	0,57021	0,49850	0,52087	0,46537
	R <sup>2</sup> <sub>min</sub>	0,99997	0,99995	0,99993	0,99995
$y = a \cdot e^{b \cdot x^{3/4}}$	a	1,552E+12	2,344E+12	2,328E+12	7,418E+11
	b	-3,03558	-2,64480	-2,72865	-2,93194
	R <sup>2</sup> <sub>min</sub>	0,99756	0,99627	0,99715	0,99742

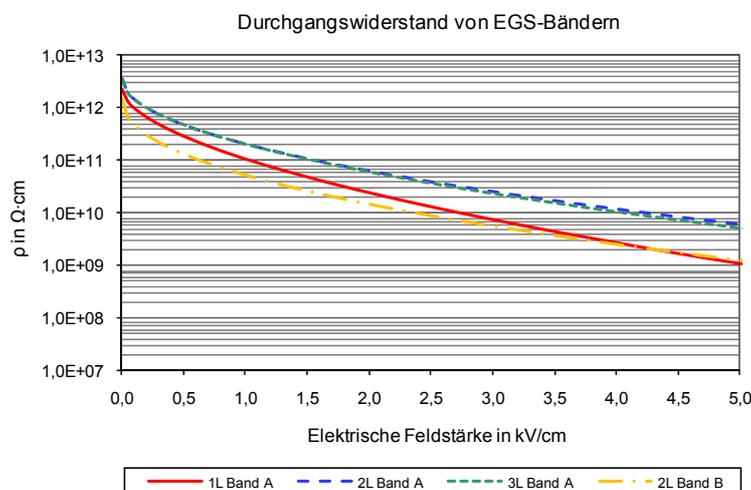


Bild 8.9 Durchgangswiderstand von EGS-Band A und B

Grundsätzlich ist kein gravierender Unterschied bei verschiedenlagigen Proben zu erwarten, da im Gegensatz zur Rundrohranordnung elektrisch keine Parallel-, sondern eine Serienschaltung vorliegt, deren Einfluss aufgrund der Beziehung auf ein homogenes Material mit einer geometrischen Einheitsgröße (in diesem Fall ein Würfel mit 1 cm Kantenlänge) wegfallen sollte. Es zeigt sich jedoch für den einlagigen Prüfling ein etwas abweichendes Verhalten von dem sehr ähnlichen Widerstandsverlauf der zwei- und dreilagigen Proben. Eine mögliche Ursache dafür kann in einem unterschiedlichen Harzflussverhalten bei nur einer Lage liegen. Die Nichtlinearität der Durchgangswiderstände von zwei Lagen Material A und B sind etwas höher als bei den Rundrohrprüfungen, auch liegt die Kennlinie des spezifischen Widerstandes von Material B gegenteilig zum Isolationswiderstand unter der von Material A.

### Oberflächenwiderstand verschiedener EGS-Bandtypen

Für die Messgenauigkeit des Oberflächenwiderstandes  $\sigma$  ist die Oberflächenstruktur mitentscheidend. Durch die Pressung der zweilagigen Prüflinge unter Verwendung einer silikonisierten Trennfolie entsteht eine sehr glatte Oberfläche. Dadurch ergibt sich bei der Oberflächenwiderstandsmessung eine Standardabweichung des Parameters  $a$  von über 45 %, während er bei der Bestimmung des Durchgangswiderstandes derselben Proben maximal 25 % streut. Die Verläufe von  $\sigma$  der Materialien A und B sind qualitativ sehr ähnlich, wobei Band B einen etwas höheren Nichtlinearitätsgrad  $b$  zeigt. Die Ergebnisse der Oberflächenwiderstandsmessung sind in Tabelle 8.9 und Bild 8.10 gegenübergestellt.

Tabelle 8.9 Ergebnisse der Kurvenanpassungen für EGS-Band A und B,  $\sigma=f(E)$

Modell	Parameter	2L Band A	2L Band B
$y = a \cdot e^{b \cdot x^c}$	a	4,949E+14	1,318E+14
	b	-4,08072	-2,75388
	c	0,27921	0,45418
	$R^2_{\min}$	0,99506	0,99295
$y = a \cdot e^{b \cdot x^{3/4}}$	a	6,009E+13	7,807E+13
	b	-1,86348	-2,44635
	$R^2_{\min}$	0,99646	0,99517

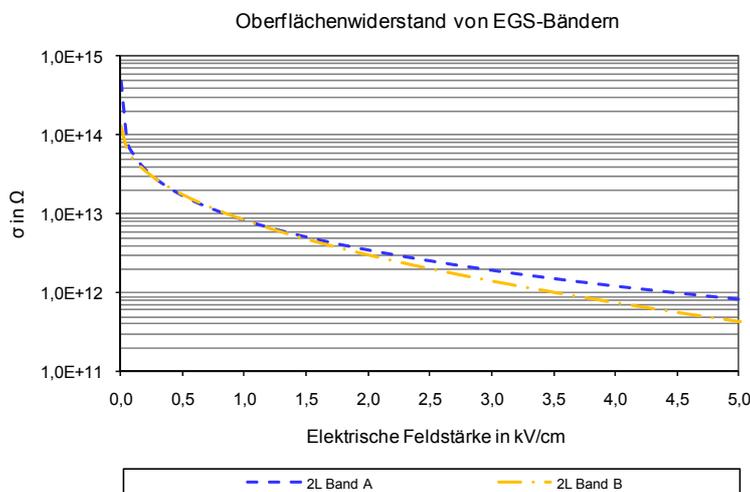


Bild 8.10 Oberflächenwiderstand von EGS-Band A und B

## 9 Diskussion der Ergebnisse

Die Ergebnisse von Widerstandsmessungen an halbleitenden Füllstoffen und Geweben wurden in Kapitel 6, von Composites in Kapitel 7 und von Endenglimmschutzbelägen in Kapitel 8 vorgestellt und jeweils für sich diskutiert. Nun sollen noch einmal die wichtigsten Messergebnisse gegenübergestellt und die daraus gewonnenen Erkenntnisse zusammengefasst werden. Anschließend wird der Zusammenhang zwischen der Widerstandscharakteristik des reinen SiC-Füllstoffes mit den Eigenschaften des damit hergestellten EGS-Lackes sowie in weiterer Folge mit den Kennlinien des fertigen EGS-Bandes untersucht.

### 9.1 Kurvenanpassung

Die Kurvenanpassung stellt in dieser Arbeit ein zentrales Werkzeug zur Bewertung nichtlinearer Verläufe dar. Für die Kurvenanpassung der Widerstandsmesswerte von Füllstoffen, Verbundwerkstoffen und Endenglimmschutzbändern hat sich die neu in dieser Arbeit eingeführte dreiparametrische Exponentialgleichung (Formel 6.8) am flexibelsten erwiesen. Mit diesem neuen Anpassungsansatz konnten immer die höchsten Bestimmtheitsmaße erzielt werden.

Aufgrund der Wichtigkeit für die Diskussion der Ergebnisse sind in Bild 9.1 die Einflüsse der drei Parameter aus Formel 6.8 verdeutlicht. Der Parameter  $a$  entspricht dem Funktionswert bei  $x=0$  und ist somit ein grundsätzliches Maß für den Widerstand des Materials, er wird jedoch in dieser Betrachtung als konstant angenommen. In der einfachlogarithmischen Darstellung ergeben Kurven mit dem Exponenten  $c=1$  eine Gerade, deren Steigung durch den Parameter  $b$  bestimmt wird. Die Nichtlinearität wird neben  $b$  maßgeblich durch den Parameter  $c$  beeinflusst, der eine Krümmung der Kurven im einfachlogarithmischen Maßstab verursacht.

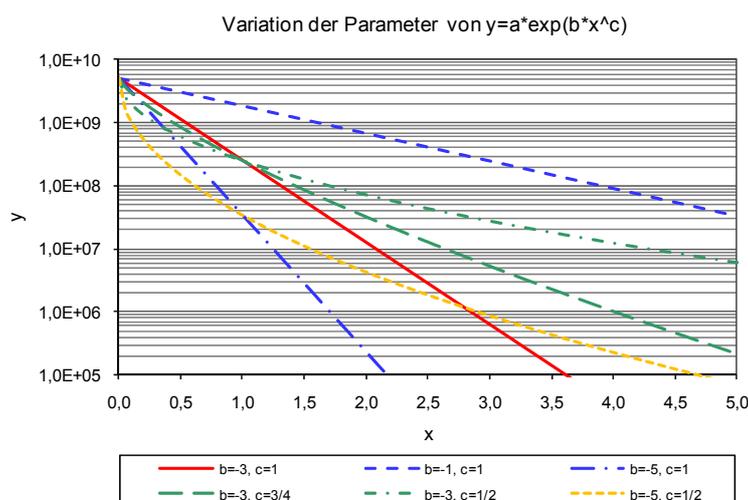


Bild 9.1 Einfluss der Parameter auf die Kurvenform der Anpassungsgleichung 6.8

## 9.2 Füllstoff- und Gewebemessungen

Mit der eigens für pulverförmige Werkstoffe konzipierten Schutzringmesszelle (Kapitel 5.5.3) wurde der spezifische Durchgangswiderstand verschiedener Füllstoffe (Tabelle 6.1) in Abhängigkeit der angelegten Spannung, beziehungsweise Feldstärke, ermittelt. Um die Gleichstromwiderstandscharakteristiken von Pulvern mit unterschiedlicher mittlerer Korngröße vergleichen zu können, wurde die fiktive Größe der Kornkontaktspannung  $U_k$  eingeführt. Die Kornkontaktspannung sowie ihr Zusammenhang mit der angelegten Messspannung und der elektrischen Feldstärke, sind in Gleichung 6.10 definiert. An den gemessenen Widerstandsverläufen der Form  $\rho=f(U_k)$  wurden Kurvenanpassungen für die weiteren Auswertungen durchgeführt. Für den Vergleich mit den feldstärkeabhängigen Durchgangswiderständen von Composites und EGS-Bändern können die Verläufe der Füllstoffe durch Umrechnen der Fitting-Parameter (nach Gleichung 6.13) in die Form  $\rho=f(E)$  gebracht werden.

