

# Schlussbericht

der Forschungsstelle(n)

MPA Darmstadt

zu dem über die



im Rahmen des Programms zur  
Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF)

vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie  
aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

geförderten Vorhaben **14981**

***Thermisches Langzeitverhalten von hochtemperaturbeständigen Elektro-Isolierstoffen  
unter oxidierender und inerter Atmosphäre***

(Bevilligungszeitraum: 01.10.2006 - 30.09.2011)

der AiF-Forschungsvereinigung

Elektrotechnik

Gefördert durch:



Bundesministerium  
für Wirtschaft  
und Technologie

aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Motivation des Forschungsprojekts</b>	<b>1</b>
2.1	Anwendungen von Isolierstoffen	1
2.2	Bestimmung des thermischen Langzeitverhaltens	5
2.2.1	Derzeit für Isolierstoffe angewandte Methode nach IEC 60216	5
2.2.2	Dielektrische Eigenschaften als Indikator für Alterungsvorgänge	8
<b>3</b>	<b>Zielsetzung</b>	<b>9</b>
3.1	Angestrebtes Forschungsziel	9
3.2	Versuchsprogramm und Versuchsdurchführung	10
3.2.1	Warmlagerung unter Luft und unter Stickstoff	10
3.2.2	Aufgetretene Probleme bei der Umsetzung der geplanten Wärmeschrankanlage	14
3.2.3	Materialauswahl und Materialprüfungen	17
3.2.3.1	Materialprüfungen	17
3.2.3.2	Materialauswahl	17
3.2.3.3	Zerstörungsfreie Prüfverfahren	19
3.2.3.4	Zerstörende Prüfverfahren	20
<b>4</b>	<b>Versuchsdurchführung</b>	<b>22</b>
4.1	Versuchsparameter	22
4.2	Statistische Abschätzung der Gültigkeit des Arrhenius-Ansatzes	24
<b>5</b>	<b>Ergebnisse der Einlagerungen</b>	<b>25</b>
5.1	NMN	25
5.1.1	Darstellung des Masseverlusts	25
5.1.2	Darstellung der Zugfestigkeit	25
5.1.3	Prüfung der elektrischen Durchschlagfestigkeit	25
5.2	Thermoplastische Formmassen	30
5.2.1	Darstellung des Masseverlusts	30
5.2.2	Darstellung der Biegefestigkeit	30
5.3	Klebebänder	40
5.3.1	Darstellung des Masseverlust	40
5.3.2	Darstellung der elektrischen Durchschlagfestigkeit	40
5.4	Lötstopplack	49
5.4.1	Darstellung des Masseverlust	49
5.4.2	Darstellung der elektrischen Durchschlagfestigkeit	49
5.5	Epoxidharz Formmasse und Schichtpresstoff	54
5.5.1	Darstellung des Masseverlust	54
5.5.2	Darstellung des Biegefestigkeitsverlust	54
5.6	Vergussmasse	62
5.6.1	Darstellung des Masseverlust	62
5.6.2	Darstellung der Biegefestigkeit	62
5.7	Drahtlack	66
5.7.1	Darstellung des Masseverlust	66
5.8	Zusammenfassung der Ergebnisse aus den Bestimmungen des Temperaturindex	69
5.9	Monitoring mittels dielektrischer Eigenschaften	71
5.9.1	Rahmenbedingungen	71

5.9.2	Ergebnisse aus dielektrischen Messungen	71
5.10	Messung von Teilentladungen an gealterten Probekörpern	76
5.10.1	Grundlagen	76
5.10.2	Probekörper und Prüfumgebung	76
5.10.3	Bewertung der Teilentladungsmessungen	78
5.10.4	Ergebnisse der Teilentladungsmessungen	80
<b>6</b>	<b>Untersuchungen mittels Thermischer Analyse</b>	<b>82</b>
6.1	Abschätzung des Alterungsverhaltens aus TGA-Messungen	82
6.1.1	Anwendung heuristischer Verfahren	82
6.1.2	Ergebnis aus heuristischen Verfahren	83
6.2	Ergebnisse der Messungen von Zwischenkonzentrationen von Sauerstoff	84
6.3	Durchführung reaktionskinetischer Berechnungen an Kleinstproben mittels thermogravimetrischer Analyse	87
6.3.1	Modellbildungssoftware Thermokinetics der Fa. Netzsch	87
6.3.2	Durchführung einer Simulation	87
6.3.2.1	Modellfreie Analyse	87
6.3.2.2	Erstellung reaktionskinetischer Modelle	93
6.4	Ergebnisse der thermokinetischen Simulation	98
6.4.1	Reaktionskinetische Simulation der NMN-Folie	98
6.4.1.1	Modellfreie Analyse nach Friedman	101
6.4.1.2	Modellfreie Analyse nach Ozawa-Flynn-Wall	103
6.4.1.3	Simulationsergebnisse	106
6.4.1.4	Vorhersagen für die NMN-Folie	107
6.4.2	Reaktionskinetische Simulation von Lötstopplack	110
6.4.2.1	Thermische Zersetzung in Luftatmosphäre	110
6.4.2.2	Thermische Zersetzung in Inertatmosphäre	113
6.4.2.3	Simulationsergebnisse	115
6.4.3	Untersuchungen des Zersetzungsverhaltens von Polypropylen	117
6.4.3.1	TGA-Untersuchungen und reaktionskinetisches Modell von Polypropylen	117
6.4.3.2	TGA-DTA-Untersuchungen von Polypropylen	120
6.4.3.3	Probenvorbereitung und Durchführung	120
6.4.3.4	Simulation des reaktionskinetischen Modells	124
6.4.4	Aktivierungsenergie und modellfreie Analysen	125
6.5	Zusammenfassung der Ergebnisse aus modellbehaffeter Thermokinetik	126
6.6	Modellfreie Analyse mittels Softwarepaket AKTS	127
6.6.1	Grundlagen des Softwarepakets AKTS Thermokinetics	127
6.6.2	Ergebnisse der modellfreien Analyse	128
6.7	Zusammenfassung der Ergebnisse aus thermischen Analysemethoden	130
<b>7</b>	<b>Bewertung der Ergebnisse und Ausblick</b>	<b>131</b>
<b>8</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>133</b>

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Einlagerungsperioden und zugehörige Lagerungsdauer	22
Tabelle 2: Einlagerungstemperaturen der Versuchsmaterialien in Abhängigkeit der Prüfatmosphäre	23
Tabelle 3: Zusammenfassung der aus den Einlagerungsversuchen ermittelten Temperaturindexwerte	70
Tabelle 4: Ermittelte Temperaturindexwerte aus dem angewandten heuristischen Verfahren mit einem Wert von $K=2,2$	84
Tabelle 5: Zur Verfügung stehende Reaktionstypen der Software Thermokinetics	95
Tabelle 6: Ergebnisse der Friedman-Analyse an TGA Proben bei Vorhersage eines 2%-igen Masseverlusts nach 20 000 h im Vergleich mit dem Temperaturindex aus Warmlagerungen	129

## Abbildungsverzeichnis

Bild 1: Isolierstoff in Nut vs. Probekörper in Luft und Stickstoff	4
Bild 2: Änderung der Werkstoffeigenschaft. Bestimmung der Ausfallzeit bei verschiedenen Warmlagerungstemperaturen, Beispieldaten nach IEC 60216-1	6
Bild 3: Arrhenius-Diagramm zur Bestimmung des Temperaturindex (TI) und des Halbzeitintervalls (HIC) nach IEC 60216-1	7
Bild 4: Versuchsablauf	10
Bild 5: Wärmeschrank mit Umluftturbine; Werksbild Fa. HORO	11
Bild 6: Versuchsanlage bestehend aus Wärmeschränken, Stickstoffaufbereitung und Versorgungsleitungen	12
Bild 7: Warmlagerung unter Luft und Stickstoff mit Gas-Aufbereitung (schematisch)	13
Bild 8: Behälter zur gasdichten Einlagerung in Stickstoff	15
Bild 9: Messung der Temperaturkonstanz der Wärmeschränke in verschiedenen Ebenen bei Umluftbetrieb	16
Bild 10: Masseverlust von NMN in Luft	26
Bild 11: Masseverlust von NMN in Stickstoff	26
Bild 12: Thermisches Langzeitdiagramm des Masseverlusts (96% Restmasse) von NMN in Luft	27
Bild 13: Thermisches Langzeitdiagramm des Masseverlusts (96% Restmasse) von NMN in Stickstoff	27
Bild 14: Zugfestigkeitsverlust von NMN in Luft	28
Bild 15: Zugfestigkeitsverlust von NMN in Stickstoff	28
Bild 16: Thermisches Langzeitdiagramm für Zugfestigkeit (75 % Restwert) von NMN in Luft	29
Bild 17: Thermisches Langzeitdiagramm für Zugfestigkeit (75 % Restwert) von NMN in Stickstoff	29
Bild 18: Masseverlust von PA6-F in Luft	32
Bild 19: Masseverlust von PA6-F in Stickstoff	32
Bild 20: Thermisches Langzeitdiagramm des Masseverlusts (97% Restmasse) von PA6-F in Luft	33
Bild 21: Thermisches Langzeitdiagramm des Masseverlusts (97% Restmasse) von PA6-F in Stickstoff	33
Bild 22: Masseverlust von PBT-F in Luft	34
Bild 23: Masseverlust von PBT-F in Stickstoff	34
Bild 24: Thermisches Langzeitdiagramm des Masseverlusts (97% Restmasse) von PBT-F in Luft	35
Bild 25: Thermisches Langzeitdiagramm des Masseverlusts (97% Restmasse) von PBT-F in Stickstoff	35
Bild 26: Biegefestigkeitsverlust von PA-6 in Luft	36
Bild 27: Biegefestigkeitsverlust von PA6-F in Stickstoff	36
Bild 28: Thermisches Langzeitdiagramm des Biegefestigkeitsverlusts (75 % Restwert) von PA6-F in Luft	37
Bild 29: Thermisches Langzeitdiagramm des Biegefestigkeitsverlusts (75 % Restwert) von PA6-F in Stickstoff	37
Bild 30: Biegefestigkeitsverlust von PBT-F in Luft	38
Bild 31: Biegefestigkeitsverlust von PBT-F in Stickstoff	38
Bild 32: Thermisches Langzeitdiagramm des Biegefestigkeitsverlusts (75 % Restwert) von PBT-F in Luft	39

Bild 33: Thermisches Langzeitdiagramm des Biegefestigkeitsverlusts (75 % Restwert) von PBT-F in Stickstoff	39
Bild 34: Masseverlust von PET-A in Luft	41
Bild 35: Masseverlust von PET-A in Stickstoff	41
Bild 36: Thermisches Langzeitdiagramm des Masseverlusts (75% Restmasse) von PET-A in Luft	42
Bild 37: Thermisches Langzeitdiagramm des Masseverlusts (75% Restmasse) von PET-A in Stickstoff	42
Bild 38: Masseverlust von PI-A in Luft	43
Bild 39: Masseverlust von PI-A in Stickstoff	43
Bild 40: Thermisches Langzeitdiagramm des Masseverlusts (75% Restmasse) von PI-A in Luft	44
Bild 41: Thermisches Langzeitdiagramm des Masseverlusts (75% Restmasse) von PI-A in Stickstoff	44
Bild 42: Masseverlust von PI-S in Luft	45
Bild 43: Masseverlust von PI-S in Stickstoff	45
Bild 44: Thermisches Langzeitdiagramm des Masseverlusts (75% Restmasse) von PI-S in Luft	46
Bild 45: Thermisches Langzeitdiagramm des Masseverlusts (75% Restmasse) von PI-S in Stickstoff	46
Bild 46: Verlust der elektrischen Durchschlagfestigkeit von PET-A in Luft	47
Bild 47: Verlust der elektrischen Durchschlagfestigkeit von PET-A in Stickstoff	47
Bild 48: Thermisches Langzeitdiagramm der elektrischen Durchschlagfestigkeit (75 % Restwert) von PET-A in Luft	48
Bild 49: Thermisches Langzeitdiagramm der elektrischen Durchschlagfestigkeit (75 % Restwert) von PET-A in Stickstoff	48
Bild 50: Masseverlust von EP-L in Luft	49
Bild 51: Masseverlust von EP-L in Stickstoff	50
Bild 52: Thermisches Langzeitdiagramm des Masseverlusts (90% Restmasse) in Luft von EP-L	50
Bild 53: Thermisches Langzeitdiagramm des Masseverlusts (90% Restmasse) in Stickstoff von EP-L	51
Bild 54: Verlust der elektrischen Durchschlagfestigkeit von EP-L in Luft	51
Bild 55: Verlust der elektrischen Durchschlagfestigkeit von EP-L in Stickstoff	52
Bild 56: Thermisches Langzeitdiagramm der elektrischen Durchschlagfestigkeit (75 % Restwert) von EP-L in Luft	52
Bild 57: Thermisches Langzeitdiagramm der elektrischen Durchschlagfestigkeit (75 % Restwert) von EP-L in Stickstoff	53
Bild 58: Masseverlust von EP-F in Luft	54
Bild 59: Masseverlust von EP-F in Stickstoff	55
Bild 60: Thermisches Langzeitdiagramm des Masseverlusts (90% Restmasse) von EP-F in Luft	55
Bild 61: Thermisches Langzeitdiagramm des Masseverlusts (90% Restmasse) von EP-F in Stickstoff	56
Bild 62: Masseverlust von EP-P in Luft	56
Bild 63: Masseverlust von EP-P in Stickstoff	56
Bild 64: Thermisches Langzeitdiagramm des Masseverlusts (90% Restmasse) von EP-P in Luft	57

Bild 65: Thermisches Langzeitdiagramm des Masseverlusts (90% Restmasse) von EP-P in Stickstoff	57
Bild 66: Biegefestigkeitsverlust von EP-F in Luft	58
Bild 67: Biegefestigkeitsverlust von EP-F in Stickstoff	58
Bild 68: Thermisches Langzeitdiagramm des Biegefestigkeitsverlusts (50 % Restwert) von EP-F in Luft	59
Bild 69: Thermisches Langzeitdiagramm des Biegefestigkeitsverlusts (50 % Restwert) von EP-F in Stickstoff	59
Bild 70: Biegefestigkeitsverlust von EP-P in Luft	60
Bild 71: Biegefestigkeitsverlust von EP-P in Stickstoff	60
Bild 72: Thermisches Langzeitdiagramm des Biegefestigkeitsverlusts (75 % Restwert) von EP-P in Luft	61
Bild 73: Thermisches Langzeitdiagramm des Biegefestigkeitsverlusts (75 % Restwert) von EP-P in Stickstoff	61
Bild 74: Masseverlust von EP-V in Luft	62
Bild 75: Masseverlust von EP-V in Stickstoff	62
Bild 76: Thermisches Langzeitdiagramm des Masseverlusts (95% Restmasse) von EP-V in Luft	63
Bild 77: Thermisches Langzeitdiagramm des Masseverlusts (95% Restmasse) von EP-V in Stickstoff	63
Bild 78: Biegefestigkeitsverlust von EP-V in Luft	64
Bild 79: Biegefestigkeitsverlust von EP-V in Stickstoff	64
Bild 80: Thermisches Langzeitdiagramm des Biegefestigkeitsverlusts (50 % Restwert) von EP-V in Luft	65
Bild 81: Thermisches Langzeitdiagramm des Biegefestigkeitsverlusts (50 % Restwert) von EP-V in Stickstoff	65
Bild 82: Masseverlust von PUR in Luft	66
Bild 83: Masseverlust von PUR in Stickstoff	67
Bild 84: Thermisches Langzeitdiagramm des Masseverlusts (99% Restmasse) von PUR in Luft	67
Bild 85: Thermisches Langzeitdiagramm des Masseverlusts (99% Restmasse) von PUR in Stickstoff	68
Bild 86: Änderung des dielektrischen Verlustfaktor über die Zeit von PBT-F	72
Bild 87: Änderung des dielektrischen Verlustfaktor über die Zeit von PA6-F	72
Bild 88: Änderung des dielektrischen Verlustfaktor über die Zeit von EP-P	73
Bild 79: Änderung des dielektrischen Verlustfaktor über die Zeit von EP-V	73
Bild 90: Änderung des dielektrischen Verlustfaktor über die Zeit von EP-F	74
Bild 91: Änderung des dielektrischen Verlustfaktor über die Zeit von PI-S	74
Bild 92: Änderung des dielektrischen Verlustfaktor über die Zeit von PET-A	75
Bild 93: Prüfaufbau zur TE-Messung an Probenplatten	77
Bild 94: Nachweis der TE-Freiheit des Prüfaufbaus	77
Bild 95: Prüfaufbau zur TE-Messung an Isolierfolie	77
Bild 96: PRPD-Histogramm zur Phasenlage der Einsetzspannung an einem Probekörper aus EP-Vergussmasse	79
Bild 97: PRPD-Histogramm zur Phasenlage der Aussetzspannung an einem Probekörper aus EP-Vergussmasse	79
Bild 98: Verlauf der Einsetzspannung (links) und Aussetzspannung (rechts) in Abhängigkeit der Atmosphäre für EP-F	80

Bild 99: Verlauf der Einsetzspannung (links) und Aussetzspannung (rechts) in Abhängigkeit der Atmosphäre für EP-P	80
Bild 100: Verlauf der Einsetzspannung (links) und Aussetzspannung (rechts) in Abhängigkeit der Atmosphäre für EP-V	80
Bild 101: Verlauf der Einsetzspannung (links) und Aussetzspannung (rechts) in Abhängigkeit der Atmosphäre für PA6-F	81
Bild 102: Verlauf der Einsetzspannung (links) und Aussetzspannung (rechts) in Abhängigkeit der Atmosphäre für PBT-F	81
Bild 103: Verlauf der Einsetzspannung (links) und Aussetzspannung (rechts) in Abhängigkeit der Atmosphäre für PI-S	81
Bild 104: Abschätzung des Temperaturindex durch Thermogravimetrische Analyse (TGA)	83
Bild 105: Temperaturbestimmung an TGA-Kurven zur Abschätzung des Temperaturindex	83
Bild 106: TGA-Messung an PA6 bei verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen (0%, 1%, 2%, 5%, 10%, 21%)	85
Bild 107: TGA-Messung an EP-Vergussmasse bei verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen (0%, 1%, 2%, 10%, 21%)	85
Bild 108: TGA-Messung an EP-Vergussmasse bei verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen (0%, 1%, 2%, 5%, 10%, 21%) (Onset-Bestimmung)	86
Bild 109: TGA-Messung an PA6 bei verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen (0%, 1%, 2%, 10%, 21%) (Onset-Bestimmung)	86
Bild 110: ASTM E698 Plot für eine Isolierfolie	88
Bild 111: Friedman-Plot für eine Isolierfolie	90
Bild 112: Friedman Energieplot für eine Isolierfolie	90
Bild 113: Ozawa-Flynn-Wall Plot für eine Isolierfolie	92
Bild 114: Ozawa-Flynn-Wall-Energieplot für eine Isolierfolie	93
Bild 115: Ergebnisse der Einzelkurvenanalyse	94
Bild 116: Reaktionsmodell der Einzelkurvenanalyse	94
Bild 117: Variation an möglichen reaktionskinetischen Modellen	96
Bild 118: Vorhersage des Masseverlustes über der Zeit	97
Bild 119: TGA-Kurven für die NMN-Folie	98
Bild 120: Restmassenbetrachtung der TGA-Kurven für die NMN-Folie	99
Bild 121: DTG-Kurven unterschiedlicher Heizrate für die NMN-Folie	100
Bild 122: Friedman-Plot für die NMN-Folie	101
Bild 123: Friedman-Energieplot für die NMN-Folie	102
Bild 124: Werte der Aktivierungsenergie und des Präexponentialfaktors aus der Friedman-Analyse für die NMN-Folie	103
Bild 125: Ozawa-Flynn-Wall-Plot für die NMN-Folie	104
Bild 126: Ozawa-Flynn-Wall-Energieplot für die NMN-Folie	105
Bild 127: Werte der Aktivierungsenergie und des Präexponentialfaktors aus der Ozawa-Flynn-Wall-Analyse für die NMN-Folie	105
Bild 128: Ergebnis-Plot der Multivariaten Nichtlinearen Regression für die NMN-Folie	106
Bild 129: Reaktionskinetische Parameter für die NMN-Folie	107
Bild 130: Prognostizierter Masseverlust für die NMN-Folie	108
Bild 131: Gemessener Masseverlust aus der Ofenalterung für die NMN-Folie	108
Bild 132: Vorhersageergebnisse in Abhängigkeit des gewählten Reaktionsmodells für NMN (1)	109



Bild 133: Vorhersageergebnisse in Abhängigkeit des gewählten Reaktionsmodells für NMN (2)	109
Bild 134: TGA-Kurven von EP-L in Luftatmosphäre	110
Bild 135: Friedman-Plot von EP-L in Luft	111
Bild 136: Energieplots der modellfreien Analysen nach Friedman von EP-L in Luftatmosphäre	111
Bild 137: Modell der Multivariaten Nichtlinearen Regression von EP-L in Luftatmosphäre	112
Bild 138: Ergebnis-Plot der Multivariaten Nichtlinearen Regression von EP-L in Luftatmosphäre	112
Bild 139: TGA-Kurven von EP-L in Stickstoffatmosphäre	113
Bild 140: Friedman Plot von EP-L in Stickstoff-Atmosphäre	114
Bild 141: Energieplot der modellfreien Analysen nach Friedman von EP-L in Stickstoff-Atmosphäre	114
Bild 142: Modell der Multivariaten Nichtlinearen Regression von EP-L in Stickstoff-Atmosphäre	115
Bild 143: Parameter der Multivariaten Nichtlinearen Regression von EP-L in Stickstoff-Atmosphäre	115
Bild 144: Ergebnis-Plot der Multivariaten Nichtlinearen Regression von EP-L in Stickstoff-Atmosphäre	116
Bild 145: DTG-Plot der Multivariaten Nichtlinearen Regression von EP-L in Stickstoff-Atmosphäre	116
Bild 147: Erstelltes Modell für Polypropylen in Luftatmosphäre der Fa. Netzsch	118
Bild 148: Modell für Polypropylen in Luftatmosphäre erstellt von der Fa. Netzsch	118
Bild 149: Parameter der Multivariaten Nichtlinearen Regression für Polypropylen in Luftatmosphäre der Fa. Netzsch	119
Bild 150: Parameter für Polypropylen in Luftatmosphäre der Fa. Netzsch nach wiederholter Simulation	119
Bild 151: PerkinElmer STA6000 und untersuchtes Material Polypropylen	120
Bild 152: Thermogravimetrisch gemessene Kurven des Polymers Polypropylen in Argonatmosphäre	121
Bild 153: DTA- Kurven des Polymers Polypropylen in Argonatmosphäre	121
Bild 154: DTA- Kurven des Polymers Polypropylen in Argonatmosphäre	122
Bild 155: DTA-Kurvenabschnitte des Zerfallsprozesses für die Heizraten von 5 K/min und 10 K/min	123
Bild 156: DTA-Kurvenabschnitte des Zerfallsprozesses für die Heizraten von 20 K/min und 40 K/min	124
Bild 157: Aus den DTA-Messungen abgeleitetes Modell von Polypropylen in Argon-Atmosphäre	124
Bild 158: Ergebnisplot der Simulation für Polypropylen in Argon-Atmosphäre	125
Bild 159: Reaktionskinetische Parameter der Simulation für Polypropylen in Argon-Atmosphäre	125
Bild 160: Basislinienanpassung an einen Vernetzungspik	128
Bild 161: Vorhersageplot der Software AKTS Thermokinetics am Beispiel von EP-F	129

## 1 Einleitung

Im Rahmen des Projekts wurde das thermische Langzeitverhalten von Elektroisolierstoffen unter inerter und oxidierender Atmosphäre mit Hilfe von Langzeiteinlagerungen und thermischen Analyseverfahren untersucht. Die ausgewählten elf Elektroisolierstoffe bildeten ein repräsentatives Spektrum der Bandbreite an in technischen Anwendungen eingesetzten Varianten und wurden durch Einlagerung in Wärmeschränken zur Bestimmung des Temperaturindex für 20 000 h nach IEC 60216 an ausgewählten Werkstoffkenngrößen herangezogen. Zusätzlich wurde der Temperaturindex bei Einlagerung in inerter Atmosphäre analog ermittelt, um den Einfluss des oxidativen Anteils an der Gesamtzerersetzung eines jeden Isolierstoffes darzustellen.

Umfangreiche TGA-Messungen wurden zudem verwendet, um Abschätzungsverfahren zu erarbeiten, die zur Vorauswahl für Temperaturindexbestimmungen fungieren können. Dies geschah in großen Umfang durch den Einsatz von thermokinetischen Simulationsprogrammen, die auf Basis von unterschiedlichen Modellbildungscharakteristiken Abschätzungen und Vorhersagen von Zersetzungsprozessen erlauben sollen.

## 2 Motivation des Forschungsprojekts

### 2.1 Anwendungen von Elektroisolierstoffen

Betriebsmittel der Elektrotechnik bedürfen einer hinreichenden elektrischen Isolierung, um einen dauerhaften und sicheren Betrieb zu gewährleisten. Immer höhere Integrations- und Leistungsdichten führen – bedingt durch die damit verbundene Wärmeentwicklung – zu einer erheblichen thermischen Belastung der verwendeten Isolierstoffe. Dies gilt insbesondere für thermisch hochbeanspruchte

- rotierende elektrische Maschinen  
(z.B. Großgeneratoren, Traktionsmotoren, aber auch Kleinmotoren mit hoher Leistungsdichte),
- Transformatoren für die Energieversorgung (Großtransformatoren für Hoch- und Mittelspannungsnetze) und vergossene Kleintrafos für elektrische Geräte,
- Kabel und Drähte  
(z.B. isolierte Lackdrähte im Bereich Automotive),
- Integrierte Schaltungen mit hoher Verlustleistung  
(z.B. Vergussmassen für Gehäuse),
- eingebettete elektrische Komponenten  
(z.B. Zündungsapplikationen im Automobilbereich),
- elektronische Baugruppen  
(z.B. Schutz- und Lötstopplacke)
- Anwendungen im Automotive-Bereich  
(z.B. auch elektrisch nicht beanspruchte Kunststoffteile).

Diese unterschiedlichen Anwendungen bedingen naturgemäß auch große Unterschiede in der Wahl des jeweils geeigneten Isolierstoffs. Bei elektrischen Maschinen (z.B. Traktionsmotoren für elektrische Bahnen) müssen zum Teil dauerhafte Anwendungstemperaturen von deutlich über 200 °C bei kurzzeitigen Temperaturspitzen über 300 °C beherrscht werden, ohne dass der Isolierstoff übermäßig geschädigt wird. Dies erfordert den Einsatz besonders leistungsfähiger (und damit auch teurer) Materialien, die auch bei hohen Temperaturen beständig sind – wobei eine gewisse, beherrschbare Degradation des Eigenschaftsprofils unvermeidlich ist. Andere Anwendungen stehen zwar

unter geringerer thermischer Beanspruchung, jedoch ist auch hier eine dauerhafte thermische Beständigkeit der Isolierstoffe zwingend. Unter stetig steigendem Kostendruck ist zudem der Einsatz von Materialien wünschenswert, die zwar über eine beschränkte thermische Beständigkeit, dafür aber über einen günstigen Preis verfügen.

Bei immer weiter steigenden Anforderungen sowohl in technischer als auch in wirtschaftlicher Hinsicht, ist die Beherrschung des thermischen Langzeitverhaltens der Isolierstoffe die Grundlage für einen sicheren Betrieb. Eingesetzt werden unter anderem

- Isolierfolien,
- Isolierpapiere,
- Isolierklebebänder,
- Isolierharze,
- Isolierlacke,
- Formmassen,
- Vergussmassen und
- Schichtpressstoffe

auf Basis von duroplastischen und thermoplastischen Polymeren. Diese Materialien sind seit langem bekannt und es liegen langjährige Betriebs- und Praxiserfahrungen vor.

Die genannten Isolierstoffe sind in thermische Isolationsklassen nach IEC 60085 eingeteilt, um dem Anwender die Materialauswahl für die jeweils vorliegende Anwendungstemperatur zu erleichtern. Die Isolationsklasse kann gleichwohl nur eine gewisse Orientierung bieten. Die Zuordnung von festen Isolierstoffen zu einer bestimmten Isolationsklasse erfolgt im Wesentlichen auf Grundlage der Charakterisierung des thermischen Langzeitverhaltens durch Anwendung international genormter Prüf- und Berechnungsverfahren gemäß der Normenreihe IEC 60216 [Norm DIN I 01, Norm DIN II 01, Norm DIN II 02, Norm DIN III 02, Norm DIN I 04, Norm DIN II 04]. Zumeist werden seitens der Materialhersteller dem Anwender auf Grundlage von IEC 60216 gewonnene, weiterreichende Informationen zum thermischen Langzeitverhalten von Isolierstoffen zur Verfügung gestellt. Häufig zeigt sich hierbei jedoch, dass bedeutende Optimierungspotentiale noch nicht hinreichend ausgeschöpft sind. Vielmehr ist die Praxiserfahrung häufig deutlich positiver als dies durch den Nachweis nach IEC 60216 theoretisch zu erwarten wäre.

Der Grund für diese Diskrepanz zwischen Theorie und Praxis liegt in der nach wie vor schwierigen prüftechnischen Qualifizierung von Isolierstoffen. Bei Einsatzzeiten elektrischer Betriebsmittel von 30 Jahren und mehr kommen hierfür nur zeittraffende Alterungsverfahren auf Grundlage des Arrheniusgesetzes in Frage. Hierfür wird nach IEC 60216 der sogenannte Temperaturindex bestimmt, welcher hinsichtlich seiner Aussagekraft jedoch in der derzeit angewandten Form prinzipiell limitiert ist. Dies führt zur erheblichen Fehleinschätzungen bei der Beurteilung des Potentials eines Werkstoffs und in Folge dessen zu:

- schlechter Werkstoffausnutzung und damit zu verminderter Leistungsdichte sowie erhöhtem Energieverbrauch bei den betroffenen elektrischen Betriebsmitteln und zu
- unnötig voluminös gestalteten Produkten, obwohl eine immer weitreichendere Integration von Funktionalität und Leistung auf kleinstem Raum gefordert wird.

Der Schwachpunkt der derzeit angewandten Alterungsverfahren ist im Wesentlichen der folgende: Wichtigster und auch virulentester Alterungsmechanismus bei Isolierstoffen ist – ebenso wie bei anderen Polymerwerkstoffen – der durch das Vorhandensein von Sauerstoff in der umgebenden Atmosphäre stattfindende oxidative Abbau des Materials. Hauptsächlich dieser oxidative Abbau wird durch die akzelerierende Alterungsverfahren nach IEC 60216 bewertet. Die Bewertung erfolgt anhand von Probekörpern, und zwar unter zur späteren Anwendung deutlich abweichenden Bedingungen. Die Unterschiede sind im Wesentlichen folgende:

## 1. Überhöhte Temperaturen

Die Alterungstemperaturen sind deutlich höher als die Anwendungstemperaturen. Dies ist unvermeidlich, da nur so eine Aussage über das thermische Langzeitverhalten innerhalb eines vertretbaren Zeitrahmens gewonnen werden kann. Viele Isolierstoffe reagieren jedoch auf eine Temperaturerhöhung über gewisse materialspezifische Grenzen hinaus mit einem durch die bisherigen Alterungsverfahren nicht zu beschreibenden Verhalten. So bilden sich bei den hohen Lagerungstemperaturen u.a. Mikrorisse und Poren im Isolierstoff, die sich bei den realen Anwendungstemperaturen nicht bilden. Hierdurch wird die innere Oberfläche des Isolierstoffs stark vergrößert. Durch diese Mikrorisse kann der in der Prüfatmosphäre (derzeit nach IEC 60216 ausschließlich Luft, d.h. eine oxidierende Atmosphäre) vorhandene Sauerstoff den Isolierstoff daher sehr viel schneller degradieren, als dies bei der späteren Anwendung (ohne Mikrorisse) möglich wäre (Bild 1 (2)).

## 2. Überhöhter Angriff

Die Probekörper setzen der verwendeten Prüfatmosphäre im Vergleich zur späteren Anwendung vielfach eine im Verhältnis sehr viel größere Oberfläche entgegen. In der realen Anwendung, z.B. in einer elektrischen Maschine, ist der Kontakt zur Luft deutlich weniger stark ausgeprägt, da die verwendeten Isolierstoffe konstruktionsbedingt durch Umschließungen (z.B. eine Nut) geschützt sind (Bild 1 (1)) und somit dem Sauerstoff eine geringere Angriffsfläche bieten.

Der Sauerstoff in der Prüfatmosphäre nimmt wesentlichen Einfluss auf die Prüfergebnisse und somit auf die Abschätzung des thermischen Langzeitverhaltens. In den genannten – in der Praxis häufigen – Fällen bestimmen gleichwohl andere, vom Sauerstoff unabhängige und in aller Regel langsamere Alterungsmechanismen die Degradation des Materials. Die Abschätzung des thermischen Langzeitverhaltens mittels der derzeit vorhandenen Prüfverfahren ist somit in vielen Fällen sehr konservativ und spiegelt aufgrund der Überbewertung des oxidativen Angriffs das in der Realität zu erwartende Materialverhalten nur unzureichend wider. Das wirkliche Verhalten kann prüftechnisch daher nur durch zusätzliche Versuche unter inerter Atmosphäre (z.B. unter Stickstoff) erfaßt werden, um den Effekt des oxidativen Abbaus von anderen Alterungsmechanismen zu separieren (Bild 1 (3)). Hierbei bilden sich zwar ebenfalls Mikrorisse, jedoch wirken sich diese in bezug auf die durch Sauerstoffangriff induzierten Alterungsvorgänge nicht mehr aus.

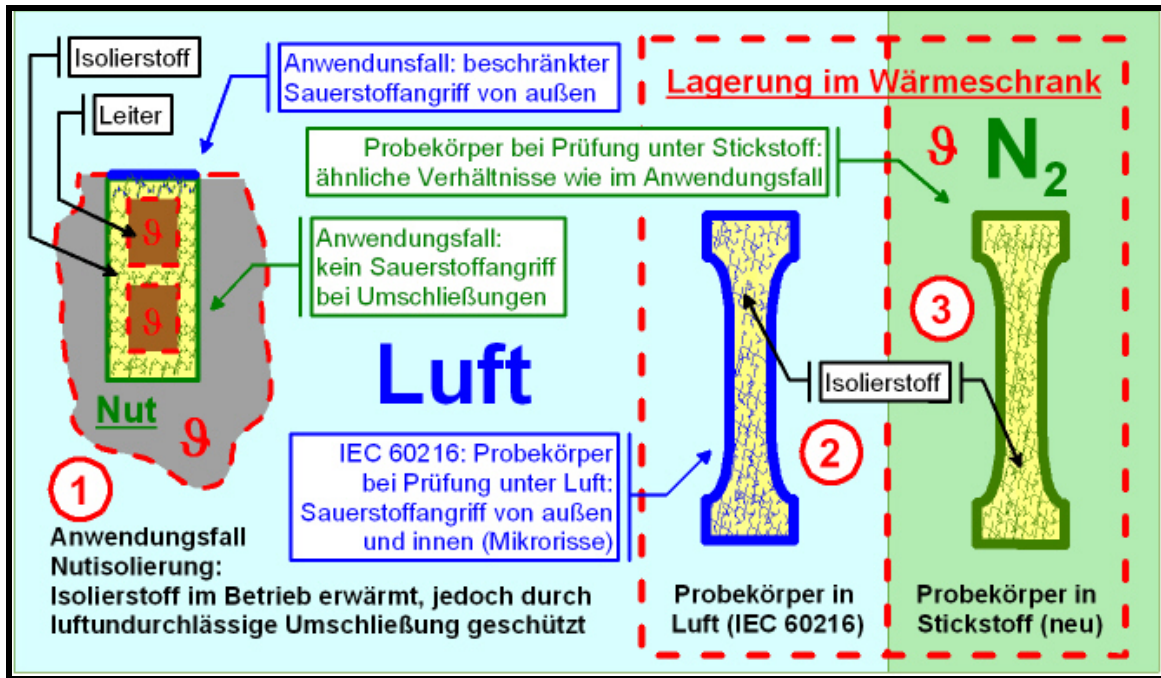


Bild 1: Isolierstoff in Nut vs. Probekörper in Luft und Stickstoff

## 2.2 Bestimmung des thermischen Langzeitverhaltens

### 2.2.1 Derzeit für Isolierstoffe angewandte Methode nach IEC 60216

Wie bereits ausgeführt, erfolgt die Charakterisierung des thermischen Langzeitverhaltens von festen Isolierstoffen gemäß der Internationalen Normenreihe IEC 60216, und zwar durch die Bestimmung des

- Temperaturindex TI und des
- Halbzeitintervalls HIC

mittels verhältnismäßig aufwendiger Warmlagerungsversuche nach IEC 60216-1.

Der Temperaturindex ist nach IEC 60216-1 definiert als diejenige Temperatur, bei der eine Werkstoffeigenschaft nach einer Zeit von in der Regel 20 000 h um 50 % oder auf einen definierten Endwert abgefallen ist. Das Halbzeitintervall ist die Temperaturdifferenz, die eine Halbierung der bei der Temperatur des TI vorliegenden Ausfallzeit bewirkt.

Der TI liefert Informationen zum thermischen Langzeitverhalten einer oder mehrerer Werkstoffeigenschaften (z.B. Masseverlust, Schlagzähigkeit etc.), die in IEC 60216 als „Prüfmerkmale“ bezeichnet werden. Die Auswahl der Prüfkriterien sollte sich nach der jeweiligen Anwendung des Isolierstoffs richten, jedoch gibt IEC 60216-2 Vorschläge zur Auswahl der Prüfmerkmale. Die sinnvolle Auswahl der Prüfkriterien ist von hoher Bedeutung, da unterschiedliche Prüfkriterien durchaus zu unterschiedlichen Werten für den TI führen können.

Zur Bestimmung des TI erfolgt eine akzelerierte Ofenalterung von Probekörpern bei mehreren (mindestens drei), im Vergleich zur Anwendungstemperatur signifikant erhöhten Temperaturen. Die Temperaturerhöhung hat eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeiten der für das geprüfte Material gültigen Alterungsreaktionen zur Folge. Die Alterungseffekte, d.h. die Änderung der betrachteten Materialeigenschaften (Prüfkriterien), treten dementsprechend frühzeitiger auf. Die Prüfkriterien werden in Abhängigkeit von unterschiedlichen Auslagerungstemperaturen erfasst (Bild 2). Die Erfassung erfolgt zeitabhängig, wobei bei höheren Alterungstemperaturen kürzere Zeiten (z.B. 50 h) zur Erfassung des Eigenschaftsabbaus zur Anwendung kommen als bei höheren Temperaturen. Mindestens eine Lagerungszeit je Prüfkriterium muss einer Zeit von 5 000 h oder mehr entsprechen, um eine hinreichende Sicherheit zur Extrapolation des TIs auf 20 000 h zu gewährleisten.

Das Verfahren nach IEC 60216 ist nicht auf feste Isolierstoffe der Elektrotechnik beschränkt, sondern erlaubt auch Aussagen zum Werkstoffverhalten auf anderen Gebieten der Technik (z.B. Kunststofftechnik, Maschinen- und Anlagenbau). In vielen Materialdatenblättern finden sich dementsprechend Angaben zum TI, wenn auch zumeist die Prüfkriterien, nach denen der TI ermittelt wurde nicht angegeben werden.

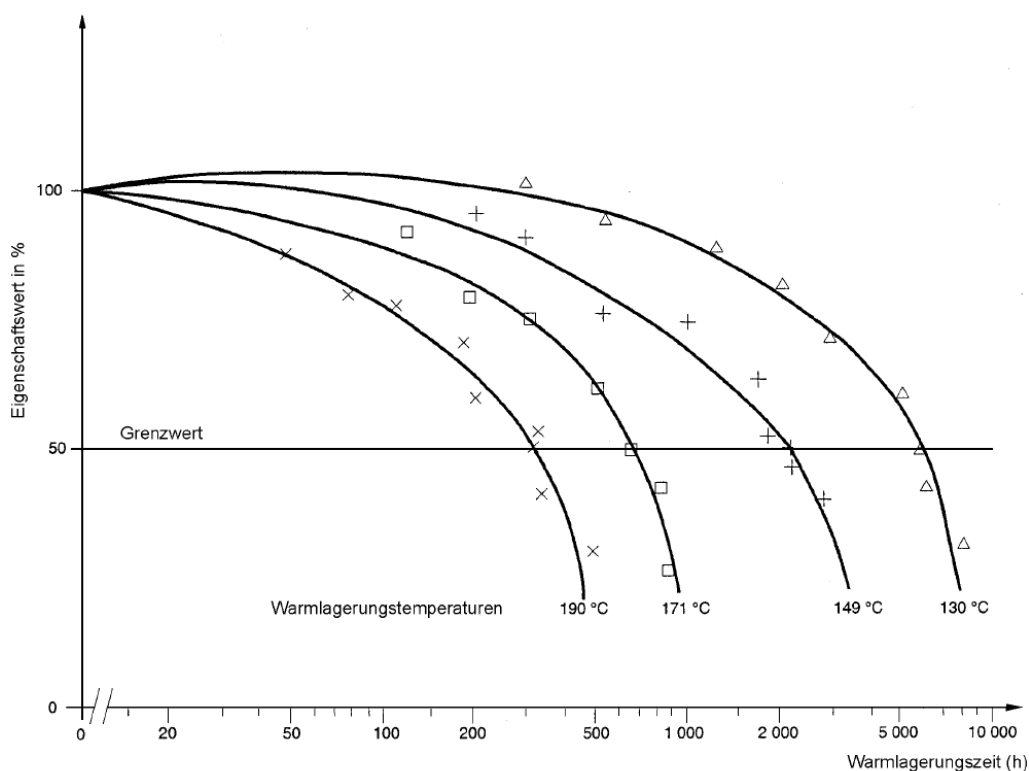
Die Grundlage zur Bestimmung des TI aus den aus den Alterungsversuchen gewonnenen Daten ist das Arrheniusgesetz:

$$v = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

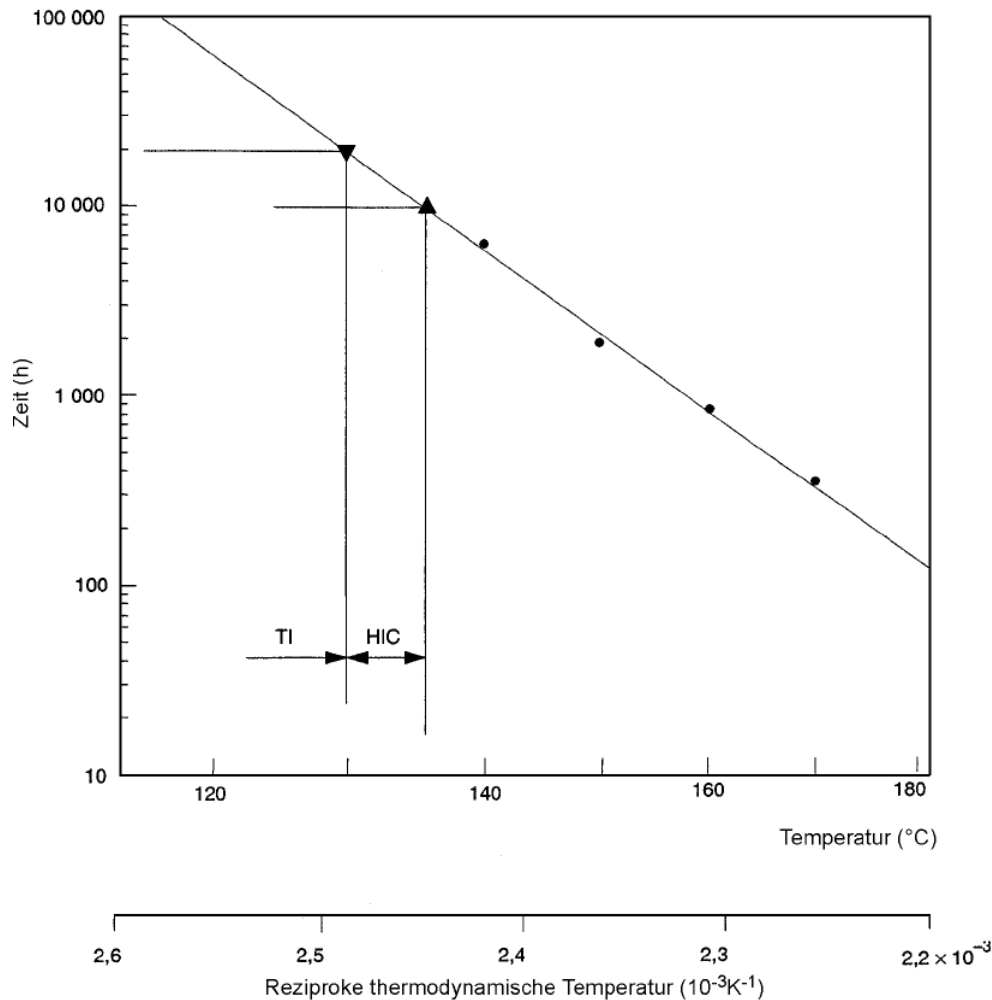
$v$	Reaktionsgeschwindigkeit,
$A$	prä-exponentieller Faktor
$E_a$	Aktivierungsenergie
$R$	Gaskonstante
$T$	thermodynamische Temperatur

Das Arrheniusgesetz beschreibt die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit (z.B. einer Alterungsreaktion) in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Konstanten A und  $E_a$  (und damit die Reaktionsgeschwindigkeiten) sind werkstoffabhängig. Es können sich auch mehrere parallel verlaufende Alterungsreaktionen mit unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten überlagern.

