

Niels Müller

Untersuchungen zur
Teilentladungsresistenz
von Polymeren

Untersuchungen zur Teilentladungsresistenz von Polymeren

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften

der Universität Bayreuth

zur Erlangung der Würde eines

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

von

M.Eng. Niels Müller

aus

Erlangen

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos

Zweitgutachter: Prof. Dr.-Ing. Holger Hirsch

Tag der mündlichen Prüfung: 12. Juli 2021

Lehrstuhl für Funktionsmaterialien

Universität Bayreuth

2021

Bayreuther Beiträge zu Materialien und Prozessen

Band 17

Niels Müller

**Untersuchungen zur Teilentladungsresistenz
von Polymeren**

Shaker Verlag
Düren 2021

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Zugl.: Bayreuth, Univ., Diss., 2021

Copyright Shaker Verlag 2021

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-8168-8

ISSN 1866-5047

Shaker Verlag GmbH • Am Langen Graben 15a • 52353 Düren

Telefon: 02421 / 99 0 11 - 0 • Telefax: 02421 / 99 0 11 - 9

Internet: www.shaker.de • E-Mail: info@shaker.de

Vorwort der Herausgeber

Bei Polymeren, die als Isolierstoffe für Generatoren eingesetzt werden, können Teilentladungen auftreten. Diese unvollkommenen elektrischen Durchschläge überbrücken teilweise die Isolierung. Aufgrund der Teilentladungen kommt es an der Oberfläche fester Isolierstoffe zu Erosionseffekten, die das Isolationsmaterial schädigen. Dies kann zu frühzeitiger Alterung und zu Ausfällen der Maschine führen.

Die Isolierung der Wicklungen insbes. großer Generatoren ist neben der elektrischen Belastung zugleich einer thermischen und mechanischen Belastung ausgesetzt. Trotz konstruktiver Maßnahmen, die Teilentladungen verhindern sollen, zeigen alle Generatoren eine nicht zu vernachlässigende Teilentladungsaktivität.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es daher, die polymeren Isolationsmaterialien so zu verbessern, dass sie resistenter gegenüber Teilentladungen werden. Als Beispiel dient ein Imprägnierharz, das Bestandteil eines typischen Isolationsmaterials ist.

Dazu wird zunächst bei bereits kommerziell eingesetzten Harzen untersucht, welche Mechanismen unter welchen Umweltbedingungen die Teilentladungsresistenz mindern. Mit diesem Wissen werden umfangreiche Versuche zur Verbesserung der Teilentladungsresistenz unternommen. Die Erhöhung der chemischen Beständigkeit der Polymere gegenüber oxidativen Prozessen hat sich als Schlüsselfaktor zur Erhöhung der Teilentladungsresistenz herauskristallisiert. Die Zugabe von SiO_2 -Nanopartikeln führt zur Ausbildung einer porösen Schicht aus verschmolzenen Nanopartikeln, welche die weitere chemische Erosion verhindert. Substituiert man das Harz teilweise mit epoxidierten Siloxanen, erreicht man einen ähnlichen Effekt, der sogar zur weitgehenden Resistenz gegen Teilentladungen führt.

Die Arbeit endet aber nicht mit Tests im Forschungslabor, sondern es werden auch aus dem verbesserten Werkstoff bewickelte Kupferrohre elektrisch gemeinsam mit Referenzprüflingen bei erhöhter Temperatur gealtert. Damit werden die verbesserte Teilentladungsresistenz und die höhere Lebensdauer eindrucksvoll nachgewiesen.

Bayreuth im August 2021

Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos, Prof. Dr.-Ing. Gerhard Fischerauer

Danksagung

Mein Dank gilt der Siemens AG für die Überlassung dieser interessanten und äußerst lehrreichen Arbeit.

Besonders bedanken möchte ich mich bei meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos, Lehrstuhlinhaber des Lehrstuhls für Funktionsmaterialien an der Universität Bayreuth, für die wissenschaftliche Führung, die konstruktive Kritik und sein großes Engagement während dieser Arbeit.