### 9.2.1 Widerstandscharakteristiken der SiC-Pulver

Siliciumcarbid ist der derzeit eingesetzte Standardfüllstoff für Endenglimmschutzbeläge rotierender Hochspannungsmaschinen. Mit 16 verschiedenen Typen, von Schleifmittelkörnungen (SiC\_1 bis SiC\_9) über neuartige Kugelförmige SiC-Partikel (SiC\_10 bis SiC\_14) bis hin zu Feinstkörnungen im Submikron-Bereich (SiC\_15 und SiC\_16), stellt Siliciumcarbid den größten Anteil der untersuchten Materialien dar.

Der runde Siliciumcarbid-Füllstoff SiC\_14 sowie beide SiC-Feinstkörnungen SiC\_15 und SiC\_16 zeigten ein sehr hochohmiges und annähernd lineares Verhalten auf. Als Ursache ist in beiden Fällen von einem hohen  $\text{SiO}_2$ -Anteil an der Oberfläche auszugehen. Die Siliciumdioxidoberflächenschicht ist beim kugelförmigen SiC\_14 auf die intensive Temperaturbehandlung bei der Herstellung zurückzuführen. Bei den Feinstkörnungen dominiert aufgrund der geringen Partikelgröße die stets vorhandene leichte  $\text{SiO}_2$ -Schicht an der Oberfläche das Verhalten über die Maßen. Somit sind diese drei Füllstoffe grundsätzlich nicht für den Einsatz in Glimmschutzsystemen geeignet.

In den Tabellen 6.2, 6.4, 6.6 und 6.7 sind jeweils die arithmetischen Mittelwerte der Kurvenanpassungsparameter der entsprechenden Fitting-Funktion angegeben. Um das Verhalten der verschiedenen SiC-Füllstoffe besser vergleichen zu können, sind in den folgenden drei Diagrammen die Parameter  $a$ ,  $b$  und  $c$  der Anpassungsfunktion nach Gleichung 6.8 gegenübergestellt. Dabei sind nicht nur die Mittelwerte, sondern auch die jeweils ermittelten Minimal- und Maximalwerte, als Balken eingezeichnet.

Der Parameter  $a$  (Bild 9.2) liegt für die betrachteten SiC-Füllstoffe im Bereich von  $4,1 \cdot 10^7 \Omega\text{-cm}$  für SiC\_10 bis  $1,2 \cdot 10^{11} \Omega\text{-cm}$  für SiC\_11 und wird somit jeweils von runden Siliciumcarbid-Körnungen begrenzt. Die groben F 240 Schleifmittelkörnungen SiC\_1 und SiC\_5 zeigen einen auffallend großen Streubereich. Dieses Verhalten liegt darin begründet, dass aufgrund der großen mittleren Partikelgröße von  $44,5 \mu\text{m}$  nur etwa 50 Kornkontakte vermessen wurden. Bei der nächst feineren F 360-Körnung liegen bereits mehr als 100 Kontakte in der Pulvermesszelle übereinander, wodurch sich Befüllungseinflüsse und die Korngrößenverteilung weniger auf das Messergebnis auswirken.

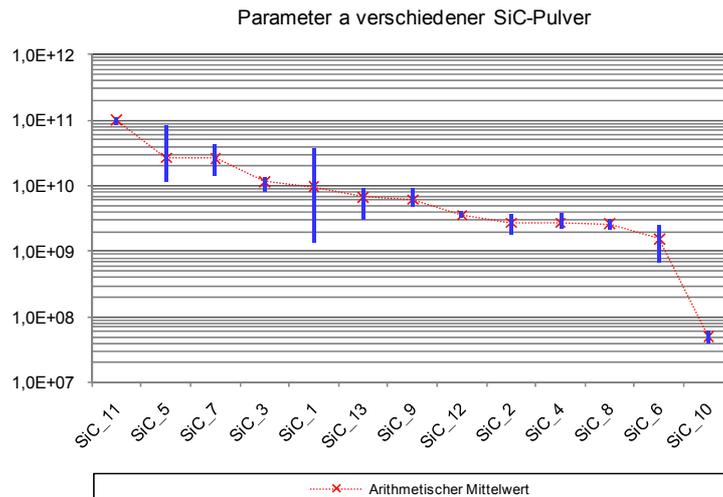


Bild 9.2 Bereiche des Parameters a von verschiedenen SiC-Pulvern

Negative Werte des Parameters  $b$  in Formel 6.8 sind bezeichnend für die Abnahme des spezifischen Durchgangswiderstandes mit ansteigender Spannung. Der Parameter  $b$  in Bild 9.3 liegt als Ergebnis einer Anpassung der Form  $\rho=f(U_k)$  vor und umspannt einen Bereich von  $-0,03$  bis  $-10,9$ . Die größte Nichtlinearität besitzt dabei der runde Füllstoff SiC<sub>11</sub>, während die beiden feinen F 1200 Schleifmittelkörnungen SiC<sub>8</sub> und SiC<sub>4</sub> kaum mehr als nichtlinear leitend zu bezeichnen sind.

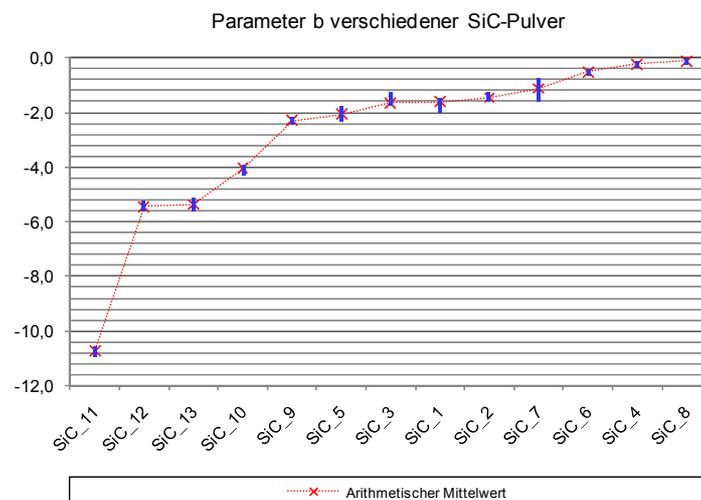


Bild 9.3 Bereiche des Parameters b von verschiedenen SiC-Pulvern

Neben dem Parameter  $b$  stellt  $c$  ein weiteres Charakteristikum für die Nichtlinearität dar, wobei Werte zwischen 0 und 1 die für Siliciumcarbidgepulver typische konvexe Krümmung im einfachlogarithmischen Maßstab beschreiben. Werte für  $c$  über 1 wurden nur bei den fein gemahlene Siliciumcarbidge-Teilchen SiC<sub>7</sub> (F 600) sowie SiC<sub>4</sub> und SiC<sub>8</sub> (F 1200) ermittelt. Aus Bild 9.4 wird ersichtlich, dass mit den exponentiellen Ansätzen nach Gleichung 6.5 ( $c=1/2$ ), Gleichung 6.4 ( $c=2/3$ ) und Gleichung 6.9 ( $c=3/4$ ) zwar ein großer Teil der betrachteten SiC-Füllstoffe nachgebildet werden kann, aber sich kein Exponent  $c$  für alle Materialien auszeichnet.

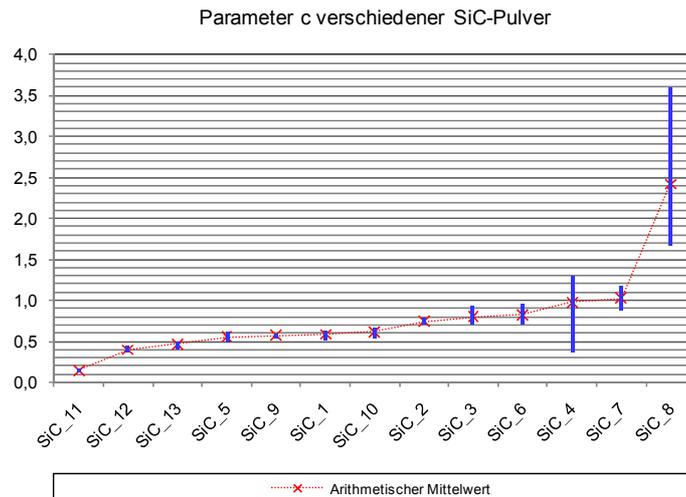


Bild 9.4 Bereiche des Parameters c von verschiedenen SiC-Pulvern

## 9.2.2 Diskussion weiterer Füllstoffe

Zinkoxid weist je nach Art und Stärke der Dotierung eine stark nichtlineare Spannungs-Strom-Charakteristik auf. Dotierelemente wie  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  verstärken die beim Sintern entstehenden Potentialbarrieren an den Grenzflächen zwischen ZnO-Körnern [30, 78]. Die fünf untersuchten Zinkoxidpulver (ZnO\_1 bis ZnO\_5) bestehen aus bis zu 99,9 % reinem ZnO ohne spezielle Dotierung. Die Widerstandsverläufe im gemessenen Bereich bis 2 kV/cm, beziehungsweise je nach mittlerer Partikelgröße bis 10 V pro Kornkontakt, zeigen nur eine geringe Nichtlinearität. Unbehandeltes Zinkoxidpulver ist somit nicht für elektrische Feldsteuerbeläge geeignet. Es müssten dazu erst, wie in [80] und [101] vorgestellt, so genannte Mikrovaristoren aus dotierten ZnO-Partikeln gesintert werden.

Beim Aluminiumoxid-Pulver  $\text{Al}_2\text{O}_3_1$  wurden Werte des spezifischen Durchgangswiderstandes von etwa  $10^9 \Omega\cdot\text{cm}$  und bei dem Bariumtitanat-Füllstoff  $\text{BaTiO}_3_1$  von  $10^8 \Omega\cdot\text{cm}$  gemessen. Bariumtitanat ist zwar aufgrund seiner Ferroelektrizität und der daraus resultierenden hohen relativen Permittivität für refraktive Feldsteuerungen interessant, jedoch wegen der geringen Curie-Temperatur von  $120^\circ\text{C}$  nicht für Endenglimmschutzanwendungen der Klasse 155 (F) oder höher geeignet. Alternative ferroelektrische Materialien sind beispielsweise Blei-Zirkonat-Titanat (PZT) mit einer Curie-Temperatur von  $200^\circ\text{C}$  [95] oder Kaliumniobat ( $\text{KNbO}_3$ ) mit einer noch höheren Curie-Temperatur von  $434^\circ\text{C}$  [29].