Durch logarithmisches Auftragen der Ausfallzeiten (z.B. 50 %-Grenzwert aus Bild 2) über die reziproke thermodynamische Temperatur erhält man das Arrhenius-Diagramm. Die Ausfallzeiten liegen bei dieser Form der Auftragung auf einer Geraden. Gewisse Ungenauigkeiten werden dabei zumeist vernachlässigt. So z.B. ist der prä-exponentielle Faktor A schwach temperaturabhängig, was zu einer Nichtlinearität im Arrhenius-Diagramm führt. Gleichwohl kann der TI bzw. das HIC in den meisten Fällen mit Hilfe des Arrhenius-Diagramms durch Einzeichnen einer Geraden und durch lineare Extrapolation einfach bestimmt werden (Bild 3).



**Bild 2: Änderung der Werkstoffeigenschaft. Bestimmung der Ausfallzeit bei verschiedenen Wärmelagerungstemperaturen, Beispieldaten nach IEC 60216-1**



**Bild 3: Arrhenius-Diagramm zur Bestimmung des Temperaturindex (TI) und des Halbzweitesintervalls (HIC) nach IEC 60216-1**

Um die Extrapolation im Arrhenius-Diagramm (die Ergebnisse hängen stark von der Geradensteigung ab) dabei nicht zu sehr dem Ermessen des Anwenders zu unterwerfen, sind in Anforderungen an die Validität der Meßwerte gestellt, die durch Anwendung statistischer Verfahren aus IEC 60216-3 sichergestellt werden soll.

Neben dem hier beschriebenen Verfahren nach IEC 60216-1 sind innerhalb der Normenreihe IEC 60216 weitere Verfahren zur Charakterisierung des thermischen Langzeitverhaltens beschrieben. Zur Begrenzung des versuchstechnischen Aufwandes kann z.B. nach IEC 60216-5 ein relativer Temperaturindex (RTI bzw. RTE) im Vergleich mit Referenzproben eines ähnlichen Materials ermittelt werden, dessen thermisches Langzeitverhalten bereits bekannt ist. Außerdem existiert eine modifizierte Methode zur Bestimmung des relativen Temperaturindex bei festen Lagerungszeiten (IEC 60216-6). Diese Methoden sind wirtschaftlicher als das Verfahren nach IEC 60216-1, haben jedoch nur eine begrenzte Aussagekraft.

Ein mit IEC 60216-1 vergleichbares Verfahren ist für Lackdrähte durch IEC 60172 [Norm DIN I 94, Norm DIN I 98] gegeben. Hierbei werden die spezifischen Besonderheiten von Lackdrähten z.B. in Bezug auf die Form der Probekörper berücksichtigt.



## 2.2.2 Dielektrische Eigenschaften als Indikator für Alterungsvorgänge

Im Bereich der Elektrotechnik ist die Bewertung des Alterungszustandes einer Isolierung durch Bestimmung der dielektrischen Eigenschaften sehr verbreitet. Insbesondere der dielektrische Verlustfaktor  $\tan \delta$  reagiert theoretisch sehr empfindlich auf die mit Alterungsvorgängen einhergehenden Abbauprozesse an den Kettenmolekülen des Isolierstoffes. Vorteilhaft ist zudem, dass derartige Messungen prinzipiell zerstörungsfrei vorgenommen werden können und ggf. bereits vorhandene metallische Leiter innerhalb einer Isolieranordnung als Elektroden verwendet werden können.

Umfangreiche Arbeiten auf diesem Gebiet wurden zum Monitoring von Energiekabeln [Ren I 03, Ren II 04, Rom 94] aber auch zur Qualifizierung von Gießharz-Isolierungen der Hochspannungstechnik durchgeführt [Bän 96, Fahr I 03, Fahr II 03, Gock 01, Kot I 00, Kot II 01, Raj 00]. Hierdurch wurde die praktische Anwendbarkeit des dielektrischen Verlustfaktors als Alterungsindikator an vielen Beispielen belegt. Dies wird zusätzlich durch vielfältige Studien auch für Anwendungen außerhalb der Elektrotechnik bestätigt [Jen 98, Kar 02, Kir 93, Kat 94, Kow 93, Lan 01, Mel 89, Obr 01, Oga 99, Ses 87, Wüb 01]. Auch Nachhärtungs- und Tempereffekte lassen sich mit dielektrischen Methoden qualifizieren [Bind 94, Ehr 96, Hol 95, Kro 99, Stö 93]. Die Messung des dielektrischen Verlustfaktors ist somit ein für Warmlagerungsversuche nach IEC 60216 besonders geeignetes Mittel, um das Materialverhalten zu kontrollieren.

### 3 Zielsetzung

#### 3.1 Angestrebtes Forschungsziel

Ziel des Vorhabens war die Verbesserung der Lebensdauervorhersage durch eine optimierte Charakterisierung des Alterungsverhaltens und damit verknüpft eine verbesserte Werkstoffausnutzung von festen Isolierstoffen der Elektrotechnik. Hierzu war die Entwicklung eines optimierten Temperaturindex optI angedacht, der folgende Nachteile der konventionellen Lebensdauervorhersage umgeht:

- die fehlende Berücksichtigung der Mikrorissbildung bei den erhöhten Lagerungstemperaturen,
- der unzureichende Bezug zur praktischen Anwendung (geringere Angriffsfläche für den Luftsauerstoff bei Umschließungen wie z.B. Nuten in elektrischen Maschinen) und somit
- die fehlende Berücksichtigung des Einflusses der Umgebungsatmosphäre auf die Materialalterung im akzelerierten Versuch ebenso wie in der praktischen Anwendung.

Diese Zielsetzung konnte im Rahmen des Forschungsvorhabens nicht in vollem Umfang erreicht werden. Während der Untersuchungen zeigte sich, dass mit den durchgeführten Methoden die Konzipierung eines von der Sauerstoffkonzentration abhängigen Temperaturindex nicht möglich ist. Dies kann durch folgende Faktoren begründet werden:

Die Anwesenheit von Sauerstoff erzeugt bereits in geringen Konzentrationen eine oxidativ bestimmte Zersetzung in den Isolierstoffen. Die Messungen mittels thermogravimetrischer Analyse zeigten bereits bei Sauerstoffkonzentrationen von 2 – 5 % ein Zersetzungsverhalten, das mit dem unter normalen Atmosphärenbedingungen identisch ist. Eine Differenzierung in verschiedene Teilkonzentrationen und die damit verknüpfte Akkumulation der Schädigungsmechanismen nach der Miner-Regel war somit nicht anwendbar.

Zudem zeigten die Vorhersageergebnisse der Thermokinetik, die auf Basis der thermogravimetrischen Messungen durchgeführt werden keine Korrelation mit den aus den Langzeiteinlagerungen erzielten Ergebnissen. Es zeigt sich, dass die Möglichkeiten zur thermokinetischen Simulation in die notwendigen Extrapolationsbereiche nicht sicher möglich ist. Dies ist primär damit zu begründen, dass die in der Thermokinetik hinterlegten Methoden die Komplexität der real ablaufenden Abbaumechanismen nicht hinreichend genau abbilden können.

Dennoch ergeben sich aus dem Projektablauf eine Vielzahl neuer Erkenntnisse zum thermischen Langzeitverhalten unter inerten Bedingungen im Vergleich zu denen unter oxidativem Einfluss. Die Werte des Temperaturindex konnten für einige Materialien deutlich gesteigert werden und zeigen somit ein teilweise großes Potential für den Einsatz in Hochtemperaturanwendungen unter der Voraussetzung, dass oxidative Einflüsse generell ausgeschlossen werden können.

Dies wurde mit dem im Folgenden aufgezeigten Versuchsaufbau und Prüfprogramm umgesetzt.

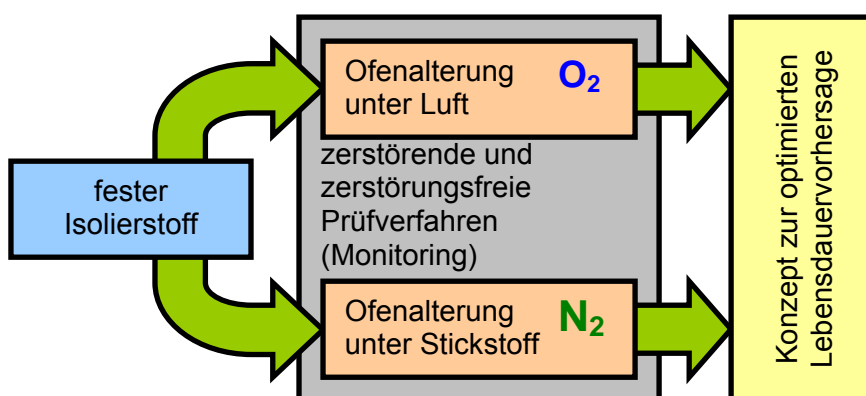
### 3.2 Versuchsprogramm und Versuchsdurchführung

Die Untersuchungen wurden an Probekörpern durchgeführt, wobei der Fokus auf dem Isolierstoff sowie einfachen Kombinationen von Isolierstoffen liegt. Komplexe Isoliersysteme (die durch Wechselwirkungen verschiedener Isolierstoffe gekennzeichnet sind) wurden im Rahmen dieses Vorhabens nicht untersucht.

Anknüpfend und in Anlehnung an die durch IEC 60216 beschriebenen Prüfverfahren ist eine akzelerierte Ofenalterung von Probekörpern erfolgt, jedoch – im Unterschied zu IEC 60216 – bei unterschiedlichen Sauerstoffkonzentrationen, und zwar

- sowohl unter atmosphärischer Luft (ca. 21 % O<sub>2</sub>) als auch
- unter Stickstoffatmosphäre (Reinheitsklasse 4.8).

Die bei den Versuchen ermittelten Werte wurden miteinander verglichen und gegenübergestellt (Bild 4).



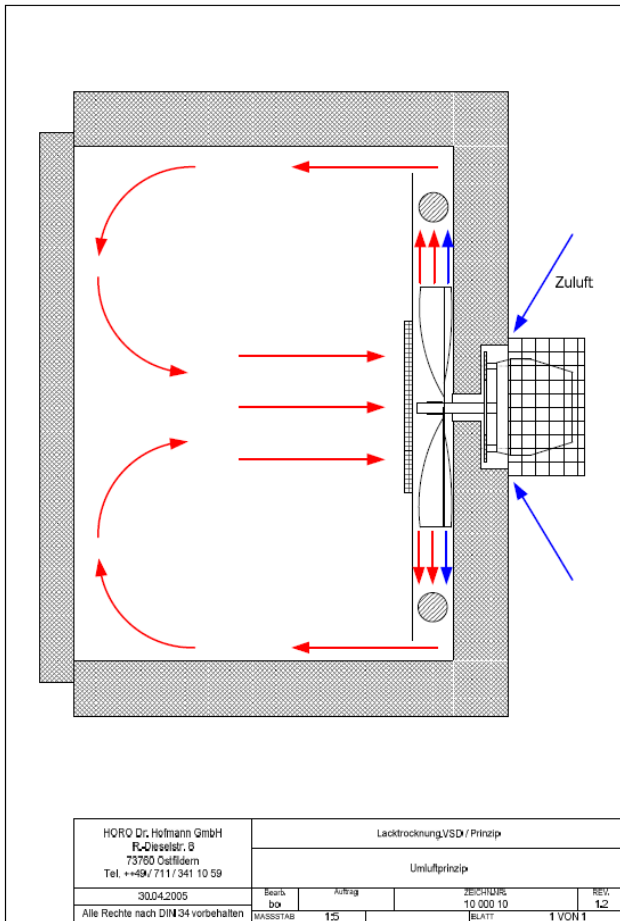
**Bild 4: Versuchsablauf**

Die Alterung erfolgte unter Luft in zwangsbelüfteten Wärmeschränken bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten (vollturbulente Strömung). Luft bzw. Stickstoff wurden permanent ausgetauscht, um einen schädlichen Einfluss durch Wechselwirkungen mit aus den Proben ausgasenden Spaltprodukten zu vermeiden. Im Falle der Ofenalterung in Stickstoff war geplant dies mittels einer Aktivkohleeinheit zu regenerieren, um den Verbrauch zu reduzieren.

#### 3.2.1 Warmlagerung unter Luft und unter Stickstoff

Zur Durchführung der Warmlagerungsversuche unter Luft und unter Stickstoff wurde der Aufbau einer umfangreichen Versuchsanlage umgesetzt. Diese besteht aus insgesamt 16 Wärmeschränken mit einem Fassungsvermögen der Prüfkammer von jeweils 100 Litern Rauminhalt. Die Anlage untergliedert sich in

- 8 zwangsbelüftete Wärmeschränken für die Prüfung in Luft analog zu dem in IEC 60216 vorgegebenen Prüfverfahren sowie
- 8 weitere Wärmeschränke mit Stickstoff-Zuführung, die ansonsten jedoch identisch aufgebaut sind.



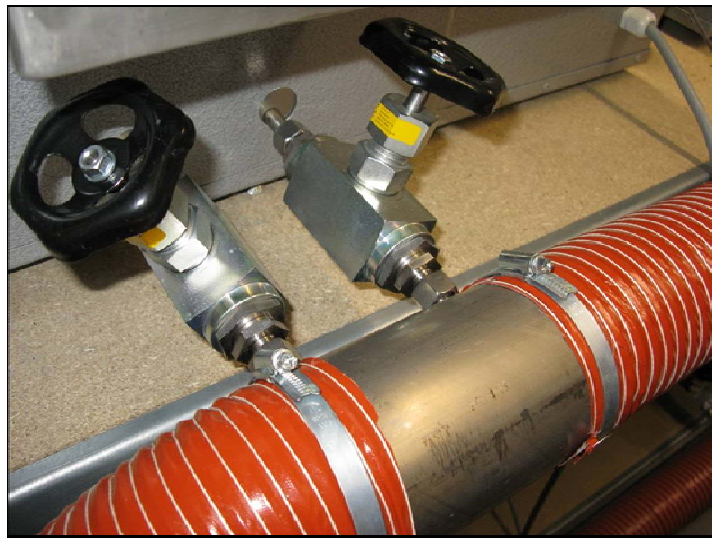
**Bild 5: Wärmeschrank mit Umluftturbine;  
Werksbild Fa. HORO**

beherrschen, sollte eine Wiederaufbereitung des Stickstoffs durch Aktivkohlefilter erfolgen. Bild 6 zeigt den Aufbau der Versuchsanlage bestehend aus Wärmeschränken und Aufbereitungsanlage mit entsprechenden Verschlauchungen. Die Gesamtanlage ergab sich entsprechend der schematischen Darstellung in Bild 7.

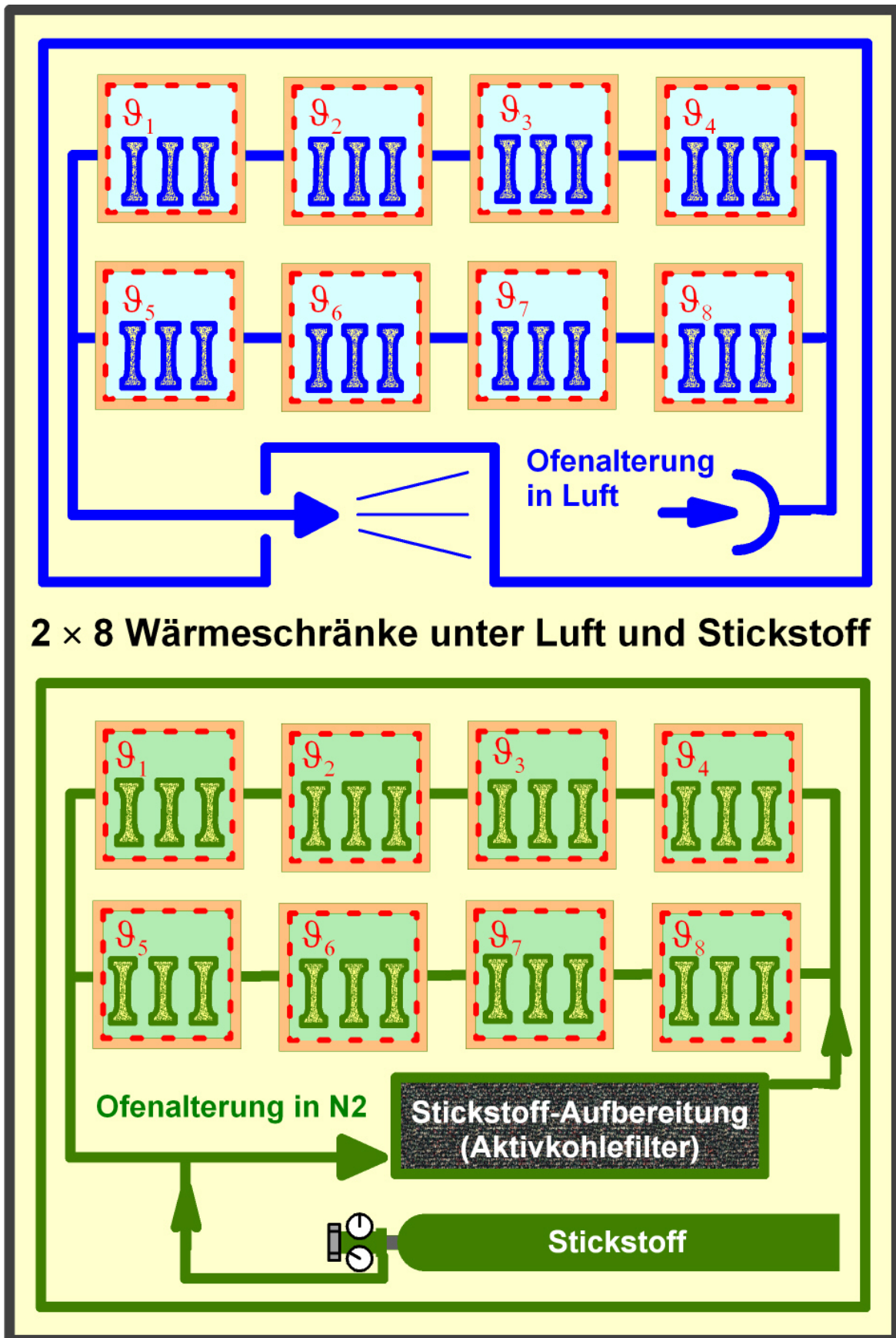
Die Bauart der Wärmeschränke orientiert sich an den Anforderungen aus IEC 60216-4-2. Ein in IEC 60216-4-2 geforderter Gasaustausch von ca. mindestens 5 Wechsellagerungsvolumen pro Stunde sowie die dort formulierten Anforderungen an die Temperaturkonstanz werden berücksichtigt. Da bereits geringe Abweichungen der Lagerungstemperatur in der Prüfkammer von großem Einfluss auf die Prüfergebnisse sind, wurden zwangsbelüftete Wärmeschränke mit einer Lüftungsturbine gewählt, die eine vollturbulente Strömung – und damit eine gleichbleibende Temperatur – innerhalb des Lagerungsvolumens sicherstellt (Bild 5).

Um eine durch die Strömung bedingte zusätzliche Schädigung der eingelagerten Probekörper zu vermeiden, werden diese vor einem direkten „Anblasen“ geschützt.

Geplant war es den für die Prüfung erforderlichen Stickstoff aus Druckgasflaschen bereitzustellen. Um die zur Versorgung erforderlichen nicht unerheblichen Volumina zu



**Bild 6: Versuchsanlage bestehend aus Wärmeschränken, Stickstoffaufbereitung und Versorgungsleitungen**



**2 × 8 Wärmeschränke unter Luft und Stickstoff**

**Bild 7: Warmlagerung unter Luft und Stickstoff mit Gas-Aufbereitung (schematisch)**

### 3.2.2 Aufgetretene Probleme bei der Umsetzung der geplanten Wärmeschrankanlage

Im Rahmen der Aufstellung und Inbetriebnahme der Wärmeschrankanlage ergaben sich Konflikte und technische Probleme, die eine abweichende Realisierung notwendig machten und zudem eine große Verzögerung im Projektablauf erzeugten.

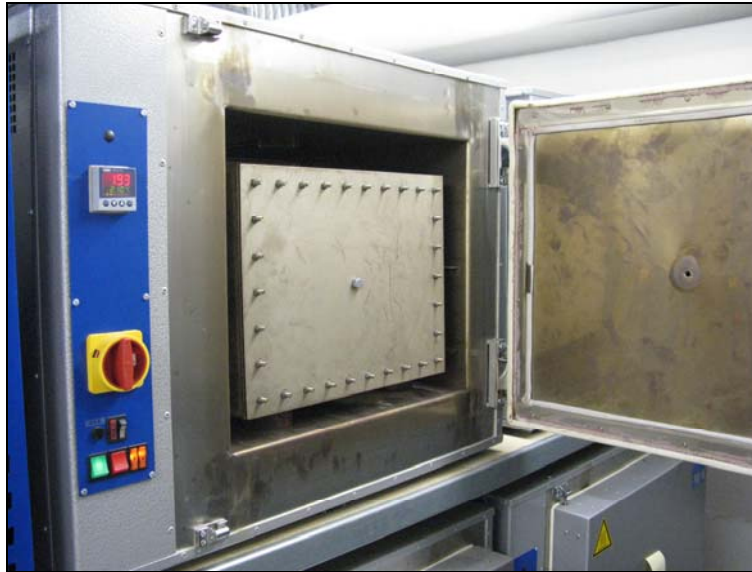
Die Wärmeschränke sowie die zugehörige Aufbereitungsanlage wurden entsprechend dem im Antrag formulierten Angebot bei der Firma HORO in Auftrag gegeben und mit einem Liefertermin für Anfang 2007 terminiert. Die Auslieferung der Wärmeschränke erfolgte im März 2007, die Lieferung der Aufbereitungsanlage verzögerte sich auf Dezember 2007.

Nach Aufstellung und ersten Testläufen der montierten Komplettanlage zeigte sich, dass diese den benötigten Anforderungen bezüglich der Gasdichtigkeit nicht entspricht. Hierbei zeigten sowohl die Aufbereitungsanlage als auch die Wärmeschränke selbst eine Vielzahl von Undichtigkeiten, die eine Versuchsdurchführung ausschließen. Ansätze zur Nachbesserung seitens des Anlagenherstellers brachten keine Verbesserung der Funktionstauglichkeit mit sich.

Aus diesem Grund war es notwendig die Gesamtanlage konzeptionell zu verändern, um eine Versuchsdurchführung dennoch möglich zu machen. Diese sind im Folgenden beschrieben:

- Verzicht auf die angedachte Stickstoffaufbereitungsanlage. Da sämtliche erweiterten Abdichtungsversuche durch Schweißarbeiten und Verwendung von Abdichtpasten zu keiner nennenswerten Verbesserung führten, wurde die Anlage aus dem Kreis entfernt und der Aspekt der Aufbereitung verworfen. Eine Reinigung des für die Einlagerung benötigten Stickstoffs konnte hierdurch nicht mehr erfolgen. Dementsprechend konnte zudem die Analyse der Aktivkohle auf die in den Wärmeschränken entstandenen Zersetzungsprodukte nicht erfolgen. Zudem ergab sich aus der Umkonzeptionierung eine weitere Änderung
- Verwendung von Flüssigstickstoff anstelle von Gasflaschen. Durch den Wegfall der Aufbereitung stieg der angepeilte Stickstoffverbrauch an. Im Sinne einer wirtschaftlichen Vorgehensweise wurde daher dieser für die Versuche durch Dewargefäße mit Flüssigstickstoff sichergestellt. Der flüssige Stickstoff wurde mittels eines selbstkonzipierten Heizwiderstands in die Gasphase überführt und über die Leistungszufuhr an den Widerstand geregelt. Diese Vorgehensweise erwies sich für die Versuche als sehr praktikabel und ermöglichte eine autarke Arbeitsweise der Anlage über Zeiträume von einer Woche bevor ein Gefäßwechsel vollzogen werden musste.
- Der Einbau von Iso-Boxen in die Wärmeschränke. Die Undichtigkeiten der Wärmeschränke wurden abgestellt, indem in diese verschließbare gasdichte Edelstahlkisten integriert wurden (Bild 8). Die Kisten wurden mittels einer Vielzahl von Gewindebolzen und Flügelmuttern verschlossen. Die Abdichtung der Öffnung erfolgte mittels einer Glasbanddichtung. Die Stickstoffzufuhr in die Kisten wurde mittels einer Edelstahlrohrleitung umgesetzt, die an der Rückseite der Wärmeschränke in die Kammern führte. Hierdurch konnte die Einbringung des Stickstoffs erfolgen. Die Abfuhr des verunreinigten Stickstoffs erfolgte über eine zweite analog aufgebaute Leitung. Da durch den Wegfall der Umwälzanlage keine erzwungene Bewegung des Stickstoffs realisiert werden konnte, wurde dem System ein leichter Überdruck durch die Zufuhr gegeben. So wird der Stickstoff kontinuierlich ausgetauscht und die Verunreinigungen an die Umgebungsluft abgegeben. Der Luftaustausch im Versuchsraum erfolgt durch eine leistungsstarke Lüftung. Als Vorteil ergab sich hieraus gegenüber dem höheren Aufwand des Probenhandlings eine gleichmäßigere Temperaturverteilung innerhalb des Probenraums.

Durch die durchgeführten Änderungen kann eine Umgebungsatmosphäre realisiert werden, die eine Restsauerstoffkonzentration von weniger als 0,5% ermöglicht. Durch den zusätzlichen Arbeitsschritt der Kistenverschraubung stieg der Entnahmeaufwand deutlich. Allerdings sind grundsätzliche Änderungen des Materialverhaltens aufgrund des geänderten Einlagerungskonzepts nicht zu erwarten.

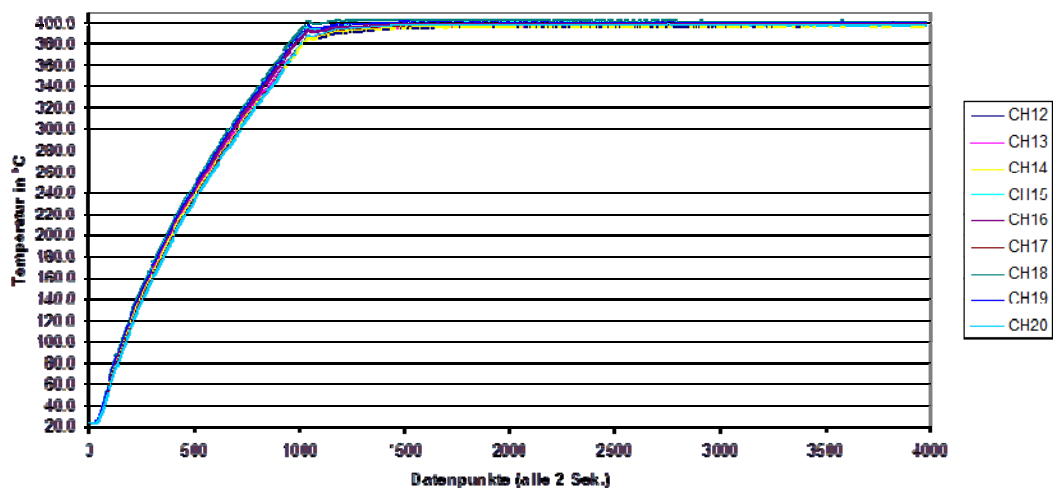


**Bild 8: Behälter zur gasdichten Einlagerung in Stickstoff**

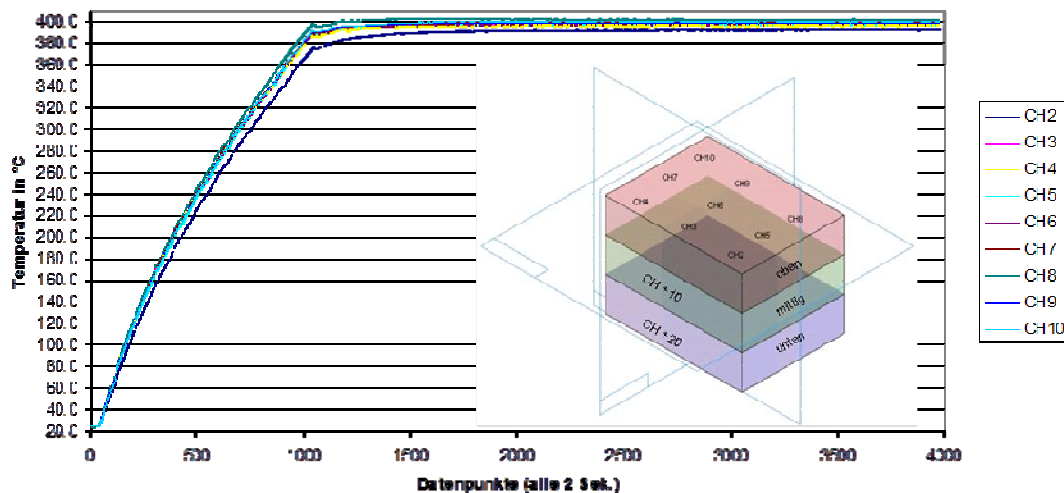
Zudem wurde jeder Wärmeschrank mit PT100-Temperatursensoren instrumentiert, so dass die Temperaturen permanent erfasst werden können. Hierfür wurde durch den Anlagenbauer ein Temperaturmesssystem aufgebaut, welches die Einhaltung der vorgegebenen Temperaturen permanent kontrolliert und dokumentiert. Vor Beginn der Versuche wurden die Wärmeschränke bei voller Beladung mit Proben thermisch vermessen und Ungleichmäßigkeiten in der Temperaturverteilung beseitigt (Bild 9). Der gesamte Umbau und die Neukonzeptionierung der Versuchsanlage erfolgten hierbei in vollem Umfang bezüglich Arbeitsleistung und Kosten durch die durchführende Forschungsstelle und war nötig, um eine Fortführung des Projekts zu gewährleisten. Die Fertigstellung und der daraus resultierende Beginn der Einlagerungsversuche erfolgten im April 2009.



Rampe 1 mittig



Rampe 1 oben



Rampe 1 unten

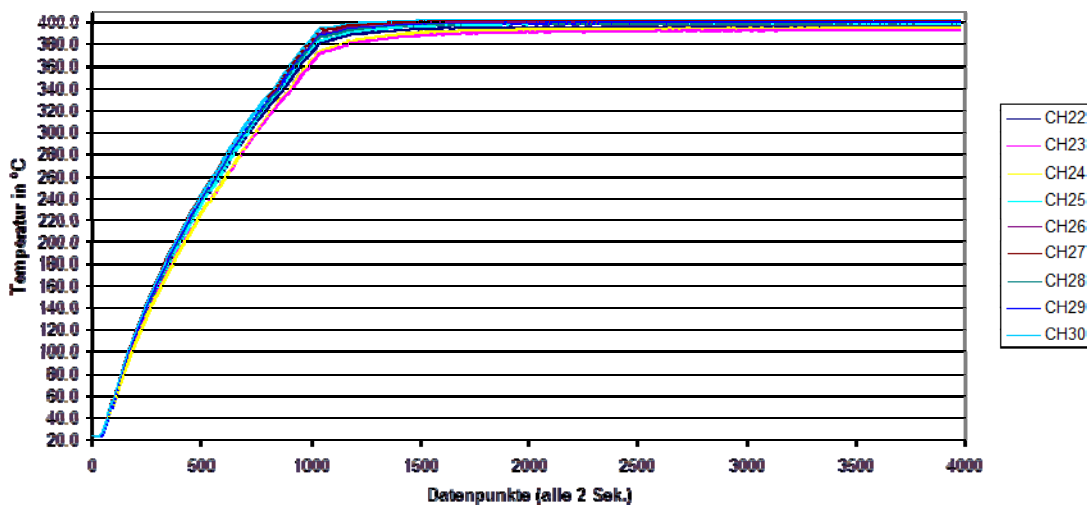


Bild 9: Messung der Temperaturkonstanz der Wärmeschränke in verschiedenen Ebenen bei Umluftbetrieb

### 3.2.3 Materialauswahl und Materialprüfungen

#### 3.2.3.1 Materialprüfungen

Zur Separation der Alterungsmechanismen wurden folgende Messungen durchgeführt:

- zerstörungsfreie Prüfverfahren wie
  - Masseverlust
  - dielektrische Kennwerte
  - Teilentladungsmessung
- zerstörende Prüfverfahren wie
  - 1-Minuten-Prüfspannung bzw. Durchschlagspannung
  - Zugfestigkeit
  - Biegefestigkeit

Hierbei kamen – mit Ausnahme des Masseverlustes – nicht alle der aufgeführten Verfahren bei jedem Material zur Anwendung. Vielmehr erfolgte eine Auswahl der jeweils anzuwendenden Prüfverfahren durch Abstimmung mit den im projektbegleitenden Ausschuß vertretenen Materialherstellern und -anwendern in Hinblick auf die Relevanz für das jeweilige Material. Ebenso wurde der für das jeweilige Material und Prüfmerkmal gültige Grenzwert abgestimmt (z.B. Abfall der Eigenschaft auf 50 % des Ausgangswertes oder Erreichen eines festen Grenzwertes). Die Vorgaben aus IEC 60216-2 und IEC 60216-3 wurden hierbei berücksichtigt.

Aufgrund der im Projektablauf entstandenen Verzögerungen wurde das Versuchsprogramm komprimiert und die Anzahl der Lagerungsperioden von anfänglich sechs auf minimal vier reduziert. Hierdurch ist allerdings keine Beeinträchtigung der Ergebnisse zu erwarten.

#### 3.2.3.2 Materialauswahl

Die im Folgenden aufgeführten, hinsichtlich der werkstofflichen Zusammensetzung und der Anwendungsform aufeinander abgestimmten Produkte wurden im Rahmen des Projektes untersucht.

- **Klebeband auf Basis von Polyimid-Folie mit Silikonklebstoff**

Bezeichnung: 92 Electrical Tape

Kurzbezeichnung: PI-S

Hersteller: 3M Deutschland GmbH

- **Klebeband auf Basis von Polyimid-Folie mit Acrylatklebstoff**

Bezeichnung: 1205 Electrical Tape

Kurzbezeichnung: PI-A

Hersteller: 3M Deutschland GmbH

- **Klebeband auf Basis von Polyester-Folie mit Acrylatklebstoff**

Bezeichnung: CMC 10966, Breite 25 mm

Kurzbezeichnung: PET-A

Hersteller: CMC Klebtechnik GmbH

- **NMN-Folie (NOMEX/MYLAR/NOMEX)**

Bezeichnung: TRIVOLTHERM N 80 0,22 mm

Kurzbezeichnung: NMN-F

Hersteller: August Krempel GmbH + Co. KG

- **Polyurethan-Lackdraht**

Bezeichnung: UR Lackdraht SH Sold V 180,  
0,8 mm, Grad 2

Kurzbezeichnung: PUR-L

Hersteller: Synflex Elektro GmbH + Co. KG

- **Lötstopplack auf Epoxidharz-Basis**

Bezeichnung: ELPEMER SD 2469 FLEX

Kurzbezeichnung: EP-L

Hersteller: Lackwerke Peters GmbH & Co. KG

- **Epoxidharz-Vergussmasse**

Bezeichnung: Rhenatech EP 5100

Kurzbezeichnung: EP-V

Hersteller: Elantas Beck Electrical Insulation GmbH

- **Rieselfähige Epoxidharz-Formmasse**

Bezeichnung: EPOXY 3582

Kurzbezeichnung: EP-F

Hersteller: Raschig GmbH

- **Schichtpressstoff auf Epoxidharz-Basis**

Bezeichnung: PREGNIT N11

Kurzbezeichnung: EP-P

Hersteller: August Krempel GmbH + Co. KG

- **Hochtemperatur-Polyamid 6-Formmasse**

Bezeichnung: Durethan PA6

Kurzbezeichnung: PA6-F

Hersteller: Lanxess

- **Hochtemperatur-PBT-Formmasse**

Bezeichnung: Pocan PBT

Kurzbezeichnung: PBT-F

Hersteller: Lanxess

### 3.2.3.3 Zerstörungsfreie Prüfverfahren

Im Rahmen der zerstörungsfreien Werkstoffprüfung werden insbesondere der Masseverlust sowie die dielektrischen Eigenschaften (Permittivität und dielektrischer Verlustfaktor  $\tan \delta$  nach IEC 60250) untersucht, daneben werden auch elektrische Widerstandswerte bestimmt.

#### ***Dielektrische Eigenschaften***

Der dielektrische Verlustfaktor  $\tan \delta$  wird als besonders sensibler Indikator für Alterungsvorgänge herangezogen. Er wird im Rahmen der hier geplanten Untersuchungen nicht als Prüfkriterium zur direkten Bestimmung eines Temperaturindex herangezogen.

Die Messung [Ble 40, Wür 66] erfolgte an nahezu allen Materialien, und zwar nach IEC 60250 [Norm IEC 69]. Bei dem Polyurethan-Lackdraht (PUR-L) sollte gemäß IEC 60851-5 [Norm DIN I 05, Norm DIN II 05] gemessen werden. Geplant war die Kontaktierung bei plattenförmigen und rohrförmigen Proben mit hochleitenden Gummielektroden, wurde jedoch zur Steigerung der Messgenauigkeit durch eine Kontaktierung mit Leitsilber ersetzt. Somit wurde die Anzahl der notwendigen Probekörper erhöht, da bereits mit Silber kontaktierte Probekörper nicht wieder eingelagert werden konnten. Somit war diese Prüfung entgegen der ursprünglichen Planung als zerstörend zu beurteilen, weshalb der daraus resultierende Prüfaufwand deutlich anstieg, da jeder Probekörper vor der Prüfung mit Leitsilber kontaktiert werden musste.

#### ***Masseverlust***

Der Masseverlust ist ein innerhalb des Prüfverfahrens nach IEC 60216 sehr gebräuchliches Prüfmerkmal, da er relativ einfach zu bestimmen ist. Bei Materialien, die zum Ausgasen niedermolekularerer Bestandteile neigen (z.B. der Klebstoff auf Klebebändern) wird eine Konditionierungsphase bei der Bewertung des Masseverlustes als Prüfmerkmal berücksichtigt.

In Hinblick auf einen für die spätere Anwendung relevanten Temperaturindex ist der Masseverlust im Vergleich zu anderen Prüfmerkmalen in seiner Aussagekraft beschränkt. In der Regel sind daher mechanische oder elektrische Kennwerte für eine aussagekräftige Charakterisierung des thermischen Langzeitverhaltens vorzuziehen. Im Rahmen des Projekts kommt der Bestimmung des Masseverlustes an den warmgelagerten Probekörpern jedoch besondere Bedeutung zu, da dieser mit begleitenden Prüfungen mittels Thermogravimetrischer Analyse (TGA) korreliert werden sollte. Die dergestalt gewonnenen Daten ermöglichen theoretisch eine Aussage zum Einfluss unterschiedlicher Prüfatmosferaen auch auf andere Kennwerte wie z.B. Durchschlagfestigkeit oder Zugfestigkeit. Der Masseverlust wurde an allen eingelagerten Materialien bestimmt.

### ***Teilentladungsmessungen***

Zur Detektion etwaiger Risse oder Poren in den Proben wurden Teilentladungsmessungen bei Immersion in Schwefelhexafluorid (SF<sub>6</sub>) und mittels Kontaktierung mit Rogowski-Elektroden durchgeführt. Die einen Sauerstoffangriff verstärkenden durch Alterungsprozesse provozierten Fehler im Material können so theoretisch in Ihrem Entwicklungsprozess zeitabhängig quantifiziert werden. Dabei wird darauf geachtet, die Proben nicht durch zu starke Teilentladungseinwirkung zu schädigen, d.h. die Messungen werden in kurzer Zeit und auf einem moderaten Spannungsniveau oberhalb der Teilentladungs-Einsatzspannung erfolgen. Dennoch zeigten einige Probekörper bereits kurz nach Einsetzen der Teilentladungen einen Durchschlag und wurden somit unbrauchbar. Die Durchführung dieser Messungen erfolgte im Fachgebiet Hochspannungstechnik der Technischen Universität Darmstadt (Herrn Prof. V. Hinrichsen).

Die Messungen erfolgen an den Materialien PI-S, EP-V, EP-P, EP-F, PBT-F und PA6-F.

### **3.2.3.4 Zerstörende Prüfverfahren**

Als weiteres Prüfkriterium ist für jedes Material die Bestimmung einer mechanischen Größe (z.B. Schlagzähigkeit und/oder Zugversuch, je nach Probenart) als zerstörende Prüfung erfolgt. Der Aufwand für die zerstörende Prüfung ist vergleichsweise hoch, da eine sehr große Zahl von Probekörpern untersucht werden musste.

### ***Durchschlagfestigkeit und 1-Minuten-Prüfspannung***

Die Durchschlagspannung und die 1-Minuten-Prüfspannung sind wichtige Kenngrößen für Elektro-Isolierstoffe, die höheren Spannungen widerstehen müssen. Die Bestimmung der Durchschlagspannung erfolgt als Kurzzeitprüfung durch langsames Steigern der an den Probekörper angelegten Spannung, und zwar nach IEC 60243-1 [Norm DIN 99] für die Materialien NMN-F und EP-L. Bei dem Material PUR-L wird die Durchschlagspannung gemäß IEC 60851-5 [Norm DIN I05, Norm DIN II 05] geprüft.

Zur Bestimmung der 1-Minuten-Prüfspannung wird die Spannung in Stufen nach einem in IEC 60243-1 festgelegten Schema im Abstand von jeweils einer Minute bis zum Durchschlag gesteigert.

Die 1-Minuten-Prüfspannung wurde für die Materialien PI-S, PI-A und PET-A durchgeführt.

### ***Zugfestigkeit und Biegefestigkeit***

Zugfestigkeit und Biegefestigkeit sind wichtige Kenngrößen, die zur Charakterisierung des mechanischen Materialverhaltens herangezogen werden. Sie sind für eine Bewertung der mechanischen Eigenschaftsprofils (Festigkeit, Zähigkeit) besonders gut geeignet und stellen klassische Kennwerte der Werkstoffprüfung dar. Des Weiteren ist die Prüfschärfe und die Sensibilität für Alterungsprozesse (Versprödung) besonders hoch.

Die Zugfestigkeit wurde an der NMN-Folie (NMN-F) bestimmt. Die Biegefestigkeit wurde an den Formstoffen EP-V, EP-P, EP-F PBT-F und PA6-F ermittelt.

Die Bestimmung erfolgt nach den Internationalen Normen ISO 178 (Biegefestigkeit) [Norm DIN 03] und ISO 1924 (Zugfestigkeit) [Norm DIN II 95].

## 4 Versuchsdurchführung

### 4.1 Versuchsparameter

Bedingt durch die an IEC 60216 angelehnte Vorgehensweise bei der Versuchsdurchführung sowie durch die bei einer konservativen Lebensdauerbetrachtung nur beschränkt mögliche Extrapolation des thermischen Langzeitverhaltens im thermischen Beständigkeitsdiagramm (maximal um den Faktor 4) zur Ermittlung des Temperaturindex bei 20 000 h sind für jeden zu prüfenden Werkstoff sowie für jede darzustellende Werkstoffeigenschaft mindestens 5 000 h Versuchszeit erforderlich. Hieraus ergaben sich die in Tabelle 1 aufgezeigten Einlagerungszeiten. Diese ergaben sich auch aus der durch den eingetretenen Zeitverzug notwendigen Komprimierung der Prüfzeiten und stellen in Anbetracht der zur Verfügung stehenden Gesamtzeit das Optimum dar.

**Tabelle 1: Einlagerungsperioden und zugehörige Lagerungsdauer**

Einlagerung	Lagerungsdauer in Stunden
W1	bis ca. 300
W2	bis ca. 1500
W3	bis ca. 9000
W4	bis ca. 2500
W5	bis ca. 1000

Aufgrund der wenig bekannten Alterungsverhalten der Materialien erfolgten die ersten zwei Einlagerungsperioden gemäß einer Vorabanschätzung bei der Temperaturwahl. Insbesondere die Einlagerungen unter Stickstoff, für die im Vorfeld keinerlei Erfahrungswerte vorhanden waren, basierten auf einer Grobeinschätzung. Aus diesem Grund zeigten sich zu Beginn gewisse Einschränkungen in der Aussagefähigkeit der Messreihen, da insbesondere durch die hohe Anzahl an zu prüfenden Probekörpern, die Kennwertermittlung oftmals erst deutlich verzögert erfolgen konnte und so das Materialverhalten nicht immer zeitnah abgeschätzt werden konnte. Hinzu kam, dass durch die großen Verzögerungen bei der Inbetriebnahme der Anlage, die eingeplanten Redundanzzeiten wegfielen.