Ebenso danke ich Herrn Prof. Dr.-Ing. Holger Hirsch für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Großer Dank gebührt ebenfalls Herrn Dr. Dieter Heinl, dem Leiter der Research Group T REE MDM POL-DE, für seine Unterstützung und die Bereitstellung sämtlicher Materialien, Messgeräte und Anlagen der Siemens AG.

Für die kollegiale Aufnahme in die Gruppe „Thermosets and Insulation“ möchte ich mich recht herzlich bei Herrn Jürgen Huber bedanken.

Ein besonderer Dank geht an Herrn Dr. Steffen Lang für die konstruktiven Diskussionen, die fachliche Leitung und die Koordination der Dissertation seitens der Siemens AG.

Ein großes Dankeschön geht an alle Mitarbeiter der Research Group, insbesondere an die Kollegen Michael Nagel, Dr. Matthias Übler, Igor Ritberg und Dr. Bastian Plochmann für die vielen Fachgespräche, ihre große Hilfsbereitschaft und die herzliche Atmosphäre.

Besonders bedanken möchte ich mich auch bei Frau Dr. Kerstin Stingl für ihre tatkräftige Unterstützung bei diversen Laborarbeiten und für die Durchführung der ionenchromatographischen und massenspektroskopischen Analysen und den REM-Aufnahmen.

Mein Dank gilt auch dem Bundesministerium für Bildung und Forschung für die Bewilligung des Projektes „iShield“ und für die finanzielle Förderung der Arbeit sowie Frau Dr. Karen Otten für die Organisation.

Dem gesamten „iShield“ - Konsortium sei an dieser Stelle für die zahlreichen fachlichen Projekttreffen gedankt.

Meiner Familie

*„Jede Erkenntnis muß ich mir selbst erarbeiten.
Alles muß ich neu durchdenken,
von Grund auf, ohne Vorurteile.“*

Albert Einstein

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	III
Kurzfassung	VIII
Abstract	X
Abkürzungsverzeichnis	XII
Symbolverzeichnis	XIV
1 Einleitung	1
2 Motivation und Zielsetzung	4
3 Grundlagen und Stand der Technik	6
3.1 Teilentladungen	6
3.1.1 Entstehung von Teilentladungen nach Townsend	6
3.1.2 Paschenminimum	9
3.1.3 Einteilung von Teilentladungen	11
3.1.4 Feldverdrängung in der Toepleranordnung	13
3.2 Dielektrische Eigenschaften	16
3.2.1 Polarisierung und Permittivität	16
3.2.2 Durchschlagsfestigkeit	19
3.2.3 Verlustfaktor	20
3.3 Polymere	22
3.3.1 Thermoplaste	22
3.3.2 Duromere	23
3.3.3 Silikone	26
3.3.4 Nanokomposite	28
3.4 Einflussfaktoren auf die Teilentladungsresistenz von Polymeren	30
3.4.1 Chemische Alterungsvorgänge und Beständigkeit	30
3.4.2 Elektromagnetische Resistenz	32
3.4.3 Thermische Beständigkeit	34
3.4.4 Mechanische Resistenz	35
4 Experimentelles	36
4.1 Werkstoffkomponenten	36
4.1.1 Thermoplaste	36