Das Widerstandsverhalten von Bornitrid wurde an den zwei hochreinen Typen  $\text{BN}_1$  und  $\text{BN}_2$  nur aufgrund der Verwendung als isolierender aber hoch wärmeleitfähiger Füllstoff in Hochspannungsisolierungen untersucht. Abhängig von der Reinheit wurden Durchgangswiderstände von deutlich über  $10^{12} \Omega\cdot\text{cm}$  ermittelt.

Aufgrund des gemessenen Gleichstromleitfähigkeitsverhaltens ist somit keiner der weiteren betrachteten Füllstoffe Zinkoxid, Aluminiumoxid, Bornitrid oder Bariumtitanat für den Einsatz in Endenglimmschutzbelägen geeignet.

### 9.2.3 Vergleich des SiC-Gewebes mit einem EGS-Band

Keramische Fasern sind handelsüblich auch als leitfähige Typen mit spezifischen Durchgangswiderständen zwischen  $10^6$  und  $10^{-1} \Omega\text{-cm}$ , je nach Variation ihrer Si-Ti-C-O-Zusammensetzung, erhältlich. Untersucht wurde ein derartiges SiC-Gewebe in Leinwandbindung mit einem Flächengewicht von  $300 \text{ g/m}^2$  und einer Dicke von  $0,34 \text{ mm}$ . Die spezifische Leitfähigkeit der Einzelfilamente von  $10^6 \Omega\text{-cm}$  wird am Gewebe aufgrund des aufgetragenen Epoxy-Silan-Finish nicht erzielt. Bild 9.5 zeigt im Vergleich den Verlauf des spezifischen Durchgangswiderstandes des SiC-Gewebes zu den Werten gemessen am EGS-Band A. Die Nichtlinearität des keramischen Gewebes ist zwar nicht so ausgeprägt wie die des SiC-gefüllten EGS-Bandes, der Widerstandsbereich hingegen deckt sich mit der Forderung eines spezifischen Durchgangswiderstandes von  $5 \cdot 10^{10} \Omega\text{-cm}$  aus Tabelle 3.2. Aus technischer Sicht wäre aufgrund des Widerstandsbereiches und vor allem wegen der hohen Temperaturbeständigkeit der Einsatz von keramischen SiC-Geweben als Endenglimmschutz durchaus interessant, dagegen sprechen jedoch aus kommerzieller Sicht exorbitant hohe Beschaffungskosten.

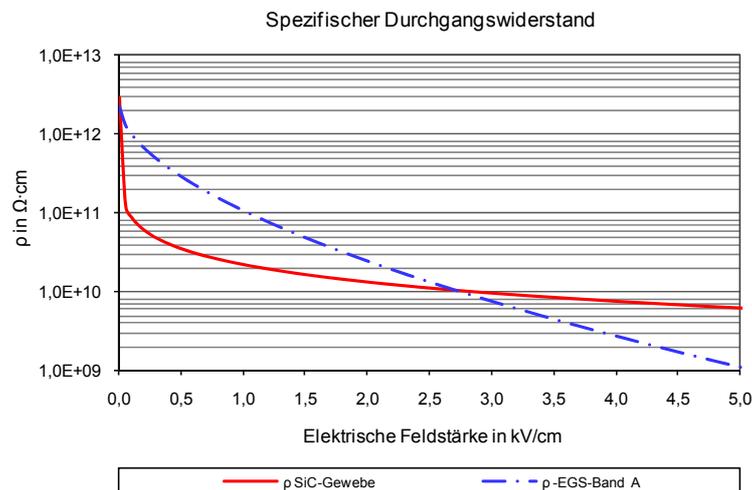


Bild 9.5 Durchgangs- und Oberflächenwiderstand des SiC-Gewebes und von EGS-Band A

### 9.3 Ergebnisse der Messung an Composites

Siliciumcarbid-Polymer-Gemische werden entweder direkt als Endenglimmschutzlack oder zur Imprägnierung von Geweben im Herstellungsprozess von Endenglimmschutzbändern eingesetzt (siehe Kapitel 3.2). Das Widerstandsverhalten von leitfähig gefüllten Kunststoffen ist stark vom Füllgrad abhängig und wird durch die Perkolationstheorie (Kapitel 4.4) beschrieben. Unterhalb eines bestimmten Füllgrades wird der Widerstand der Composites durch die nichtleitende Harzmatrix bestimmt, da zu wenige Füllstoffpartikel vorliegen, um das Volumen leitend zu überbrücken. Sobald sich bei einer bestimmten Volumenkonzentration die ersten leitenden Strompfade durch die SiC-Teilchen ausbilden, sinkt der Durchgangswiderstand signifikant ab und man spricht von der Perkolationsschwelle. Im überperkolativen Bereich dominiert der Füllstoff, in diesem Fall Siliciumcarbid, mit seinem spannungsabhängigen Widerstandseigenschaften, das Verbundwerkstoffverhalten.

Nach Zallen [43] gilt für alle dreidimensionalen Anordnungen unabhängig von der Art der Gitterstruktur, auch für ungeordnete Kugelpackungen und die Kontinuumperkolation, ein kritischer Volumenanteil  $\phi_c$  von  $0,16 \pm 0,02$  (Kapitel 4.4.5). Dieser Füllgrad von 16 Vol.-% für die Perkolationschwelle hängt jedoch stark von der Morphologie der Partikel, besonders der Größenverteilung und der Struktur, sowie der Verteilung in der Harzmatrix (also von der Dispergierung) ab. In der Praxis erfolgt die Perkolation üblicherweise erst bei höheren Werten. Martensson beschreibt in [62] und [99] das Auftreten von zwei Perkolationschwellen bei 25 Vol.-% und 40 Volumenprozent anhand der Messung und numerischen Simulation von scharfkantigen SiC-Partikeln in EPDM-Kautschuk.

In Kapitel 7.4 wird das Perkolationsverhalten der Standard SiC-Schleifmittelkörnungen SiC\_2, SiC\_6 und SiC\_9 sowie der runden Siliciumcarbidteilchen SiC\_10 in einer cycloaliphatischen Epoxidharzmatrix EP\_1 diskutiert und mit dem Verhalten von SiC\_2 in einer Fluorpolymermatrix FP\_1 verglichen. Zur Auswertung erfolgte eine Kurvenanpassung an die füllgradabhängigen Widerstandsmessungen mit der symmetrischen Mediengleichung nach Bruggeman (Formel 4.33) und der verallgemeinerten EMT-Gleichung nach McLachlan (Formel 4.38). Zusammenfassend sind in Tabelle 9.1 die Ergebnisse der kritischen Volumenkonzentration  $\phi$  bei 1 kV/cm aus der Kurvenanpassung nach der Formel von Bruggeman (BS) sowie der McLachlan-Gleichung (ML) vereint. Die Qualität der Anpassungsergebnisse ist dabei durch ein empirisch festgelegtes Ampelsystem farblich bewertet, da die Streuung der Messwerte und Ausreißer zu unterschiedlichen Anpassungen führen.

Tabelle 9.1: Ergebnisse der Kurvenanpassungen für die kritische Volumenkonzentration bei 1 kV/cm

	EP_1		FP_1	
	BS	ML	BS	ML
SiC_2	0,31778	0,31202	0,30466	0,35497
SiC_6	0,28572	0,24267		
SiC_9	0,27765	0,39305		
SiC_10	0,29236	0,25626		

In der Praxis ist für die Herstellung von Verbundwerkstoffen die Massenkonzentration des Füllstoffes relevant, daher sind in Tabelle 9.2 die entsprechend umgerechneten Ergebnisse von  $\phi_m$  zusammengestellt.

Tabelle 9.2: Ergebnisse der Kurvenanpassungen für die kritische Massenkonzentration bei 1 kV/cm

	EP_1		FP_1	
	BS	ML	BS	ML
SiC_2	0,54447	0,53784	0,49086	0,54770
SiC_6	0,50652	0,45121		
SiC_9	0,49654	0,62429		
SiC_10	0,51459	0,46925		

Das Vorhandensein von zwei Perkolationschwellen konnte durch die vorliegenden Messungen nicht nachvollzogen werden. Mit etwa 31 Vol.-%, das entspricht 54 Massenprozent, liegt die Perkolationschwelle von SiC\_2 in EP\_1 auch weit über dem theoretisch nötigen Füllgrad von 16 Vol.-%.

Eindeutig erkennbar ist, im Gegensatz zu den Schleifmittelkörnungen, ein wesentlich geringerer kritischer Volumenanteil der runden Partikel SiC<sub>10</sub> von 26 %, respektive 47 Massenprozent (siehe Bild 7.21).

Auch unterscheidet sich das Widerstandsverhalten von SiC<sub>2</sub> im Epoxidharzsystem EP<sub>1</sub> von dem gefüllten Fluorpolymersystem FP<sub>1</sub>. Neben unterschiedlichen Widerstandswerten bei  $\phi=0$  ( $\rho_h$ ) und bei  $\phi=1$  ( $\rho_l$ ) zeichnet sich das FP<sub>1</sub>-Harzsystem speziell bei höheren Feldstärken durch einen breiteren und fließenden Perkolationsübergang aus (siehe Bild 7.24).

Die Nichtlinearität der Composites wird aufgrund der Abhängigkeit von der elektrischen Feldstärke im überperkolativen Bereich in Abschnitt 9.5.1 diskutiert und mit Füllstoffmesswerten verglichen.

### 9.4 Charakteristiken von Glimmschutzbelägen

Die Charakteristiken von Endenglimmschutzbändern werden bevorzugt als Isolationswiderstände an Rundrohrprüflingen ermittelt, es können aber auch der spezifische Durchgangs- und Oberflächenwiderstand an Breitwarenmustern gemessen werden. Bild 9.6 zeigt einen Vergleich von Ergebnissen des Isolationswiderstandes gemessen am Rundrohr und des spezifischen Durchgangswiderstandes von EGS-Band A. Das nichtlineare Widerstandsverhalten ist bei den Kurven beider Messmethoden vergleichbar, die Absolutwerte liegen jedoch aufgrund der unterschiedlichen Messanordnungen über eine Zehnerpotenz auseinander.