Das Prüfprogramm musste zudem auf 4 bis 5 Einlagerungsperioden reduziert werden, um Ergebnisse während der Laufzeit sicherstellen zu können. Die fünfte Einlagerungsperiode diente hierbei als Bestätigungs- und Aufbereitungsperiode in der die Einlagerung bei einer bereits erfolgten Lagerungstemperatur wiederholt wurde, um fehlende Messpunkte zu ergänzen bzw. das insbesondere in den Stickstoffwärmeschränken erfolgte Materialverhalten zu bestätigen. Hierbei zeigte sich eine gute Wiederholbarkeit der Versuche unter den gegebenen Bedingungen.

Aufgrund der während der Versuchsdurchführung aufgetretenen Kapazitätsprobleme und der dadurch verzögerten Kennwertbestimmung musste die Auswertung der Temperaturindices teilweise auf Grundlage anderer Eigenschaftsgrenzwerte erfolgen als dies normativ beschrieben ist. Dennoch ergaben sich auf dieser veränderten Basis eine größtenteils gute Aussage, die als innovativer Beitrag für die beteiligten Unternehmen des projektbegleitenden Ausschuss zu bewerten sind. Die aus den Kennwertbestimmungen ermittelten Temperaturindices und Arrheniusgeraden sind in Kapitel 5 aufgezeigt.

Für die Versuchsplanung wurde das empirisch bekannte Materialverhalten ebenso berücksichtigt, wie eine gute Vergleichbarkeit der unter Luft- und unter Stickstoffatmosphäre ermittelten Werte. Es wurde hierfür ein Unterschied im Temperaturindex  $TI_{Luft}$  zu  $TI_{N_2}$  von 10 K zu Grunde gelegt. Demzufolge ergeben sich folgende Einlagerungstemperaturen für die untersuchten Materialien.

**Tabelle 2: Einlagerungstemperaturen der Versuchsmaterialien in Abhängigkeit der Prüfatmosphäre**

Material	Einlagerungstemperatur in °C	
	Luft	Stickstoff
<b>NMN - Schichtpapier</b>	160	170
	190	200
	200	210
	220	230
<b>PA-F – TP Formmasse mit GF30</b>	175	175
	185	185
	200	200
	210	210
<b>PBT – TP Formmasse mit GF30</b>	175	175
	185	185
	200	200
	210	210
<b>EP-F – rieselfähige Formmasse</b>	185	195
	200	210
	220	230
	240	250
<b>EP-P – Schichtpresstoff</b>	185	195
	200	210
	220	230
	240	250
<b>EP-V – Vergussmasse</b>	150	180
	170	190
	180	210
	210	220
<b>EP-L – Lötstopplack</b>	170	180
	200	210
	210	220
	230	240
<b>PUR-L – Drahtlack auf Kupferdraht</b>	200	210
	220	230
	230	240
	240	250
<b>PI-A – Isolierklebeband mit Acrylat</b>	170	180
	190	200
	220	230
	240	250
<b>PI-S – Isolierklebeband mit Silikon</b>	185	195
	190	200
	240	250
	290	300
<b>PET-A – Isolierklebeband mit Acrylat</b>	170	180
	190	190
	200	200
	210	220



## 4.2 Statistische Abschätzung der Gültigkeit des Arrhenius-Ansatzes

Die Auswertung der durch begleitende Materialprüfungen ermittelten Kennwerte erfolgt mittels statistischer Methoden nach IEC 60216-3. Aufgrund statistischer Streuungen der Messergebnisse war es erforderlich diese auf die Gültigkeit des Arrhenius-Ansatzes zu untersuchen. Dies ist notwendig um bei den Ergebnissen alle wichtigen Gesichtspunkte zu prüfen, die die Herleitung der thermischen Langzeitkennwerte in ihrer Aussagekraft beeinträchtigen könnten, und um festzustellen, ob eine statistische Unzulänglichkeit von praktischer Auswirkung ist. Nach DIN EN IEC 60216-3 kommen hierbei folgende statistische Methoden zum Einsatz, die zur Auswertung herangezogen wurden:

- Arithmetischer Mittelwert und Varianz
- Fisher-Test auf Linearität
- Bartlett's  $\chi^2$ -Test
- Vertrauensbereich

Der Temperaturindex TI wird über die Extrapolation des thermischen Langzeitdiagramms ermittelt. Vorbereitend werden die Lagerungstemperaturen in K umgerechnet und im Kehrwert zu 1 000 ausgedrückt. Nach Umstellen der Geradengleichung vom Ordinaten- auf den Abszissenwert wird ebenfalls dieser Kehrwert genommen. Durch Einsetzen des Logarithmus von 20 000 Stunden ergibt sich der Temperaturindex.

Im Rahmen der Auswertung der gemessenen Eigenschaftswerte sind verschiedene Problematiken aufgetreten, welche z. T. Kompromisslösungen nötig machten.

Durch unterschiedliche Abbauraten der Prüfeigenschaften innerhalb der Gruppen kam es durch die Anordnung der Messpunkte zu Komplikationen bei der Auswahl für die Bestimmung des Temperaturindex. Für Probleme dieser Art besteht die Möglichkeit im Rahmen der Norm den Grenzwert zu ändern. Diese Änderung wurde bei mehreren Proben durchgeführt. Grundsätzlich wurde versucht, innerhalb der Materialgruppen identische Grenzwerte zu verwenden, um eine Vergleichbarkeit untereinander zu gewährleisten.

Der Vertrauensbereich gibt in diesem Zusammenhang die Sicherheit an, mit der die Extrapolationswerte zu einem fest definierten Prozentsatz (zumeist 95%) oberhalb der Kurve liegen. Mit zunehmender Entfernung vom Messbereich nimmt die Breite des Vertrauensbereichs zu und läuft daher nicht parallel zur Extrapolationskurve. Dies ist in den Ergebnissen durchgängig zu erkennen.

Der Erwartungswert ist in den Auftragsungen der Temperaturwert bei einer festgelegten Ausfallzeit, der sich aus der Regression der als Hauptgerade definierten realen Messwerte ergibt. Mit zunehmenden Bestimmtheitsmaß liegen diese Punkte deutlicher übereinander.

## **5 Ergebnisse der Einlagerungen**

Für die Interpretation der Endergebnisse wurden zu jedem untersuchten Fall die gemessenen Eigenschaftswerte über der logarithmierten Einlagerungszeit aufgetragen und das jeweilige thermische Langzeitdiagramm erstellt.

### **5.1 NMN**

Der NMN-Schichtwerkstoff wurde hinsichtlich des Masseverlusts und der Zugfestigkeit geprüft.

#### **5.1.1 Darstellung des Masseverlusts**

Die Auswertung des Masseverlusts erfolgte ohne weitere Beschränkung nach den Vorgaben der Norm. Wie in Bild 10 und 11 zu sehen, verlaufen beide Messungen erwartungsgemäß. Durch das Ausdampfen von flüchtigen Stoffen und die Zersetzung der Proben nehmen die Massen bis auf wenige Ausreißer kontinuierlich ab. Zudem weisen alle Einlagerungstemperaturen ein gleichmäßiges, annähernd paralleles Verhalten auf, welches in der Anordnung der Masseverluste den Erwartungen gegenüber dem Arrhenius-Ansatzes entspricht.

Die Werte wurden um einen Grenzwert von 96 % Restmasse ausgewertet und ergaben einen Temperaturindex TI(HIC) von 136(12,1) °C in oxidativer und 141(10,2) °C in inerter Atmosphäre. Die Betrachtung der Halbzeitintervalle verdeutlicht, dass der Masseverlust in beiden Atmosphären etwa in gleichem Maß von der Einlagerungstemperatur abhängig ist. Wie durch das homogene Verhalten der Messwerte zu erwarten ist, befinden sich die ermittelten Werte alle weit innerhalb der statistischen Grenzen.

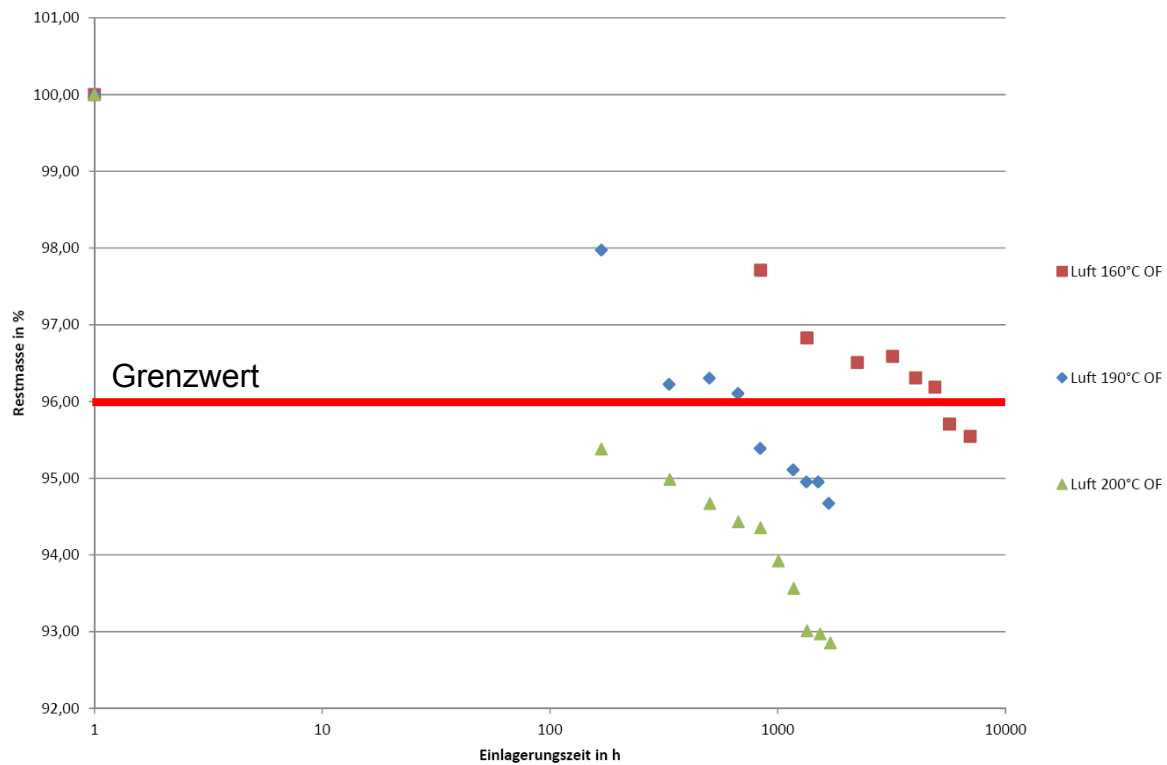
#### **5.1.2 Darstellung der Zugfestigkeit**

Auch im Zuge der Zugfestigkeitsauswertung konnte im Allgemeinen auf die Richtlinien der Norm geachtet werden. Lediglich der Grenzwert wurde, aufgrund der Lage der Verlustwerte, auf einen in der Norm als Alternative angegebenen Wert angehoben.

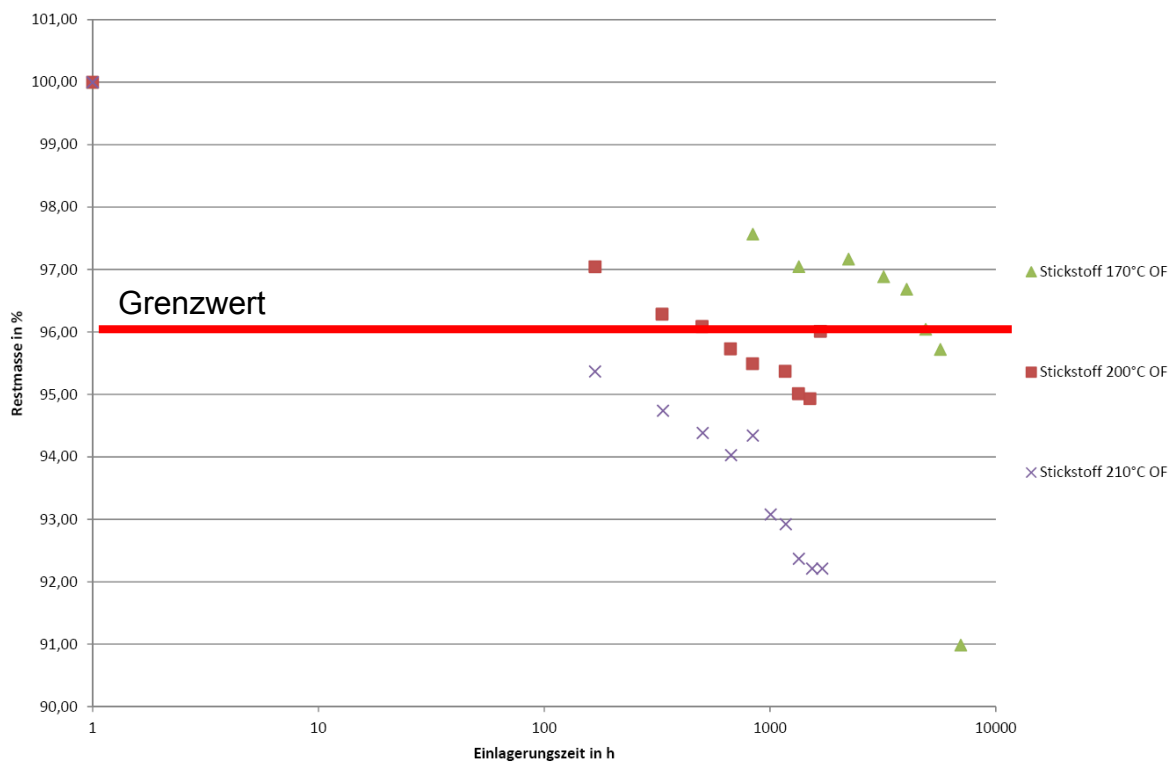
Die Abnahme der Zugeigenschaften verläuft, im Vergleich zum Masseverlust, sehr unstet ab. Trotz Streuungen und einzelnen Ausreißern über die 100 %-Marke, zeigen die Werte jedoch eine abfallende Tendenz. Zudem ist, auch wenn Kontinuität und Parallelität auf den ersten Blick kaum erkennbar sind, die grundlegend erwartete Anordnung aufzeigbar. Da die Zugfestigkeit während der Einlagerungszeit nur auf Werte von ca. 70 % abfiel, wurde ein Grenzwert von 75 % gewählt. Die Auswertung der umliegenden Werte ergab für die Sauerstoff-Atmosphäre einen Temperaturindex TI(HIC) von 149(8,4) °C und 157(8,4) °C für die Stickstoff-Prüfung. Auch hier zeigt sich, dass obwohl die Proben der inerten Atmosphäre einen höheren TI erzielen, das grundlegende Temperaturverhalten gleich ist.

#### **5.1.3 Prüfung der elektrischen Durchschlagfestigkeit**

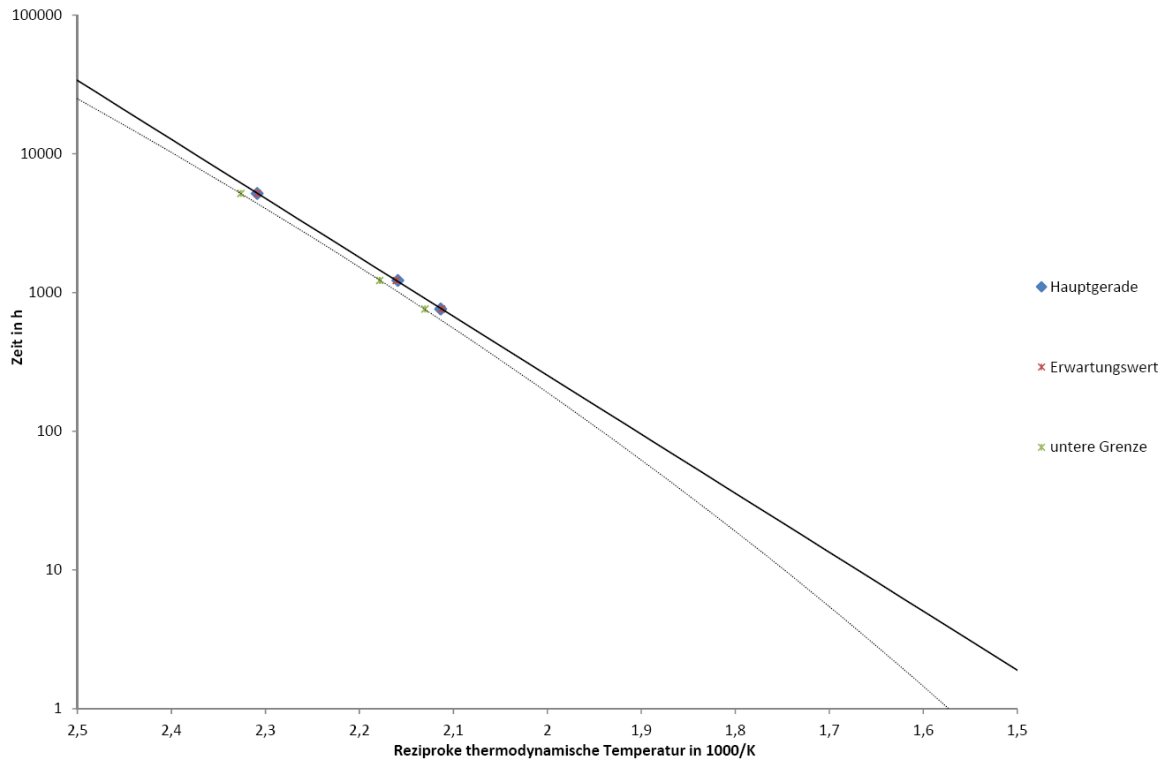
Die NMN-Folie zeigte über den erfassten Einlagerungszeitraum keine signifikante Veränderung der elektrischen Durchschlagfestigkeit wodurch eine Ermittlung der Langzeitbeständigkeit auf Basis eines Grenzwerts nicht möglich ist.



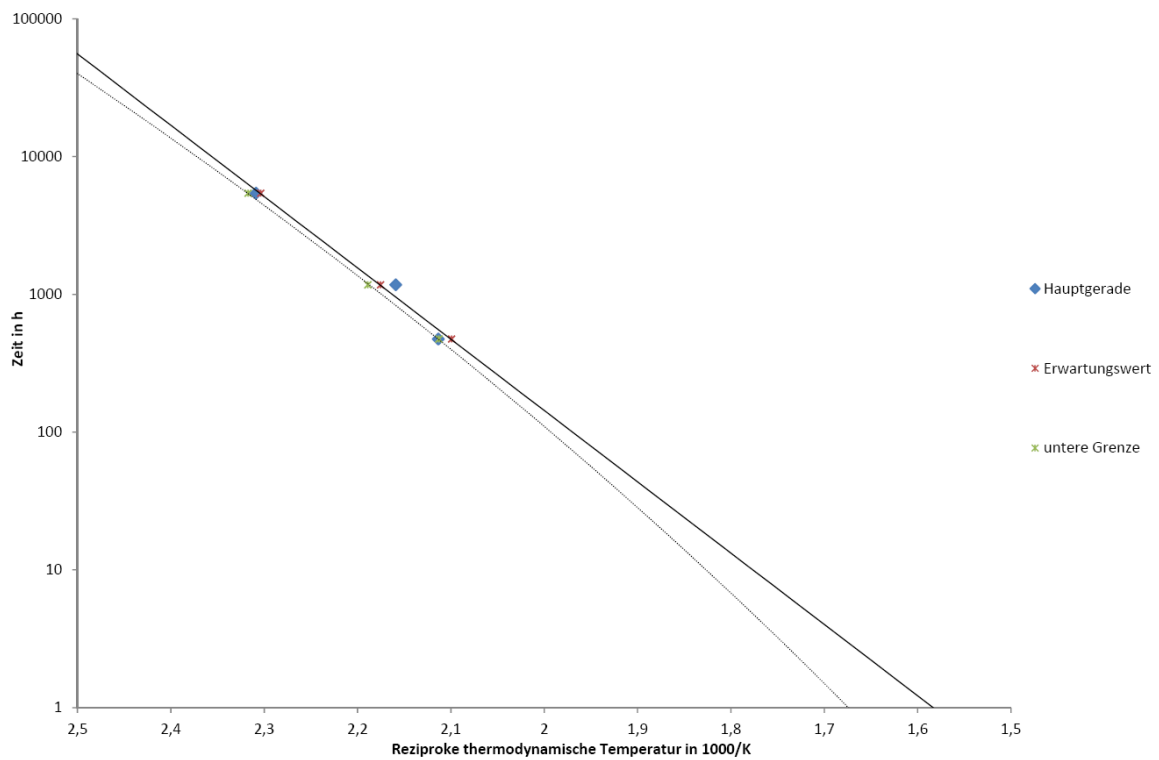
**Bild 10: Masseverlust von NMN in Luft**



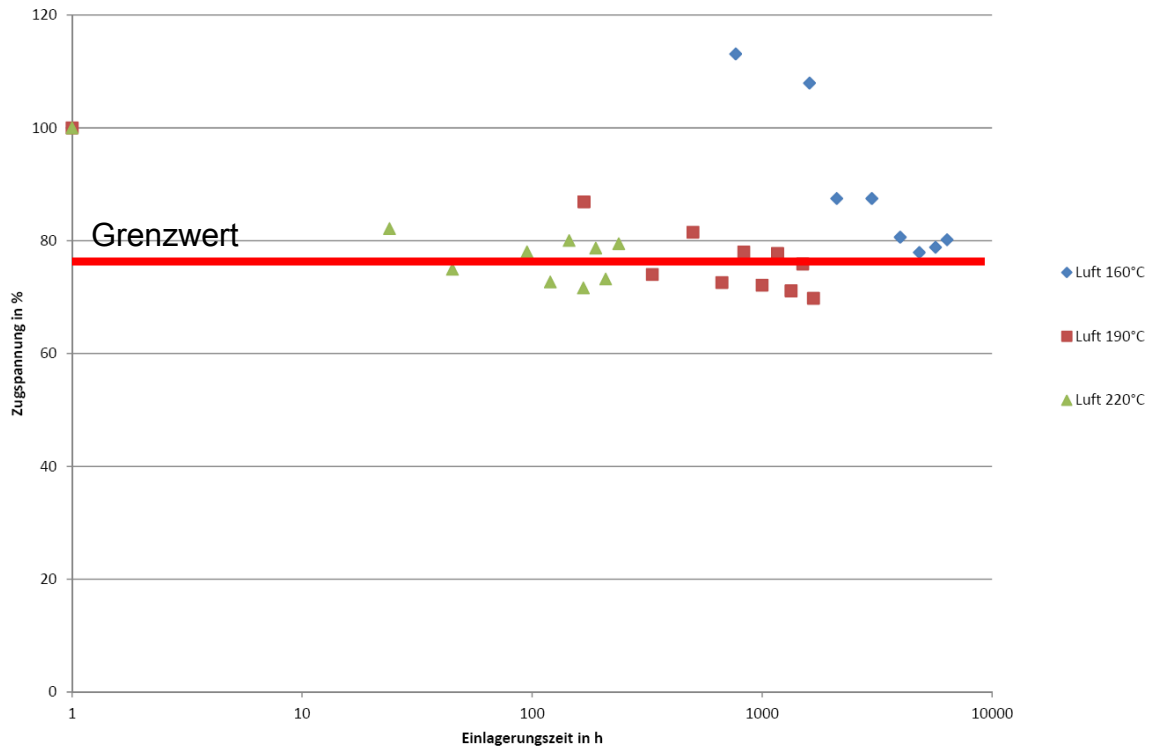
**Bild 11: Masseverlust von NMN in Stickstoff**



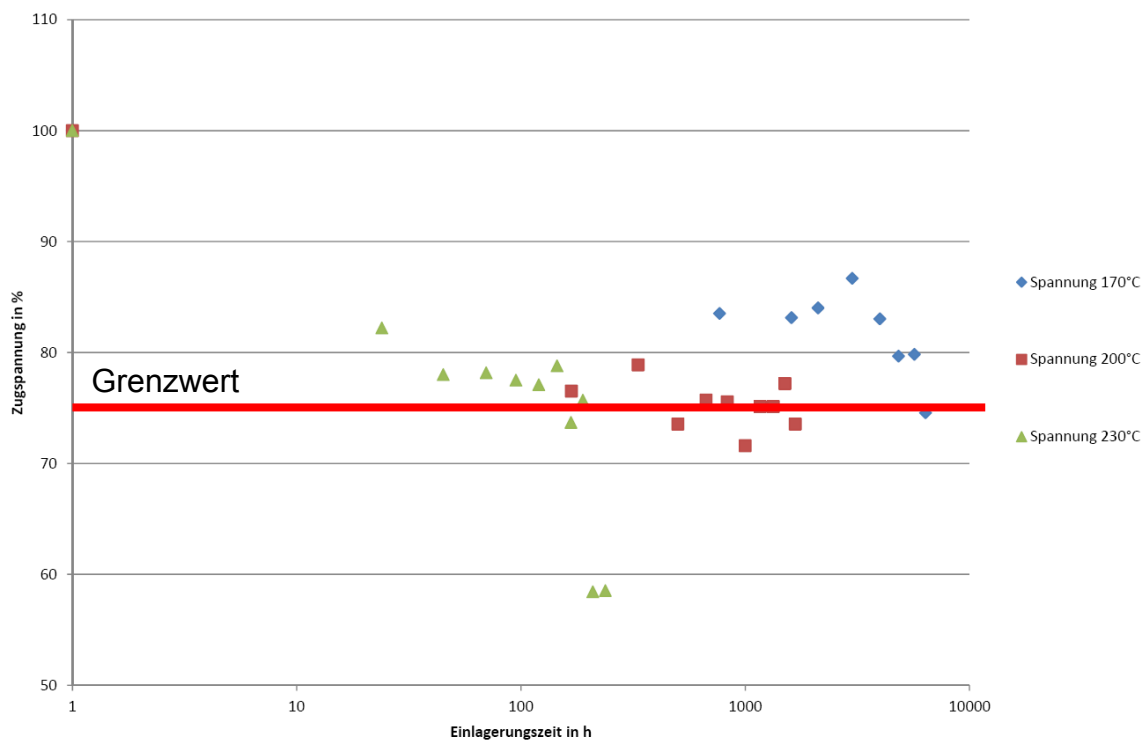
**Bild 12: Thermisches Langzeitdiagramm des Masseverlusts (96% Restmasse) von NMN in Luft**



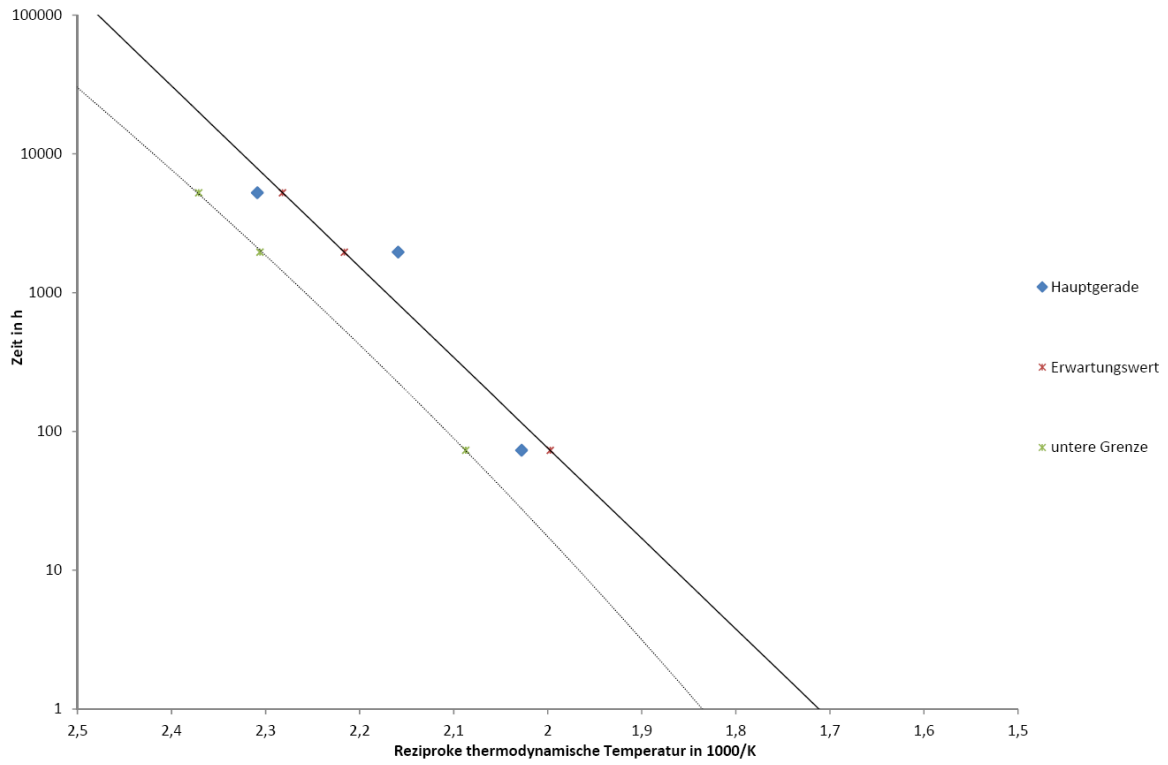
**Bild 13: Thermisches Langzeitdiagramm des Masseverlusts (96% Restmasse) von NMN in Stickstoff**



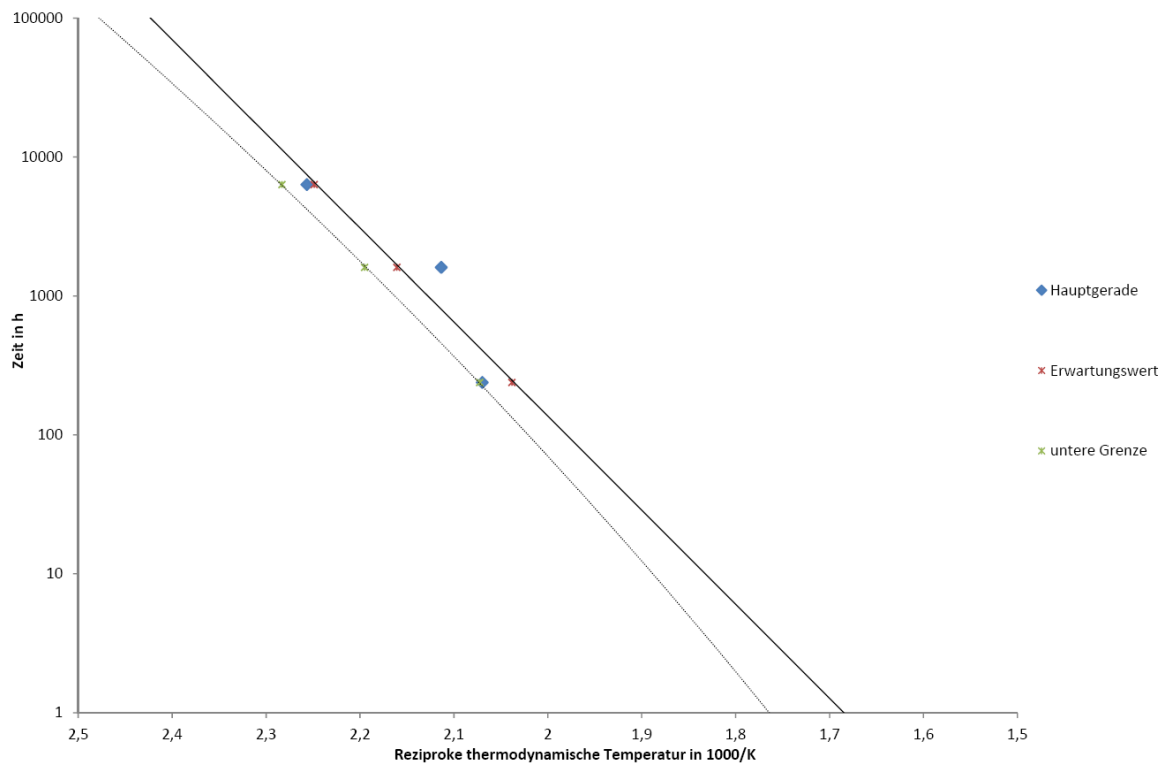
**Bild 14: Zugfestigkeitsverlust von NMN in Luft**



**Bild 15: Zugfestigkeitsverlust von NMN in Stickstoff**



**Bild 16: Thermisches Langzeitdiagramm für Zugfestigkeit (75 % Restwert) von NMN in Luft**



**Bild 17: Thermisches Langzeitdiagramm für Zugfestigkeit (75 % Restwert) von NMN in Stickstoff**

## 5.2 Thermoplastische Formmassen

Die Materialgruppe der Formmassen wurde im Hinblick auf den Masseverlust und die Biegefestigkeit untersucht. Im Fall der Biegefestigkeit konnte ein, in der DIN EN IEC 60216 vorgeschlagener, gemeinsamer Grenzwert von 75 % eingesetzt werden. Für die Auswertung des Masseverlustverhaltens wurden aufgrund der Messwertlage des PBTs zwei Grenzwerte gewählt.

### 5.2.1 Darstellung des Masseverlusts

Zunächst werden die Massenabnahmen des Polyamids näher betrachtet. Die Messpunkte zeigen in beiden Atmosphären einen klaren Verlauf ohne große Streuungen. Die Massen fallen kontinuierlich ab und zeigen grundlegend das erwartete Verhalten des Arrhenius-Ansatzes. Die Grenze konnte normgerecht auf einen Wert von 97 % Restmasse gesetzt werden.

Der Vergleich der Messwerte zeigt im Fall der Stickstoff-Atmosphäre eine homogenere Anordnung der Eigenschaftswerte als bei Sauerstoff. Zudem ergänzen sich die beiden Messungen bei einer Einlagerungstemperatur von 210 °C stimmig zu einem durchgehenden Verlauf. Trotzdem wurde durch die verhältnismäßig enge Lage der Stickstoff-Kurven die Berechnung des Temperaturindexes deutlich erschwert.

Mit dem gewählten Grenzwert ergaben sich für die stickstoffgelagerten Proben ein TI(HIC) von 163 (9,4) °C und 152 (6,6) °C für die Sauerstoffgelagerten. Die Proben der inerten Atmosphäre zeigen neben dem höheren Indexwert auch ein stabileres Verhalten in Bezug auf die Temperaturänderung.

Im Fall des PBT zeigen die Auftragungen der Messwerte ebenfalls kontinuierlich abfallende Kurven mit wenigen Ausreißern, welche grundlegend der bestehenden Erwartung folgt. Aufgrund des verhältnismäßig langsamen Abfalls der Messpunkte musste der Grenzwert, mit 99 %, außerhalb der Normvorgaben gelegt werden. Eine Extrapolation der Messwerte in dem benötigten Ausmaß wäre weder normgerecht noch möglich gewesen.

Durch den hoch angesiedelten Grenzwert erklären sich auch die ähnlichen Temperaturindizes TI(HIC) von 157(6,5) °C in oxidativer und 159(10,0) °C in inerter Atmosphäre. Auch wenn der Temperaturindex TI der Stickstoffeinlagerung nur geringfügig höher ausfällt, lässt der größere Halbzeitintervall HIC zumindest auf eine bessere Temperaturbeständigkeit schließen.

### 5.2.2 Darstellung der Biegefestigkeit

Die Ergebnisse der Biegefestigkeitsprüfung unter Sauerstoff weisen bei erster Betrachtung ein hohes Maß an Streuung auf, folgen jedoch tendenziell dem erwarteten Arrhenius-Verhalten.

Die Messungen der stickstoffgelagerten Proben zeigen bis auf wenige Ausreißer einen klareren Verlauf. In beiden Atmosphären sorgten die Ergebnisse bei 195 °C Einlagerungstemperatur für Komplikationen bei der Auswertung, da die Werte bei über 80 % enden. Hier mussten, um den gewählten Grenzwert von 75 % halten zu können, zusätzliche Punkte extrapoliert werden.

Mit Hilfe der z.T. extrapolierten Werte ergaben sich für die Stickstoff-Proben ein Temperaturindex TI(HIC) von 168(7,5) °C und für die in Sauerstoff gelagerten 155(10,0) °C.

Eine Betrachtung der PBT-Formmasse zeigt in beiden Fällen eine gleichmäßige, streuungsarme Auftragung der Messwerte.

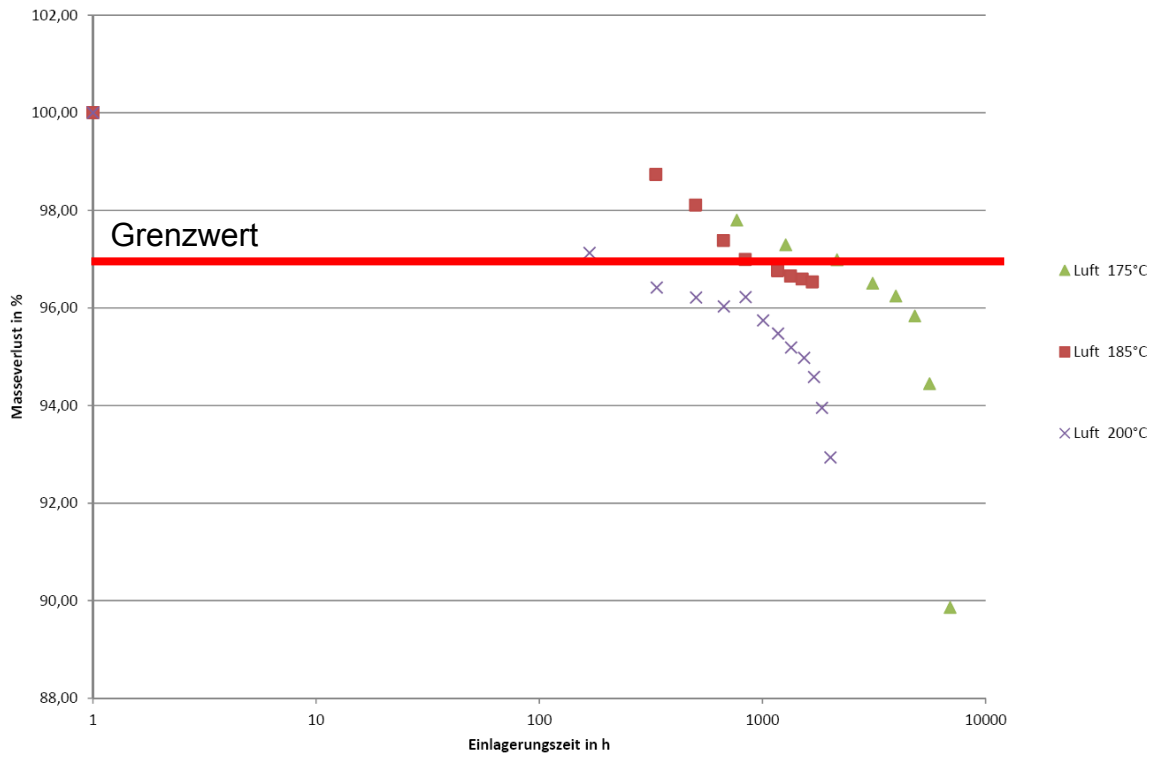
Während die sauerstoffgelagerten Proben durch homogene Verminderung der Biegefestigkeit und nahezu parallele Lage der Kurven den Arrhenius-Ansatz bestätigen, zeigen die Werte der Stickstoffeinlagerung eine starke Verschiebung der Kurven. Diese Anomalie zeigte sich auch während der Auswertung des Temperaturindexes, da zum Erreichen des Grenzwertes eine Interpolation der 210 °C-Werte notwendig war.

Die Berechnungen ergaben Index-Werte TI(HIC) von 161(6,3) °C in oxidativer und 159(6,2)°C in inerter Atmosphäre. Die niedrigere Lage des Stickstoff-Wertes ist unerwartet, allerdings im Rahmen der Lage der Messwerte begründbar. Wie die gemessenen Biegefestigkeitswerte, zeigen auch die errechneten Punkte der Hauptgeraden eine deutliche Verschiebung. Diese konnte auch durch Änderung der Messwertauswahl nicht geglättet werden.

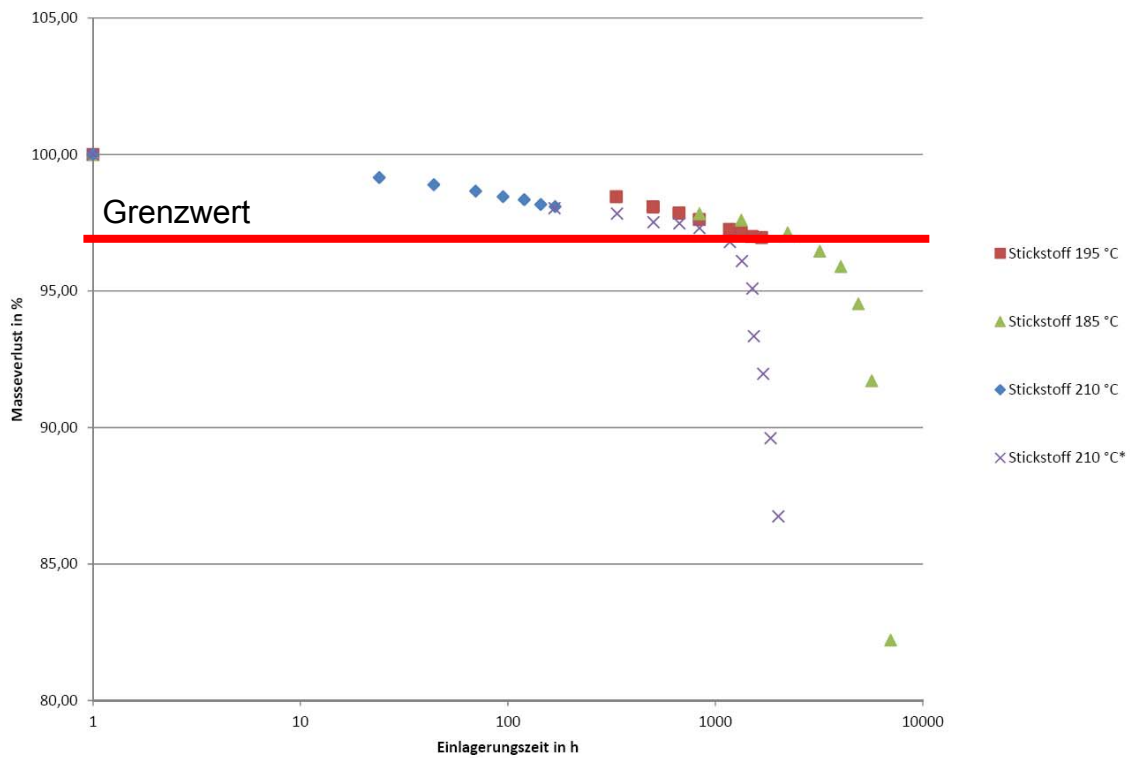
Da die errechneten Werte die statistischen Forderungen erfüllen, ist davon auszugehen, dass keine Beschränkung der Aussagekraft des Temperaturindex TI vorliegt. Es lässt sich demnach zu dem Schluss kommen, dass PBT keine besondere Anfälligkeit zu oxidativen Effekten aufweist.

Neben den Auffälligkeiten des Temperaturindex zeigen die PBT-Proben sehr niedrige, jedoch gleichmäßige Halbzeitsintervalle.