4.1.2	Duromere	36
4.1.3	Siloxane	37
4.1.4	Weitere Substanzen	37
4.2	Herstellung der Prüfkörper	38
4.2.1	Verguss	38
4.2.2	Rakeltechnik	39
4.2.3	Spritzguss	39
4.3	Probenpräparation	40
4.4	Allgemeine Werkstoff- und Probenanalyse	40
4.4.1	Thermogravimetrische Analyse	40
4.4.2	Dynamische Differenzkalorimetrie	40
4.4.3	Lichtmikroskopie	40
4.4.4	Digitalmikroskopie mit Polarisationsfilter	41
4.4.5	Ionenchromatographie	41
4.4.6	Massenspektrometrie	41
4.4.7	Rasterelektronenmikroskopie	41
4.4.8	Dual Beam Focused-Ion-Beam-Microscope	41
4.4.9	Transmissionselektronenmikroskop	42
4.5	Elektrische Charakterisierung	43
4.5.1	Teilentladungseinsatzspannung	43
4.5.2	Teilentladungsaktivität	44
4.5.3	Relative Dielektrizitätszahl und Verlustfaktor	44
4.6	Erosionsversuche zur Beurteilung der Teilentladungsresistenz	46
4.6.1	Elektrischer Aufbau	47
4.6.2	Erosionsbestimmung mit einem Oberflächenprofilometer	48
5	Elektrische Erosionsversuche und Untersuchungen am Standardmaterial	52
5.1	Vorversuche	52
5.1.1	Prüfkörperdicke	52
5.1.2	Teilentladungseinsatzspannung	55
5.1.3	Teilentladungsaktivität	56
5.1.4	Auslagerungsdauer	60
5.2	Einflussfaktoren auf die Teilentladungsresistenz	64
5.2.1	Atmosphäre	66
5.2.2	Temperatur	69
5.3	Ergänzende Untersuchungen am Standardmaterial	73
5.3.1	Mikroskopische Untersuchungen	76

5.3.2	Ionenchromatographie und Massenspektrometrie	79
6	Optimierung der Teilentladungsresistenz von Polymeren	81
6.1	Reine Materialien.....	81
6.1.1	Relative Permittivität	81
6.1.2	Thermische Charakterisierung.....	83
6.1.3	Vergleich der Erosion verschiedener Polymere.....	85
6.2	Komposite mit SiO ₂ -Nanopartikel.....	89
6.3	Substituierung der Harzkomponente mit Siloxanen	94
6.3.1	Teilentladungsresistenz durch Substituierungskomponente	94
6.3.2	Glasübergangstemperatur	95
6.3.3	Relative Permittivität	97
6.3.4	Einfluss der Atmosphären.....	98
6.3.5	Einfluss der Temperatur.....	101
6.3.6	Untersuchung der Oberflächen und der Bruchflächen	103
6.4	Substitution der Harzkomponente mit POSS	112
6.4.1	Teilentladungsresistenz	113
6.4.2	Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Eigenschaften.....	115
7	Herstellung und elektrische Auslagerung von Demonstratoren	120
7.1	Herstellung und Testanordnung.....	120
7.2	Versuchsbeschreibung	123
7.3	Ergebnisse	124
7.4	Interpretation	125
8	Zusammenfassung und Ausblick.....	127
9	Anhang.....	129
10	Literaturverzeichnis.....	131
	Veröffentlichungen und Schutzrechtsanmeldungen	147

Kurzfassung

Die Leistungssteigerung bei Generatoren und anderen elektrisch rotierenden Maschinen führt zu einer höheren elektrischen Belastung des Isolationssystems: Teilentladungen schädigen das Isolationsmaterial und es kommt zu Ausfällen und zur frühzeitigen Alterung der Hochleistungsmaschinen.

Ziel der Arbeit ist es, ein Imprägnierharz (Bestandteil des Isolationsmaterials) zu entwickeln, welches wesentlich resistenter gegenüber Teilentladungen als bisher verwendete Imprägnierharze ist.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in drei Abschnitte:

Zunächst werden anhand einer Standardharzformulierung die verschiedenen Einflussparameter auf die Teilentladungsaktivität bzw. auf die Teilentladungsresistenz ermittelt. Anschließend folgen Untersuchungen an verschiedenen Polymertypen, wobei der limitierende Faktor für die Teilentladungsresistenz herausgearbeitet und eine Verbesserung der Teilentladungsresistenz der Harzformulierung angestrebt wird. Im letzten Abschnitt der Arbeit werden Demonstratoren mit einer verbesserten Imprägnierharzformulierung und einer höheren Teilentladungsresistenz hergestellt. Bei der Herstellung der Demonstratoren werden Kupferrohre mit einem standardmäßig eingesetzten Glimmerband bewickelt und anschließend imprägniert und thermisch gehärtet. Anhand der Demonstratoren wird die verbesserte elektrische Lebensdauer der polymeren Isolation nachgewiesen.