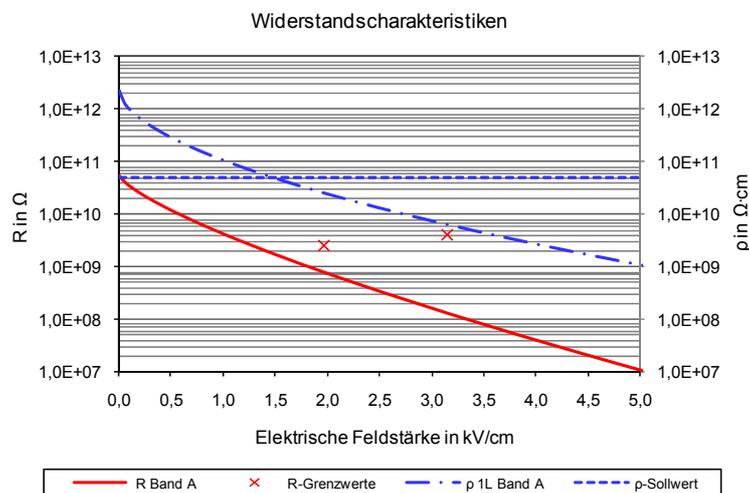


Bild 9.6 Vergleich des Isolationswiderstandes mit dem Durchgangswiderstand von EGS-Band A

In [17] ist für den EGS-Isolationswiderstand an imprägnierten Spulen ein erforderlicher Bereich zwischen  $2,5 \cdot 10^9 \Omega/\square$  und  $4 \cdot 10^9 \Omega/\square$  angegeben (siehe Tabelle 3.2). Diese Grenzwerte können aufgrund der ähnlichen Anordnung auf Rundrohrmessergebnisse angewendet werden, in Bild 9.6 sind sie daher als rote Kreuze eingezeichnet. Der EGS-Band-Rundrohrprüfling wurde jedoch nur ausgehärtet und keiner Vakuum-Druck-Imprägnierung unterworfen, wodurch die Widerstandskennlinie unter den Grenzwerten liegt. Durch den Imprägnierprozess steigen die Isolationswiderstandswerte merklich an.

Als weiteres Kriterium für die Funktionstüchtigkeit eines Endenglimmschutzbelages ist in Tabelle 3.2 ein spezifischer Durchgangswiderstand von  $5 \cdot 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$  aufgeführt. In Bild 9.6 schneidet dieser Sollwert die gemessene Kurve bei einer Feldstärke von 1,4 kV/cm. Grundsätzlich sind bei der Angabe von Widerstandsbereichen für Endenglimmschutzbeläge immer die Prüfanordnung, der Prozess der Prüflingerstellung und die Messmethode zu hinterfragen, da die Ergebnisse abhängig davon sehr unterschiedlich ausfallen können. In Tabelle 9.3 sind die Minimal-, Maximal- und arithmetischen Mittelwerte der Parameter  $a$ ,  $b$  und  $c$  als Ergebnisse der Kurvenanpassungen mit Formel 6.8 an die Isolationswiderstands- und Durchgangswiderstandsmesswerte der EGS-Bänder A und B zusammengefasst.

Tabelle 9.3: Zusammenfassung der Parameter nach Formel 6.8 für EGS-Band A und B

	Isolationswiderstand $R=f(E)$			Durchgangswiderstand $\rho=f(E)$		
	$a_{min}$	$a_{max}$	$a_{mittel}$	$a_{min}$	$a_{max}$	$a_{mittel}$
Band A	7,662E+10	1,631E+11	1,093E+11	2,925E+12	4,543E+12	3,728E+12
Band B	1,467E+11	3,379E+11	2,537E+11	1,169E+12	1,949E+12	1,448E+12
	$b_{min}$	$b_{max}$	$b_{mittel}$	$b_{min}$	$b_{max}$	$b_{mittel}$
Band A	-3,65950	-3,04200	-3,22290	-3,07080	-2,61110	-2,86956
Band B	-3,57240	-2,71240	-3,19702	-3,41360	-3,29580	-3,33246
	$c_{min}$	$c_{max}$	$c_{mittel}$	$c_{min}$	$c_{max}$	$c_{mittel}$
Band A	0,55249	0,64043	0,61168	0,48408	0,50946	0,49850
Band B	0,55392	0,68348	0,60735	0,45908	0,47769	0,46537

## 9.5 Zusammenhang: Füllstoff – Composite – EGS-Band

Als ein Ziel dieser Arbeit wurde in der Einleitung die systematische Untersuchung des Zusammenhangs der Widerstandscharakteristiken von Füllstoffen, Composites und Glimmschutzbändern definiert. Anhand von Siliciumcarbidpulvern als Füllstoff, SiC-gefüllten Polymeren als EGS-Composites und EGS-Bändern soll diese Diskussion anschließend erfolgen. In Bild 9.7 sind diese drei Komponenten dargestellt.



Bild 9.7 Zusammenhang: SiC-Füllstoff – EGS-Composite – EGS-Band

Der Vergleich der spezifischen Durchgangswiderstandseigenschaften der jeweiligen Komponente ist stark dem Einfluss von Mess- und Verarbeitungsbedingungen unterworfen. So spielt bei der Füllstoffmessung mit der Pulvermesszelle die Füllhöhe und vor allem der Kompaktierungsdruck eine große Rolle. Bei der Herstellung der SiC-Polymer-Gemische beeinflussen die Wahl des Dispersionsmediums sowie der Dispergier- und Aushärteprozess das Widerstandsverhalten.

Die Widerstandscharakteristik von Endenglimmschutzbändern hängt ebenso von der Probenherstellung und der Prüfmethode ab. Aufgrund dieser Vielzahl an Einflussfaktoren ist keine absolute Betrachtung der Zusammenhänge möglich, es können vielmehr nur qualitative Aussagen getroffen werden.

### 9.5.1 Vergleich der Füllstoff- und Composite-Einzelmessungen

Im ersten Schritt soll das feldstärkeabhängige Widerstandsverhalten von SiC-Füllstoffen mit den gemessenen und berechneten Verläufen von Composites verglichen werden. Die angepassten Kurvenverläufe von EP\_1-Composites, gefüllt mit 70 Massenprozent der Siliciumcarbidentypen SiC\_2, SiC\_6, SiC\_9 und SiC\_10 aus Bild 7.13, sind in den folgenden vier Diagrammen strichliert dargestellt. Als strichpunktierte Linien sind die berechneten Verläufe von  $\rho_l$  aus der Bruggeman-Anpassung der Perkolationskurve bei einem theoretischen Füllgrad von 100 % eingezeichnet. Die durchgezogenen Kurven repräsentieren den spezifischen Durchgangswiderstand des jeweiligen Füllstoffes gemessen unter einem Druck von 6,7 bar.

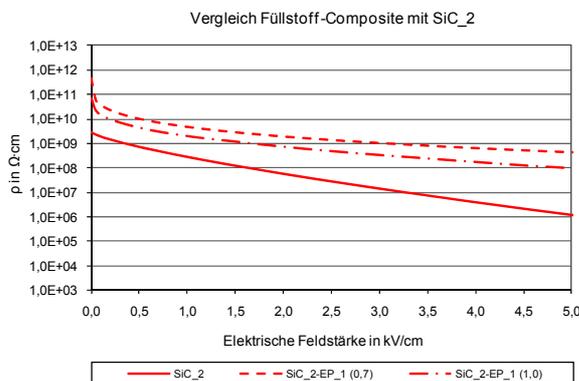


Bild 9.8 Vergleich mit SiC\_2

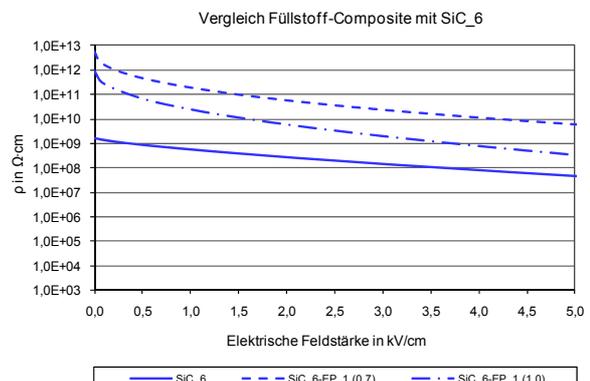


Bild 9.9 Vergleich mit SiC\_6

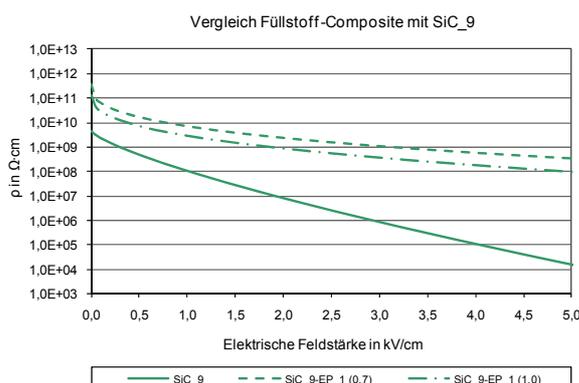


Bild 9.10 Vergleich mit SiC\_9

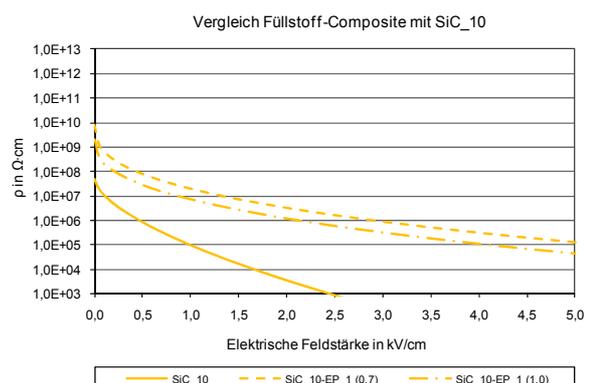


Bild 9.11 Vergleich mit SiC\_10

Die Widerstandsverläufe der SiC-Pulver liegen immer unter den Messwerten und Berechnungsergebnissen der Composites, was auf reduzierte Kornübergangswiderstände durch die Komprimierung in der Pulvermesszelle zurückzuführen ist. Qualitativ führen schlechter leitfähige Pulver zu schlechter leitfähigen Composites und umgekehrt, wobei diese Korrelation nicht direkt auf die Feldstärkeabhängigkeit übertragbar ist.