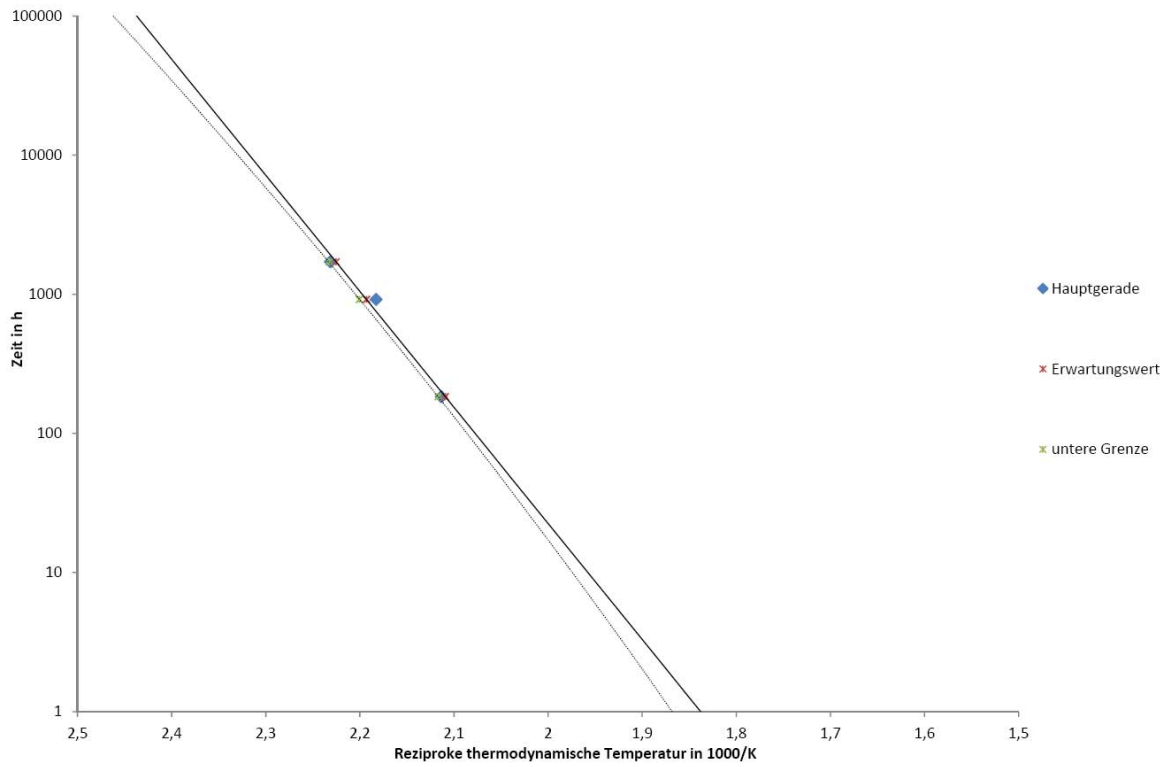




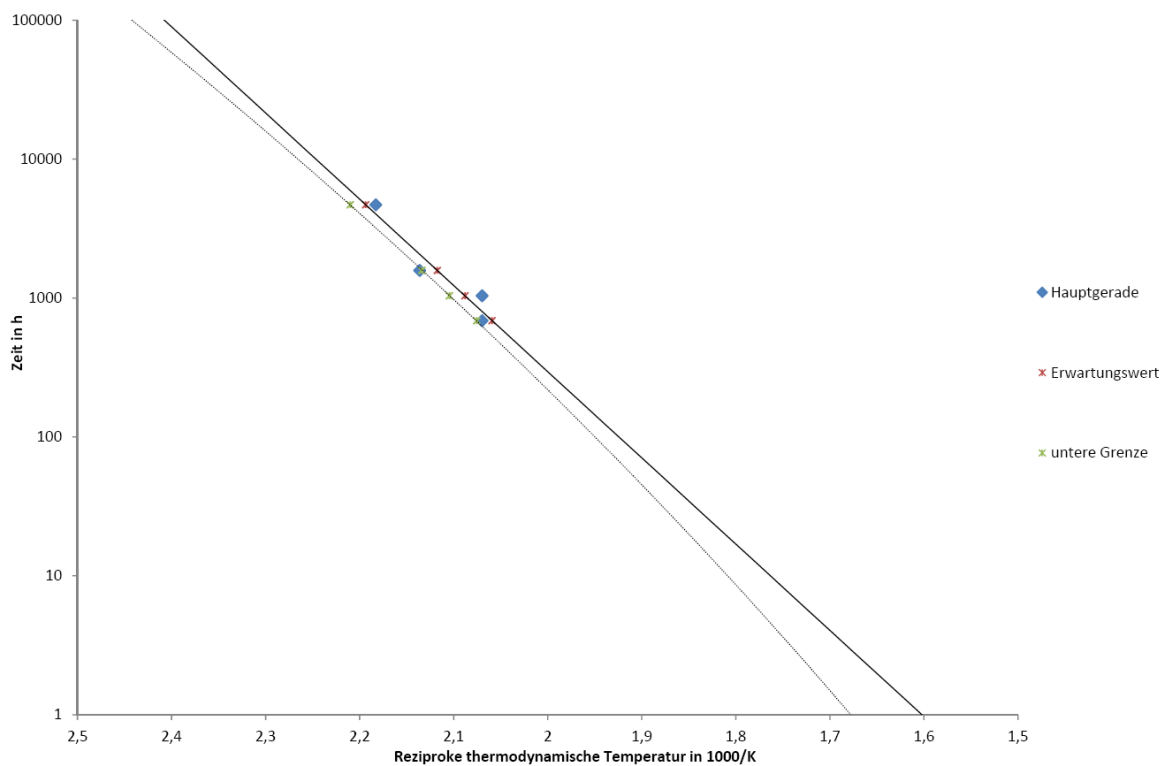
**Bild 18: Masseverlust von PA6-F in Luft**



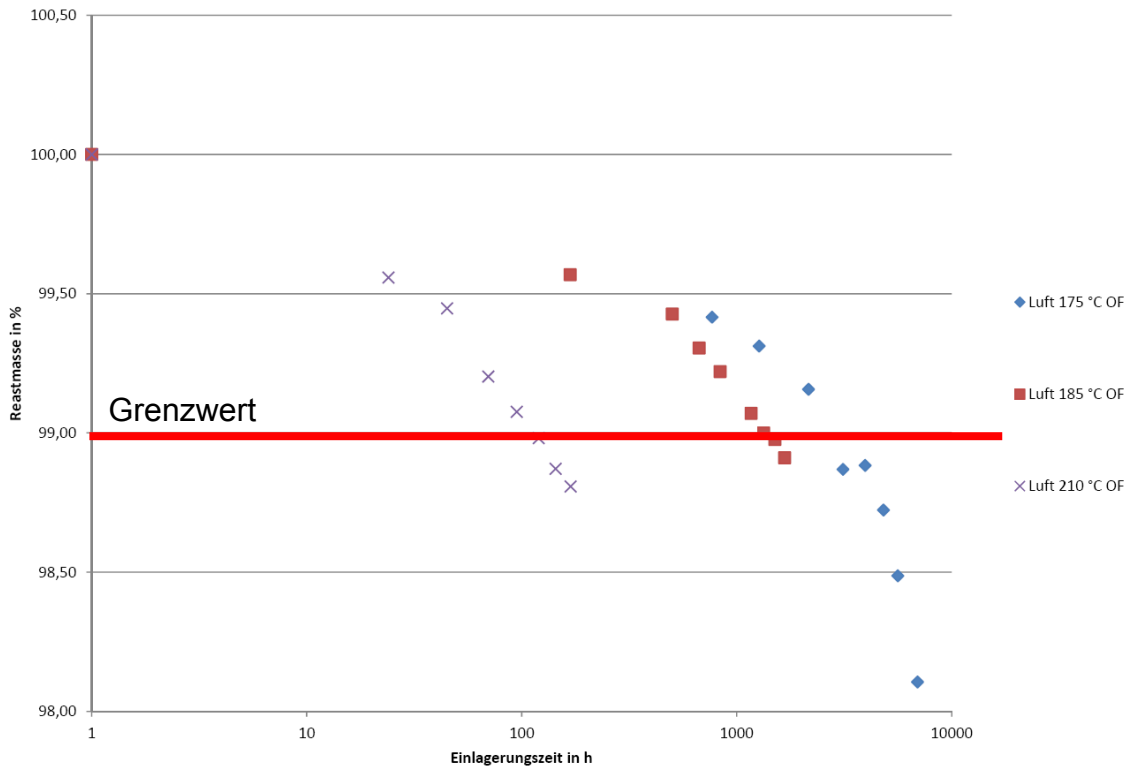
**Bild 19: Masseverlust von PA6-F in Stickstoff**



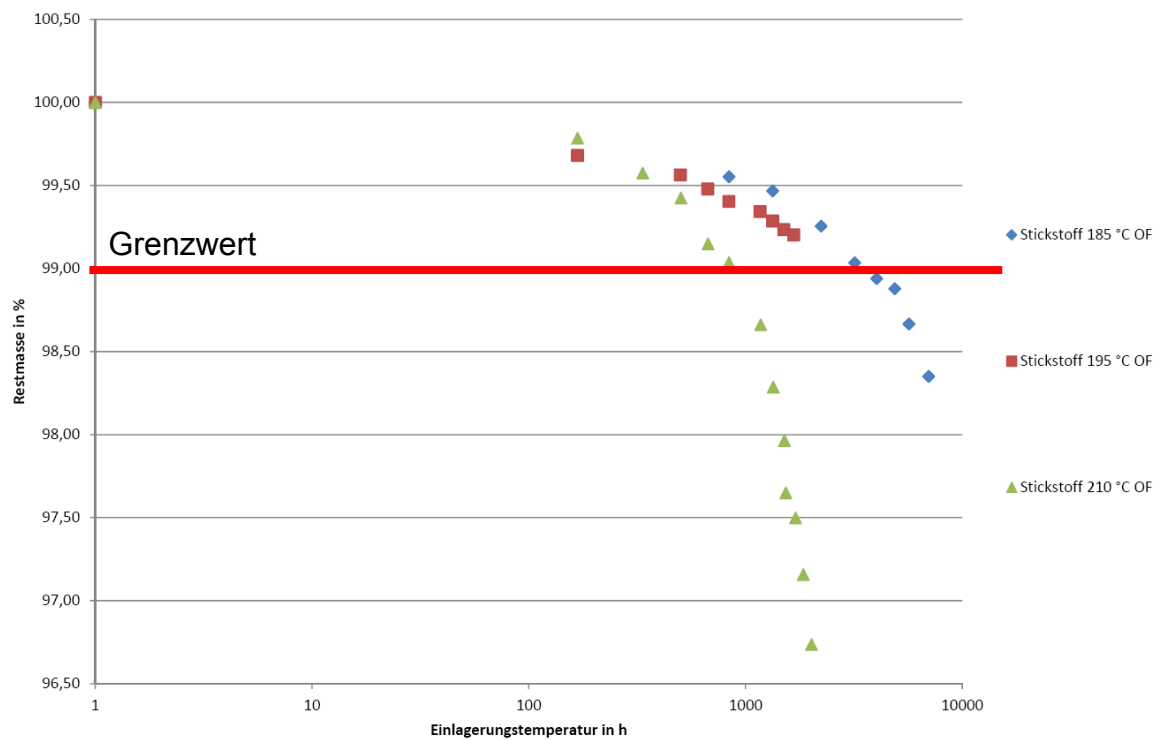
**Bild 20: Thermisches Langzeitdiagramm des Masseverlusts (97% Restmasse) von PA6-F in Luft**



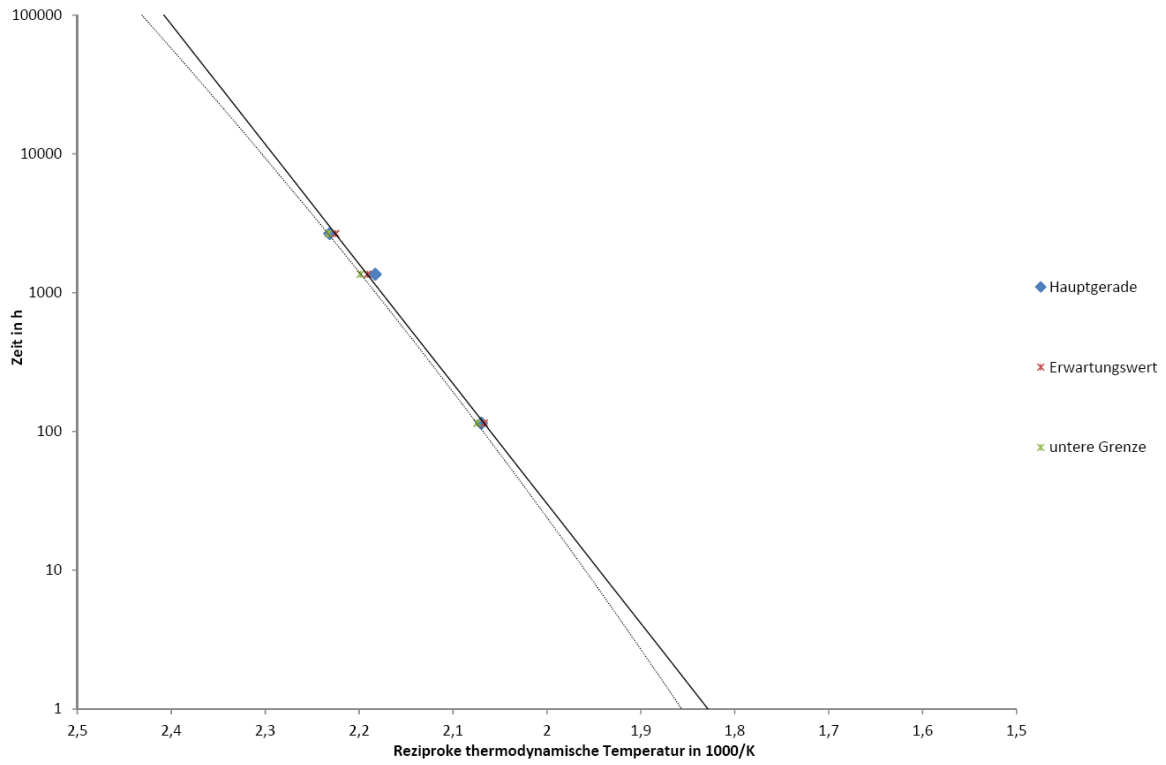
**Bild 21: Thermisches Langzeitdiagramm des Masseverlusts (97% Restmasse) von PA6-F in Stickstoff**



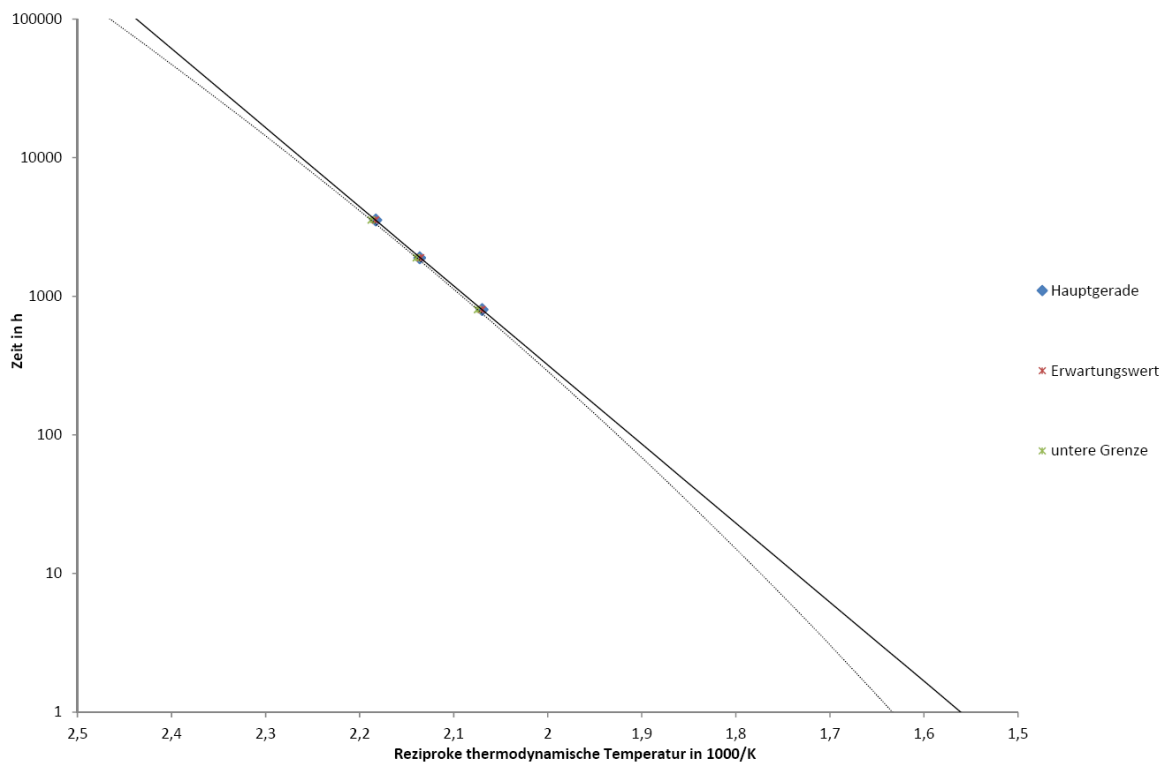
**Bild 22: Masseverlust von PBT-F in Luft**



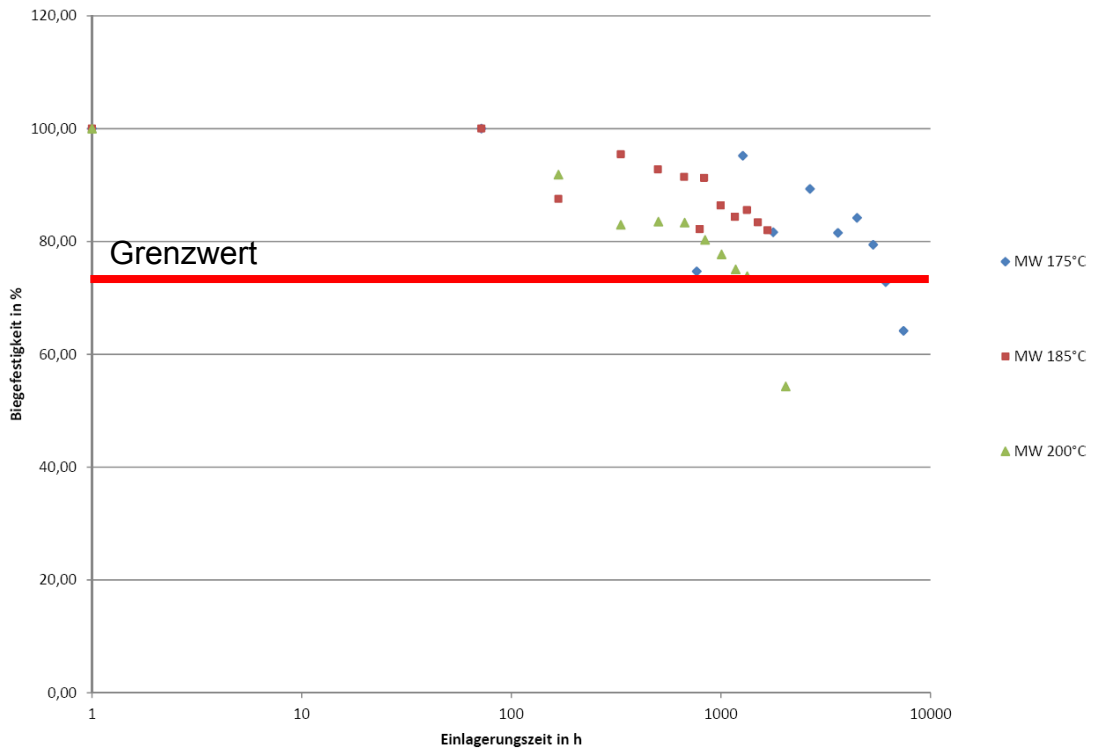
**Bild 23: Masseverlust von PBT-F in Stickstoff**



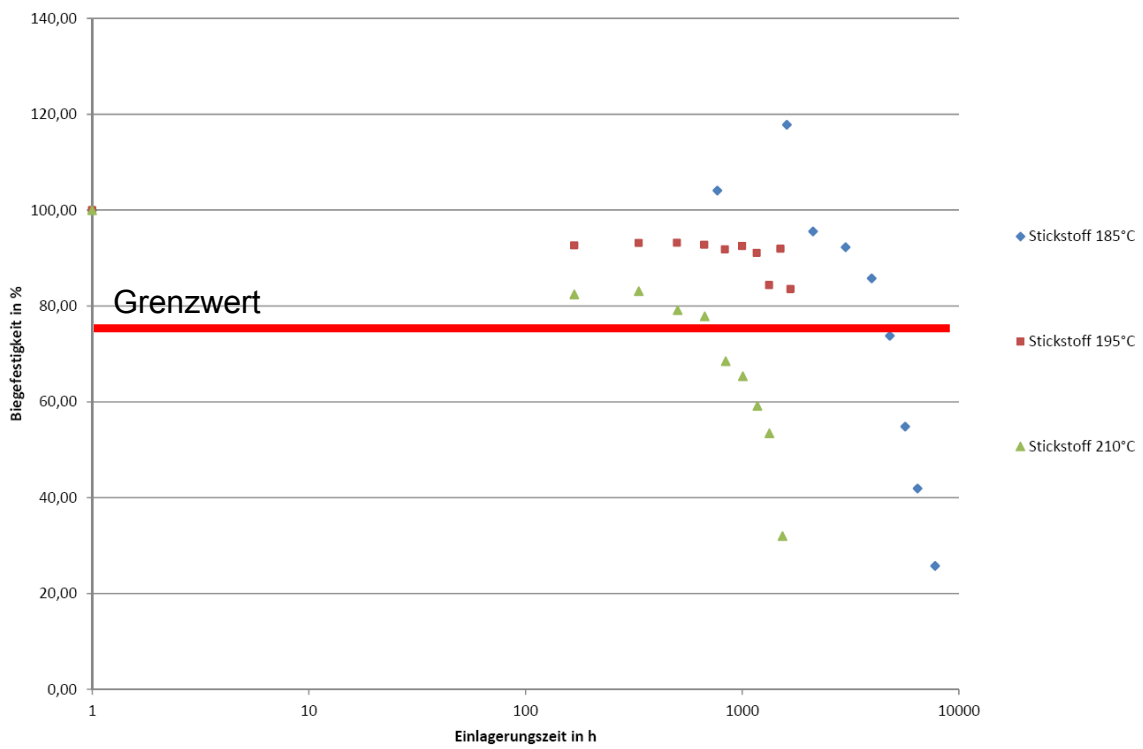
**Bild 24: Thermisches Langzeitdiagramm des Masseverlusts (97% Restmasse) von PBT-F in Luft**



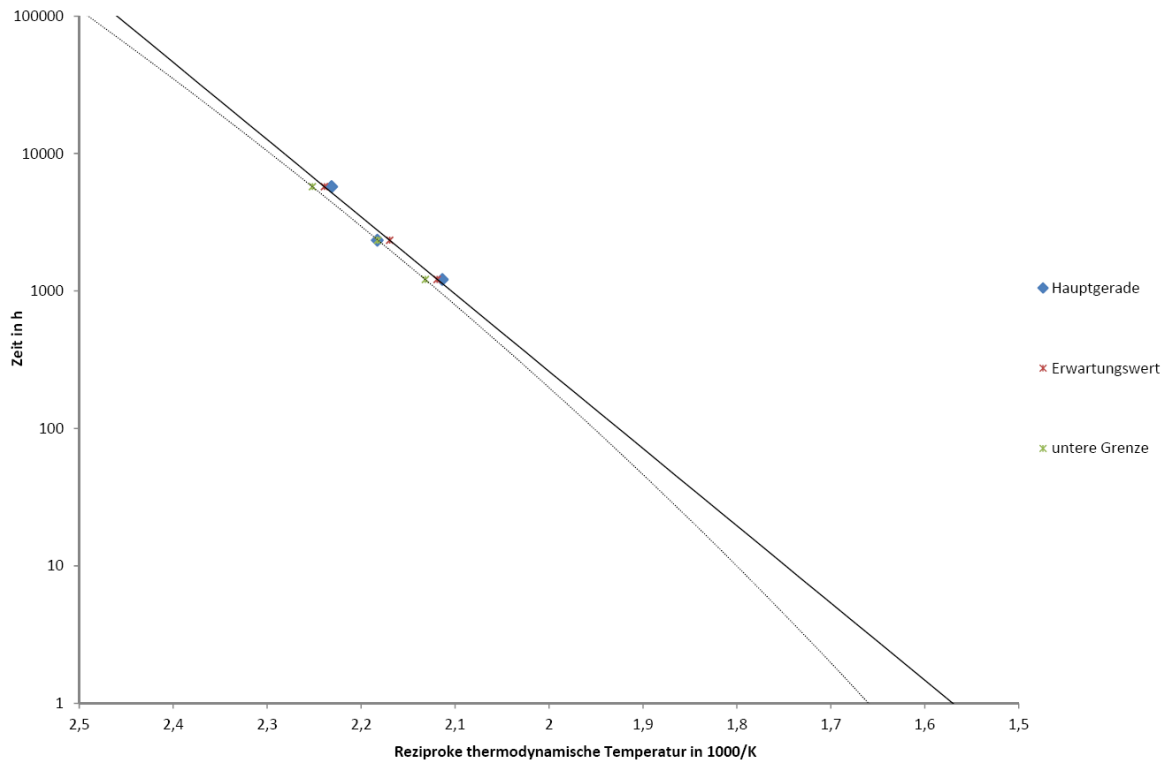
**Bild 25: Thermisches Langzeitdiagramm des Masseverlusts (97% Restmasse) von PBT-F in Stickstoff**



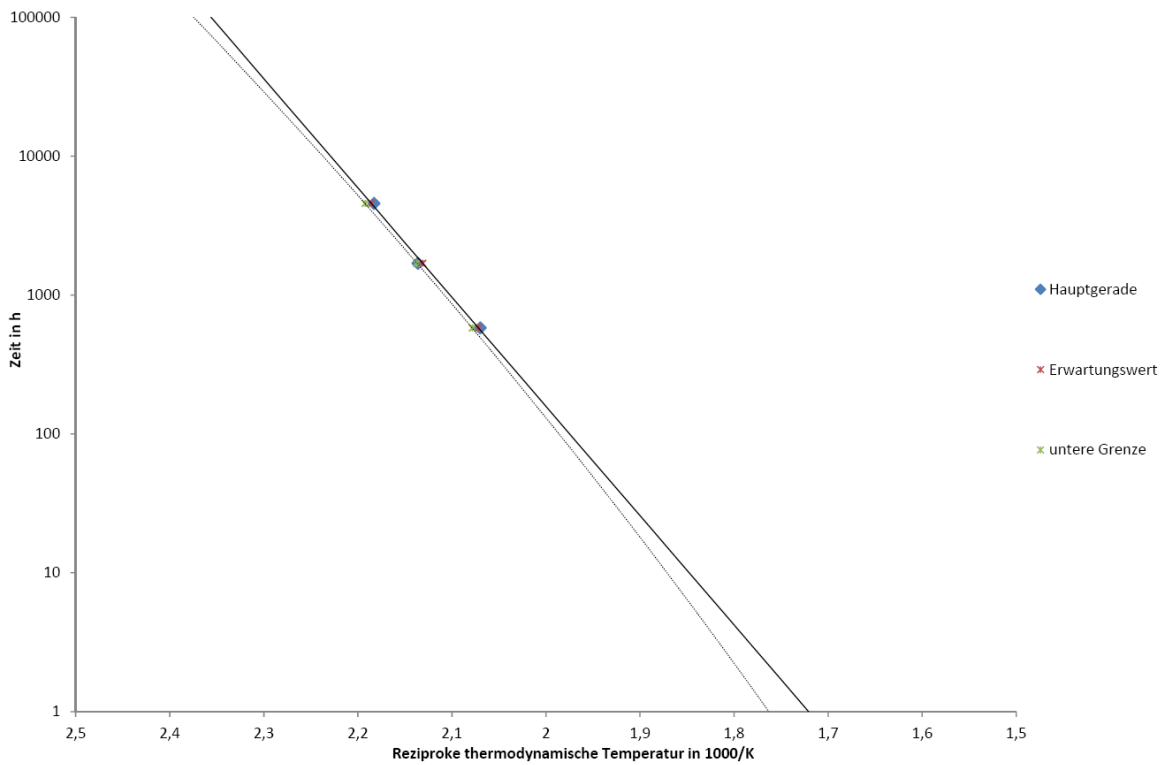
**Bild 26: Biegefestigkeitsverlust von PA-6 in Luft**



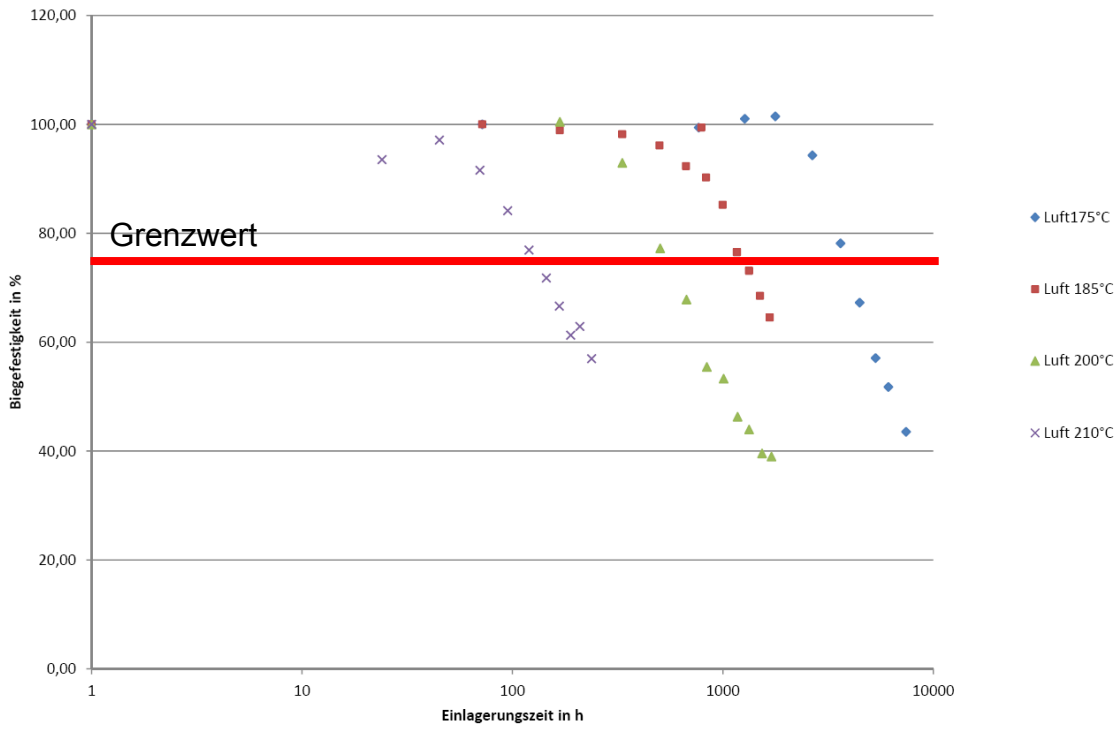
**Bild 27: Biegefestigkeitsverlust von PA6-F in Stickstoff**



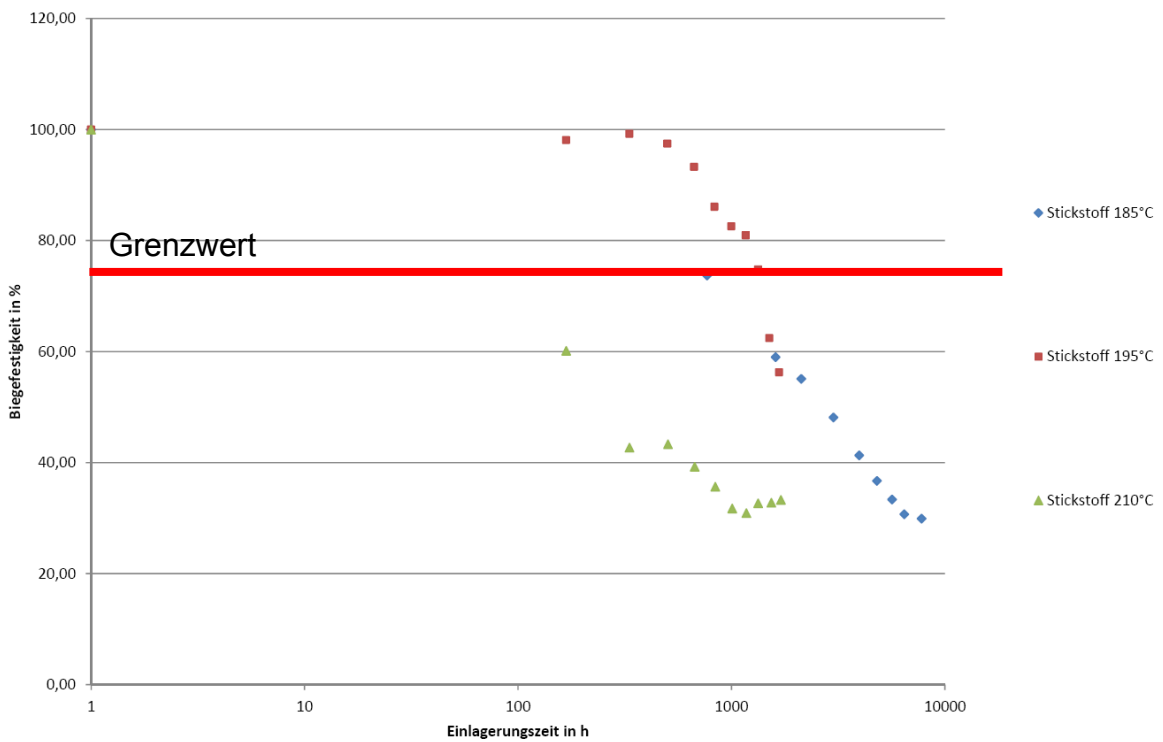
**Bild 28: Thermisches Langzeitdiagramm des Biegefestigkeitsverlusts (75 % Restwert) von PA6-F in Luft**



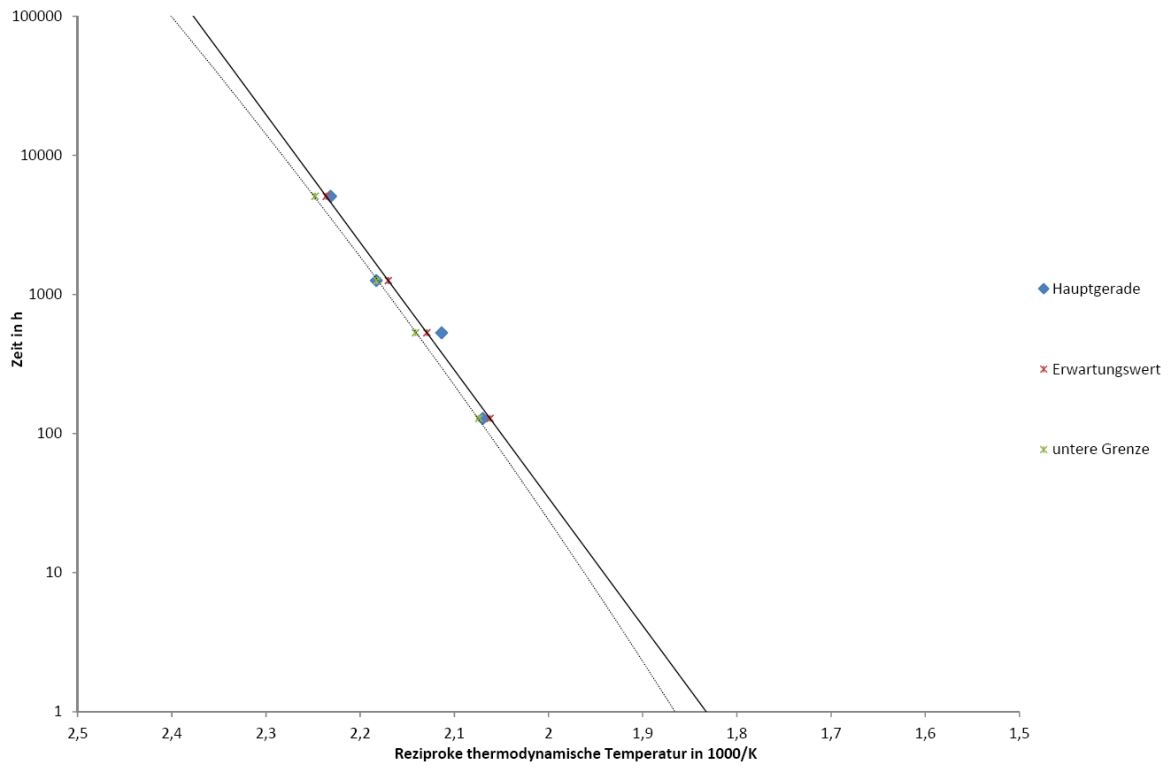
**Bild 29: Thermisches Langzeitdiagramm des Biegefestigkeitsverlusts (75 % Restwert) von PA6-F in Stickstoff**



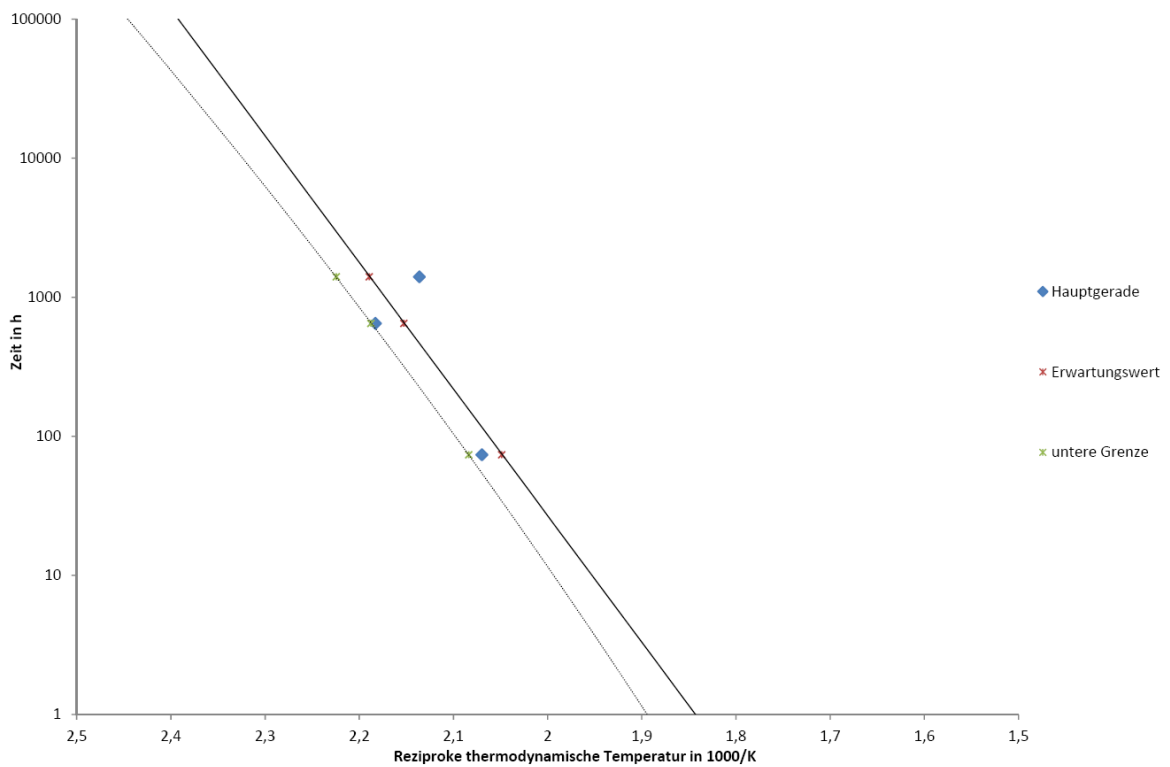
**Bild 30: Biegefestigkeitsverlust von PBT-F in Luft**



**Bild 31: Biegefestigkeitsverlust von PBT-F in Stickstoff**



**Bild 32: Thermisches Langzeitdiagramm des Biegefestigkeitsverlusts (75 % Restwert) von PBT-F in Luft**



**Bild 33: Thermisches Langzeitdiagramm des Biegefestigkeitsverlusts (75 % Restwert) von PBT-F in Stickstoff**



## 5.3 Klebebänder

### 5.3.1 Darstellung des Masseverlusts

Um die Ergebnisse aller Klebebänder adäquat vergleichen zu können, wurde in allen Fällen ein Grenzwert von 75 % gewählt.

In der Auftragung der Messwerte zeigt das PET-A-Klebeband im Wesentlichen eine gleichmäßige Verminderung der Restmasse. Trotz einzelner Ausreißer ist das erwartete Arrhenius-Verhalten deutlich zu sehen.

Die Lage der 220 °C-Werte bei der inerten Einlagerung machte, auf Grund des verfrühten Abbruchs der Messungen, eine Extrapolation der Messpunkte nötig, um den Grenzwert zu erreichen.

Bei der Ermittlung der Temperaturindizes TI(HIC) zeigte sich mit 147(8,3) °C in Luft und 173(6,9) °C in Stickstoff zwar grundlegend das erwartete Abschneiden der Werte, diese sind jedoch hinsichtlich deren Höhe zu relativieren. Während der Luft-Wert am unteren Rand der Annahme liegt, erreicht die Stickstoff-Messung einen recht hohen Wert. Dies lässt sich mittels der vorgenommenen Extrapolation begründen, die naturgemäß nur eine Abschätzung der zu erwartenden Werte vornimmt.

Die PI-A-Proben zeigen in der oxidativen Atmosphäre deutlich mehr Streuungen als in der Inerten. Das Verhalten des Arrhenius-Ansatzes ist dennoch deutlich zu sehen, da die Werte kontinuierlich abfallen und annähernd parallel zueinander liegen.

Aufgrund der Streuungen war eine Bestimmung der des Temperaturindex schwierig. Obwohl der Grenzwert im Wesentlichen erreicht wurde, waren Extra- und Interpolationen einzelner Werte nicht zu umgehen.

Trotz der Umstände wurden der Annahme gerechte Temperaturindizes TI(HIC) von 145(11,7) °C in der oxidativen und 163(9,8) °C in der inerten Atmosphäre errechnet, welche auch statistisch keine Auffälligkeiten boten.

Die Auswertung des PI-S-Klebebandes war mit den größten Schwierigkeiten verbunden. Wie die Auftragung der Messwerte zeigt streuen die Werte in den niedrigen Einlagerungstemperaturbereich stark. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass Polyimid und auch Silicon als Hochtemperaturwerkstoff ausgelegt ist und bei den geringeren Temperaturen kaum Masseverluste zeigt.

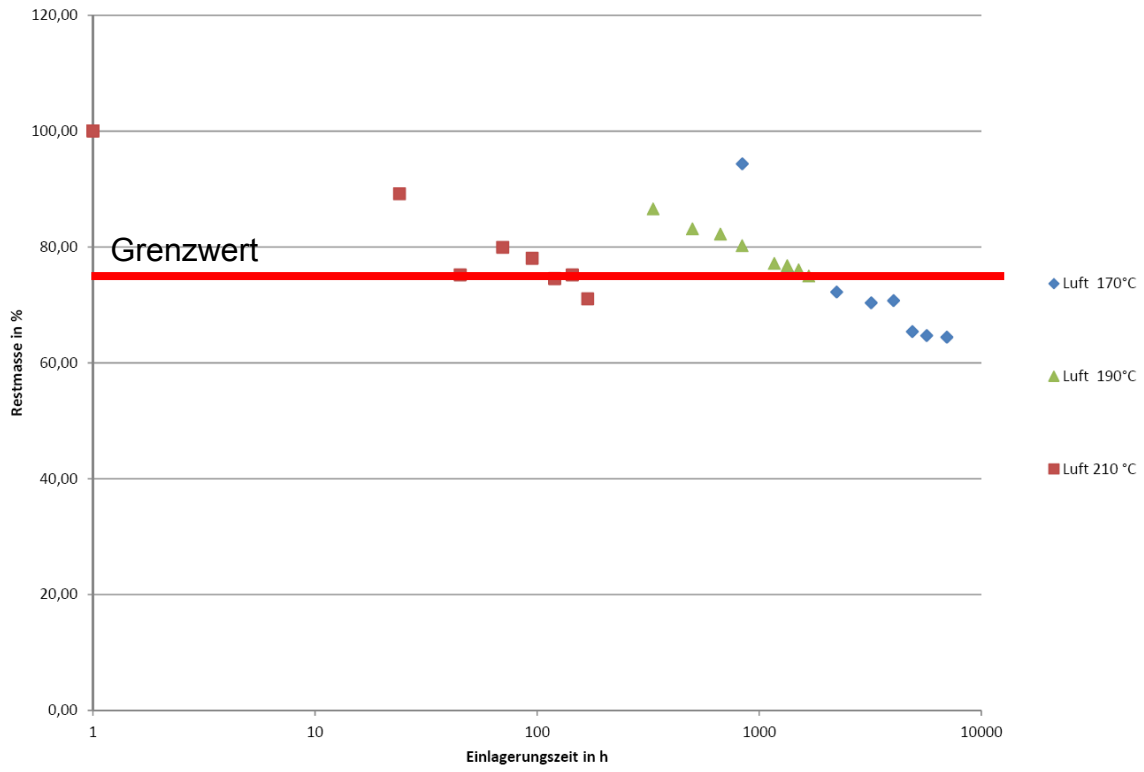
Die Berechnungen ergaben Temperaturindizes TI(HIC) von 164(25,0) °C in sauerstoffhaltiger und 168(17,4) °C in der Stickstoff-Atmosphäre.

Da aufgrund der Messwertlage Extra- und Interpolationen erneut nicht zu umgehen waren, kann dies die Begründung für den unerwartet kleinen TI der Stickstoff-Einlagerung sein. Die Höhe der Halbwertszeitwerte deckt sich mit dem Verhalten des gemessenen Masseverlusts bei geringen Temperaturen und lässt sich somit auf die Hochtemperaturbeständigkeit beziehen.