Als Standardmaterial für die elektrischen Erosionstests dient eine Imprägnierharzformulierung mit Bisphenol-A-diglycidylether (DGEBA) als Harzkomponente und Methylhexahydrophthalsäure-Anhydrid (MHHPA) als Härterkomponente. Die Tests werden mit einer Toepler-Anordnung durchgeführt, die sich aus Gründen der Vergleichbarkeit und der Reproduzierbarkeit in einer Kunststoffbox befindet, in der sich verschiedene Umgebungsbedingungen einstellen lassen.

Die Beurteilung der Teilentladungsresistenz erfolgt mit Hilfe der Erosionsvolumenrate, welche mit einem 3D-Oberflächenprofilometer gemessen wird und ein Maß für die Erosion pro Zeiteinheit darstellt. Anhand des Standardmaterials wird der Einfluss der Alterungsdauer, der Alterungsspannung, der Umgebungsatmosphären und der Umgebungstemperatur auf die Teilentladungsresistenz der untersuchten Polymere gezielt analysiert.

Aufgrund der gewonnenen Ergebnisse werden konstante Standardbedingungen für die elektrischen Erosionstests festgelegt.

Unter konstanten, reproduzierbaren Umgebungsbedingungen werden verschiedene Polymertypen in unterschiedlichen Atmosphären elektrisch gealtert. Die Erosion der Polymere lässt sich dabei in eine mechanische und eine chemische Komponente aufteilen. Als kritischer Faktor stellt sich die chemische Beständigkeit der Polymere gegenüber oxidativen Prozessen heraus. Durch die Füllung der Probekörper wird mit SiO_2 -Nanopartikel eine Verbesserung der Teilentladungsresistenz erreicht. Es zeigt sich, dass die Ausbildung einer porösen Schicht aus „verschmolzenen“ Nanopartikeln vorwiegend gegen den chemischen Anteil der Erosion schützt.

In einem weiteren Verbesserungsansatz wird durch eine partielle Harzsubstitution (mittels epoxidierter Siloxane) eine Erhöhung der Teilentladungsresistenz bis hin zur fast vollständigen Resistenz bei allen untersuchten Umgebungsbedingungen gegenüber Teilentladungen erzielt. Bei der Verwendung von epoxidierten Siloxanen als Harzsubstitution kann die Ausbildung einer SiO_x -Schicht nachgewiesen werden, die das Polymer vor weiterer elektrischer Erosion schützt. Ein hoher Grad an Harzsubstitution führt demnach zu einer wesentlichen Verbesserung der Teilentladungsresistenz. Berücksichtigt man jedoch die industrielle Anwendung bzw. die unterschiedlichen Umgebungsbedingungen, insbesondere die Temperatur, so erweist sich eine geringe Harzsubstitution als vorteilhaft. Untersuchungen der Glasübergangstemperatur bzw. der mechanischen und dielektrischen Eigenschaften der Polymere zeigen weiteres Optimierungspotential: Die Verwendung von Spezialharzen ermöglicht bei gleichbleibender Teilentladungsresistenz eine Optimierung der Glasübergangstemperatur des elektrischen Verlustfaktors und der relativen Permittivität. Unter Berücksichtigung der gewonnenen Ergebnisse hinsichtlich der Teilentladungsresistenz, der dielektrischen Eigenschaften, der Verarbeitbarkeit sowie der Betriebsbedingungen und Glasübergangstemperatur wird für die Herstellung von Demonstratoren eine Imprägnierharzformulierung mit einem geringen Harzsubstitutionsgrad (Massenanteil von 20 %) an epoxidiertem Siloxan verwendet. Die Demonstratoren werden zusammen mit Referenzprüflingen einer elektrischen Alterung unterzogen. Im Lebensdauertest zeigt sich, dass durch die Harzsubstitution eine Steigerung der Teilentladungsresistenz der Probekörper und eine Erhöhung ihrer elektrischen Lebensdauer unter einsatznahen Bedingungen erzielt werden kann.