### 9.5.2 Systematische Untersuchung

Als weiterer Schritt erfolgt eine systematische Untersuchung eines SiC-Füllstoffes mit einem Composite aus dem EGS-Lack und EGS-Band, basierend auf dem EP\_2-Harzsystem. Das EGS-Bandmaterial besteht aus einem Polyestergewebe mit einem Flächengewicht von 53 g/m<sup>2</sup>, imprägniert mit nominell 307 g/m<sup>2</sup> EGS-Lack. Als EGS-Lack wurde eine EP\_2-Harzmatrix gefüllt mit 66,4 Massenprozent (43,3 Vol.-%) Siliciumcarbid eingesetzt. Das EP\_2-Harzsystem macht den direkten Vergleich zwischen Composite und EGS-Band möglich, da erst durch die Zugabe des Acrylatklebers zum cycloaliphatischen Epoxidharz ein flexibles Endenglimmschutzmaterial hergestellt werden kann. Das EGS-Bandmaterial wurde durch intensive Trocknung nach der Tauchimprägnierung in den C-Zustand überführt. In Bild 9.12 sind die spezifischen Durchgangswiderstände des EGS-Bandes nach der Produktion, nach zweistündiger Nachhärtung bei 160 °C sowie die angepassten Messwerte des EGS-Lack-Composites und des reinen Siliciumcarbidpulvers gegenüber gestellt.

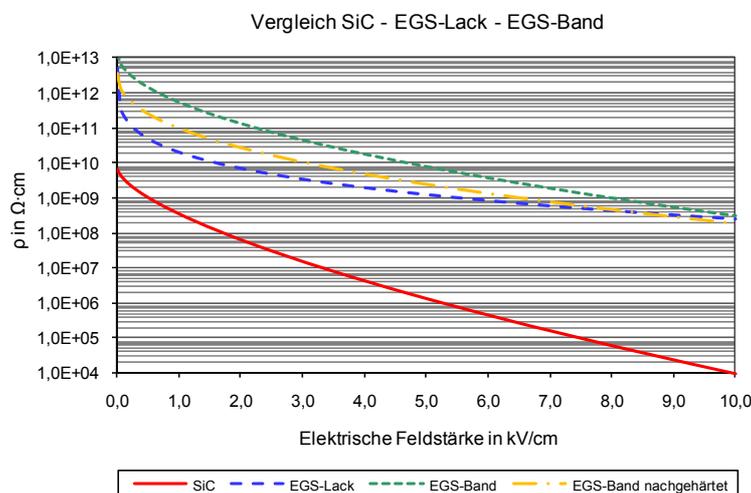


Bild 9.12 Vergleich der Charakteristiken SiC – EGS-Lack – EGS-Band

Der komprimierte SiC-Füllstoff zeigt mit Werten mehr als drei Zehnerpotenzen unter dem unbehandelten EGS-Band wiederum den geringsten Widerstandsverlauf. Das Endenglimmschutzband ist durch den PET-Gewebeträger effektiv nur mehr mit 56,6 Massenprozent SiC gefüllt und ist daher etwas hochohmiger als das zu 66,4 % gefüllte EGS-Lack-Composite. Durch das Nachhärten des EGS-Bandmaterials sinkt die Widerstands-Kennlinie noch etwas ab. Die Nichtlinearitäten, Parameter *b* und *c* aus Formel 6.8, der Komponenten unterscheiden sich etwas, genauere Rückschlüsse sind jedoch nicht möglich. Die Parameter der Kurvenanpassungen sind in Tabelle 9.4 zusammengefasst und das Bestimmtheitsmaß nach dem Farbschema in Tabelle 7.5 bewertet.

Tabelle 9.4 Ergebnisse der Kurvenanpassungen für SiC-Lack-Band,  $\rho=f(E)$

Modell	Parameter	SiC	EGS-Lack	EGS-Band	EGS-Band nachgehärtet
$y = a \cdot e^{b \cdot x^c}$	a	6,500E+09	5,021E+12	1,345E+13	3,623E+12
	b	-2,93908	-5,48724	-3,22422	-3,59356
	c	0,66085	0,25456	0,52035	0,43696
	R <sup>2</sup> <sub>min</sub>	0,99938	0,99924	0,99971	0,99999

## 9.6 Erkenntnisse und Schlussfolgerungen

Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung des Widerstandsverhaltens von elektrisch halbleitenden Materialien und ihre Bewertung für den Einsatz in Glimmschutzsystemen rotierender Hochspannungsmaschinen. Die Messaufgabe bestand dabei in der Charakterisierung geeigneter Füllstoffe, der Ermittlung des füllgradabhängigen Perkolationsverhaltens von Harz-Füllstoff-Gemischen sowie in der Bestimmung der Widerstandseigenschaften fertiger Endenglimmschutzbeläge.

Zur Messung des spezifischen Durchgangswiderstandes von Füllstoffen wurde eine entsprechende Messzelle für leitfähige Pulver konzipiert und zusammen mit einem Widerstandsmesssystem für Composites erfolgreich implementiert. Die Erkenntnisse aus den durchgeführten Untersuchungen sowie die daraus abgeleiteten Schlussfolgerungen sollen hier zusammengefasst werden.

- Die eigens konstruierte Pulvermesszelle mit Schutzringelektrodenanordnung hat sich für die Messung von Füllstoffen mit spezifischen Durchgangswiderständen größer  $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$  als sehr gut geeignet erwiesen. Schon bei einem Kompaktierungsdruck von 6,7 bar, der sich durch ein 10 kg schweres Auflagegewicht leicht applizieren lässt, können reproduzierbare Werte erzielt werden.

Es konnte nachvollzogen werden, dass das Widerstandsergebnis stark vom aufgetragenen Druck abhängt. Bei höherer Kompression verringert sich der Kontaktwiderstand zwischen den Füllstoffpartikeln und es werden niedrigere Ergebnisse gemessen.

Die Streuung der Messwerte wird in großem Maß durch die Anzahl der übereinander liegenden Kornkontakte und damit durch die Füllhöhe sowie der mittleren Partikelgröße beeinflusst. Für Korngrößen zwischen  $3,0 \mu\text{m}$  und  $44,5 \mu\text{m}$  hat sich eine Befüllung der Messzelle von circa 0,65 g bewährt, bei noch feinteiligeren Partikeln empfiehlt es sich, die Füllmenge auf bis zu 0,2 g zu reduzieren.

- Durch die Definition einer Kontaktspannung kann das Verhalten einzelner Kornkontakte gezielt untersucht werden. Eine Darstellung der Widerstandsmessergebnisse in Abhängigkeit dieser Kontaktspannung ermöglicht den Vergleich von Pulvern unterschiedlicher Partikelgröße.
- Siliciumcarbid-Schleifmittelkörnungen sind handelsüblich als n-leitendes grünes Pulver und als p-leitende dunkle Partikel mit verschiedenen Korngrößenverteilungen erhältlich. Die Dotierung von SiC kann entweder gezielt oder durch Verunreinigungen im Herstellprozess erfolgen. Das Gleichstromwiderstandsverhalten hängt dabei primär vom Grad und nicht von der Art der Dotierung ab. Eine pauschale Aussage über das Widerstandsverhalten von grünem oder dunklem Siliciumcarbid kann nicht getroffen werden. Die Korngröße wirkt sich im Bereich mittlerer Partikelgrößen zwischen  $9,3 \mu\text{m}$  und  $44,5 \mu\text{m}$  nur gering auf den Verlauf des spezifischen Durchgangswiderstandes in Abhängigkeit der Kontaktspannung aus.

Bei feinsten Schleifmittelqualitäten mit einem  $d_{50}$  von  $3,0 \mu\text{m}$  ist die Nichtlinearität des Pulvers hingegen signifikant reduziert.

Dieses Verhalten zieht sich bei den untersuchten SiC-Feinstkörnungen im Submikron-Bereich ( $d_{s50}=0,7 \mu\text{m}$ ) fort. Diese zeigen überhaupt keine Spannungsabhängigkeit mehr. Die Ursache dafür liegt in der auf das Volumen bezogenen größeren Oberfläche von kleinsten Partikeln. Stets an der Oberfläche von Siliciumcarbidteilchen vorhandene  $\text{SiO}_2$ -Schichten dominieren dann die Widerstandseigenschaften.

- SiC-Schleifmittelkörnungen sind durch eine unregelmäßige und scharfkantige Struktur gekennzeichnet, die in weiterer Folge zu einem undefinierten Kornkontaktverhalten führen. Neuartige runde Siliciumcarbidteilchen weisen nicht nur eine reduzierte Abrasivität auf, sondern bieten hinsichtlich ihres Leitfähigkeitsverhaltens wesentliche Vorteile. Im Produktionsprozess dieser kugelförmigen SiC-Partikel entsteht ein hoher Kohlenstoff-Anteil an der Oberfläche. Durch herstellereitige Temperaturbehandlung können die Anteile von leitendem Kohlenstoff und der isolierenden  $\text{SiO}_2$ -Oberflächenschicht beeinflusst und somit das Widerstandsverhalten definiert eingestellt werden.
- Dotiertes Zinkoxid besitzt eine stark nichtlineare Spannungs-Strom-Charakteristik. Bei den in dieser Arbeit untersuchten unbehandelten ZnO-Pulvern konnte jedoch nur eine geringe Nichtlinearität gemessen werden. Diese Zinkoxidtypen sind daher nicht unmittelbar für den Einsatz in Endenglimmschutzsystemen geeignet.
- Bariumtitanat hat aufgrund seiner Ferroelektrizität eine sehr hohe relative Permittivität und somit Potential für refraktive Feldsteuerungen. Eine geringe Curie-Temperatur von  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  begrenzt jedoch den Bereich der möglichen Einsatztemperaturen drastisch.
- Gewebe aus keramischen SiC-Fasern sind als halbleitende Varianten erhältlich, die zwar keine so starke Nichtlinearität wie gängige Endenglimmschutzbeläge aufweisen, jedoch aufgrund des Widerstandsbereiches und der hohen Temperaturbeständigkeit durchaus interessante technische Möglichkeiten bieten. Ein Nachteil aus kommerzieller Sicht ist jedoch ein unverhältnismäßig hoher Preis der Hochleistungsfasern.
- Das vom Füllgrad abhängige Perkulationsverhalten von SiC-Harz-Composites kann durch Kurvenanpassungen der Widerstandsmesswerte mit der symmetrischen Mediengleichung nach Bruggeman oder der verallgemeinerten EMT-Gleichung nach McLachlan beschrieben werden.