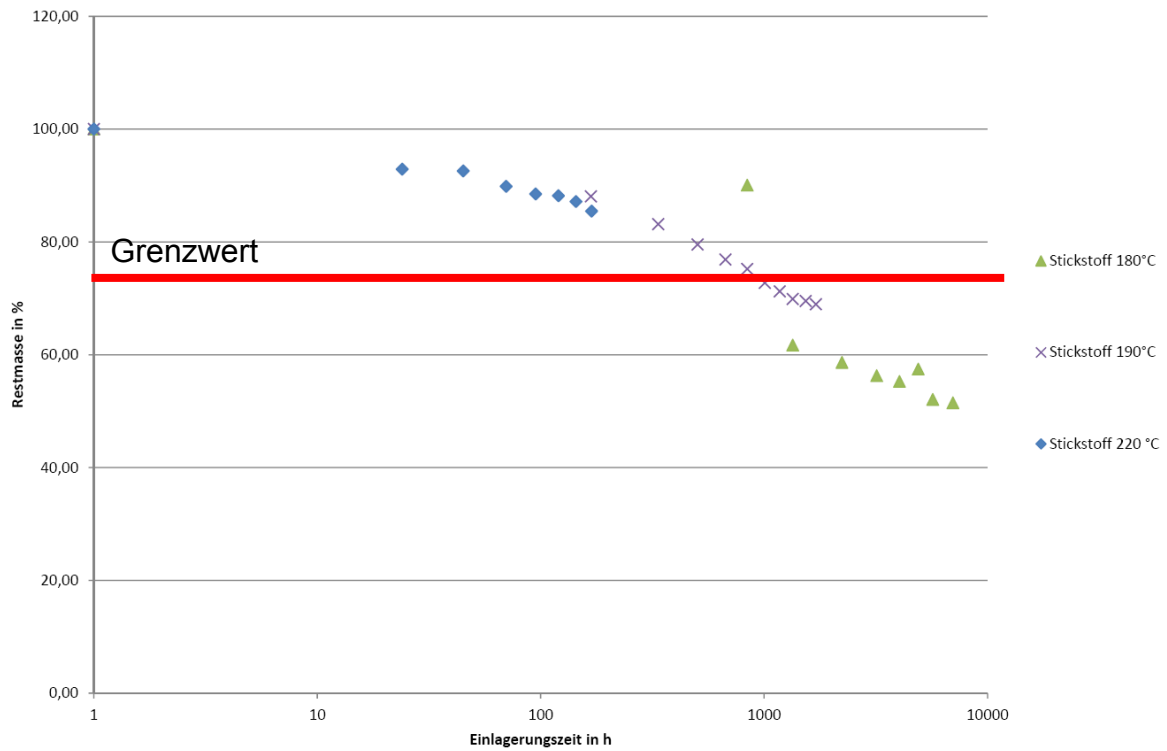
### 5.3.2 Darstellung der elektrischen Durchschlagfestigkeit

Die Prüfung der Isolierbänder auf die elektrische Durchschlagfestigkeit zeigt eine sehr große Streuung in allen Messwerten, so dass ein abschließender Vergleich innerhalb der Materialgruppe nicht möglich ist. Für die Stoffe PI-A und PI-S ergaben die gemessenen Werte keine Möglichkeit zu einer Auswertung nach der Methode des Temperaturindex. Insbesondere das Material PI-S zeigte eine tendenzielle Verbesserung der Werte, so dass kein Grenzwert erreicht werden konnte. Inwieweit der verwendete Messaufbau für die Versuchsdurchführung ungeeignet war, konnte nicht abschließend geklärt werden.

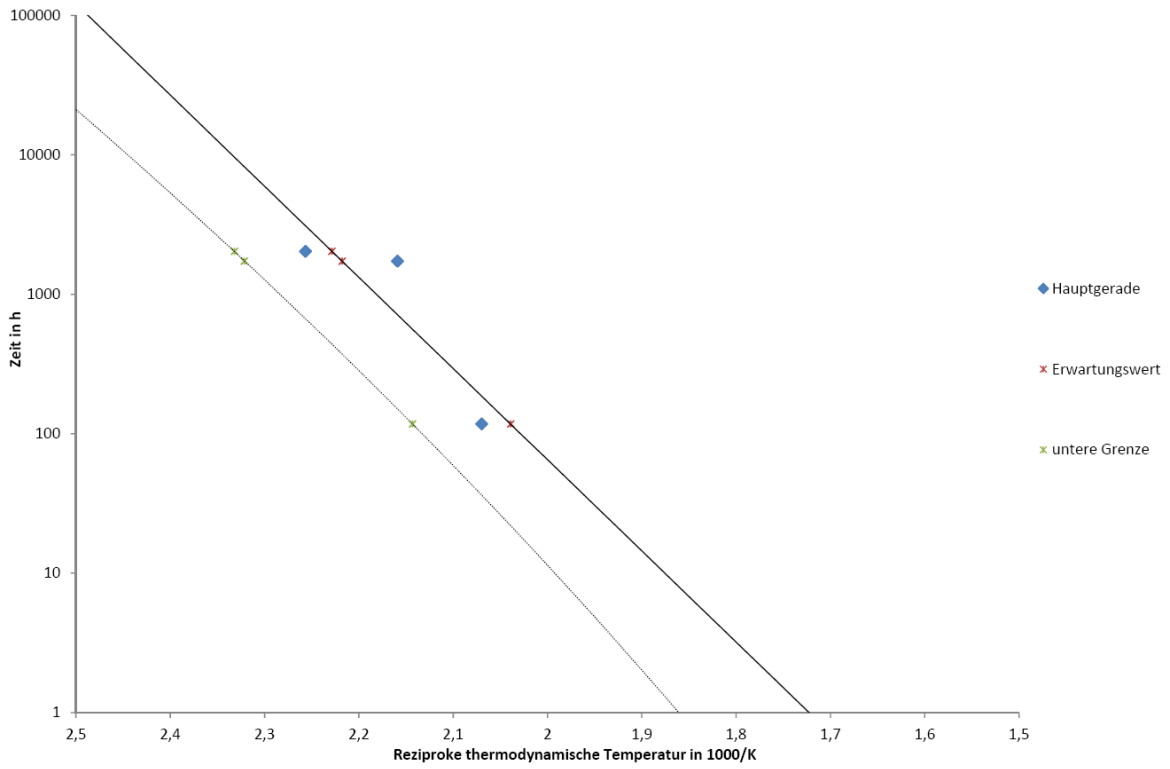
Die Versuche an PET-A zeigen eine etwas geringere Streuung, so dass hier eine Extrapolation auf Basis eines Grenzwertes von 75% durchgeführt werden konnte. Die Ergebnisse erscheinen widersprüchlich, da der Temperaturindex unter Luft mit 151 (9,8) °C deutlich über dem für Stickstoff 137(14,0)°C liegt. Allerdings zeigt die Wiederholung der Einlagerung bei 190 °C bzw. 200 °C eine relativ gute Übereinstimmung der Werte, so dass das aufgezeigte Verhalten im Material begründet sein kann.



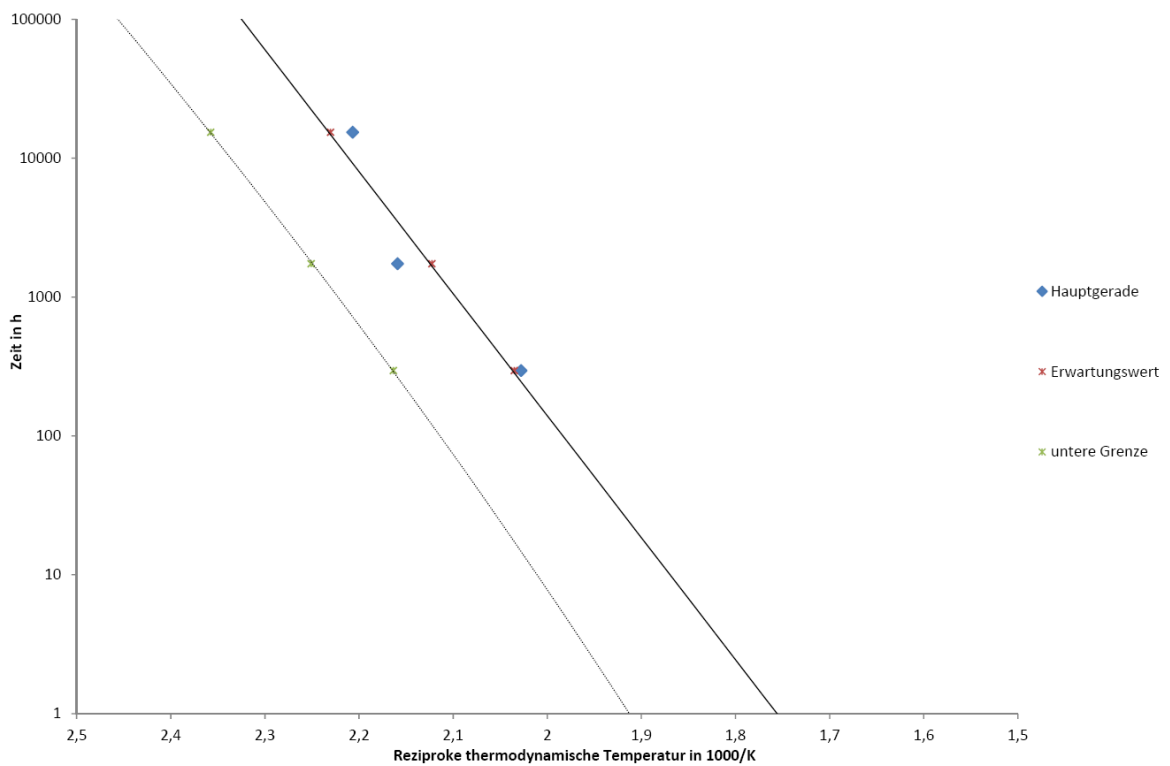
**Bild 34: Masseverlust von PET-A in Luft**



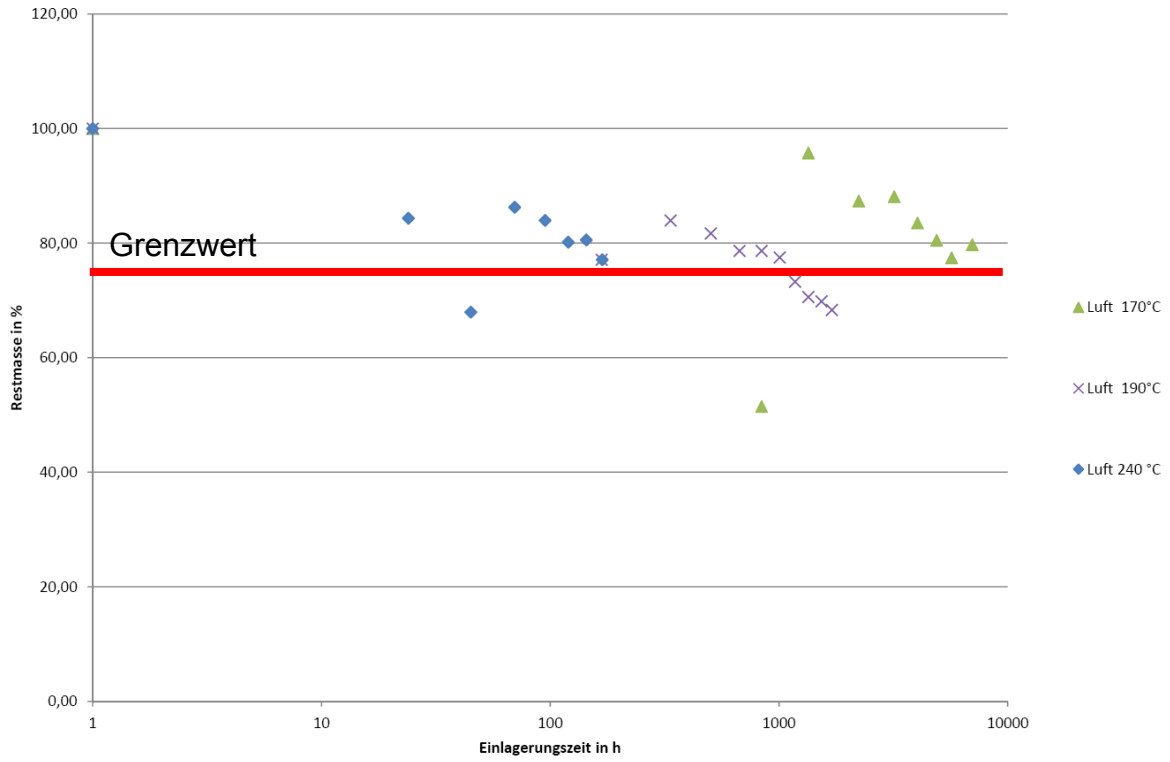
**Bild 35: Masseverlust von PET-A in Stickstoff**



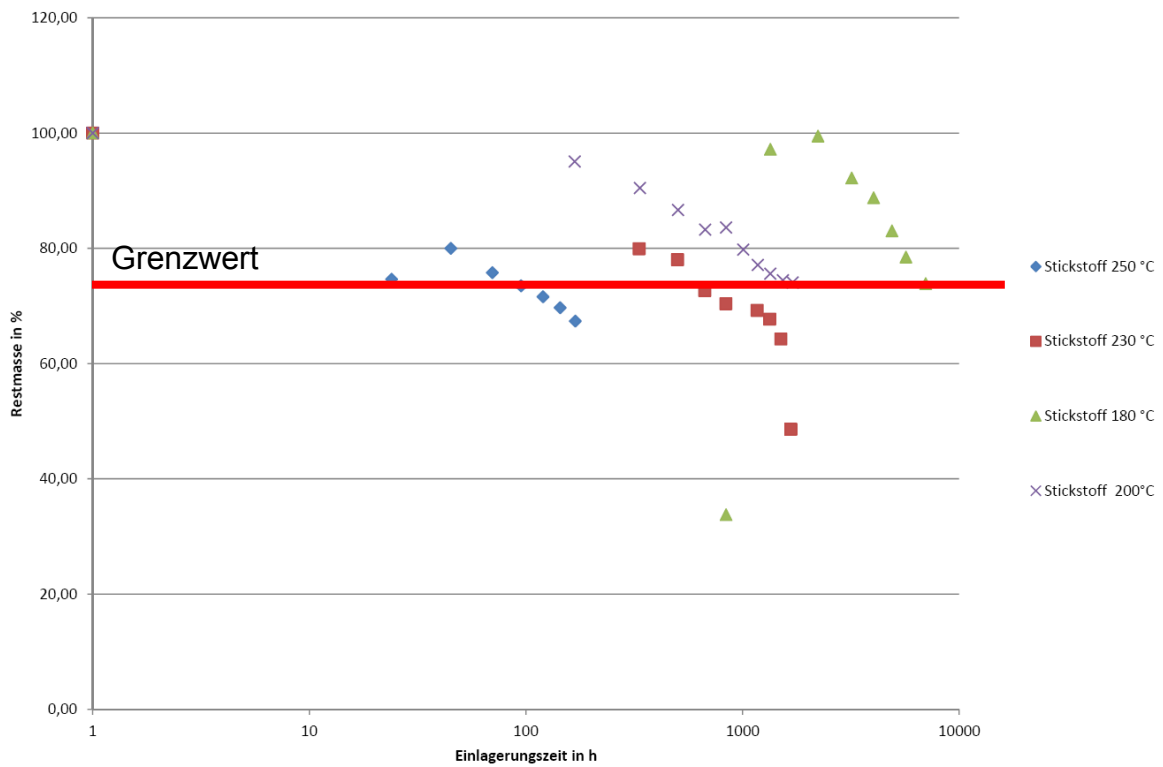
**Bild 36: Thermisches Langzeitdiagramm des Masseverlusts (75% Restmasse) von PET-A in Luft**



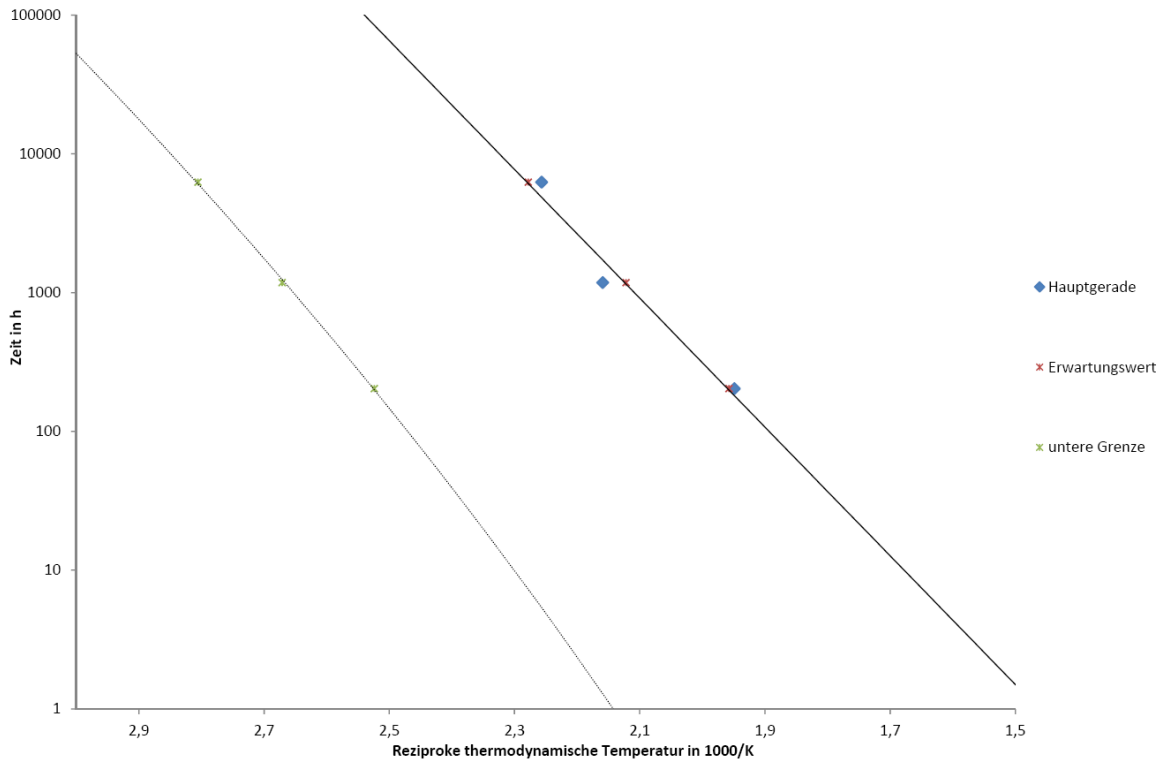
**Bild 37: Thermisches Langzeitdiagramm des Masseverlusts (75% Restmasse) von PET-A in Stickstoff**



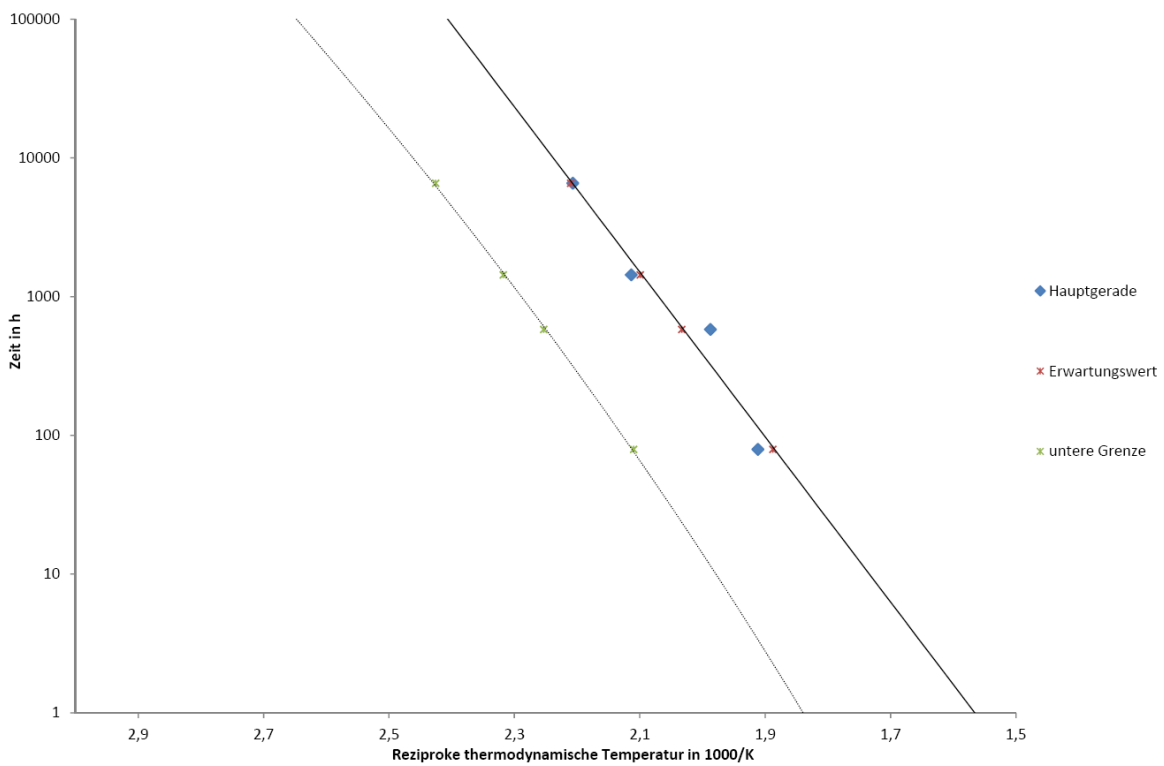
**Bild 38: Masseverlust von PI-A in Luft**



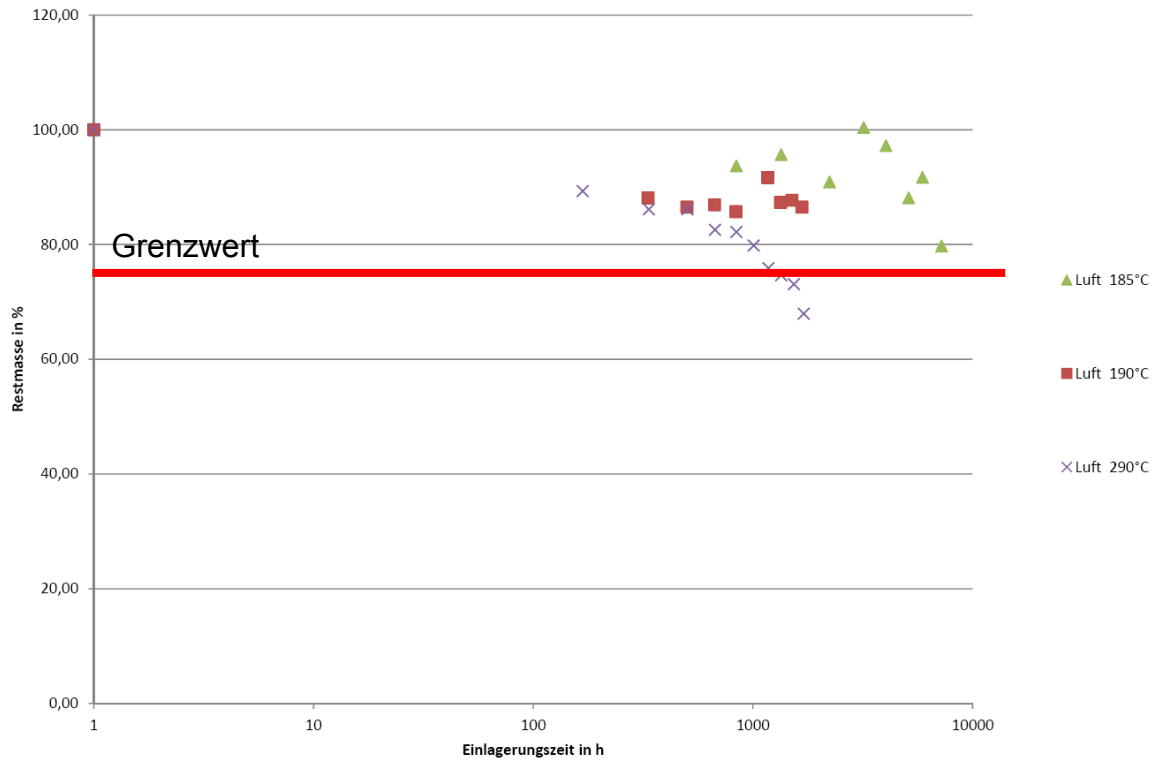
**Bild 39: Masseverlust von PI-A in Stickstoff**



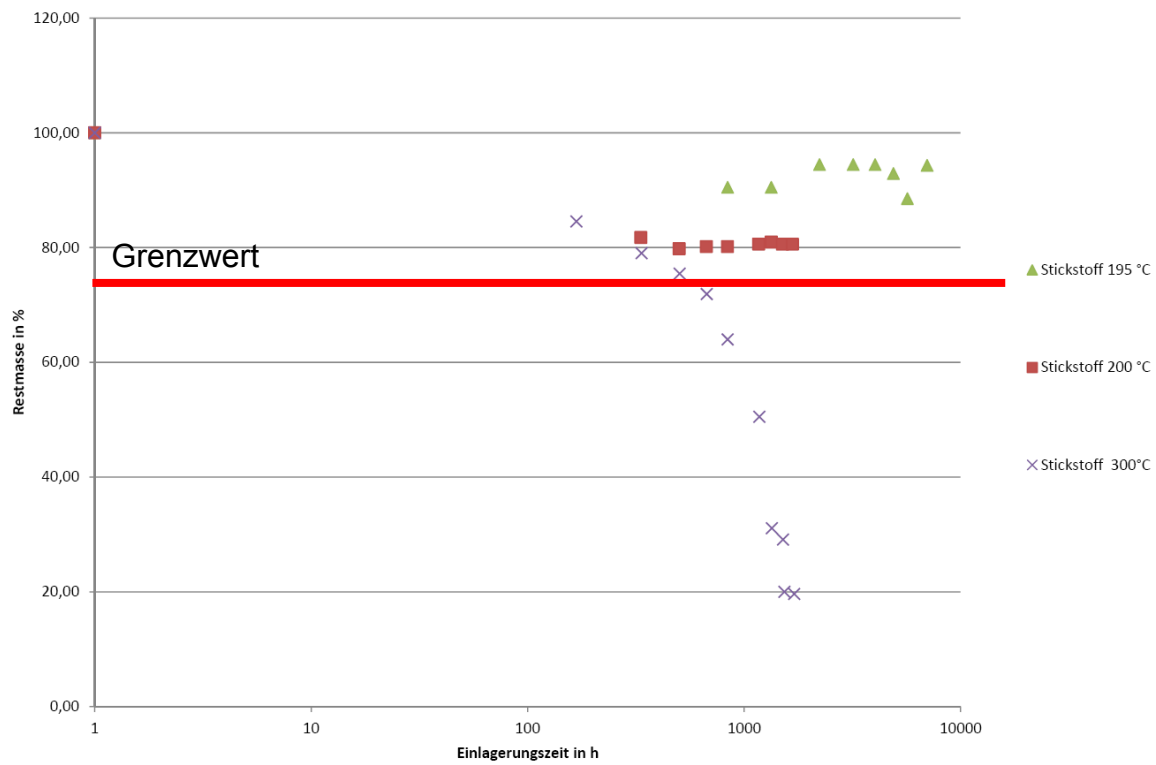
**Bild 40: Thermisches Langzeitdiagramm des Masseverlusts (75% Restmasse) von PI-A in Luft**



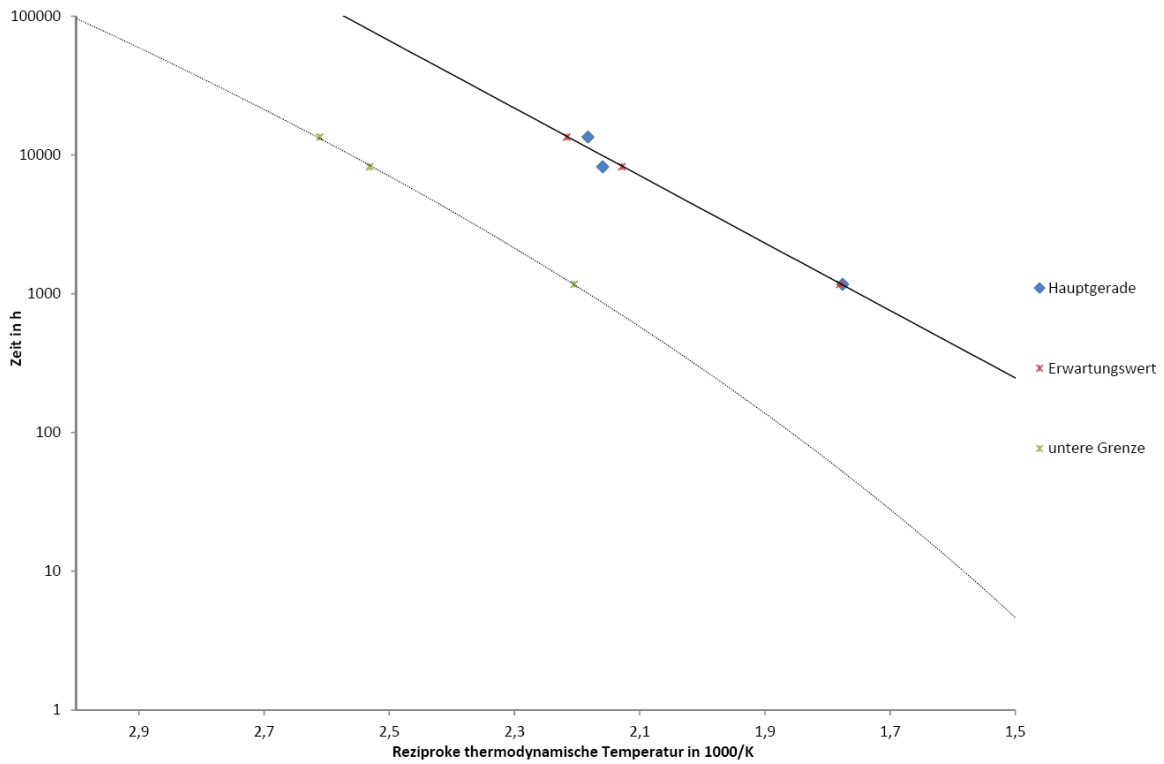
**Bild 41: Thermisches Langzeitdiagramm des Masseverlusts (75% Restmasse) von PI-A in Stickstoff**



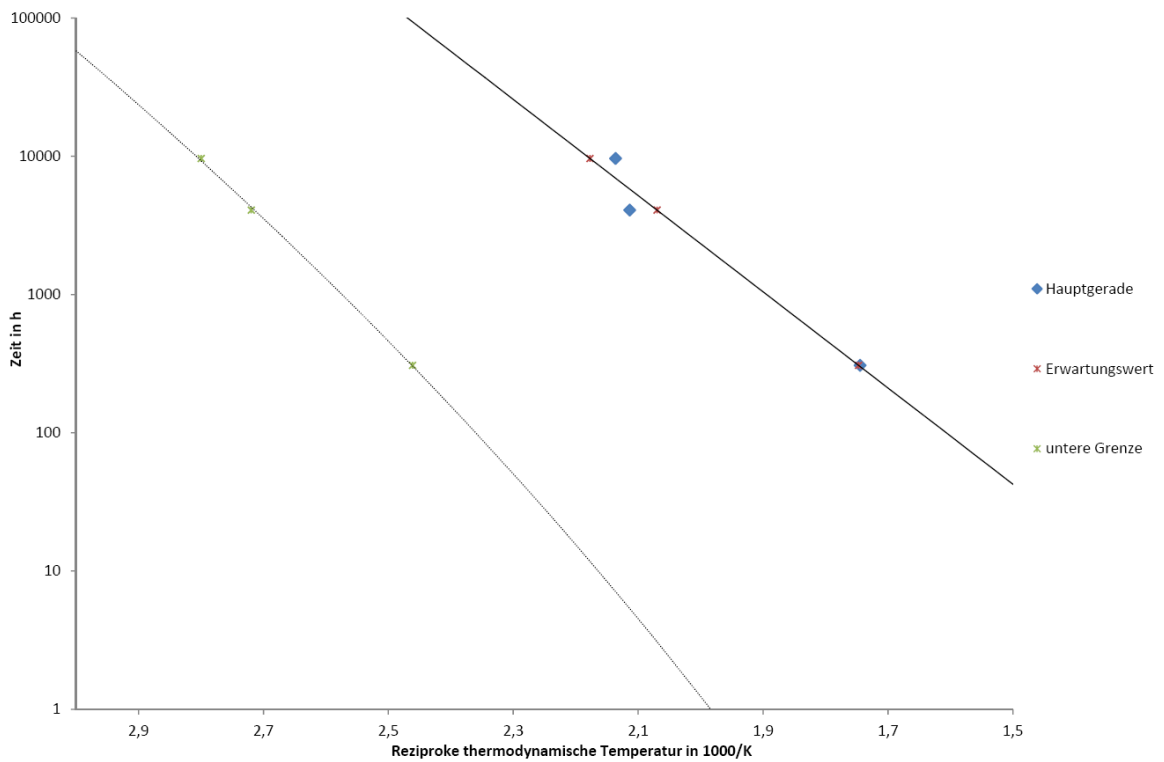
**Bild 42: Masseverlust von PI-S in Luft**



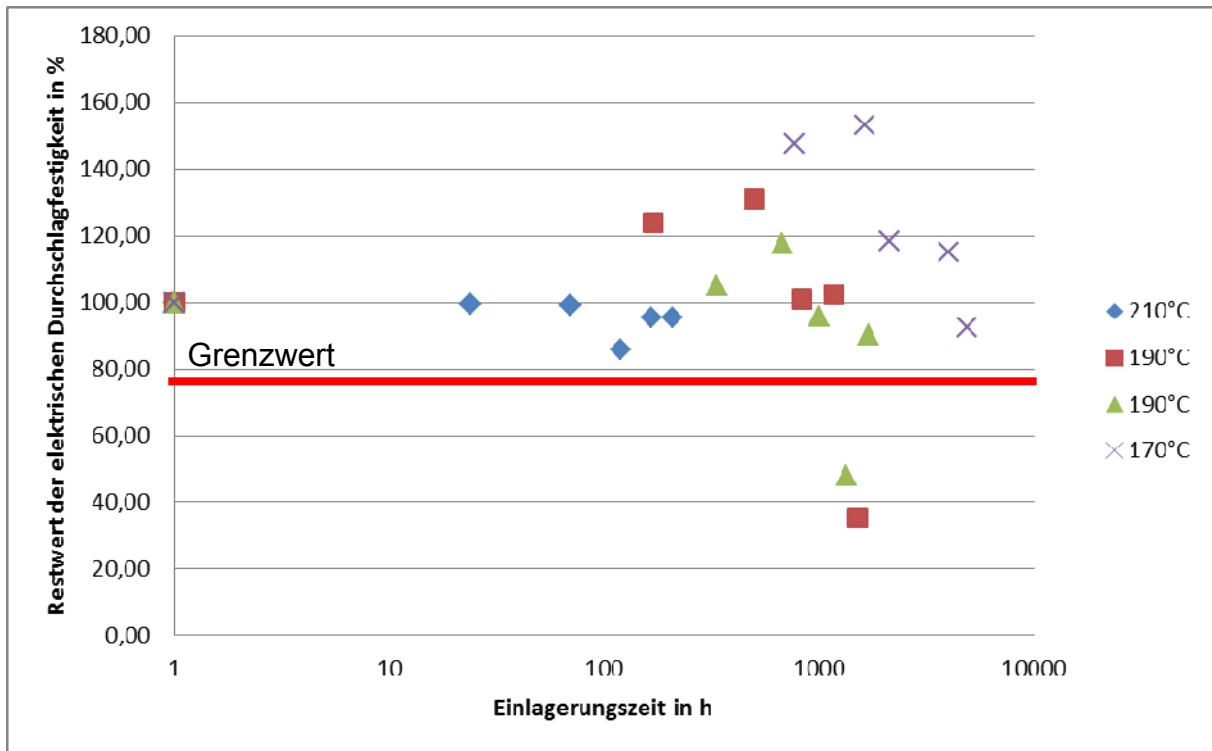
**Bild 43: Masseverlust von PI-S in Stickstoff**



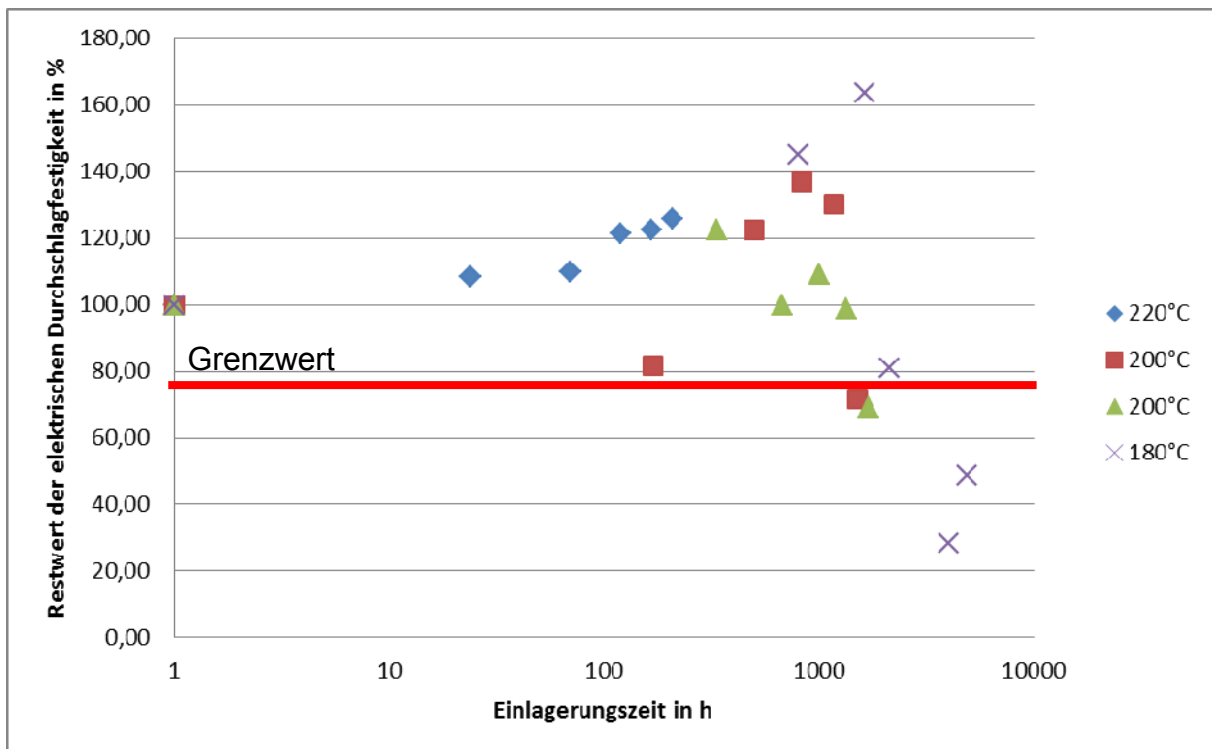
**Bild 44: Thermisches Langzeitdiagramm des Masseverlusts (75% Restmasse) von PI-S in Luft**



**Bild 45: Thermisches Langzeitdiagramm des Masseverlusts (75% Restmasse) von PI-S in Stickstoff**

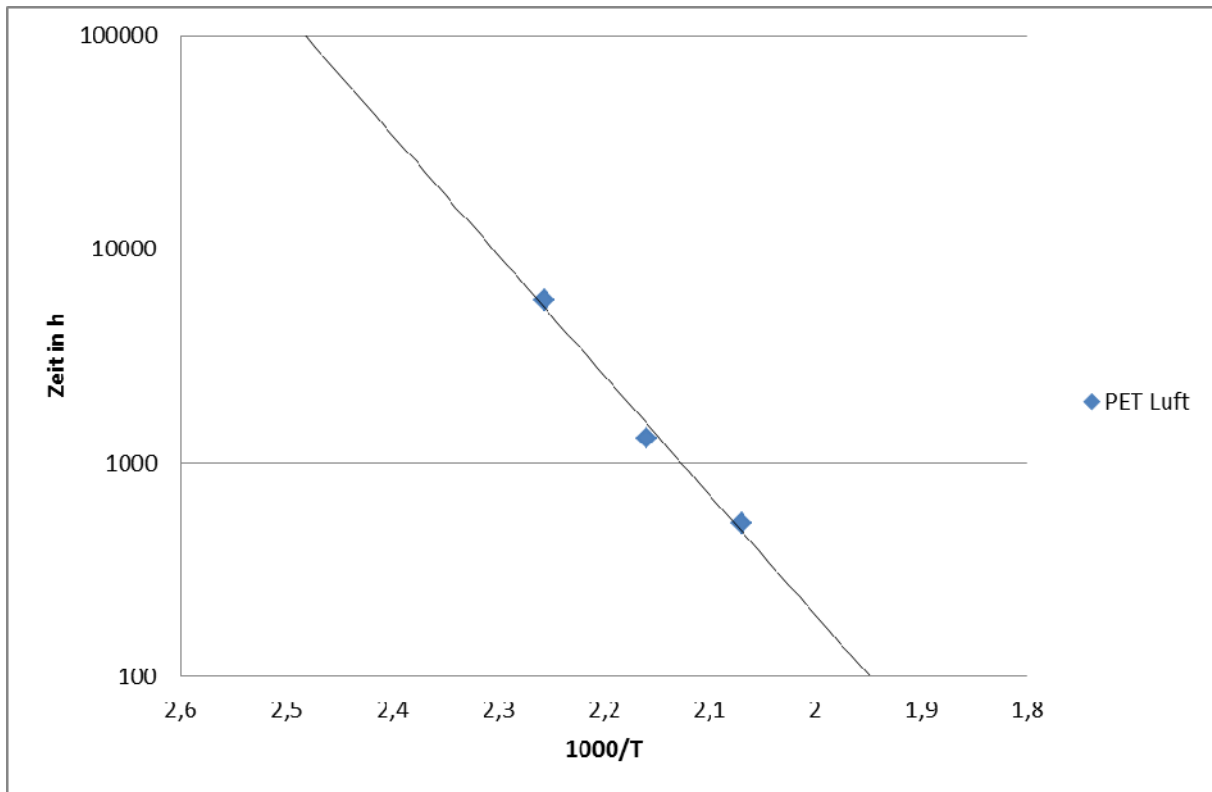


**Bild 46: Verlust der elektrischen Durchschlagfestigkeit von PET-A in Luft**

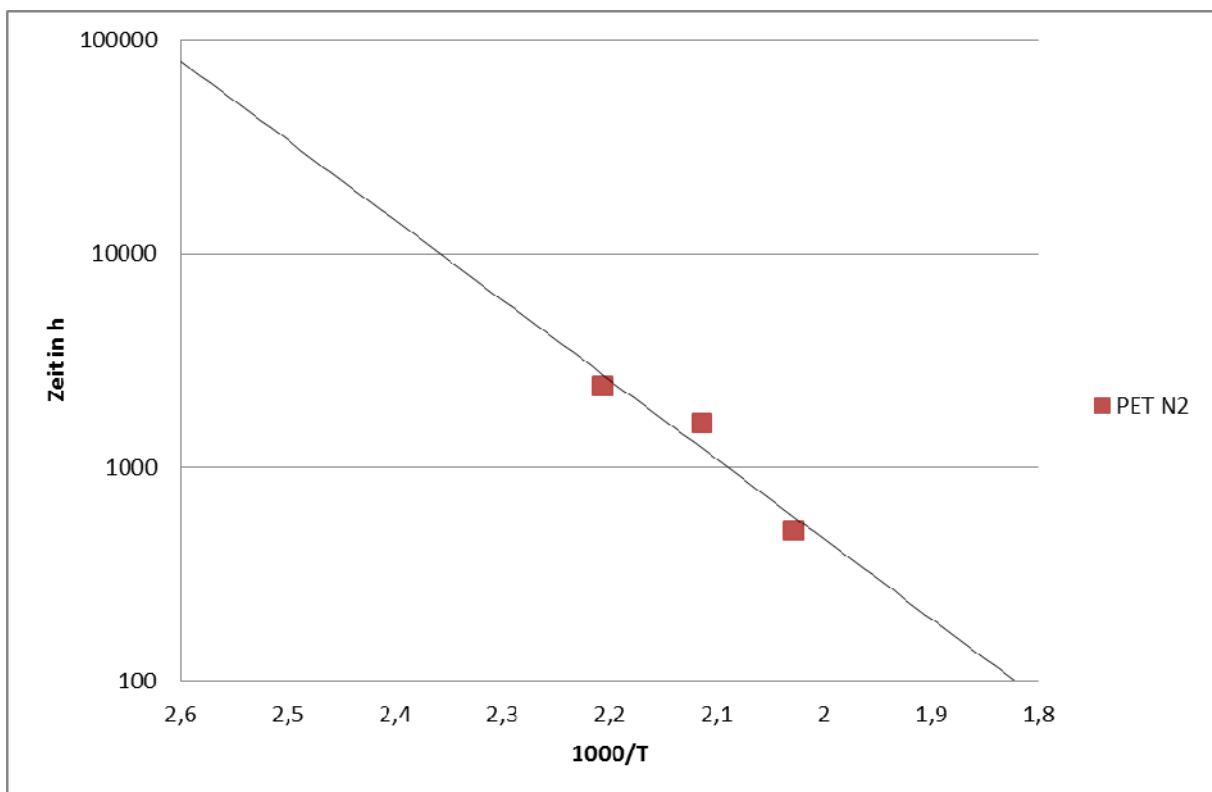


**Bild 47: Verlust der elektrischen Durchschlagfestigkeit von PET-A in Stickstoff**





**Bild 48: Thermisches Langzeitdiagramm der elektrischen Durchschlagfestigkeit (75 % Restwert) von PET-A in Luft**



**Bild 49: Thermisches Langzeitdiagramm der elektrischen Durchschlagfestigkeit (75 % Restwert) von PET-A in Stickstoff**

## 5.4 Lötstopplack

### 5.4.1 Darstellung des Masseverlusts

Der Masseverlust wurde an beschichteten Aluminiumplatten gemessen. Da diese nur als Ganzes gewogen werden konnten, wurde an einer umfangreichen Stichprobe von Probekörpern der Lack heruntergebrannt und an den verbliebenen Aluminiumplatten die Masse bestimmt und vom erfassten Gesamtwert der Proben abgezogen. Der Betrag des Masseverlusts bezieht sich rein auf den polymeren Anteil und gilt für einen Grenzwert von 10%. Hierbei ergeben sich Werte von 146,4 (12,1)°C für Luft und 155,8 (13,5)°C für Stickstoff. Die Streuung der Werte ist gering und erfüllt den aus der Norm geforderten Ansatz.