Abstract

The increase in performance of generators and other electrical rotating machines results in a higher electric stress for the insulation system. Partial discharges occur and damage the insulation material, causing electrical aging and breakdowns.

The main goal of this thesis is to develop a new impregnation resin, with a higher partial discharge resistance.

The thesis is divided into three parts:

First, the various influencing factors on the partial discharge resistance and the partial discharge activity are examined, using a standard impregnation resin. Second, further experiments are conducted on different types of polymers, to investigate the main affecting process that leads to electrical aging. An approach is made to improve the partial discharge resistance of the standard impregnation resin. Finally, specimens are produced, using an impregnation resin with a higher partial discharge resistance, to demonstrate a longer lifetime of the insulation system. Therefore, standard mica-tapes are wrapped around copper tubes. Afterwards, the tubes are impregnated, thermally cured and subjected to an electrical aging test. In comparison to the standard specimens, a longer lifetime is demonstrated.

The standard impregnation resin for the electrical aging tests consists of a bisphenol-A epoxy resin and a hardener component (methyl hexahydrophthalic acid anhydride). For electrical aging, the Toepler test arrangement is used. For reasons of comparability and reproducibility, it is located in a plastic box in which various ambient conditions can be adjusted.

To determine the partial discharge resistance, a non-contact surface metrology system is used. For the assessment of the results, the specific eroded volume is defined as eroded volume per time. The influences of test duration, applied voltage, different test atmospheres and temperature on the partial discharge resistance are investigated.

Based on the results obtained, constant test conditions for electrical aging are determined to guarantee a high degree of reproducibility.

Under constant ambient conditions, different types of polymers are aged. The electrical erosion of the polymers consists of two parts. A mechanical and a chemical part. It is shown

that the ability to withstand oxidative processes during electrical aging has a decisive influence on the partial discharge resistance of polymers. An improvement of the partial discharge resistance occurs when using SiO₂-nanoparticels as a filler. Caused by electrical aging, newly formed, porous layer consisting of "fused" nanoparticles protects the polymer against further chemical attack.

In a further approach to improve the partial discharge resistance, the impregnation resin is partially substituted by means of epoxy-siloxanes. Electrical aging tests of these materials show a major improvement up to a complete resistance against partial discharges under all testing conditions. After electrical aging, the formation of a protective layer consisting of silicon oxide is demonstrated.

A high degree of resin substitution therefore leads to a significant improvement in partial discharge resistance. However, if the industrial application or the different environmental conditions, especially the temperature, are considered, a low degree of resin substitution proves to be advantageous. Investigations of the glass transition temperature and the dielectric properties of the polymers show further potential for optimization: The use of special resins allows - with constant partial discharge resistance - an optimization of the glass transition temperature, the electrical loss factor and the relative permittivity.

Considering the results obtained, with regard to the partial discharge resistance, dielectric properties, processability as well as operating conditions and glass transition temperature, an impregnating resin formulation with a low degree of resin substitution of epoxidized siloxane is used for the production of demonstrators. The demonstrators are subjected to electrical aging together with standard test specimens. In the lifetime test it is shown, that an increase in the partial discharge resistance of the test specimens as well as an increase in their electrical lifetime can be achieved by resin substitution.