Die Perkulationsschwelle einer grünen SiC-Standardkörnung, mit einer mittleren Partikelgröße von  $17,3 \mu\text{m}$  in einer Epoxidharzmatrix wurde bei 31 Vol.-% (54 Massenprozent) ermittelt und liegt somit weit über dem gemäß Perkulationstheorie nötigen Füllgrad von 16 Vol.-%.

Im Gegensatz zu Schleifmittelkörnungen wird bei kugelförmigem Siliciumcarbid in demselben Harzsystem nur ein Volumenanteil von 26 % (47 Massenprozent) benötigt, bis die kritische Konzentration erreicht ist und sich die ersten leitfähigen Pfade im Verbundwerkstoff bilden.

Neben den Füllstoffeigenschaften beeinflusst das Dispersionsmedium das Verhalten leitfähig gefüllter Polymere. So konnte durch den Vergleich von Composites mit demselben SiC-Füllstoff in einer Epoxidharz- und einer Fluorpolymermatrix gezeigt werden, dass sich nicht nur der Widerstandsbereich sondern auch die Breite und Ausprägung des Perkulationsüberganges ändern.

Bei der Verwendung von Füllstoffen mit nichtlinearem Widerstandsverhalten ändert sich auch die Perkolationschwelle in Abhängigkeit von der elektrischen Feldstärke. Eine klare Tendenz lässt sich phänomenologisch jedoch nicht erkennen.

- Für die Kurvenanpassungen an die Widerstandsmesswerte von Füllstoffen, Composites und Endenglimmschutzbändern konnten mit einem neuen dreiparametrischen Exponentialansatz (Formel 6.8) die höchsten Bestimmtheitsmaße erzielt werden.
- Der Zusammenhang zwischen den Widerstandseigenschaften von Füllstoffen, gefüllten Polymeren und Endenglimmschutzbändern kann aufgrund vielseitiger Herstellungs- und Messeinflüsse nicht absolut beschrieben werden. Qualitativ lässt sich jedoch nachweisen, dass im Vergleich schlechter leitende Füllstoffe zu schlechter leitenden Verbundwerkstoffen führen und umgekehrt. Aufgrund dieser Korrelation lassen sich durch Messungen am SiC-Füllstoff bereits Tendenzen über den Widerstandsbereich von EGS-Lacken und fertiger Endenglimmschutzbänder voraussagen.

## **9.7 Weiterführende Untersuchungen**

Als Ideenspeicher seien in diesem Kapitel einige zusätzliche Fragestellungen und Gebiete für weiterführende Untersuchungen zusammengefasst, die im Zuge dieser Arbeit aufgekommen sind, deren Betrachtung und Durchführung jedoch nicht Teil der Aufgabenstellung waren.

- Die Widerstandseigenschaften von Füllstoffen und gefüllten Polymeren wurden bei Raumtemperatur gemessen. Eine Anforderung an Glimmschutzsysteme ist aber vielfach die Funktionstüchtigkeit bis zu Temperaturen von 180 °C. Die Untersuchung der nichtlinearen Füllstoffeigenschaften sowie des Perkolationsverhaltens in Abhängigkeit von der Temperatur würde wertvolle Mehrinformationen liefern. Dabei ist das Leitfähigkeitsverhalten von gefüllten Duroplasten oberhalb ihrer Glasübergangstemperatur  $T_g$  von besonderem Interesse.  
Die Messung des Widerstandes mit Gleichspannung eignet sich zwar gut für die vergleichbare Charakterisierung nichtlinearer Werkstoffe, das Verhalten bei Betriebsfrequenz, oder entsprechend höherer Frequenz bei Umrichterbetrieb, wäre ebenfalls relevant.
- Die rheologischen Eigenschaften der Füllstoffe wurden in dieser Arbeit gänzlich unberücksichtigt gelassen. Für die Produktion von Glimmschutzbändern ist die Kenntnis über die scherratenabhängige Viskosität, das Füllstoffabsetzverhalten und die Abrasivität hilfreich.
- In Kapitel 6.2 wurden einige alternative leitfähige Materialien, beispielsweise Partikel mit Antimon dotierter Zinnoxidbeschichtung, nichtoxidkeramische Werkstoffe wie Borcarbid, Calciumhexaborid, Titandiborid und Zirkonborid oder Metalloxide wie Titandioxid und Eisenoxid erwähnt. Auch konjugierte Polymere oder Kohlenstoff-Nanoröhren könnten aufgrund ihrer Leitfähigkeit auf die Eignung für Außenglimmschutzanwendungen untersucht werden.

## 10 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung verschiedener elektrisch halbleitender Materialien im Hinblick auf den möglichen Einsatz in Endenglimmschutzsystemen rotierender Hochspannungsmaschinen.

Einleitend werden der Aufbau des Isolationssystems rotierender Hochspannungsmaschinen sowie gängige Verfahren zur Herstellung von Statorwicklungsisolierungen vorgestellt. Die Funktionsweise des Glimmschutzsystems, ausgeführt als leitfähiger Außenglimmschutz (AGS) im Nutteil und als halbleitender Endenglimmschutz (EGS) am Nutaustritt, wird dabei eingehend diskutiert.

Anschließend wird ein Überblick über die vielseitigen Anforderungen an Glimmschutzbänder, Produktionsverfahren sowie alternative Glimmschutzkonzepte gegeben. Dispersionen aus halbleitenden Füllstoffen in einer flüssigen Harzmatrix werden entweder direkt als Endenglimmschutzlack oder in der Herstellung von Endenglimmschutzbändern zur Imprägnierung von Geweben eingesetzt.

Das Leitfähigkeitsverhalten solcher gefüllter Polymere, die Einflussfaktoren und Leitfähigkeitsmechanismen, werden in Kapitel 4 erläutert. Zur mathematischen Beschreibung dieser Verbundwerkstoffe werden die Grundzüge der Perkolationstheorie und der Effektiv-Medium-Theorie erklärt.

Im Zuge dieser Dissertation wurden umfangreiche Widerstandsmessungen an Füllstoffen, Composites und Endenglimmschutzbelägen durchgeführt. In Kapitel 5 werden die Bewertungsmethoden und Prüfverfahren für diese Messaufgaben betrachtet. Zur Messung des spezifischen Durchgangswiderstandes von pulverförmigen Werkstoffen wurde eigens eine Messzelle mit Schutzringelektrodenanordnung konzipiert und angefertigt. Das Widerstandsmesssystem für die Charakterisierung gefüllter Polymere und von Endenglimmschutzbändern wird ebenso wie die Methodik der Kurvenanpassung zur Auswertung der Ergebnisse vorgestellt.

Das intrinsische Widerstandsverhalten von Füllstoffen und Geweben steht zu Beginn des experimentellen Untersuchungsteiles im Mittelpunkt. Die Eigenschaften des derzeit für EGS-Beläge eingesetzten Standardfüllstoffes Siliciumcarbid, in unterschiedlicher Körnung und Dotierung, sowie alternative Füllstoffe, wie beispielsweise Zinkoxid, wurden dabei eingehend untersucht. Über den Stand der Technik hinaus wurden die Widerstandscharakteristiken von neuartigen kugelförmigen SiC-Partikeln, Siliciumcarbid-Feinstkörnungen im Submikron-Bereich und innovative Gewebe aus keramischen SiC-Fasern studiert.

Mit ausgewählten Siliciumcarbid-Typen und drei verschiedenen Harzsystemen wurden Composites gefertigt. Das füllgradabhängige Perkulationsverhalten, die Einflüsse von Füllstoff- und Harzeigenschaften sowie der elektrischen Feldstärke auf das Widerstandsverhalten der Verbundwerkstoffproben werden in Kapitel 7 dargelegt.

Die Messergebnisse für den Isolationswiderstand und den spezifischen Durchgangswiderstand von Endenglimmschutzbelägen in Kapitel 8 runden den praktischen Untersuchungsteil ab.

Anhand der durch Kurvenanpassung mit einer neu adaptierten Exponentialfunktion gewonnenen charakteristischen Funktionen erfolgt abschließend ein Vergleich der Widerstandseigenschaften des reinen SiC-Füllstoffes mit der Charakteristik des damit hergestellten EGS-Lackes und den Kennlinien des fertigen Endenglimmschutzbandes.

Die in dieser Dissertation gewonnenen Erkenntnisse tragen wesentlich zum Verständnis über die Eigenschaften und Funktionsweise von Endenglimmschutzsystemen bei und stellen daher eine wertvolle Grundlage für Weiter- und Neuentwicklungen dar.