### 5.4.2 Darstellung der elektrischen Durchschlagfestigkeit

Die Messung der elektrischen Durchschlagfestigkeit an EP-L zeigte im Vergleich zu allen anderen auf dieses Kriterium untersuchten Isolierstoffen die geringsten Streuungen. Auf Basis eines Grenzwertes von 75% ergeben sich für Luft 155 (13,0)°C und für Stickstoff 180 (9,4)°C.

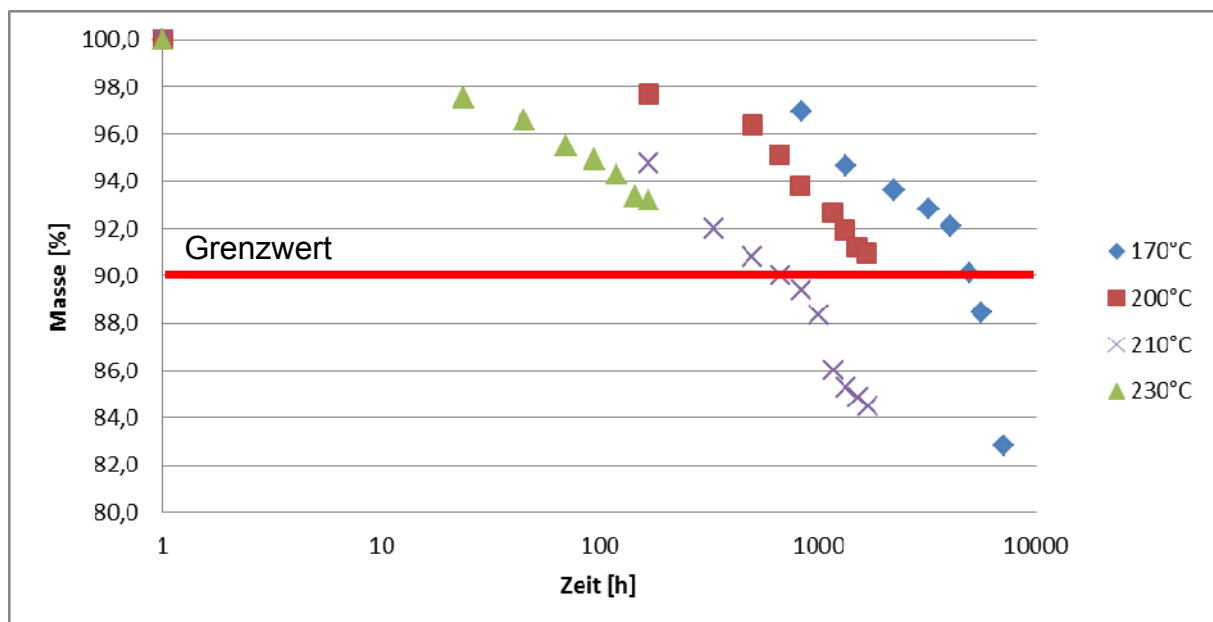
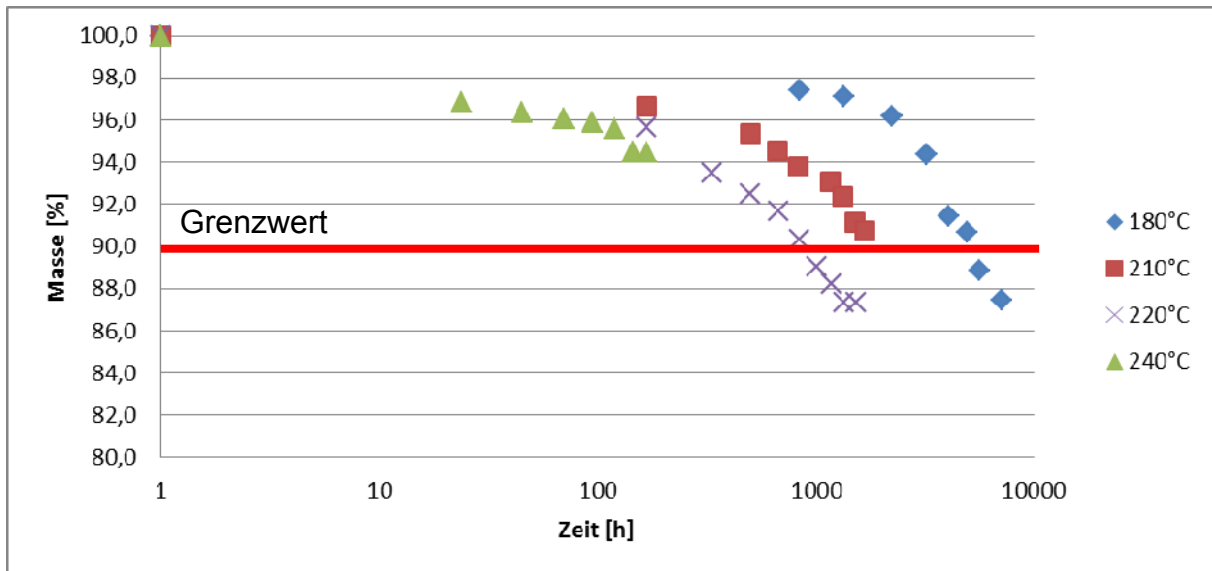
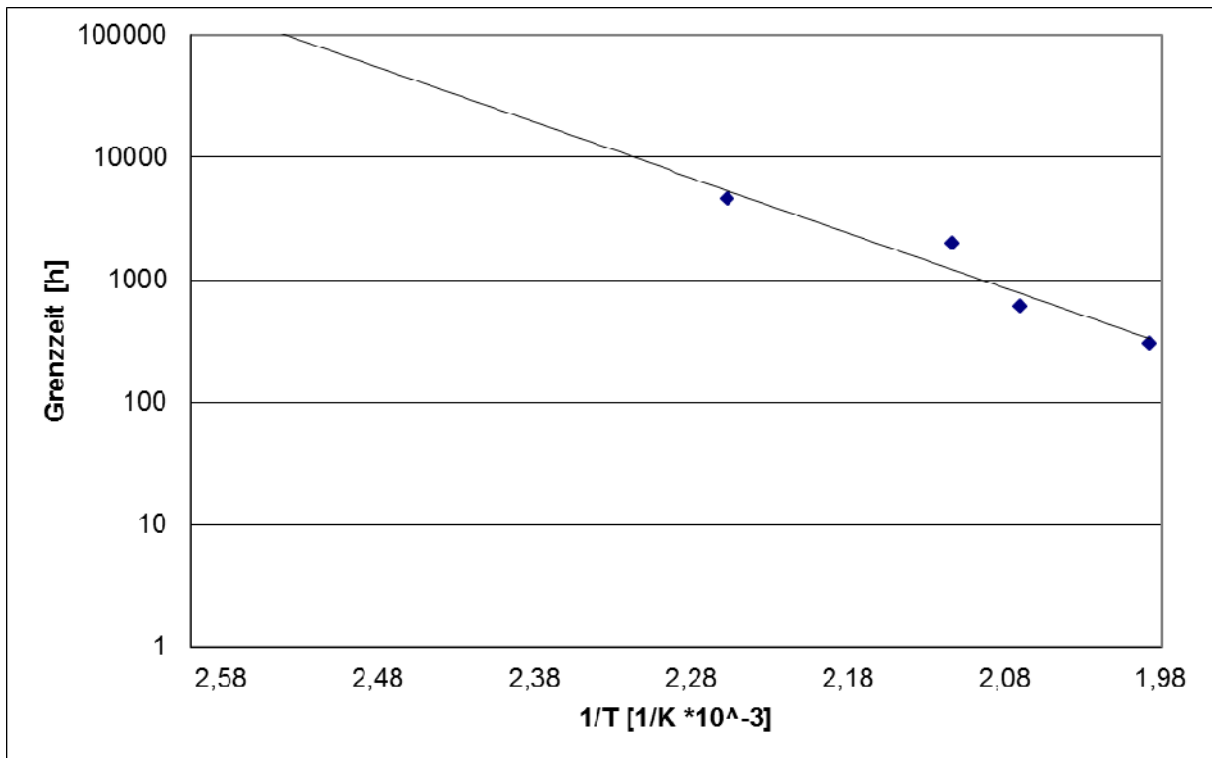


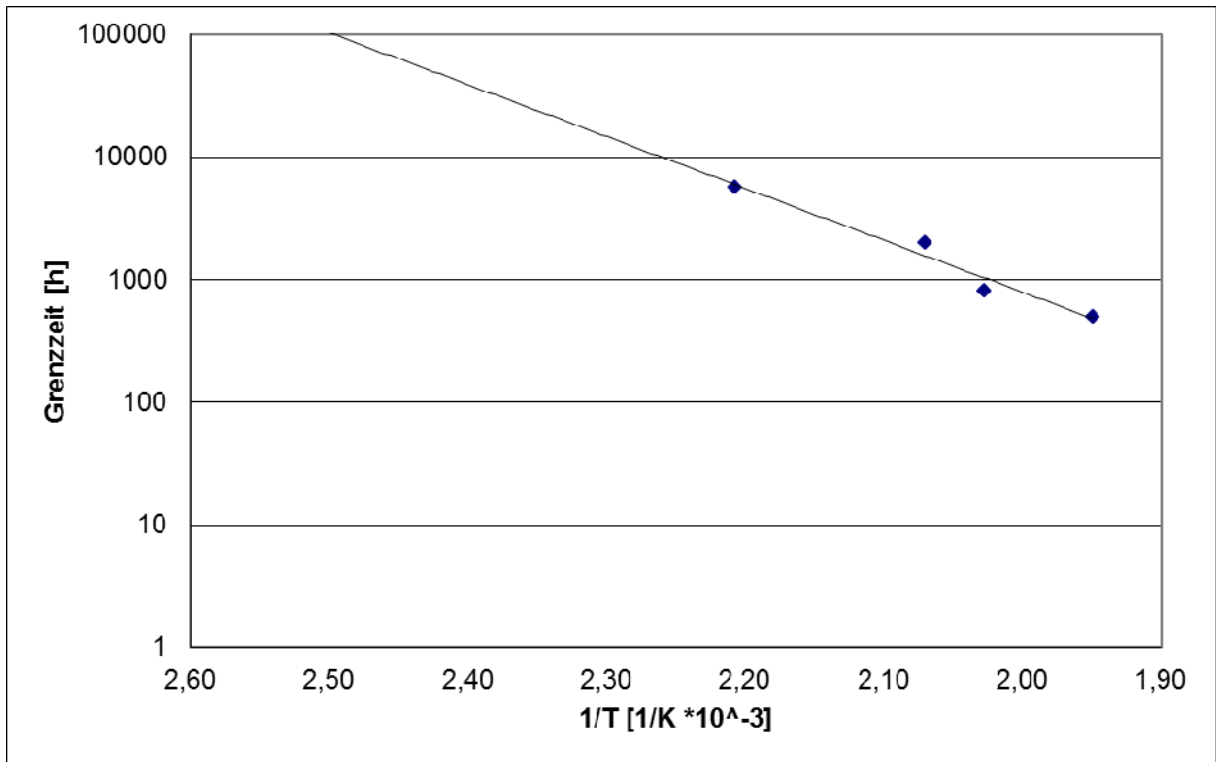
Bild 50: Masseverlust von EP-L in Luft



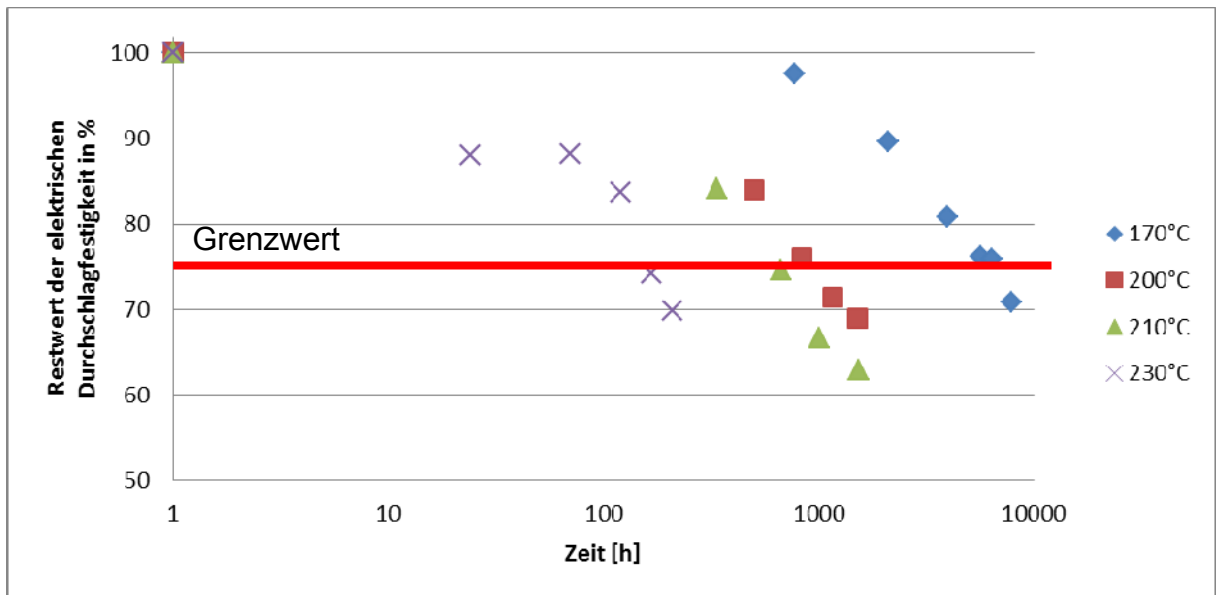
**Bild 51: Masseverlust von EP-L in Stickstoff**



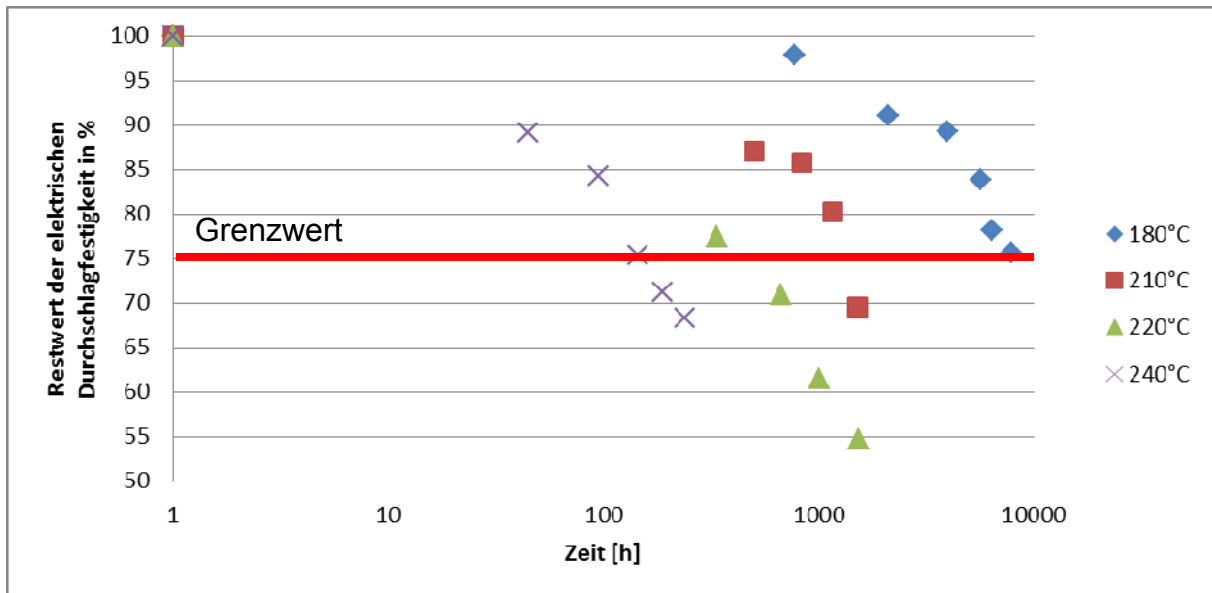
**Bild 52: Thermisches Langzeitdiagramm des Masseverlusts (90% Restmasse) in Luft von EP-L**



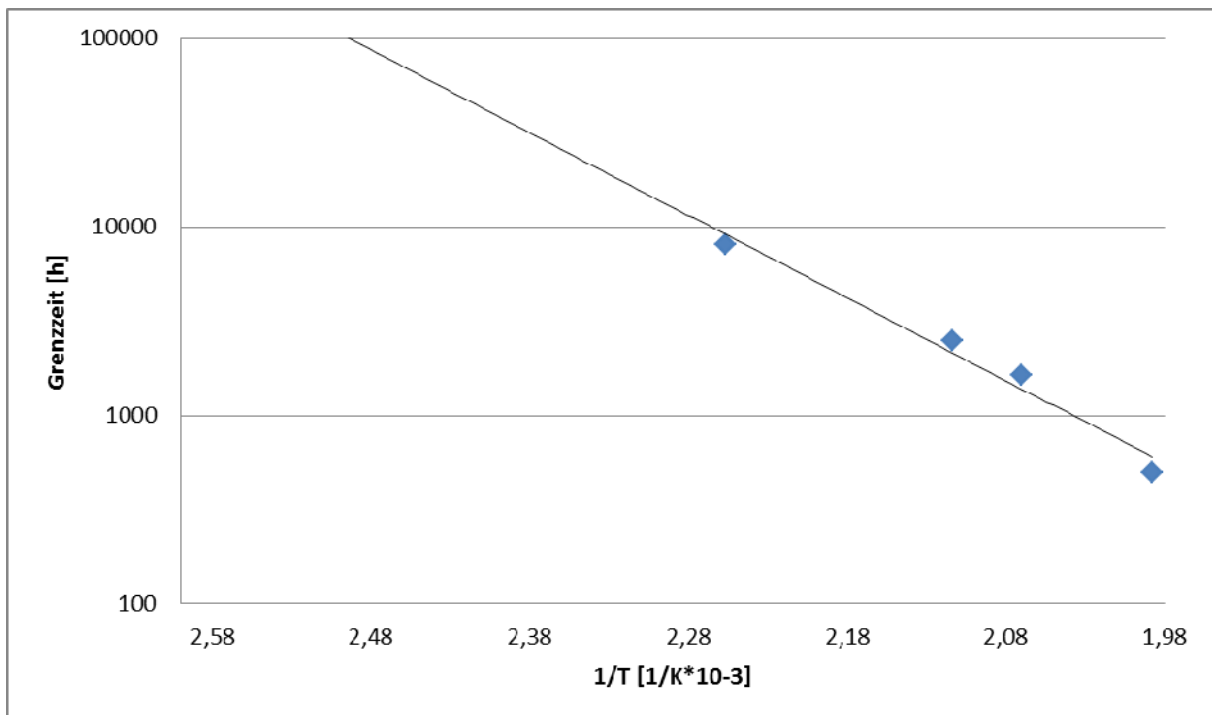
**Bild 53: Thermisches Langzeitdiagramm des Masseverlusts (90% Restmasse) in Stickstoff von EP-L**



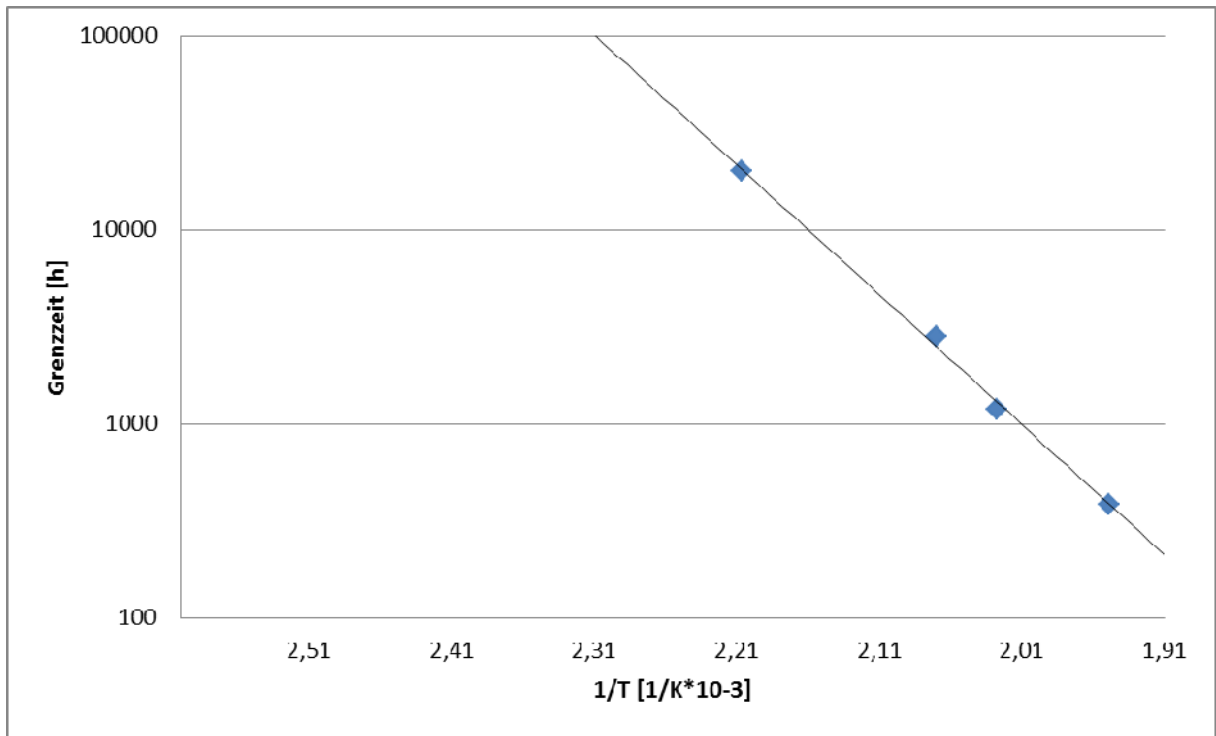
**Bild 54: Verlust der elektrischen Durchschlagfestigkeit von EP-L in Luft**



**Bild 55: Verlust der elektrischen Durchschlagfestigkeit von EP-L in Stickstoff**



**Bild 56: Thermisches Langzeitdiagramm der elektrischen Durchschlagfestigkeit (75 % Restwert) von EP-L in Luft**



**Bild 57: Thermisches Langzeitdiagramm der elektrischen Durchschlagfestigkeit (75 % Restwert) von EP-L in Stickstoff**

## 5.5 Epoxidharz Formmasse und Schichtpressstoff

### 5.5.1 Darstellung des Masseverlust

Die rieselfähige Formmasse EP-F und der Schichtpressstoff EP-P sind in beiden Fällen hochgefüllte Massen. Daher ist es nötig, auch in diesem Fall zur Erfassung des realen Masseverlusts den Füllstoffanteil herauszurechnen. Die Messung erfolgt an separat eingelagerten Probenplatten. In beiden Fällen zeigen die Messwerte geringe Streuungen. Das Endwertkriterium wird auf 90% festgelegt. Für die Formmasse ergeben sich so Werte von 143 (14,0)°C in Luft und 161 (14,0)°C in Stickstoff. Der Schichtpressstoff erreicht 182 (9,5) °C in Luft und 188 (9,4) °C in Stickstoff.

### 5.5.2 Darstellung des Biegefestigkeitsverlust

Im Vergleich zur Ermittlung des Masseverlust zeigt der Schichtpressstoff bei Anwendung des Grenzwertkriteriums von 75 % ähnliche Werte. Sie ergeben sich zu 177 (10,4) °C in Luft und 186 (9,5) °C in Stickstoff. Einen anderen Wert zeigen die Ergebnisse für die Formmasse. Entgegen dem grundsätzlichen Trend aller Materialien unter Stickstoff höhere Werte für den Temperaturindex zu erhalten, liegt er in diesem Fall unter dem Wert in Luft. Im Vergleich sind dies 143 (17,7) °C in Luft und 136 (21,2)°C unter Stickstoff. Auffällig ist zudem das vergleichsweise hohe Halbzeitintervall im Vergleich zu allen anderen Ergebnissen. Die sich ergebenden Werte sind nicht auf Messungenauigkeiten oder Streuungen zurückzuführen, da gerade die Formmasse einen sehr stetigen Eigenschaftsabbau zeigt.

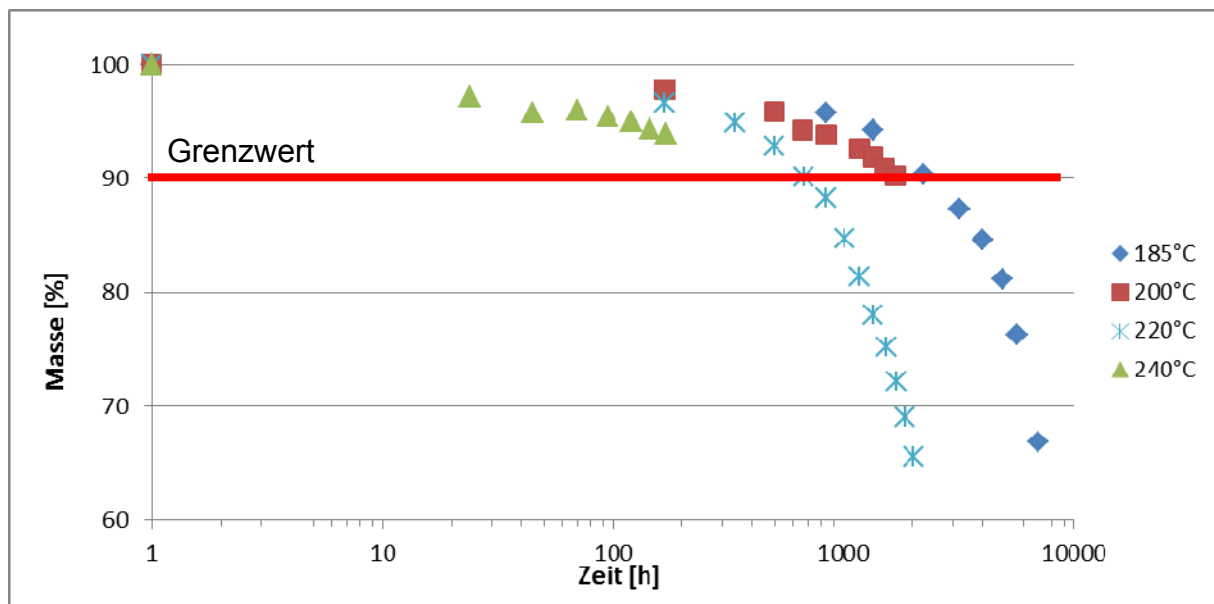
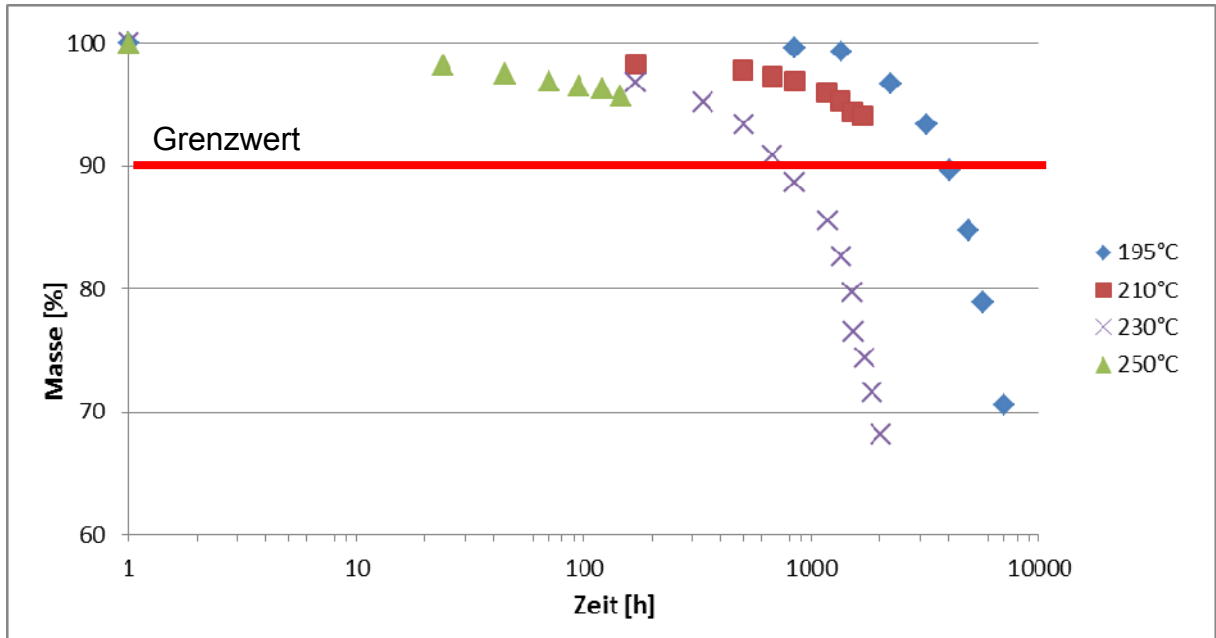
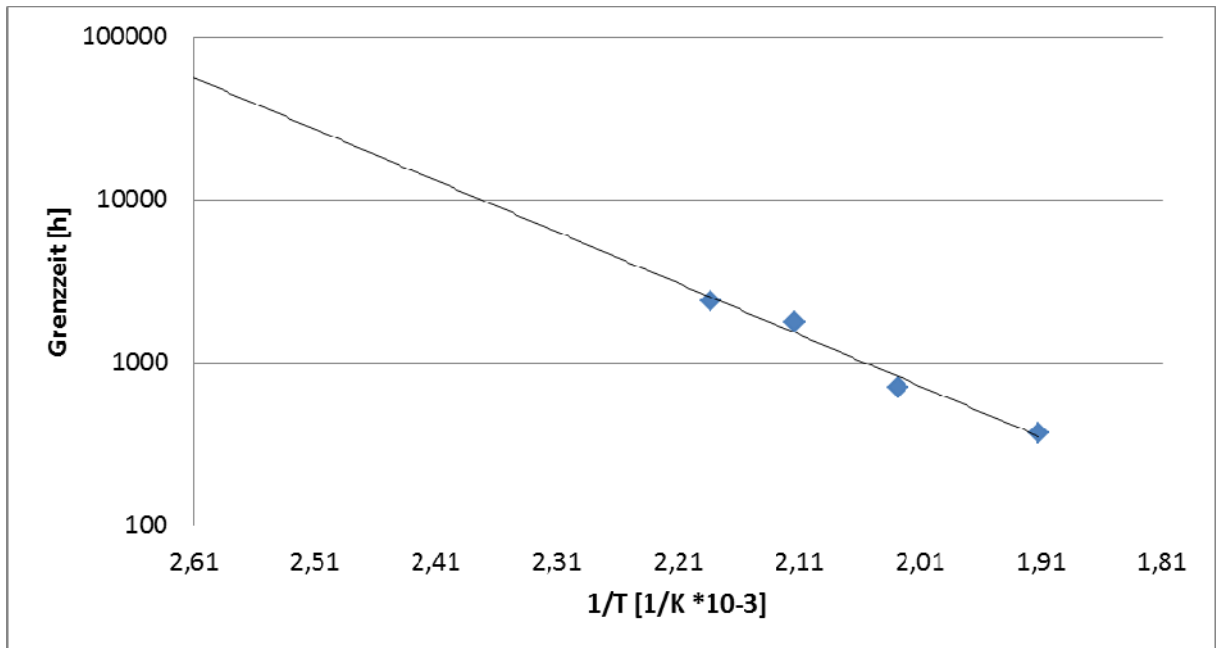


Bild 58: Masseverlust von EP-F in Luft

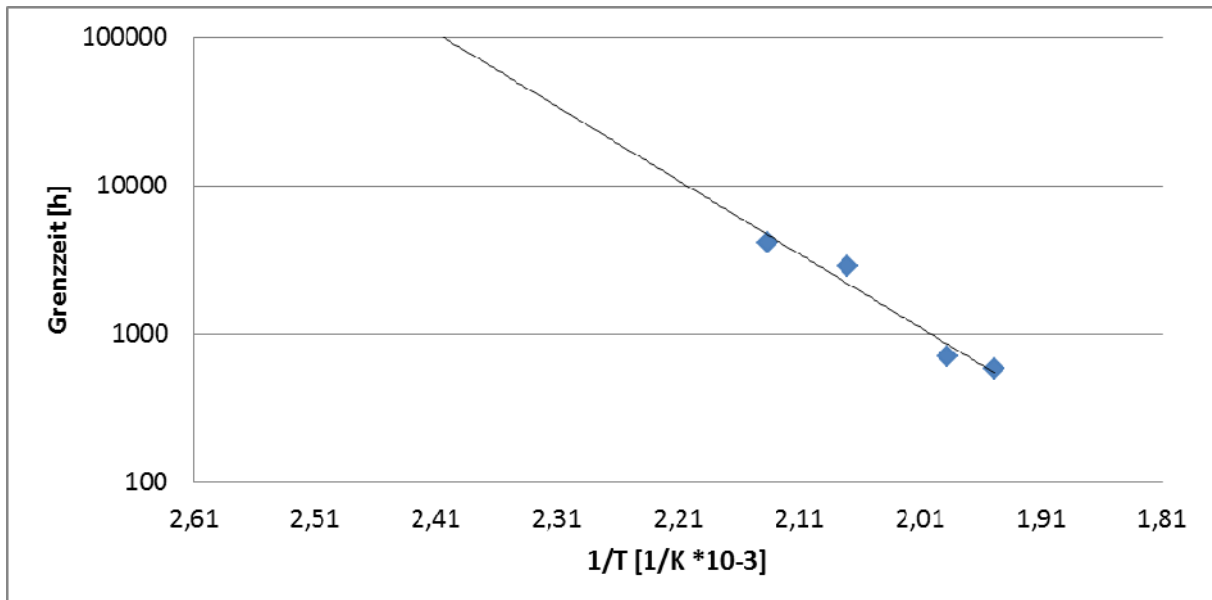


**Bild 59: Masseverlust von EP-F in Stickstoff**

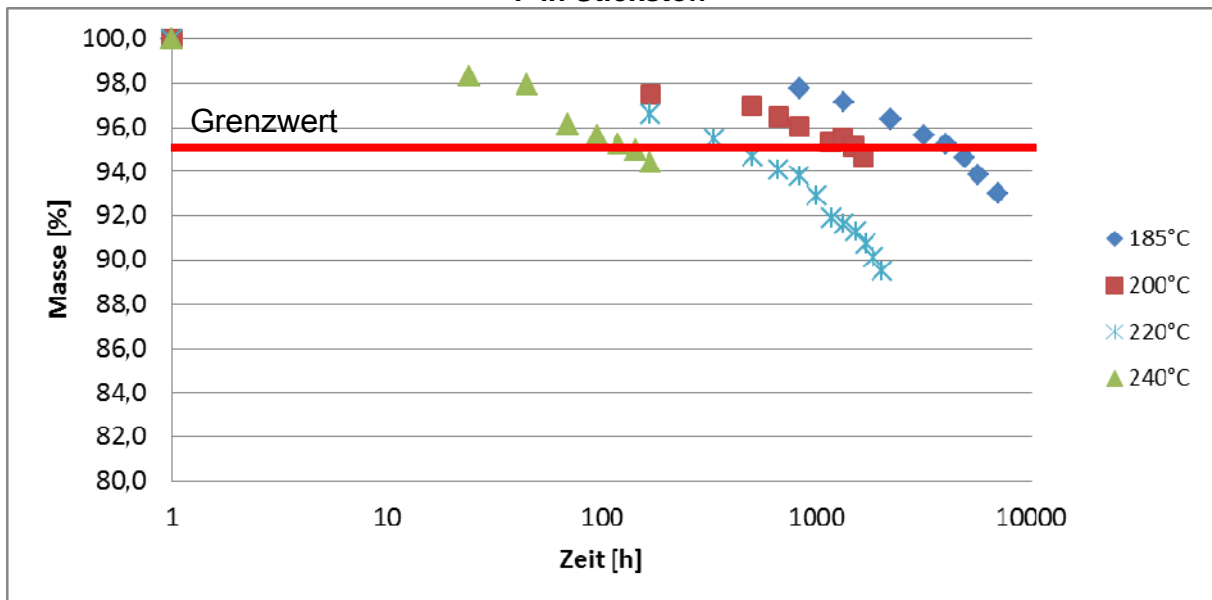


**Bild 60: Thermisches Langzeitdiagramm des Masseverlusts (90% Restmasse) von EP-F in Luft**

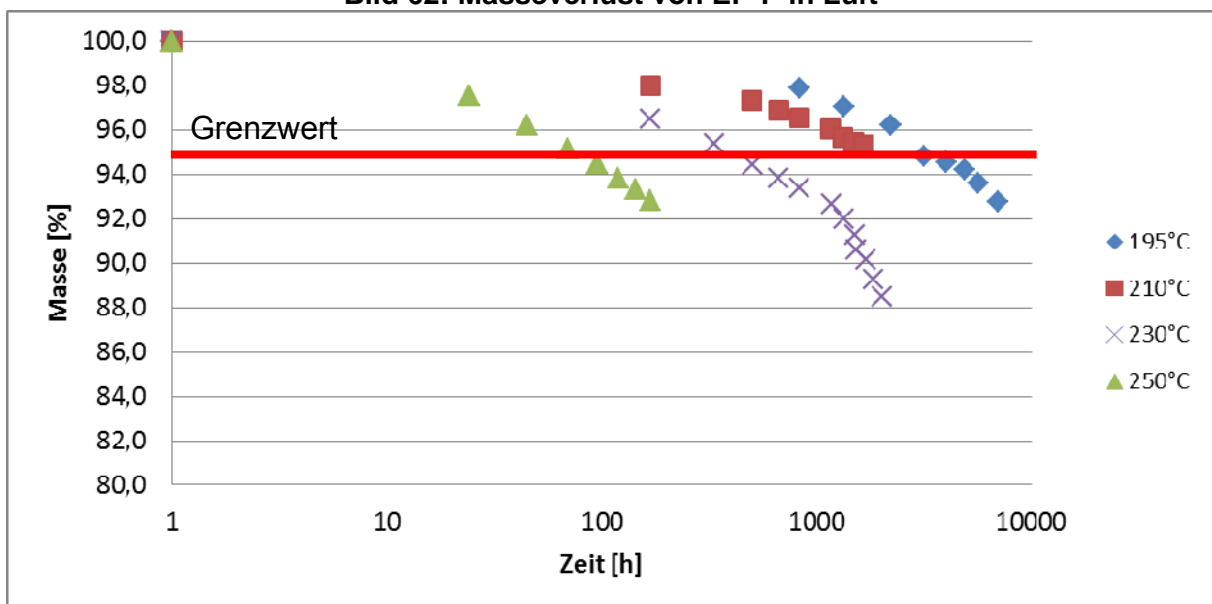




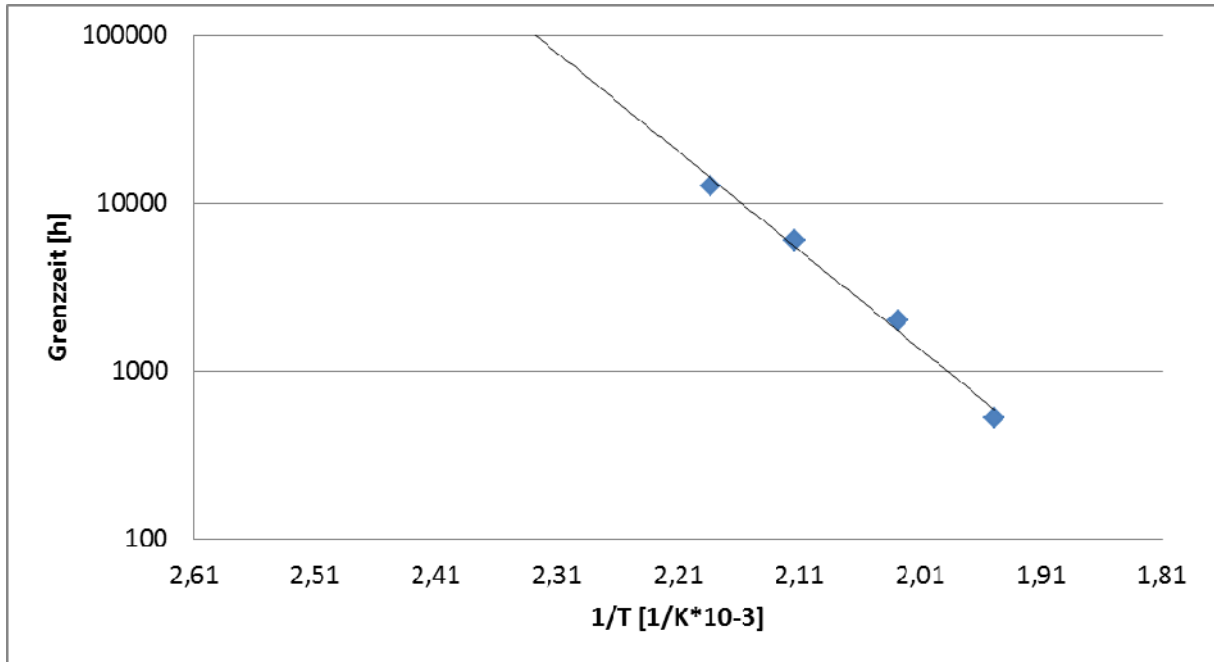
**Bild 61: Thermisches Langzeitdiagramm des Masseverlusts (90% Restmasse) von EP-F in Stickstoff**



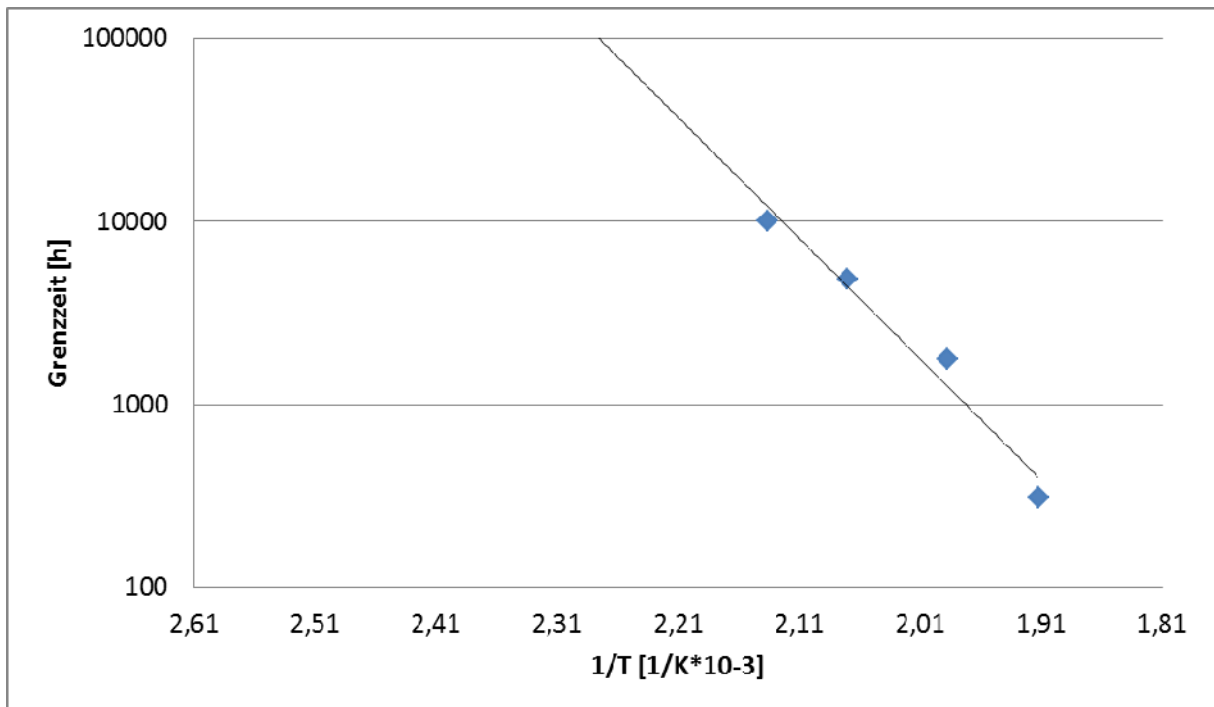
**Bild 62: Masseverlust von EP-P in Luft**