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Beschreibung
<i>AGS</i>	Außenglimmschutz
<i>CCD</i>	charge-coupled device
<i>CH-POSS</i>	Epoxy cyclohexyl- Polyedrisches Oligomeres Silsesquioxan
<i>DGEBA</i>	Bisphenol-A-diglycidylether
<i>DGEBF</i>	Bisphenol-F-diglycidylether
<i>EDX</i>	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
<i>EEW</i>	Epoxidäquivalentgewicht Engl. epoxide equivalent weight
<i>EGS</i>	Endenglimmschutz
<i>FIB</i>	Fokussierter Ionenstrahl Engl. Focused Ion Beam
<i>GFK</i>	Glasfaserverstärkter Kunststoff
<i>H₂SO₄, nasc.</i>	Naszierende Schwefelsäure
<i>HI</i>	Hauptisolierung
<i>IC</i>	Ionenchromatographie
<i>KPG</i>	Kerngezogenes Präzisions-Glasgerät
<i>L₀</i>	Trockene Luft, 2% relative Luftfeuchte bei 23°C
<i>L₅₀</i>	Feuchte Luft, 50% relative Luftfeuchte bei 23°C
<i>MHHPA</i>	Methylhexahydrophthalsäure Anhydrid
<i>MS</i>	Massenspektrometrie
<i>N₂</i>	Stickstoff
<i>PBT</i>	Polybutylenterephthalat
<i>PEEK</i>	Polyetheretherketon
<i>PEI</i>	Polyetherimid
<i>PET</i>	Polyethylenterephthalat
<i>PMMA</i>	Polymethylmethacrylat
<i>POSS</i>	Polyedrisches Oligomeres Silsesquioxan (hier: Glycidoxy-funktionalisiert)
<i>PPS</i>	Polyphenylensulfid
<i>PPSU</i>	Polyphenylensulfon

<i>REM</i>	Rasterelektronenmikroskop
<i>TEM</i>	Transmissionselektronenmikroskopie
<i>TPI</i>	Thermoplastisches Polyimid

Symbolverzeichnis

Lateinische Symbole

Symbol	Wert/Einheit	Beschreibung
A	m^2	Fläche
A	Pa/m	Paschenparameter
b	m	Breite
B	$V/Pa \cdot m$	Paschenparameter
BET	m^2/g	Spezifische Oberfläche
C	F	Kapazität
d	m	Schlagweite; Elektrodenabstand
d	-	Differenz
D	As/m^2	Elektrische Flussdichte
E	V/m	Elektrische Feldstärke
E_T	μm	Erosionstiefe
E_V	mm^3	Erosionsvolumen
h	m	Höhe
H	J/mol	Bindungsenthalpie
I	A	Elektrische Stromstärke
$\underline{I}$	A	Elektrische Stromstärke (komplex)
$\underline{I}_C$	A	Kapazitive Stromstärke (komplex)
$\underline{I}_\delta$	A	Wirkstrom (komplex)
J	A/m^2	Elektrische Stromdichte
l	m	Länge
m	g	Masse
n	-	Polymerisationsgrad
p	Pa	Druck
P	W	Elektrische Leistung
$\underline{P}_\delta$	W	Dielektrische Verlustleistung (komplex)
Q_c	W	Kapazitive Blindleistung (komplex)
R	m	Radius
RH	$\%$	Relative Luftfeuchte; engl: relative humidity
RT	$^\circ C$	Raumtemperatur ($23^\circ C$)

$\tan \delta$	-	Verlustfaktor
t	s, min, h	Zeit bzw. Auslagerungsdauer
T	°C oder K	Temperatur, Auslagerungstemperatur
T_g	°C	Glasübergangstemperatur
T_m	°C	Kristallitschmelztemperatur
U	V	Elektrische Spannung
$\underline{U}$	V	Elektrische Spannung (komplex)
$\underline{U}_{\text{eff.}}$	V	Elektrische Spannung (effektiv)
U_{GEE}	V	Gleitentladungseinsatzspannung
U_{TEE}	V	Teilentladungseinsatzspannung
x, y, z	-	Ortskoordinaten

Griechische Symbole

Symbol	Wert/Einheit	Beschreibung
α	-	1. Townsendscher Ionisierungskoeffizient
γ	-	Rückwirkungskoeffizient
ϵ_0	$8,854 \cdot 10^{-12} \text{ As/Vm}$	Permittivität des Vakuums
ϵ_r	-	Relative Permittivität
λ	W/mK	Wärmeleitfähigkeit
λ	nm	Wellenlänge
Π	Massenanteil in %	Harzsubstitutionsgrad
ρ	g/cm^3	Dichte
σ	S/cm	Elektrische Leitfähigkeit
Φ	%	Massenanteil / Füllgrad
ξ	$\text{mm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	Erosionsvolumenrate