## 11 Literaturverzeichnis

- [1] K. A. Theis, U. Langnickel, et al.: *Zahlen und Fakten zur Stromerzeugung 2009/2010*. Publikation des VGB PowerTech e. V., Essen, Deutschland, September 2009
- [2] C. Sumederer: *Statistical Lifetime of Hydro Generators and Failure Analysis*. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Band-Nr. 15, Heft-Nr. 3, Juni 2008
- [3] J. L. García Araco, et al.: *Survey of Hydrogenerator Failures*. CIGRE Working Group A1.10, CIGRE Publikation 392, Oktober 2009, ISBN 978-2-85873-079-7
- [4] H. Sequenz: *Herstellung der Wicklungen elektrischer Maschinen*. Springer Verlag, Wien, 1973, ISBN 3-221-81068-4
- [5] R. Fischer: *Elektrische Maschinen*. 12. Auflage, Carl Hanser Verlag, München, 2004, ISBN 3-446-22693-1
- [6] G. Stone, E. A. Boulter, et al.: *Electrical Insulation for Rotating Machines*. IEEE Press, Wiley-Interscience, 2004, ISBN 0-471-44506-1
- [7] J. C. Botts: *Corona in High Voltage Rotating Machine Windings*. IEEE Electrical Insulation Magazine, Band-Nr. 4, Heft-Nr. 4, Juli/August 1988
- [8] H. Meyer: *Die Isolierung großer elektrischer Maschinen*. Springer Verlag, Berlin, 1962
- [9] A. Küchler: *Hochspannungstechnik – Grundlagen – Technologie – Anwendungen*. 3. Auflage, Springer Verlag Berlin Heidelberg 2009, ISBN 978-3-540-78412-8
- [10] J. Rivenc, S. Dinculescu, et al.: *Suitable Properties of Stress Grading Materials*. 11<sup>th</sup> International Symposium on High Voltage Engineering, London, August 1999
- [11] A. Küchler: *Suppression of Surface Discharges and Flashover on Dielectric Surfaces*. Ninth International Symposium on High Voltage Engineering, August/September 1995, Graz, Österreich
- [12] J. C. G. Wheeler: *Effects of Converter Pulses on the Electrical Insulation in Low and Medium Voltage Motors*. IEEE Electrical Insulation Magazine, Band-Nr. 21, Heft-Nr. 2, März/April 2005
- [13] o. V.: *Feldverteilung am Nutausgang einer Hochspannungsmaschine 6,6 kV unter Anwendung von Nutteilglimmschutz CONTAFEL und Endenglimmschutz EGSB*. Interner technischer Bericht, Isovolta AG, Anwendungstechnik, Juli 2004
- [14] W. Weißenberg: *Feldsteuertechnik in Kabelgarnituren und Durchführungen – Stand und Entwicklungstendenzen*. ETG Fachbericht Band 110, VDE Verlag 2008, ISBN 978-3-8007-3080-3
- [15] P. N. Nelson, H. C. Hervig: *High Dielectric Constant Materials for Primary Voltage Cable Terminations*. IEEE Transactions on Power Apparatus and Systems, Band-Nr. 103, Heft-Nr. 11, November 1984

- [16] A. Roberts: *Stress Grading for High Voltage Motor and Generator Coils*. IEEE Electrical Insulation Magazine, Band-Nr. 11, Heft-Nr. 4, Juli/August 1995
- [17] F. T. Emery: *The Application of Conductive and Stress Grading Tapes to Vacuum Pressure Impregnated, High Voltage Stator Coils*. IEEE Electrical Insulation Magazine, Band-Nr. 12, Heft-Nr. 4, Juli/August 1996
- [18] M. Liese, M. Brown: *Design-Dependent Slot Discharge and Vibration Sparking on High Voltage Windings*. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Band-Nr. 15, Heft-Nr. 4, August 2008
- [19] M. Kaufhold, J. R. Weidner, et al.: *Nutzung nichtlinearer dielektrischer Werkstoffeigenschaften in Isoliersystemen rotierender elektrischer Maschinen – Anforderungen, Design, Betriebserfahrungen*. ETG Fachbericht Band 110, VDE Verlag 2008, ISBN 978-3-8007-3080-3
- [20] T. Okamoto, I. Yoshiyuki, et al.: *Development of Potential Grading Layer for High Voltage Rotating Machine*. IEEE International Symposium on Electrical Insulation, Indianapolis USA, September 2004
- [21] J. C. G. Wheeler, A. M. Gully, et al.: *Novel Stress Grading Systems For Converter-Fed Motors*. IEEE Electrical Insulation Magazine, Band-Nr. 23, Heft-Nr. 1, Jänner/Februar 2007
- [22] T. Karall, H. Baumann: *Kunst- und Verbundwerkstoffe*. Vorlesungsskript, TU Graz, Sommersemester 2009
- [23] S. T. Peters: *Handbook of Composites*. Second Edition, Chapman and Hall, London, 1998, ISBN 0-412-54020-7
- [24] F. P. Espino-Cortes, E. A. Cherney, et al.: *Impact of Inverter Drives Employing Fast-Switching Devices on Form-Wound AC Machine Stator Coil Stress Grading*. IEEE Electrical Insulation Magazine, Band-Nr. 23, Heft-Nr. 1, Jänner/Februar 2007
- [25] R. Malamud, I. Cheremisov: *Anti-Corona Protection of the High Voltage Stator Windings and Semi-Conductive Materials for Its Realization*. IEEE International Symposium on Electrical Insulation, Anaheim, USA, April 2000
- [26] H. Brandes, T. Hillmer, et al.: *New Generation of Conductive Tapes for High Voltage Applications*. IEEE International Symposium on Electrical Insulation, Toronto, Kanada, 2006
- [27] H. Haupt: *Die Bestimmung spezifischer Widerstandskennwerte an schwach leitenden Werkstoffen*. Vortrag beim TAE Symposium über elektrisch leitende Kunststoffe, Ostfildern, April 2009
- [28] H. J. Mair, S. Roth: *Elektrisch leitende Kunststoffe*. Carl Hanser Verlag München Wien, 1986, ISBN 3-446-14608-3
- [29] G. Fasching: *Werkstoffe für die Elektrotechnik – Mikrophysik, Struktur, Eigenschaften*. Springer Verlag Wien New York, 2005, ISBN 3-211-22133-6
- [30] E. Ivers-Tiffée, W. von Münch: *Werkstoffe der Elektrotechnik*. 10. Auflage, B. G. Teubner Verlag Wiesbaden, 2007, ISBN 978-3-8351-0052-7

- [31] F. Thuselet: *Physik der Halbleiterbauelemente*. Springer Verlag Berlin, 2005, ISBN 3-540-22316-9
- [32] U. Leute: *Kunststoffe und EMV*. 2. Auflage, Expert Verlag, Renningen, 2009, ISBN 978-3-8169-2953-6
- [33] O. Madelung: *Semiconductors – Basic Data*. 2<sup>nd</sup> revised Edition, Springer Verlag Berlin, 1996, ISBN 3-540-60883-4
- [34] Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, et al.: *A comprehensive review of ZnO materials and devices*. Journal of Applied Physics, Band-Nr. 98, 2005
- [35] K. Steinfeld, W. Kalkner: *Einstellung und Stabilität der elektrischen Leitfähigkeit gefüllter Polymerwerkstoffe im Bereich der Perkolationschwelle*. Schlußbericht AiF Forschungsvorhaben 11208 N, TU Berlin, September 1999
- [36] W. Gölz, K. Steinfeld: *On Nonlinear and Time Dependent Conductivity Phenomena Close to Percolation Threshold in Selected Composite Materials*. IEEE 5<sup>th</sup> International Conference on Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics, Leicester, England, 1995
- [37] A. Kastner: *Dielektrische Charakterisierung rußgefüllter Elastomere*. Dissertation, Technische Universität Darmstadt, 2002
- [38] J. B. Donnet, R. C. Bansal, et al.: *Carbon Black – Science and Technology*. Second Edition, Marcel Dekker New York, 1993, ISBN 0-8247-8975-X
- [39] P. Sheng, E. K. Sichel, et al.: *Fluctuation-Induced Tunneling Conduction in Carbon-Polyvinylchloride Composites*. Physical Review Letters, Band-Nr. 40, Heft-Nr. 18, Mai 1978
- [40] D. Stauffer, A. Aharony: *Introduction to Percolation Theory*. Revised 2<sup>nd</sup> Edition, Taylor and Francis, London, 1994, ISBN 0-7484-0027-3
- [41] A. Bunde, J. W. Kantelhardt: *Diffusion and Conduction in Percolation Systems – Theory and Applications*. Buchkapitel aus P. Heitjans, J. Kärger: *Diffusion in Condensed Matter – Methods, Materials, Models*. 2<sup>nd</sup> Edition, Springer Verlag Berlin, 2005, ISBN 978-3-540-20043-7
- [42] A. Bunde, S. Havlin: *Fractals and Disordered Systems*. Springer Verlag Berlin, 1991, ISBN 3-540-54070-9
- [43] R. Zallen: *The Physics of Amorphous Solids*. Wiley-Interscience, New York, 1983, ISBN 0-471-01968-2
- [44] M. K. Schwarz: *Elektrisch leitfähige Füllstoffnetzwerke in Duroplasten auf der Basis von Kohlenstoff-Nanopartikeln, -Nanofasern und -Nanotubes*. Dissertation, Technische Universität Hamburg-Harburg, 2006
- [45] A. Celzard, E. McRae, et al.: *Critical concentration in percolating systems containing a high-aspect-ratio filler*. Physical Review B, Band-Nr. 53, Heft-Nr. 10, März 1996
- [46] D. Vollath: *Nanomaterials – An Introduction to Synthesis, Properties and Applications*. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, Deutschland, 2008, ISBN 978-3-527-31531-4

- [47] T. C. Choy: *Effective Medium Theory – Principles and Applications*. Oxford Science Publications, 1999, ISBN978-0-19-851892-1
- [48] I. J. Youngs: *Dielectric measurements and analysis for the design of conductor/insulator artificial dielectrics*. IEE Proceedings on Science, Measurement & Technology, Band-Nr. 147, Heft-Nr. 4, Juli 2000
- [49] D. S. McLachlan, Kefeng Cai, et al.: *Ac and dc conductivity-based microstructural characterization*. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials 19, 2001, Seiten 437-445
- [50] M. Taya: *Electronic Composites – Modeling, Characterization, Processing and MEMS applications*. Cambridge University Press, 2005, ISBN 978-0-521-05731-8
- [51] DIN IEC 60093: *Prüfverfahren für Elektroisierstoffe; Spezifischer Durchgangswiderstand und spezifischer Oberflächenwiderstand von festen, elektrisch isolierenden Werkstoffen*. Dezember 1993
- [52] DIN IEC 60167: *Prüfverfahren für Elektroisierstoffe; Isolationswiderstand von festen isolierenden Werkstoffen*. Dezember 1993
- [53] IEEE Std 43: *IEEE Recommended Practice for Testing Insulation Resistance of Rotating Machinery*. März 2000
- [54] DIN VDE 0303 – Teil 3: *Prüfung von Werkstoffen für die Elektrotechnik; Messung des elektrischen Widerstandes von nichtmetallinen Werkstoffen*. Mai 1983, zurückgezogen: 1993-12
- [55] M. Lisowski, A. Skopec: *Effective Area of Thin Guarded Electrode in Determining of Permittivity and Volume Resistivity*. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Band-Nr. 16, Heft-Nr. 1, Februar 2009
- [56] J. Sánchez-González, A. Macías-García, et al.: *Electrical conductivity of carbon blacks under compression*. Carbon 43, 2005, Seiten 741-747
- [57] A. Celzard, J. F. Marêché, et al.: *Electrical conductivity of carbonaceous powders*. Carbon, Band-Nr. 40, Heft-Nr. 15, 2002, Seiten 2801-2815
- [58] H. Enguang, C. Shoutian, et al.: *Different Nonlinear Conduction Mechanism Between  $\alpha$ -SiC and  $\beta$ -SiC*. 6<sup>th</sup> International Conference on Properties and Application of Dielectric Materials, Xi'an China, Juni 2000
- [59] I. Plümel: *Elektronische Charakterisierung von Silizium-Nanopartikeln aus der Gasphase*. Diplomarbeit, Universität Duisburg-Essen, 2004
- [60] o. V.: *SiC-ET für spannungsabhängige Widerstände*. Produktinformation Firma ESK, München
- [61] H. Brandes, T. Hillmer, et al.: *Halbleitende Lacke und Bänder – für die Anwendung nützliche Ergebnisse und Eigenschaften*. ETG Fachbericht Band 110, VDE Verlag 2008, ISBN 978-3-8007-3080-3
- [62] E. Martensson: *Modelling electrical properties of composite materials*. PhD thesis, Royal Institute of Technology Stockholm, Schweden, 2003