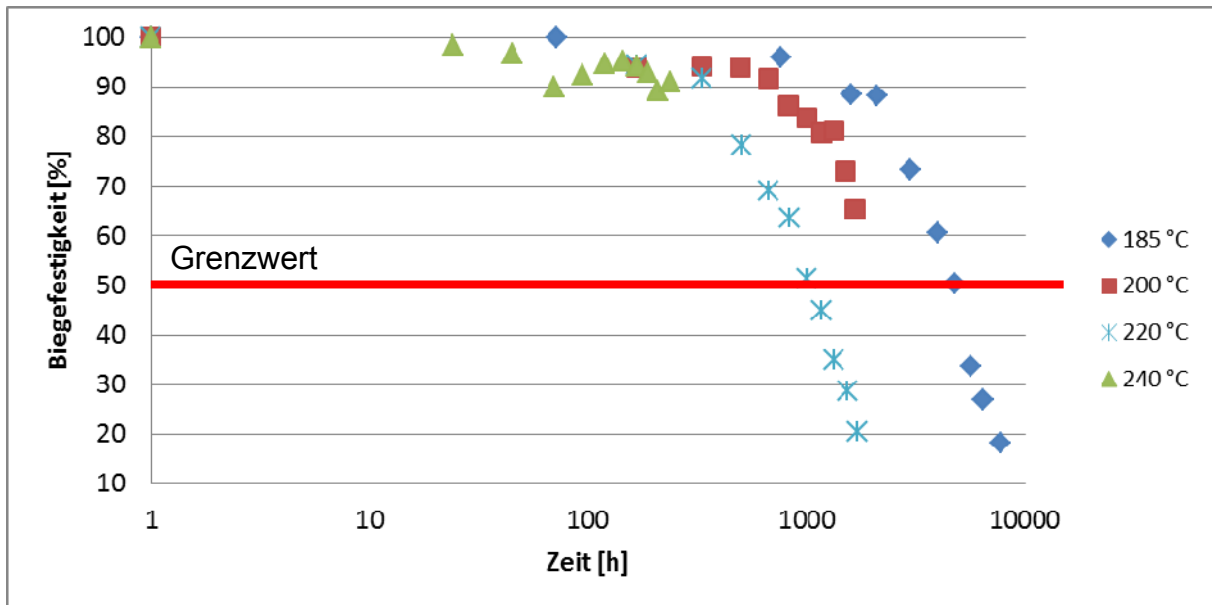
**Bild 63: Masseverlust von EP-P in Stickstoff**



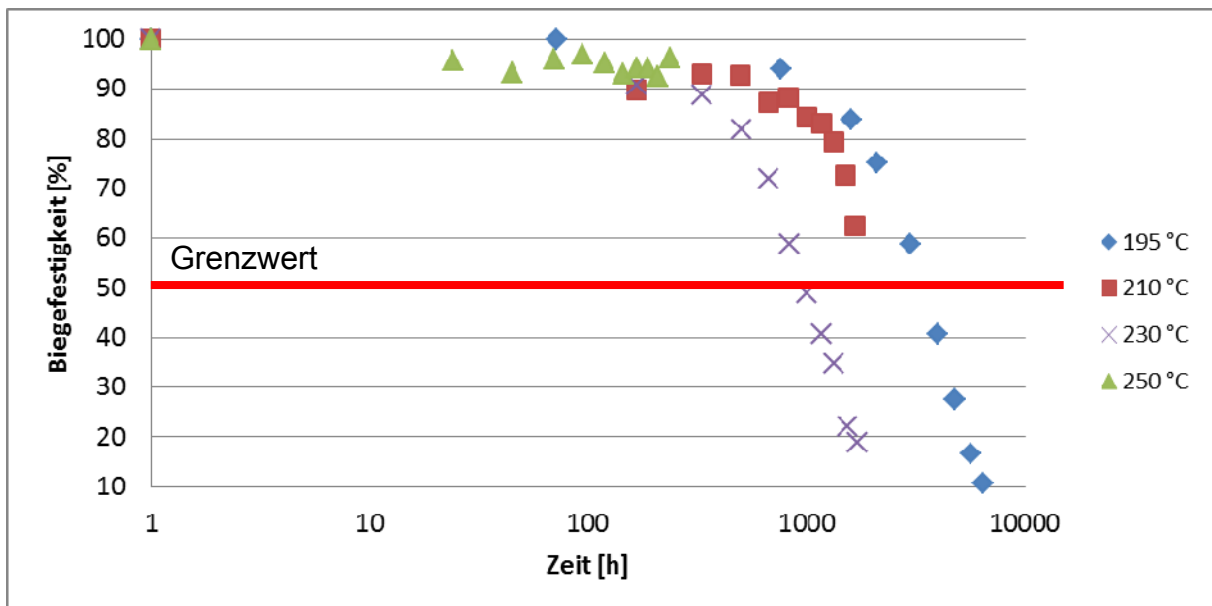
**Bild 64: Thermisches Langzeitdiagramm des Masseverlusts (90% Restmasse) von EP-P in Luft**



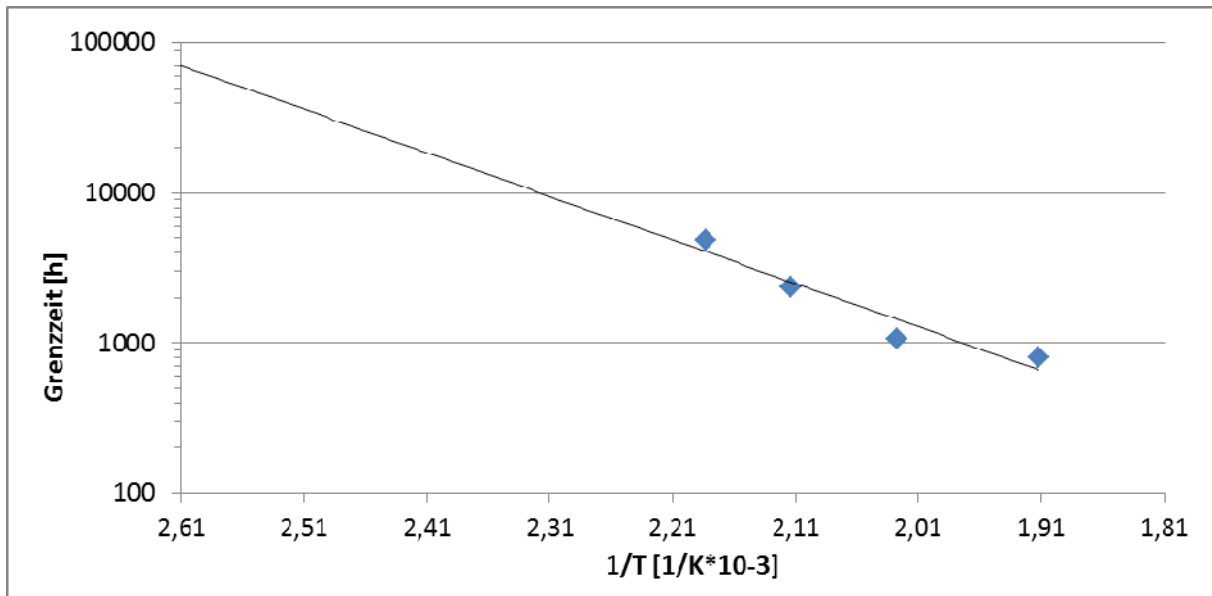
**Bild 65: Thermisches Langzeitdiagramm des Masseverlusts (90% Restmasse) von EP-P in Stickstoff**



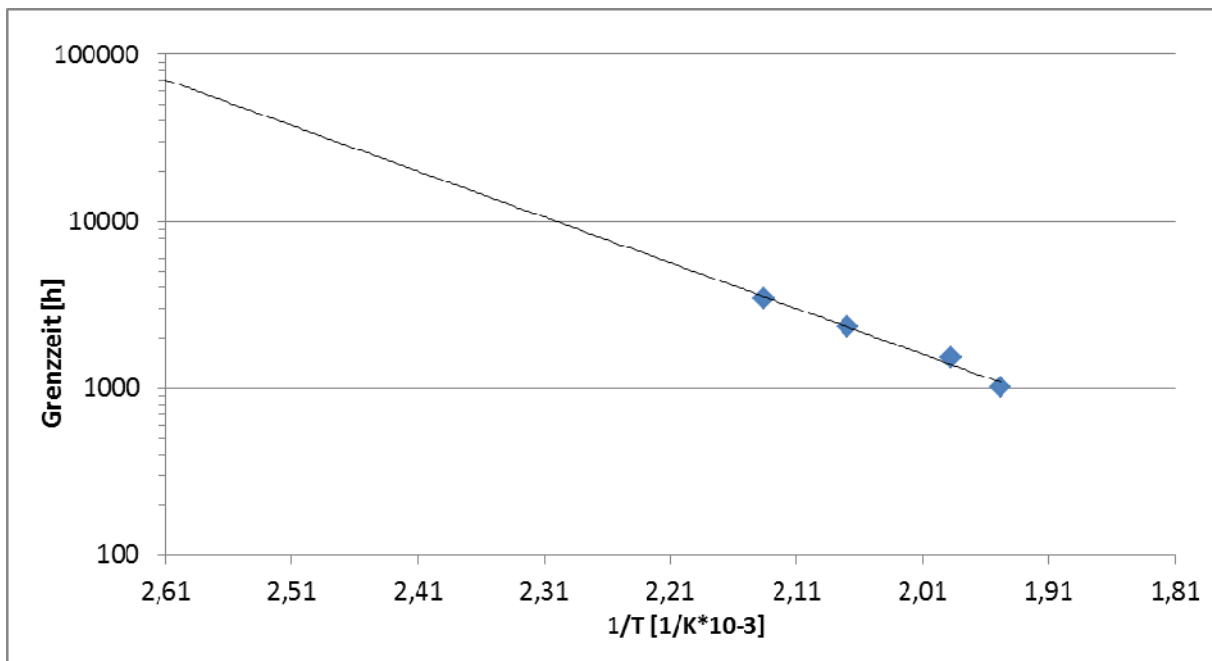
**Bild 66: Biegefestigkeitsverlust von EP-F in Luft**



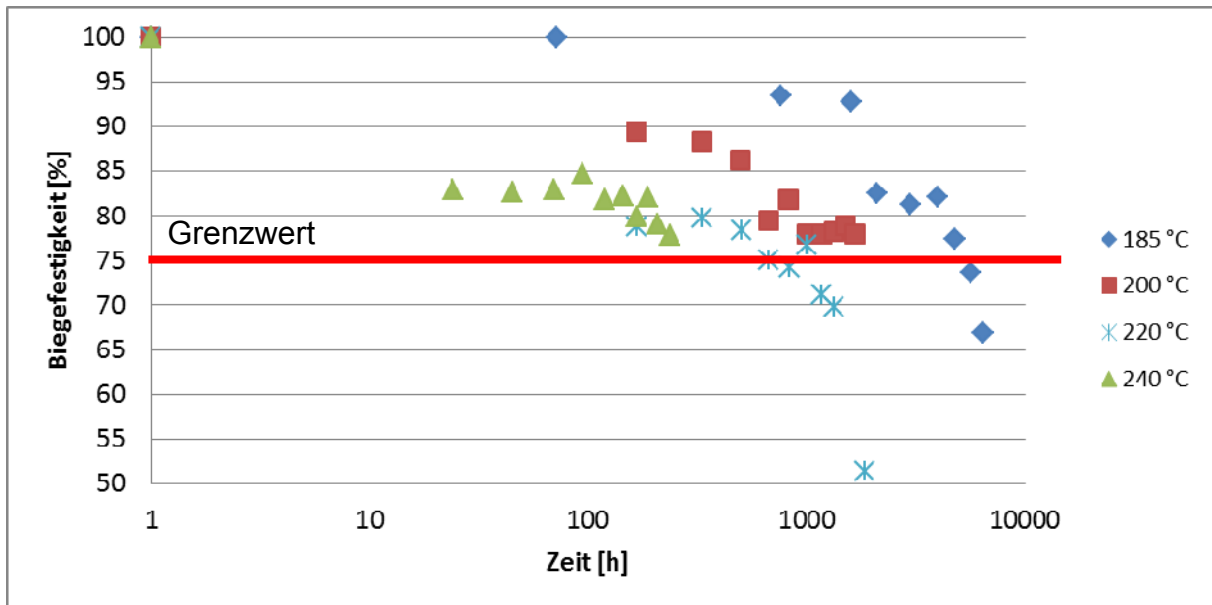
**Bild 67: Biegefestigkeitsverlust von EP-F in Stickstoff**



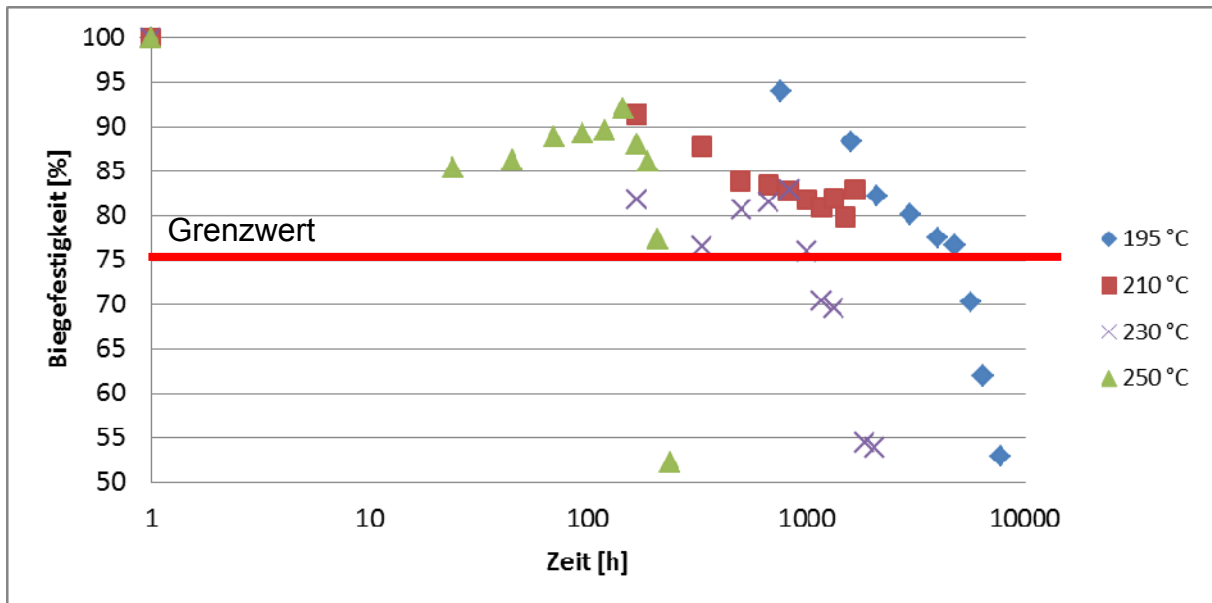
**Bild 68: Thermisches Langzeitdiagramm des Biegefestigkeitsverlusts (50 % Restwert) von EP-F in Luft**



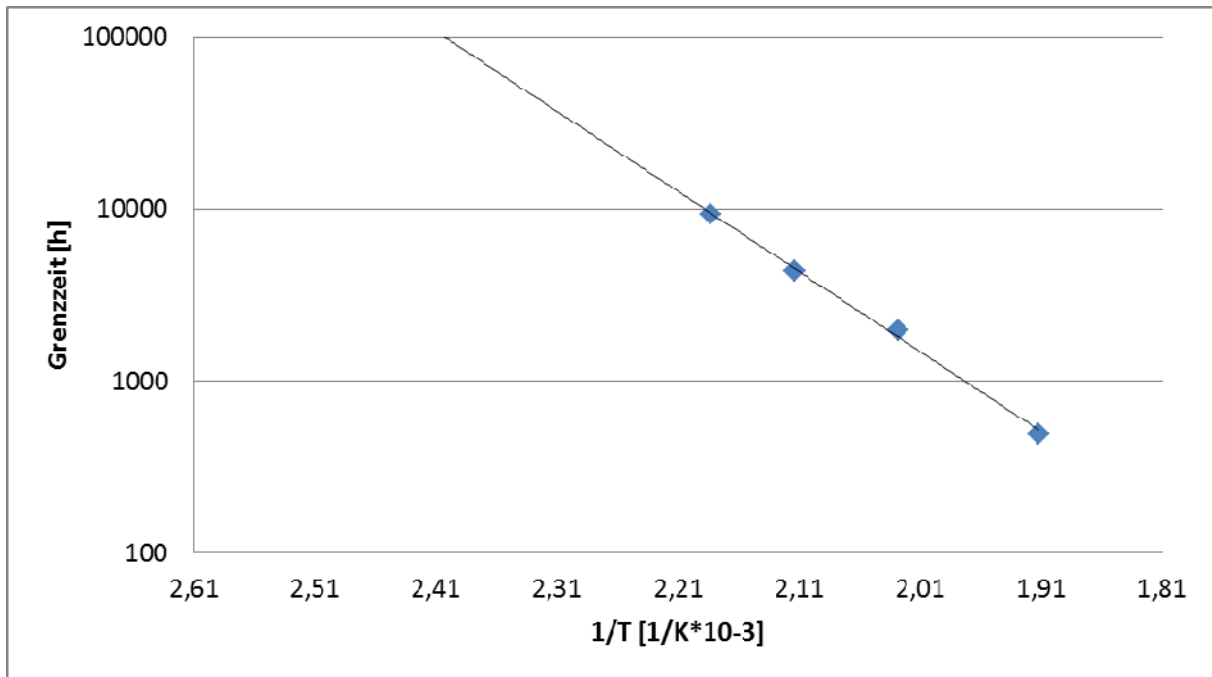
**Bild 69: Thermisches Langzeitdiagramm des Biegefestigkeitsverlusts (50 % Restwert) von EP-F in Stickstoff**



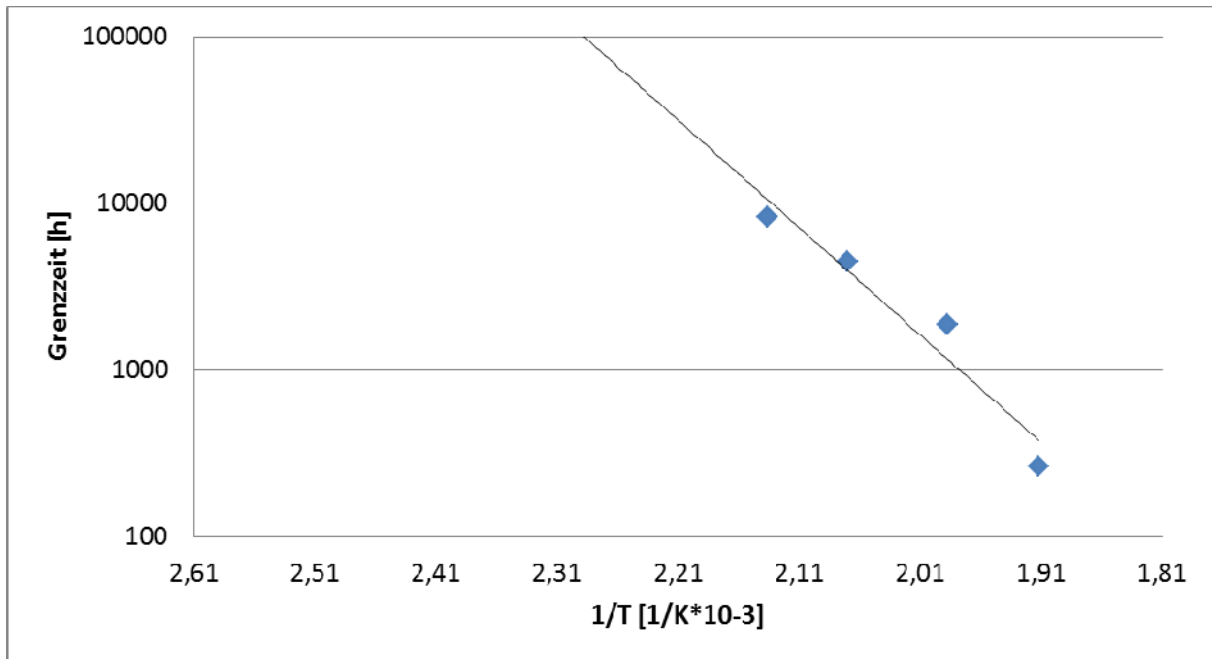
**Bild 70: Biegefestigkeitsverlust von EP-P in Luft**



**Bild 71: Biegefestigkeitsverlust von EP-P in Stickstoff**



**Bild 72: Thermisches Langzeitdiagramm des Biegefestigkeitsverlusts (75 % Restwert) von EP-P in Luft**



**Bild 73: Thermisches Langzeitdiagramm des Biegefestigkeitsverlusts (75 % Restwert) von EP-P in Stickstoff**

## 5.6 Vergussmasse

### 5.6.1 Darstellung des Masseverlust

Als ungefüllte Masse ist in diesem Fall keine Messwertkorrektur vorzunehmen. Gemessen wurde ebenfalls an separaten Platten. Die Werte zeigen einen deutlichen Unterschied zwischen den Atmosphären mit 136 (13,3)°C in Luft und 162 (8,9)°C in Stickstoff bei Annahme eines Masseverlusts von 5%, wobei anzumerken ist, dass dieser Wert auf Basis eines konditionierten Ausgangswerts nach 72 Stunden Einlagerung ermittelt wird, da die Vergussmasse zu starken Ausgasungen von Restmonomeren tendiert.

### 5.6.2 Darstellung der Biegefestigkeit

Die Ergebnisse der Biegefestigkeit bei 50 % Grenzwertkriterium sind in diesem Fall denen des Masseverlust sehr ähnlich und liegen bei 133 (10,2) °C für Luft und 165 (6,9) °C für Stickstoff. Insgesamt zeigen die Werte eine geringe Streuung untereinander. Es ist auffällig, dass die Vergussmasse im Vergleich mit den anderen Materialien die stärkste Verbesserung der thermischen Langzeitbeständigkeit bei Ausschluss von Sauerstoff zeigt.

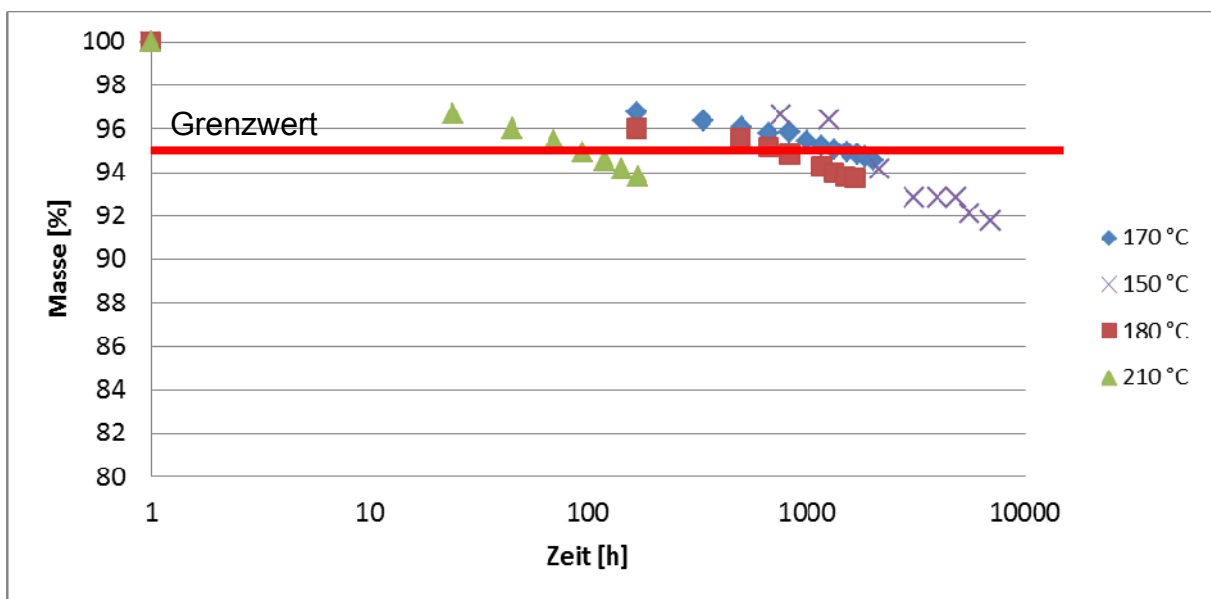


Bild 74: Masseverlust von EP-V in Luft

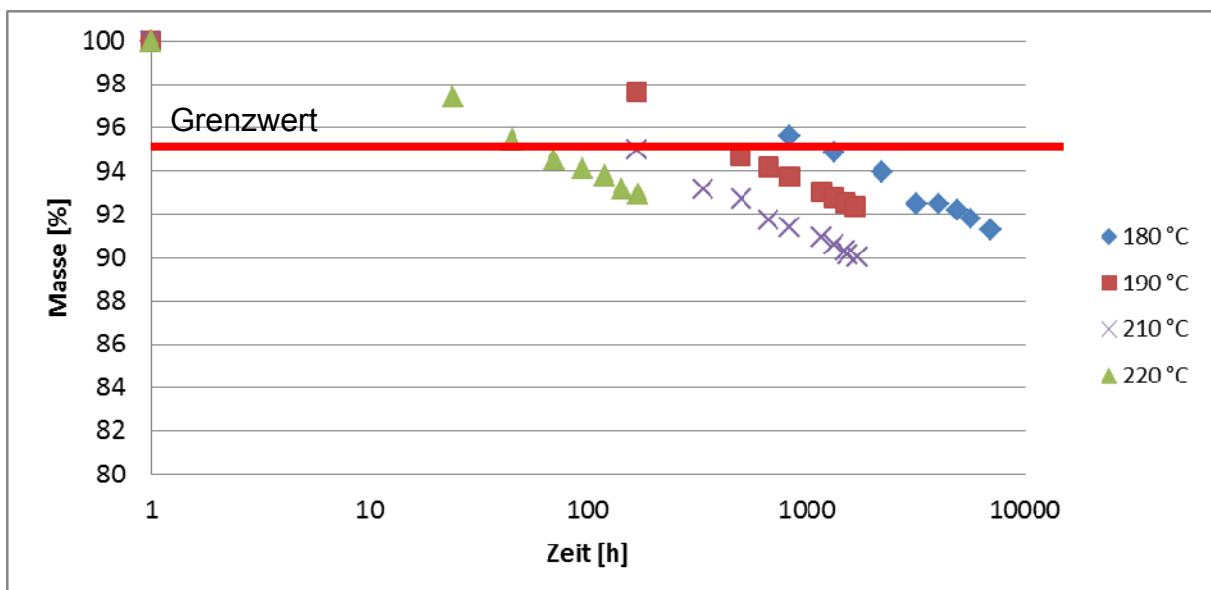
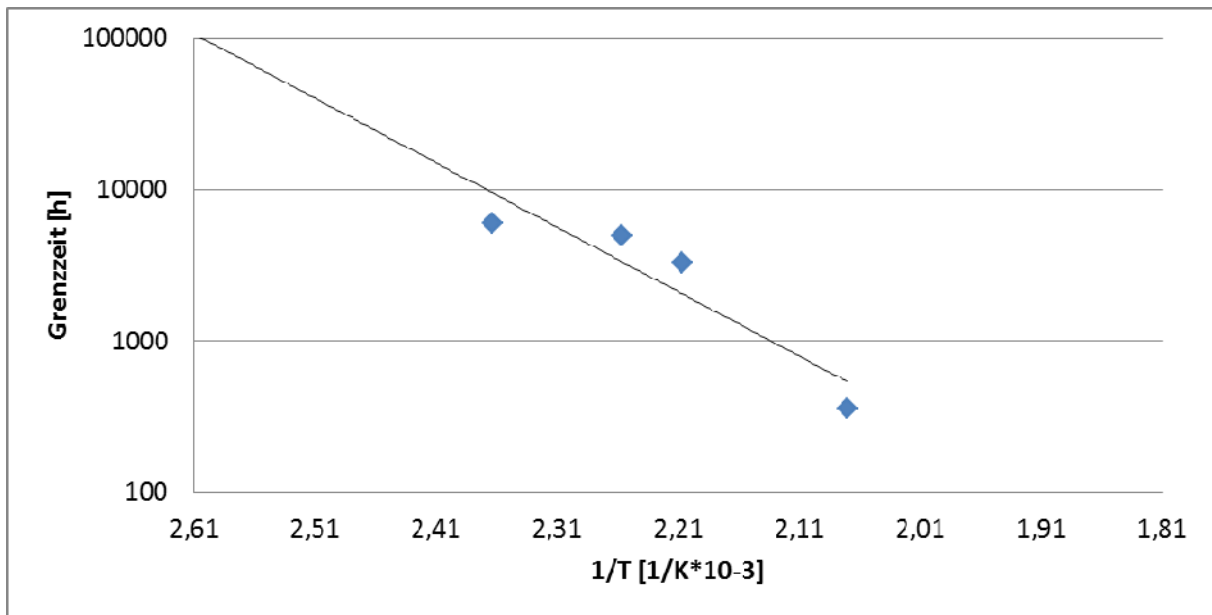
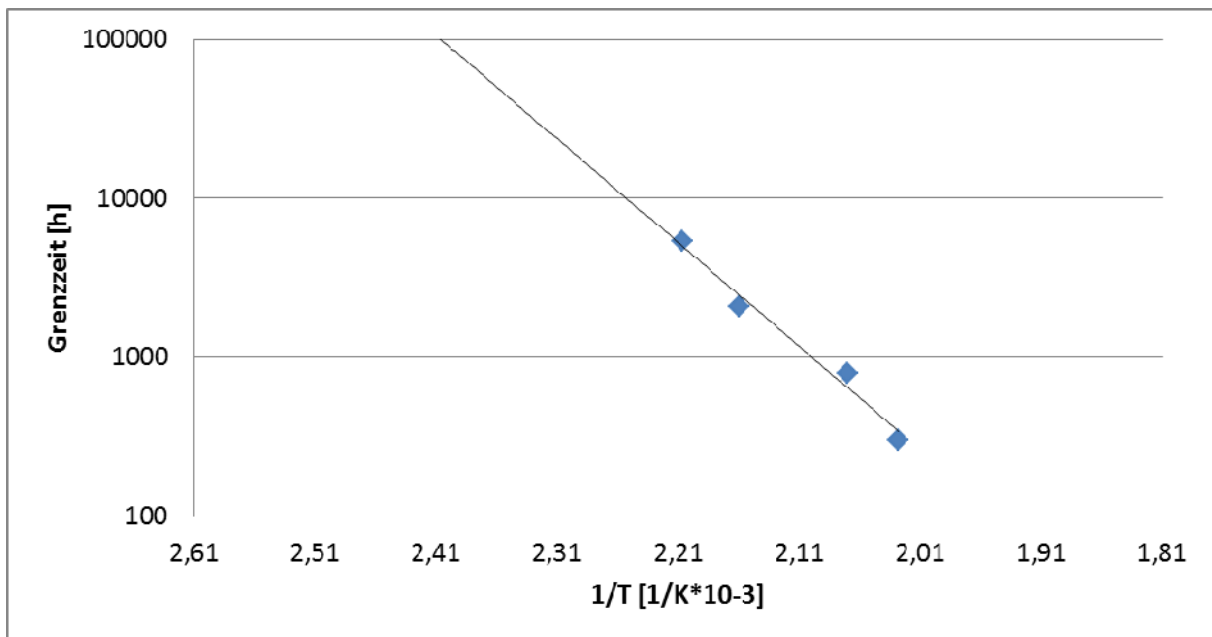


Bild 75: Masseverlust von EP-V in Stickstoff

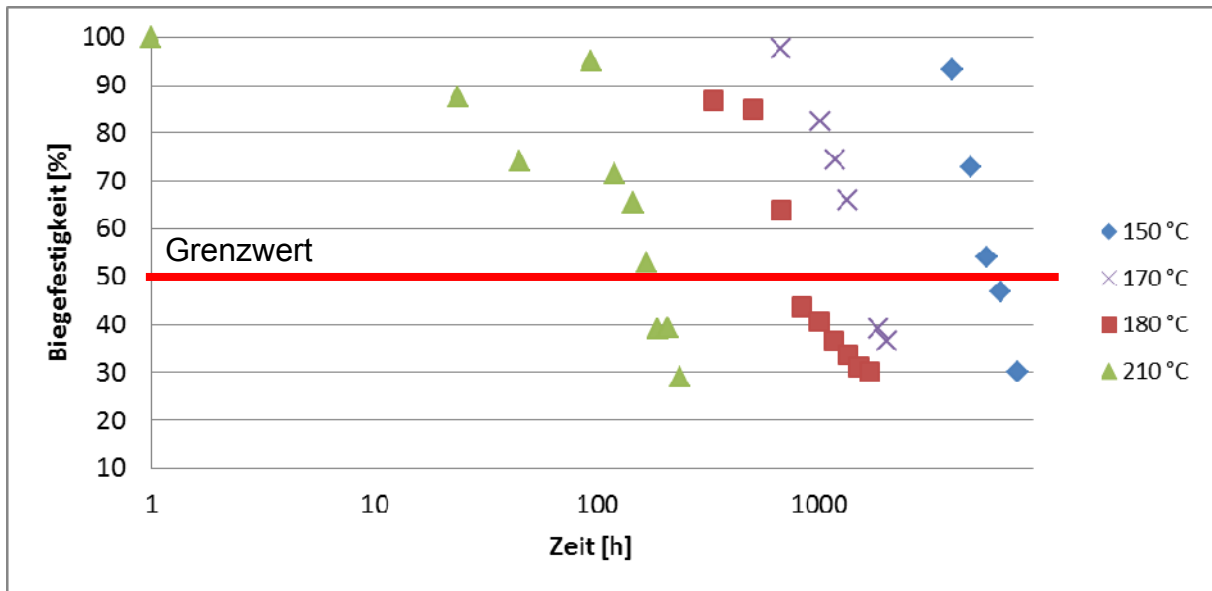


**Bild 76: Thermisches Langzeitdiagramm des Masseverlusts (95% Restmasse) von EP-V in Luft**

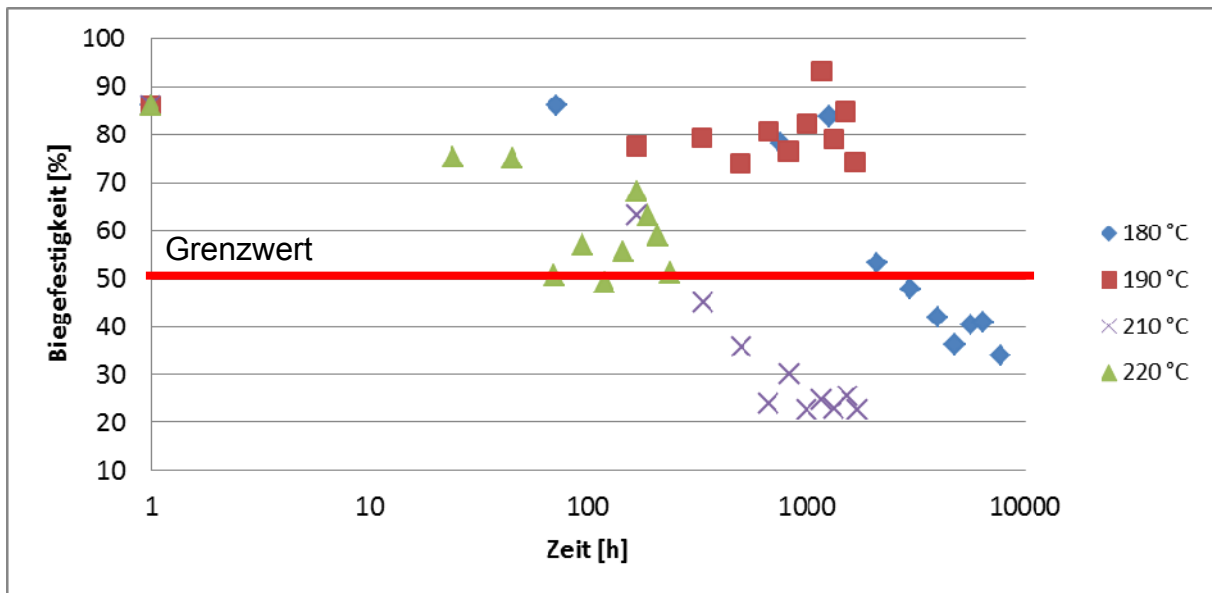


**Bild 77: Thermisches Langzeitdiagramm des Masseverlusts (95% Restmasse) von EP-V in Stickstoff**

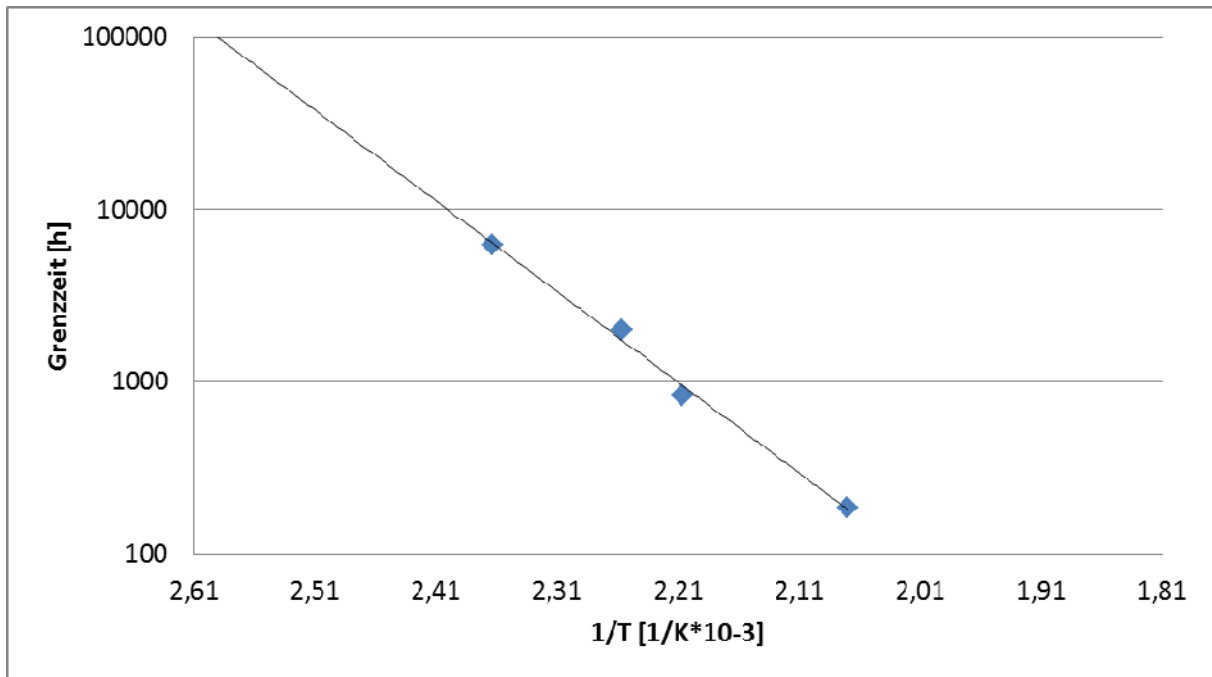




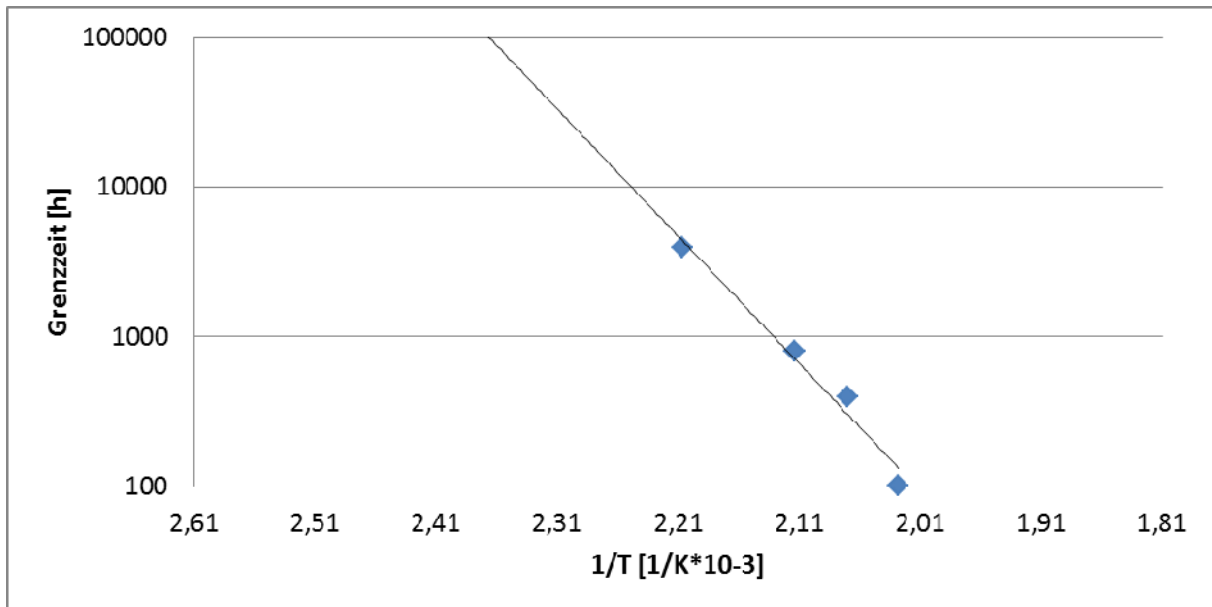
**Bild 78: Biegefestigkeitsverlust von EP-V in Luft**



**Bild 79: Biegefestigkeitsverlust von EP-V in Stickstoff**



**Bild 80: Thermisches Langzeitdiagramm des Biegefestigkeitsverlusts (50 % Restwert) von EP-V in Luft**



**Bild 81: Thermisches Langzeitdiagramm des Biegefestigkeitsverlusts (50 % Restwert) von EP-V in Stickstoff**

## 5.7 Drahtlack

### 5.7.1 Darstellung des Masseverlust

Die Erfassung von Messwerten am lackierten Wickeldraht erwies sich im Vergleich zu allen anderen Materialien als am schwierigsten. Die Streuung der Werte ist vergleichsweise hoch, was durch Oxidationseffekte des Kupfers zu begründen ist. Zudem war es im Rahmen der technischen Gegebenheiten nicht möglich, den realen Masseverlust des Lackes zu messen, da dieser nicht vom Kupferdraht trennbar ist. Der Abzug des Kupferanteils von der Gesamtmasse ist somit nicht möglich. Dies führt dazu, dass der zur Betrachtung herangezogene Grenzwert deutlich niedriger ist als bei anderen Materialien. Er wurde festgelegt auf 1% und so ergeben sich Temperaturindices von 191 (5,6) °C in Luft und 199 (5,8) °C in Stickstoff.

Zur Extrapolation des Temperaturindex zum Masseverlust wurde für die Bestimmung unter Luft der Grenzwert für 230°C auf Basis der anderen Temperaturen interpoliert. Unter Stickstoffatmosphäre wurde das abweichende Verhalten bei 240 °C zur Extrapolation nicht herangezogen.

Die geplante Messung der elektrischen Durchschlagfestigkeit führte mit dem verwendeten Prüfaufbau bei keiner Messung zu verwertbaren Ergebnissen. Es wird daher empfohlen, die Eigenschaften einer derartigen Materialgruppe gesondert mit spezialisierten Messverfahren durchzuführen. Dies war aufgrund der großen Probenvielfalt im Rahmen dieses Projekts nicht zu realisieren.