- [63] D. Müllegger, J. Kindesberger: *Temperature Dependent Electrical Characteristic of ZnO Microvaristor Powder*. ETG Fachbericht Band 110, VDE Verlag 2008, ISBN 978-3-8007-3080-3
- [64] E. Martensson, B. Nettelblad, et al.: *Electrical Properties of Field Grading Materials with Silicon Carbide and Carbon Black*. Proceedings of the International Conference on Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics, Schweden 1998
- [65] G. M. Tsangaris, N. Kouloumbi, et al.: *Conductivity and Percolation in Polymeric Particulate Composites of Epoxy Resin and Conductive Fillers*. Seventh International Conference on Dielectric Materials Measurement and Applications, September 1996
- [66] R. Paulick, R. Bärsch, et al.: *Verfahren zur Bewertung der Leitfähigkeit rußgefüllter Silikonelastomere*. ETG Fachbericht Band 112, VDE Verlag 2008, ISBN 978-3-8007-3116-9
- [67] K.-M. Jäger: *Conducting and Reinforcing Carbon Black Networks in Semiconductive Materials*. International Conference on Solid Dielectrics, Toulouse, Frankreich, Juli 2004
- [68] A. E. Baker, A. M. Gully, et al.: *Stress Control on Stator Endwindings*. International Electrical Insulation Conference, INSUCON/ISOTEC, Harrogate, England, 1998.
- [69] J. Rivenc, T. Lebey, et al.: *A discussion of current-voltage and surface potential measurements to test stress grading materials*. Journal of Physics D: Applied Physics, Band-Nr. 31, Heft-Nr. 19, Oktober 1998
- [70] R. Omranipour, S. U. Haq: *Evaluation of Grading System of Large Motors AC Stator Windings*. IEEE International Symposium on Electrical Insulation, Juni 2008, Vancouver, Kanada
- [71] Ch. Greffe, F. Gillet, et al.: *Contribution to the electrical characterisation of potential grading varnishes*. Journal of Electrostatics 48, 2000, Seiten 231-243
- [72] S. Kempen, F. Pohlmann, et al.: *Comparison of Low-Interaction Methods to Measure Surface Voltage Distribution on ECP Configurations*. INSUCON 2009, Birmingham, England, Mai 2009
- [73] C. Sumereder, M. Muhr, et al.: *Thermal and Lifetime Behavior of Innovative Insulation Systems for Rotating Machines*. International Conference on Electrical Machines, September 2008, Vilamoura, Portugal
- [74] o. V.: *Model 6517B Electrometer Reference Manual*. Benutzerhandbuch der Firma Keithley Instruments, Juni 2008
- [75] o. V.: *Curve Fitting Toolbox for Use with MATLAB*. Benutzerhandbuch der Firma MathWorks, Juli 2002
- [76] L. Fahrmeir, T. Kneib, et al.: *Regression – Modelle, Methoden und Anwendungen*. 2. Auflage, Springer Verlag Berlin Heidelberg, 2009, ISBN 978-3-642-01836-7
- [77] V. Schuell, H. Schäufele: *Carbon Blacks für leitende Kunststoffe*. ETG Fachbericht Band 110, VDE Verlag 2008, ISBN 978-3-8007-3080-3

- [78] K. Eda: *Zinc Oxide Varistors*. IEEE Electrical Insulation Magazine, Band-Nr. 5, Heft-Nr. 6, November/December 1989
- [79] V. Hinrichsen: *Metalloxid-Ableiter Grundlagen*. Siemens Eigenverlag, 2. Auflage, 2001
- [80] H. Gramespacher, F. Greuter, et al.: *Mikrovaristoren für Feldsteuerelemente in Kabelendverschlüssen*. ETG Fachbericht Band 93, VDE Verlag 2003, ISBN 3-8007-2756-0
- [81] E. A. Cherney: *Silicone Rubber Dielectrics Modified by Inorganic Fillers for Outdoor High Voltage Insulation Applications*. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Band-Nr. 12, Heft-Nr. 6, Dezember 2005
- [82] D. W. Auckland, W. Su, et al.: *Non-Linear Fillers in Electrical Insulation*. IEE Proceedings on Science, Measurement & Technology, Band-Nr. 144, Heft-Nr. 3, Mai 1997
- [83] C. Zhang, G. C. Stevens: *Dielectric Properties of Boron Nitride Filled Epoxy Composites*. Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena. Kansas City, USA, 2006
- [84] M. Tari, K. Yoshida, et al.: *A High Voltage Insulating System with Increased Thermal Conductivity for Turbo Generators*. Electrical Insulation Conference and Electrical Manufacturing & Coil Winding Technology Conference, Indianapolis, USA, 2003
- [85] J. Robertson, B. R. Varlow: *The Influence of Particle Shape on the AC Electrical Stress Relieving Behaviour of Barium Titanate Polymer Composites*. Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, Colorado, USA, 2004
- [86] A. R. Bunsell, M.-H. Berger: *Fine Diameter Ceramic Fibers*. Journal of the European Ceramic Society Band-Nr. 20, 2000, Seiten 2249-2260
- [87] W. Bauhofer, J. Z. Kovacs: *A Review and Analysis of Electrical Percolation in Carbon Nanotube Polymer Composites*. Composites Science and Technology, Band-Nr. 69, Heft-Nr. 10, August 2009, Seiten 1486-1498
- [88] A. Godara, T. Vaugien: *Carbon Nanotubes in Polymer Matrix Composite Structures*. JEC Composites Magazine, Heft-Nr. 48, Mai 2009
- [89] B. Norden, E. Krutmeijer: *The Nobel Prize in Chemistry, 2000: Conductive Polymers*. Advanced Information, Royal Swedish Academy of Sciences, Zugriff: Feber 2010, [http://nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/2000/chemadv.pdf](http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/chemadv.pdf)
- [90] S. Kirchmeyer, K. Reuter: *Scientific Importance, Properties and Growing Applications of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)*. Journal of Materials Chemistry, Band-Nr. 15, 2005, Seiten 2077-2088
- [91] o. V.: *Was ist Carbon Black?* Druckschrift der Firma Evonik Degussa GmbH, Deutschland
- [92] J. Accorsi: *Die Auswirkungen der Morphologie und der Dispersion von Russ auf die Alterungsbeständigkeit von Polyäthylen*. International Wire and Cable Symposium, Atlantic City, USA, 1999

- [93] Y. S. Park: *SiC Materials and Devices*. Semiconductors and Semimetals, Band-Nr. 52, Academic Press, San Diego, 1998, ISBN 0-12-752160-7
- [94] W. Xiaugang, H. Enguang, et al.: *New Anti-Corona Material for Large-scale Electric Machine*. 6<sup>th</sup> International Conference on Properties and Application of Dielectric Materials, Juni 2000, Xi'an China
- [95] H. Salmang, H. Scholze: *Keramik*. 7. Auflage, Springer Verlag Berlin Heidelberg, 2007, ISBN 978-3-540-63273-3
- [96] F. Wesner: *Elektrische Eigenschaften spannungsabhängiger Widerstände aus Siliziumkarbid*. Dissertation, Universität Stuttgart, 1971
- [97] E. Martensson, U. Gäfvert, et al.: *Direct Current Conduction in SiC Powders*. Journal of Applied Physics, Band-Nr. 90, Heft-Nr. 6, September 2001
- [98] E. Martensson, U. Gäfvert, et al.: *Alternate Current Characteristics of SiC Powders*. Journal of Applied Physics, Band-Nr. 90, Heft-Nr. 6, September 2001
- [99] B. Nettelblad, E. Martensson, et al.: *Two Percolation Thresholds due to Geometrical Effects: Experimental and Simulated Results*. Journal of Physics D: Applied Physics, Band-Nr. 36, 2003, Seiten 399-405
- [100] D. C. Look: *Recent advances in ZnO materials and devices*. Materials Science and Engineering B80, 2001, Seiten 383-387
- [101] F. Greuter, M. Siegrist, et al.: *Microvaristors: Functional Fillers for Novel Electroceramic Composites*. Journal of Electroceramics, Band-Nr. 13, 2004, Seiten 739-744
- [102] A. M. Gully, J. C. G. Wheeler: *Screening Trials on Stress-Grading Materials from Isovolta*. Internal Test Report of GEC Alsthom, April 1997
- [103] L. Ming, F. Sahlen, et al.: *Investigations on End Corona Protection System for Converter-Fed HV Motors*. INSUCON 2009, Birmingham, England, Mai 2009
- [104] H. Domininghaus, P. Elsner, et al.: *Kunststoffe – Eigenschaften und Anwendungen*. 7. Auflage, Springer Verlag Berlin Heidelberg, 2008, ISBN 978-3-540-72400-1
- [105] E. Sharifi, S. H. Jayaram, et al.: *Temperature and Electric Field Dependence of Stress Grading on Form-wound Motor Coils*. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Band-Nr. 17, Heft-Nr. 1, Februar 2010