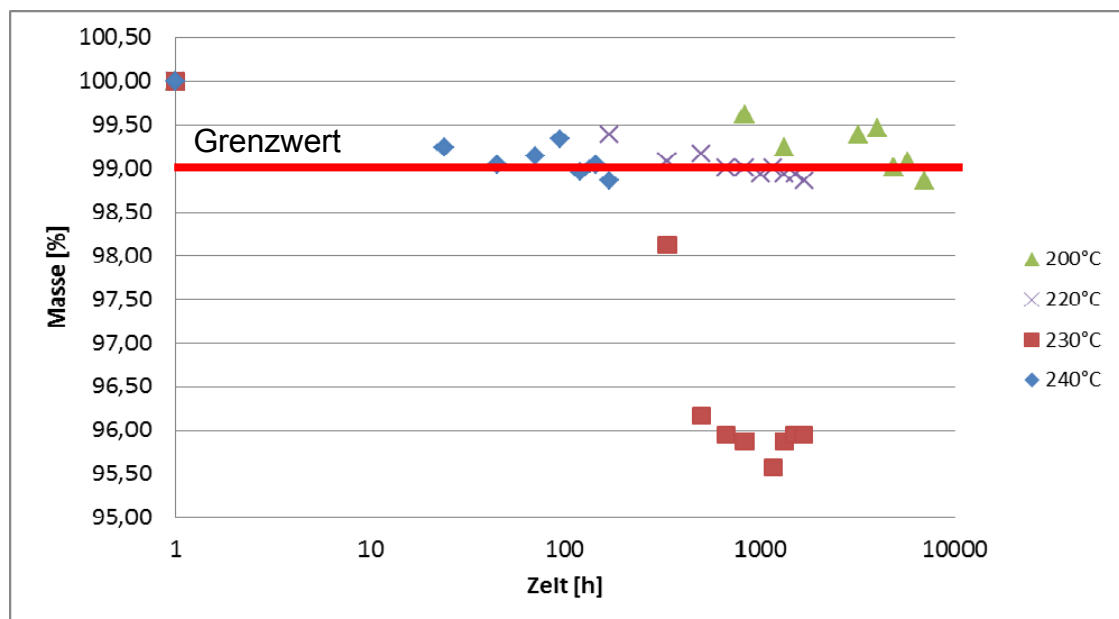


Bild 82: Masseverlust von PUR in Luft

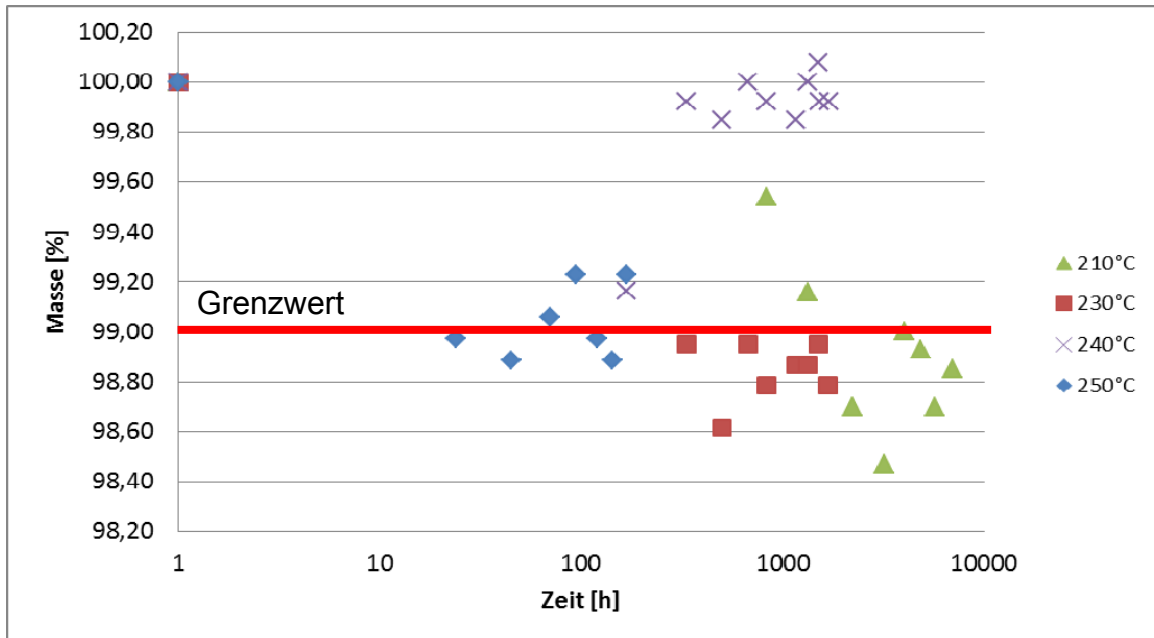


Bild 83: Masseverlust von PUR in Stickstoff

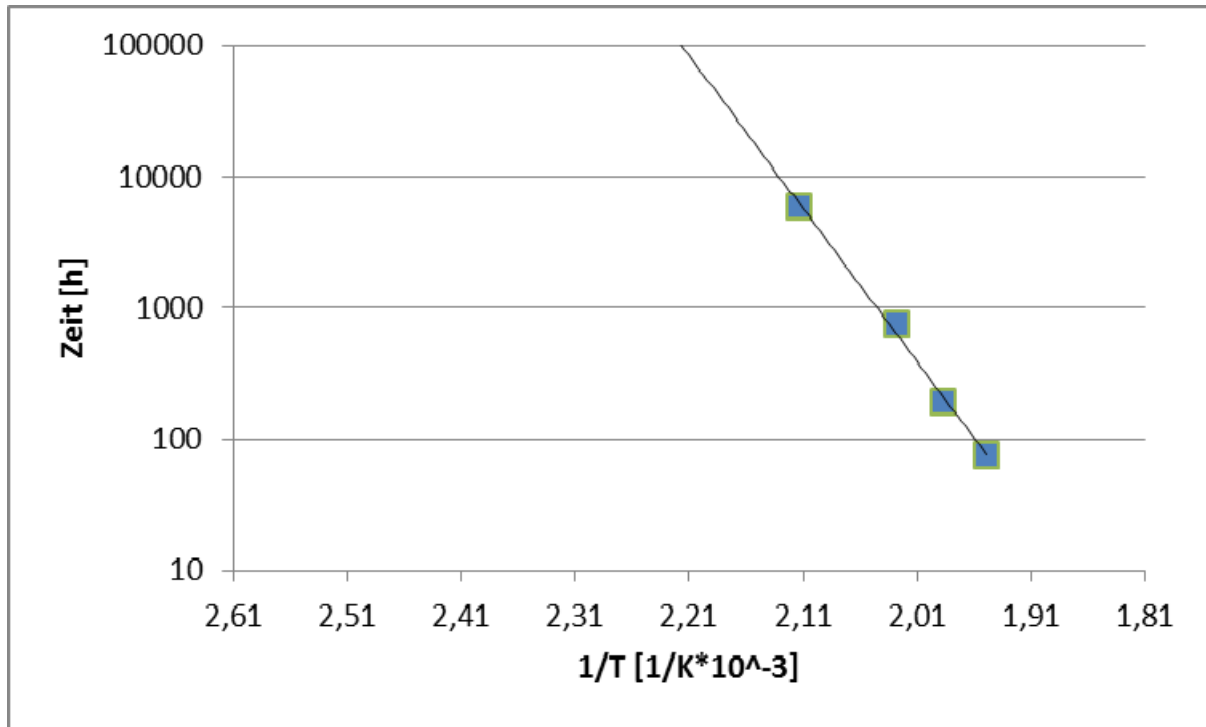
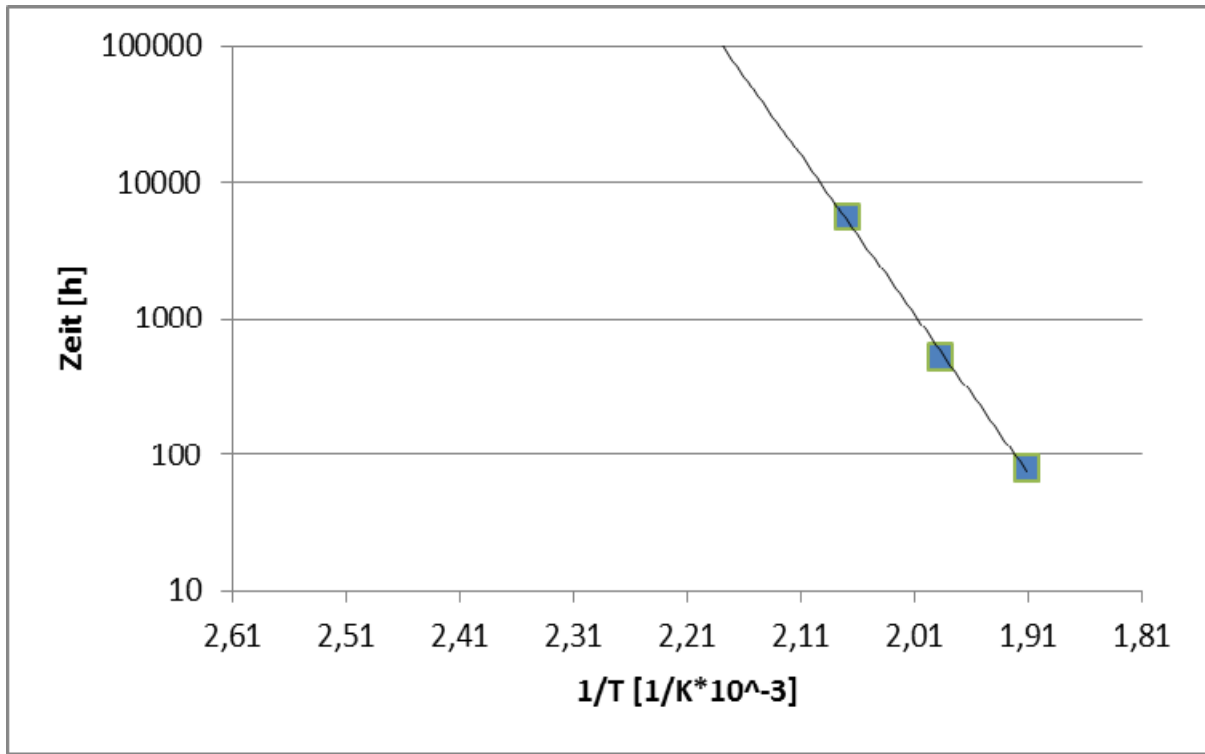


Bild 84: Thermisches Langzeitdiagramm des Masseverlusts (99% Restmasse) von PUR in Luft



**Bild 85: Thermisches Langzeitdiagramm des Masseverlusts (99% Restmasse) von PUR in Stickstoff**

## 5.8 Zusammenfassung der Ergebnisse aus den Bestimmungen des Temperaturindex

Im Rahmen des Projekts wurde an elf Materialien auf Basis von in der Regel zwei bis drei Werkstoffkriterien die thermische Langzeitbeständigkeit in Abhängigkeit oxidierender Umgebungsatmosphäre ermittelt. Es zeigen sich vielfältige Unterschiede zwischen Materialien und auch den Kriterien, so dass eine allgemeingültige Aussage nicht möglich ist. Dennoch zeigt es auf, dass die Anwendung eines spezialisierten Prüfverfahrens, das den Sauerstoffeinfluss erfasst zu höheren Langzeitkennwerten und somit höheren Einsatztemperaturen führen kann (Tabelle 3). Aufgrund der großen Vielfalt an unterschiedlichen Proben erwies sich eine Detailbetrachtung einzelner Materialien als nicht durchführbar. Für detailliertere Erkenntnisse sind weitere und zielgerichtete Untersuchungen notwendig. Zudem ist anzumerken, dass die in diesem Rahmen ermittelten Kennwerte und Unterschiede nicht als repräsentativ für eine gesamte Werkstoffgruppe zu sehen sind, sondern nur für die in diesem Fall untersuchten Materialien. Rezepturvariationen innerhalb einer Kunststoffgruppe können diese Ergebnisse stark beeinflussen. Zudem ist die Wahl des Wärmeschranke ein entscheidender Faktor. Es wird auf Grundlage der erzielten Ergebnisse empfohlen, Einlagerungen unter Stickstoffatmosphäre nur in Verbindung mit einer gleichzeitigen Einlagerung unter Luft in baugleichen Wärmeschränken durchzuführen. Als Tendenz aus den durchgeführten Einlagerungen ist festzuhalten, dass für die überwiegende Anzahl der untersuchten Materialien eine Verbesserung der Eigenschaftswerte durch Entzug des Umgebungssauerstoff erzielt werden kann. Eine Bewertung der Beständigkeit aus chemischer Sicht ist durch die Ermittlung dieser Kennwerte nicht möglich. Für zielgerichtete Aussagen wäre daher nötig, die exakte Zusammensetzung jedes Materials zu kennen, um daraus anhand weiterführender Untersuchungen die Degradationsmechanismen in Abhängigkeit der Umgebungsatmosphäre zu beschreiben. Hier ist anzumerken, dass aus dem aktuellen Stand der Technik die meisten Langzeitdegradationsmechanismen von polymeren Elektroisolierstoffen nach wie vor nicht bekannt sind und daher keine Anhaltspunkte zur Übertragbarkeit bestehen. Hier besteht weiterhin zielgerichteter Forschungsbedarf.

Dennoch zeigen die Ergebnisse, dass das Potential einiger Isolierstoffe zur Erhöhung der thermischen Langzeitbeständigkeit unter Ausschluss von Sauerstoff gegeben ist. Steigerungen des Temperaturindex um teilweise über 20 °C sind für einzelne Materialien aufgezeigt worden. Dies ist zudem ein Indikator dafür, dass die zu Beginn der Untersuchung aufgestellte Hypothese der zu konventionellen Auslegung des aktuellen Prüfverfahrens zutrifft. Im Sinne einer effizienten und wirtschaftlichen Verwendung von Isolierstoffen wäre zu prüfen, welche konkreten Anwendungsfälle eine Lebensdauervorhersage unter vollständigem Ausschluss von Luftsauerstoff zulassen.

**Tabelle 3: Zusammenfassung der aus den Einlagerungsversuchen ermittelten Temperaturindexwerte**

Material	Prüfkriterium	Verlust- grenzwert	Temperaturindex	
			Luft	Stickstoff
<b>NMN - Schichtpapier</b>	Masseverlust	4%	<b>136 °C</b>	<b>141 °C</b>
	Zugfestigkeit	25%	<b>149 °C</b>	<b>157 °C</b>
<b>PA-F – TP Formmasse mit GF30</b>	Masseverlust	3%	<b>152 °C</b>	<b>163 °C</b>
	Biegefestigkeit	25%	<b>155 °C</b>	<b>168 °C</b>
<b>PBT – TP Formmasse mit GF30</b>	Masseverlust	3%	<b>157 °C</b>	<b>159 °C</b>
	Biegefestigkeit	25%	<b>161 °C</b>	<b>159 °C</b>
<b>EP-F – rieselfähige Formmasse</b>	Masseverlust	10%	<b>143 °C</b>	<b>161 °C</b>
	Biegefestigkeit	50%	<b>143 °C</b>	<b>136 °C</b>
<b>EP-P – Schichtpresstoff</b>	Masseverlust	10%	<b>182 °C</b>	<b>188 °C</b>
	Biegefestigkeit	50%	<b>177 °C</b>	<b>186 °C</b>
<b>EP-V – Vergussmasse</b>	Masseverlust	5%	<b>136 °C</b>	<b>162 °C</b>
	Biegefestigkeit	50%	<b>133 °C</b>	<b>165 °C</b>
<b>EP-L – Lötstopplack</b>	Masseverlust	10%	<b>146 °C</b>	<b>156 °C</b>
	Durchschlagfestigkeit	25%	<b>155 °C</b>	<b>180 °C</b>
<b>PUR-L – Drahtlack auf Kupferdraht</b>	Masseverlust	1%	<b>191 °C</b>	<b>199 °C</b>
<b>PI-A – Isolierklebeband mit Acrylat</b>	Masseverlust	25%	<b>147 °C</b>	<b>163 °C</b>
<b>PI-S – Isolierklebeband mit Silicon</b>	Masseverlust	25%	<b>164 °C</b>	<b>168 °C</b>
<b>PET-A – Isolierklebeband mit Acrylat</b>	Masseverlust	25%	<b>147 °C</b>	<b>173 °C</b>
	Durchschlagfestigkeit	25%	<b>151 °C</b>	<b>137 °C</b>

## 5.9 Monitoring mittels dielektrischer Eigenschaften

### 5.9.1 Rahmenbedingungen

Als Ergänzung zur Bestimmung des Temperaturindex an den bekannten normierten Kenngrößen wurde ein Monitoring der Proben durch die Messung der dielektrischen Eigenschaften durchgeführt, um die Änderungen in den Isolierstoffen durch thermische und thermo-oxidative Degradation genauer zu betrachten. Die Prüfung von plattenförmigen Proben erforderte hierfür die Kontaktierung mit Leitsilber, das in flüssiger Form mittels eines Pinsels aufgetragen werden musste. Durch den im Gegensatz zur ursprünglichen Projektplanung dadurch deutlich gestiegenen Aufwand der Probenvorbereitung konnten für die Materialien PA6-F, PBT-F, EP-L, EP-P, EP-F und EP-V jeweils nur bei einer Temperatur pro Atmosphäre Werte ermittelt werden. Da diese Werte allerdings nicht für eine Temperaturindexbestimmung herangezogen werden sollten, ist die Aussagefähigkeit über die grundsätzlich atmosphärenabhängigen Änderungen in den Materialeigenschaften dennoch gegeben. Für die Messung der Isolierfolien wurden die umwickelten Edelstahlröhrchen mit leitfähigem Aluminiumband umwickelt, das als Elektrode diente. Basis für die Auswertung ist der dielektrische Verlustfaktor  $\tan \delta$ .

### 5.9.2 Ergebnisse aus dielektrischen Messungen

Der Vergleich der Materialien in Bezug auf den dielektrischen Verlustfaktor zeigt, dass ein allgemeingültiger Zusammenhang, der auf alle Materialien übertragbar ist, nicht gefunden werden kann. Die Änderung über die Zeit bzw. den Alterungsfortschritt verläuft bei jedem untersuchten Isolierstoff spezifisch. So zeigen PBT und EP-F (Bild 86 und 90) einen deutlichen Anstieg des Verlustfaktors über die Zeit, während PA6, EP-V und EP-P einen Abfall dieses Wertes zeigen. Da sich allerdings eine Änderung über die Zeit bei allen Materialien einstellt, ist eine prinzipielle Charakterisierung unter materialspezifischen Randbedingungen grundsätzlich möglich. Allerdings ist hierfür eine sehr genaue Kenntnis der jeweiligen Degradationsmechanismen notwendig. Dies konnte aufgrund der großen Fülle an verschiedenen Isolierstoffen innerhalb des Projekts nicht tiefergehend beleuchtet werden. Zudem handelt es sich bei den untersuchten Materialien teilweise um Spezialrezepturen, deren genaue Zusammensetzung und Additivierung nicht zur Verfügung stand.

Die Erarbeitung einer materialspezifischen Charakterisierungsmethodik auf Basis dielektrischer Eigenschaften benötigt daher eine gezieltere und tiefergehende Untersuchung an den jeweiligen Materialgruppen.

Diese Einschränkung betrifft zudem die Charakterisierung der untersuchten Isolierstoffe in Bezug auf den oxidativen Einfluss der Alterung und deren Auswirkung auf die dielektrischen Eigenschaften.

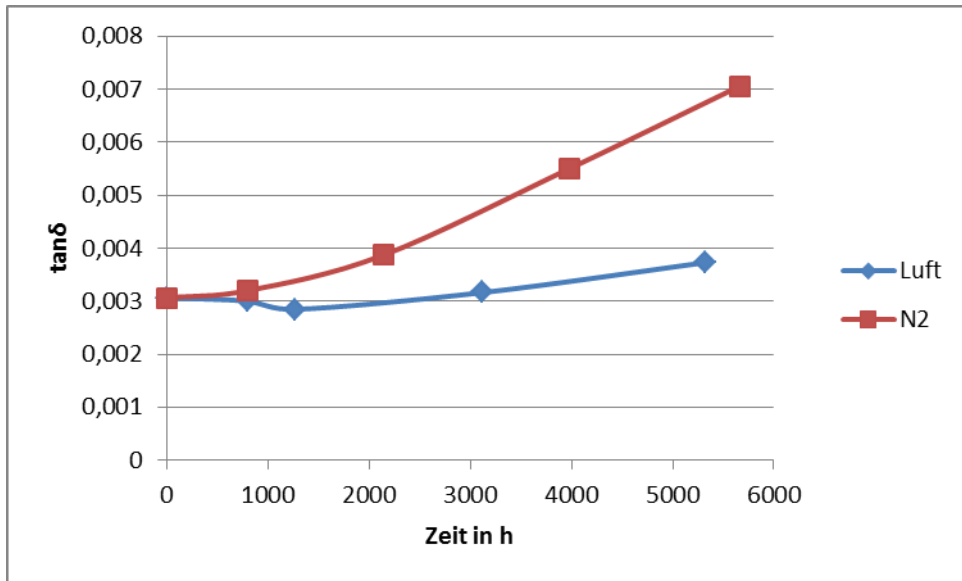
Unter Vergleich der aus den in Tabelle 5 dargestellten Ergebnissen zeigt sich, dass eine Korrelation dieser Werte zu den dielektrischen Eigenschaften lediglich in Einzelfällen gefunden werden kann. Am Beispiel von PA6 und PBT ist dies ersichtlich. Das PBT zeigt in der Temperaturindexermittlung kaum eine Differenz zwischen Einlagerung in Luft und Stickstoff bei Biegefestigkeit und Masseverlust, während die Änderung des dielektrischen Verlustfaktors sehr deutlich atmosphärenabhängig ist (Bild 86).

Umgekehrt verhält es sich bei der PA6 Formmasse, die sowohl bei Masseverlust als auch Biegefestigkeit eine Verbesserung des Temperaturindex unter inerten Bedingungen von deutlich über 10°C zeigt. Der dielektrische Verlustfaktor weist hingegen keine signifikante Änderung auf (Bild 87). Lediglich EP-F zeigt sowohl bei den TI-Werten als auch beim Verlustfaktor wenig Abweichung voneinander.

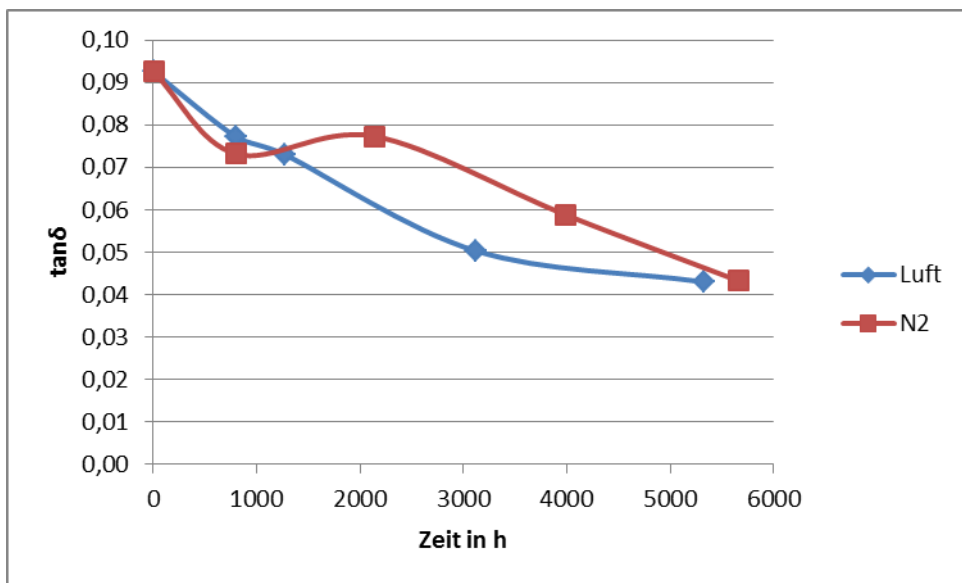
Die Ergebnisse an den Isolierbändern PI-S und PET-A (Bild 91 und 92) zeigen, dass für diese Materialgruppe mit der durchgeführten Messmethoden keine Abhängigkeiten vom Alterungszustand zu ermitteln sind.

Daher ist, wie bereits beschrieben, eine zielgerichtete Einzelanalyse an bekannten Zusammensetzungen und Rezepturen der einzelnen Werkstoffgruppen notwendig, um eine charakterisierbare Bewertungsgrundlage, die zielgerichtete Aussagen über den Degradationsfortschritt der jeweiligen Isolierstoffe zulassen.

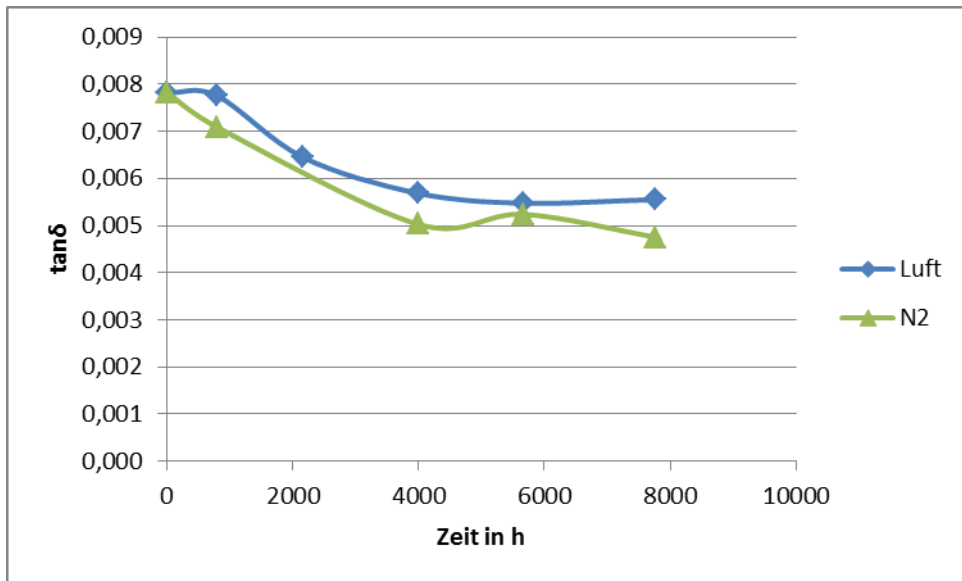




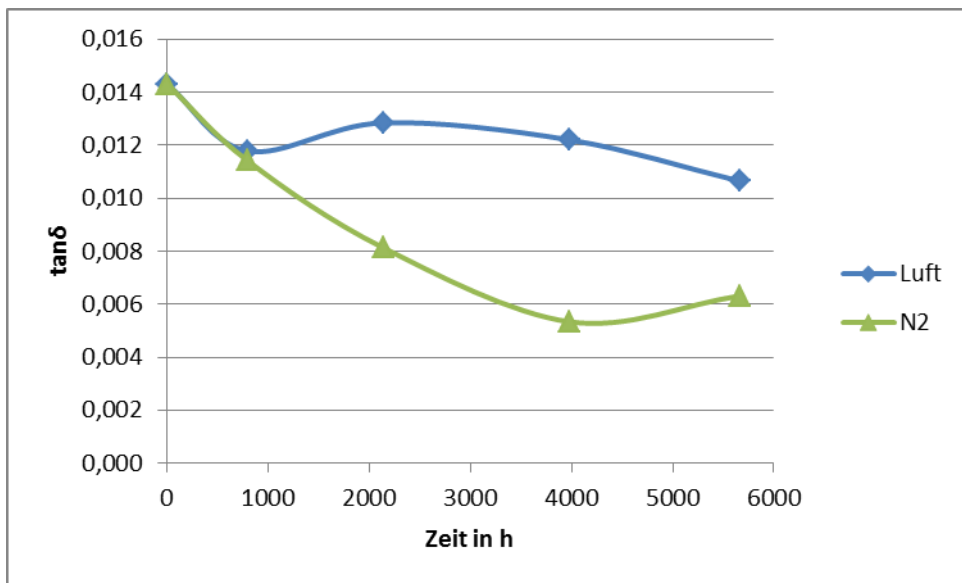
**Bild 86: Änderung des dielektrischen Verlustfaktor über die Zeit von PBT-F bei 175 °C**



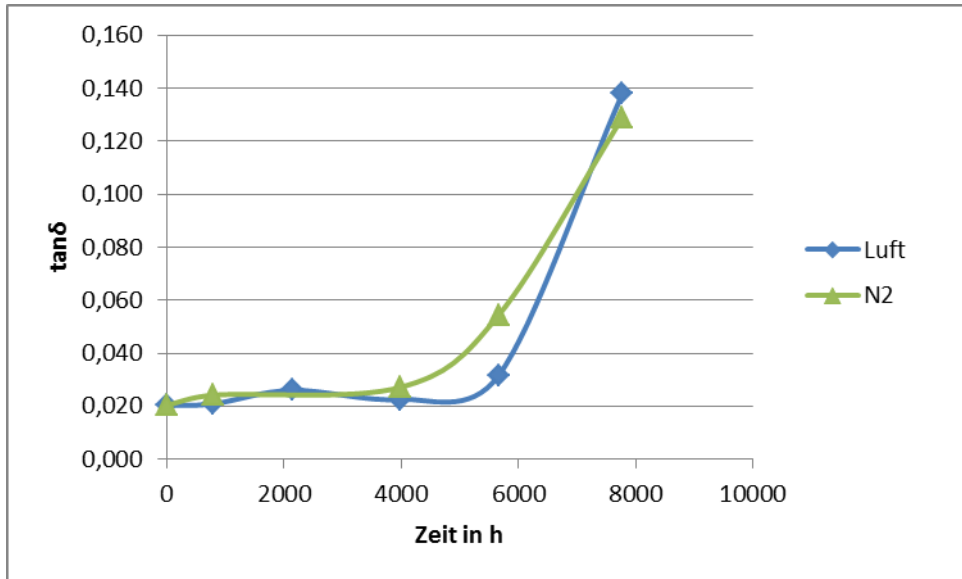
**Bild 87: Änderung des dielektrischen Verlustfaktor über die Zeit von PA6-F bei 175°C**



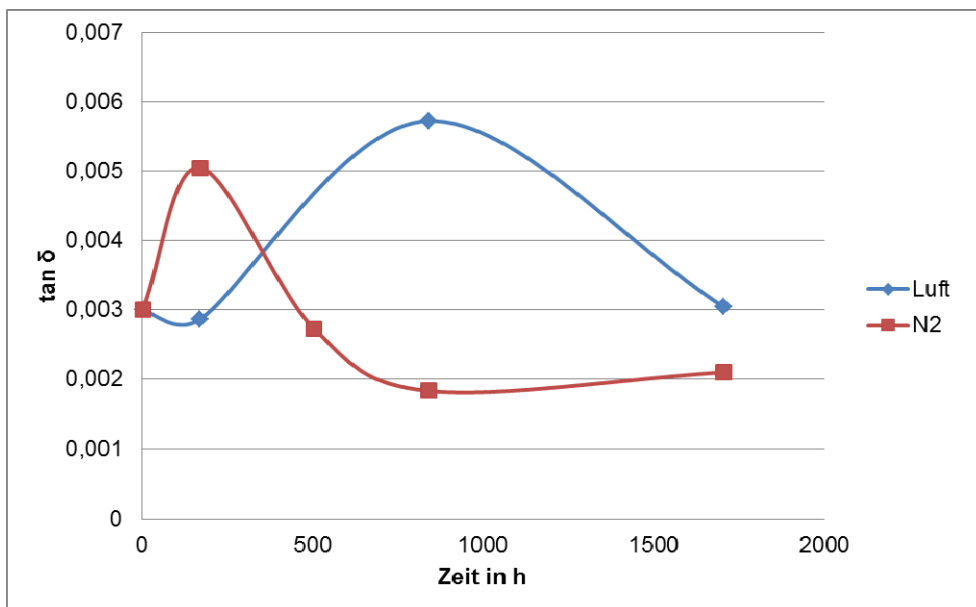
**Bild 88: Änderung des dielektrischen Verlustfaktor über die Zeit von EP-P bei 185°C (Luft) und 195°C (Stickstoff)**



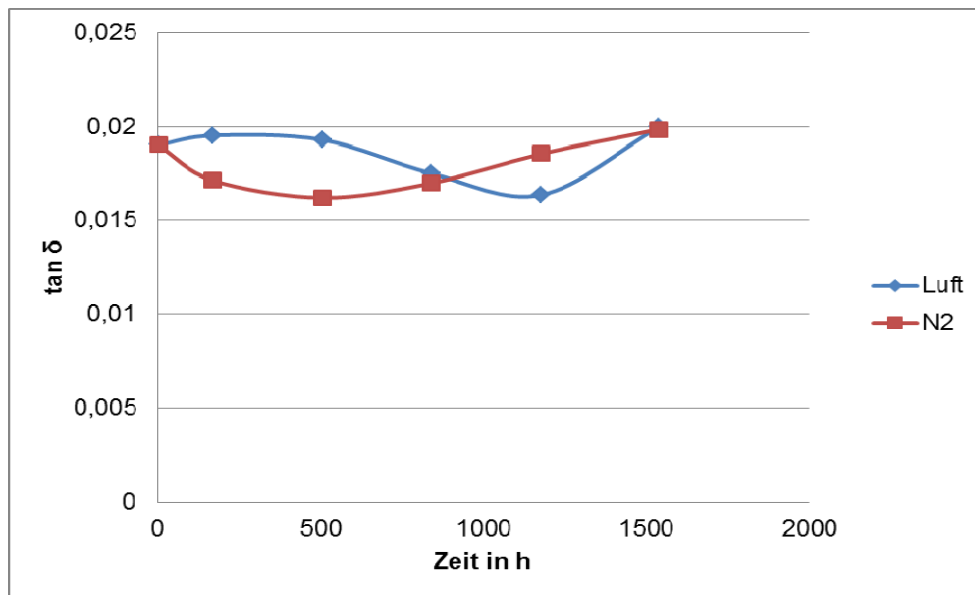
**Bild 89: Änderung des dielektrischen Verlustfaktor über die Zeit von EP-V bei 150°C (Luft) und 180°C (Stickstoff)**



**Bild 90: Änderung des dielektrischen Verlustfaktor über die Zeit von EP-F bei 185°C (Luft) und 195°C (Stickstoff)**



**Bild 91: Änderung des dielektrischen Verlustfaktor über die Zeit von PI-S bei 185°C (Luft) und 195°C (Stickstoff)**



**Bild 92: Änderung des dielektrischen Verlustfaktor über die Zeit von PET-A bei 170°C (Luft) und 180°C (Stickstoff)**

## 5.10 Messung von Teilentladungen an gealterten Probekörpern

### 5.10.1 Grundlagen

Die Messungen zur Bestimmung der Teilentladungen als Maß der Probekörperdegradation wurden am Institut für Hochspannungstechnik der TU Darmstadt durchgeführt. Das Verfahren ist als Bewertungsgrundlage für Alterungseffekte nicht genormt und wurde im Rahmen des Projekts als neue technische Möglichkeit zur Beschreibung des thermischen Langzeitverhaltens ausgewählt.

Die Prüfungen wurden gemäß *IEC 60270, Ed. 3: high-voltage test techniques – partial discharge measurement Dez. 2000* durchgeführt.

Auskoppelparameter:

$$f_{\text{center}} = 300 \text{ kHz } \delta f = 160 \text{ kHz}$$

Die Prüfung fand in einer geschirmten Messkabine statt. Der Störpegel beträgt 1 pC. Es wurden bei jedem Prüfling die Einsetz- und Aussetzspannung ermittelt.

Für die Prüfung wird der Prüfling in einen teilentladungsfreien Prüfaufbau eingespannt. Im Anschluss wird die Spannung bis zur TE-Einsetzspannung gesteigert. Sobald es zu Teilentladungen kommt, wird eine Messung von einer Minute durchgeführt, um das stochastische Verhalten aufzunehmen.

Im Anschluss wird die Spannung gesenkt, bis die Teilentladungen aussetzen. Mit dieser Messung wird die TE-Aussetzspannung ermittelt.

Für jeden Prüfling und jede Messung wird ein PRPD<sub>1</sub>-Histogramm zur Darstellung der Phasenlage erzeugt.

### 5.10.2 Probekörper und Prüfumgebung

Die Prokörper zur Prüfung der Teilentladungsmessung entsprachen den Prüflingen aus den Messungen der dielektrischen Eigenschaften. Demzufolge wurden zur Prüfung der Bulkmaterialien Probenplatten verwendet, die den bereits beschriebenen Abmessungen entsprechen. Die Isolierbänder wurden in der um das Stahlröhrchen gewickelten Konfiguration geprüft.

Um sicherzustellen, dass es nicht zu Teilentladungen auf der Oberfläche der Prüfobjekte oder in den Zwickeln an den Elektroden kommt, werden die Versuche für Plattenmaterial in Isolieröl mit der Dielektrizitätszahl 2,4 und einer Durchschlagfestigkeit von 250 ... 300 kV/cm durchgeführt.

Die Prüflinge werden zwischen zwei Elektroden mit Rogowskiprofil eingespannt. Um eine tangentielle Feldbeanspruchung an den Kanten des Prüflings zu vermeiden, wird die obere Elektrode kleiner ausgeführt. Eine schematische und fotografische Darstellung des Aufbaus befindet sich in Bild 93. Die TE-Freiheit ist für einen Elektrodenabstand von 5 mm bei 30 kV in Bild 94 nachgewiesen.

Für das Isolierband wird ein Aufbau in Luft gewählt. Besonders kritisch erscheinen die beiden Zwickel, an denen die aufgeklebte Elektrode endet. An diesen Stellen kann es zu Gleitentladungen kommen. Um diese Punkte zu entschärfen werden Schirmelektroden als Feldsteuerelemente angebracht. Eine schematische und fotografische Darstellung dieses Aufbaus befindet sich in Bild 95.

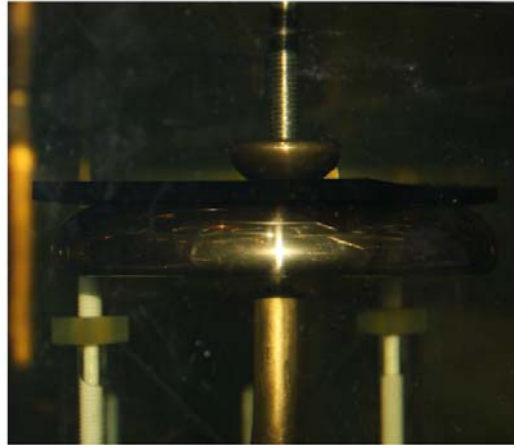
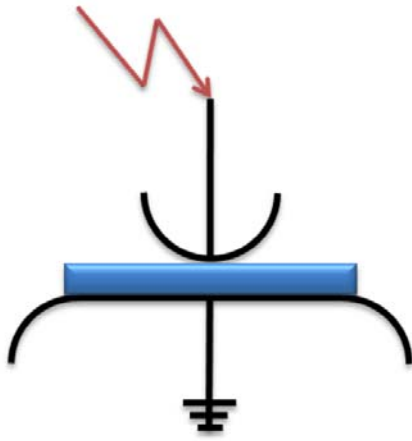


Bild 93: Prüfaufbau zur TE-Messung an Probenplatten

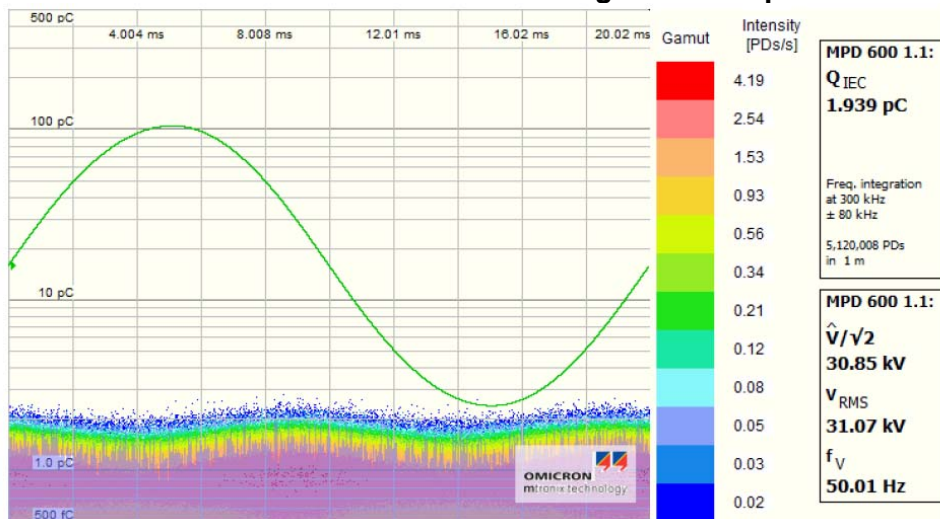


Bild 94: Nachweis der TE-Freiheit des Prüfaufbaus

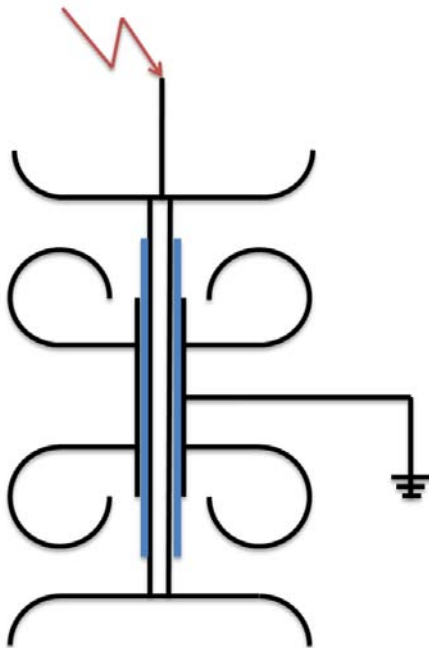


Bild 95: Prüfaufbau zur TE-Messung an Isolierfolie

### 5.10.3 Bewertung der Teilentladungsmessungen

Teilentladungen stellen definitionsgemäß elektrische Entladungen dar, die die Isolierung zwischen zwei Leitern mit unterschiedlichem Potential nur teilweise überbrücken. Die Entstehung dieser Entladung ist an inhomogene Feldstärken oder dem Überschreiten der örtlichen Festigkeit eines Isoliermediums geknüpft. Unterhalb des Paschen-Minimums kann es nicht zu Teilentladungen kommen.

Teilentladungen weisen dabei ein stark komplexes und stochastisches Verhalten auf. Die Zündbedingung jeder Teilentladung definiert sich aus der Vorangegangenen. Das Verhalten von Teilentladungen kann daher stetig ansteigend oder abnehmend sein. Es kann auch zum zeitweisen kompletten Aussetzen der Teilentladung kommen. Grund hierfür kann ein Lunker in einem Isolierstoff sein. Hier baut sich durch die Teilentladung ein Druck auf und dieser verändert die Zündbedingung nach Paschen. Durch den erhöhten Druck kann es sogar zum Erliegen der Teilentladung kommen.

Um dieses Verhalten zu messen werden sogenannte PRPD-Patterns erzeugt (Bild 96 und 97). Die auftretenden Teilentladungsimpulse werden als Histogramm über der Phasenlage der Prüfspannung dargestellt. Da diese Histogramme für jede Fehlerstelle einzigartig sind, werden sie auch als „Fingerprints“ bezeichnet. Die Bilder zeigen beispielhafte Histogramme der Einsetz- und Aussetzspannung für die Epoxidharz Vergussmasse EP-V.

Die Messungen werden in der Art durchgeführt, dass Teilentladungen ausschließlich in den Prüflingen zu erwarten sind.

Die Plattenmaterialien wirkten sehr porös und leicht, was darauf schließen lässt, dass es hier viele Lufteinschlüsse gegeben hat. Diese mikroskopisch kleinen Einschlüsse besitzen die relative Permittivität von 1. Die Feldstärken sind in diesen Bereichen umgekehrt proportional höher, als in dem umgebenden Medium. In diesen kleinen Einschlüssen ist ein Einsatz von Teilentladungen zu erwarten.

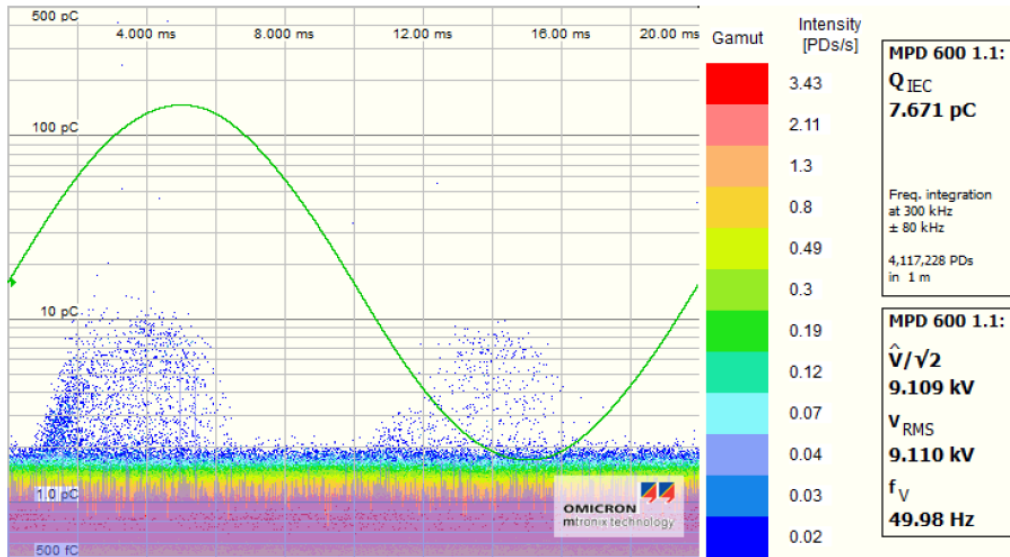
Gestützt wird diese Aussage durch zwei messtechnische Beobachtungen. Zum einen setzten in den Messungen die Teilentladungen in der ansteigenden Flanke der negativen und positiven Halbwelle ein und zum zweiten liegt die Aussetzspannung in den meisten Fällen unter der Einsetzspannung. Beides sind typische Indizien, welche auf innere Teilentladung schließen lassen.

Nicht selten konnte darüber hinaus beobachtet werden, dass einige Teilentladungen sogar kurzzeitig aussetzten.

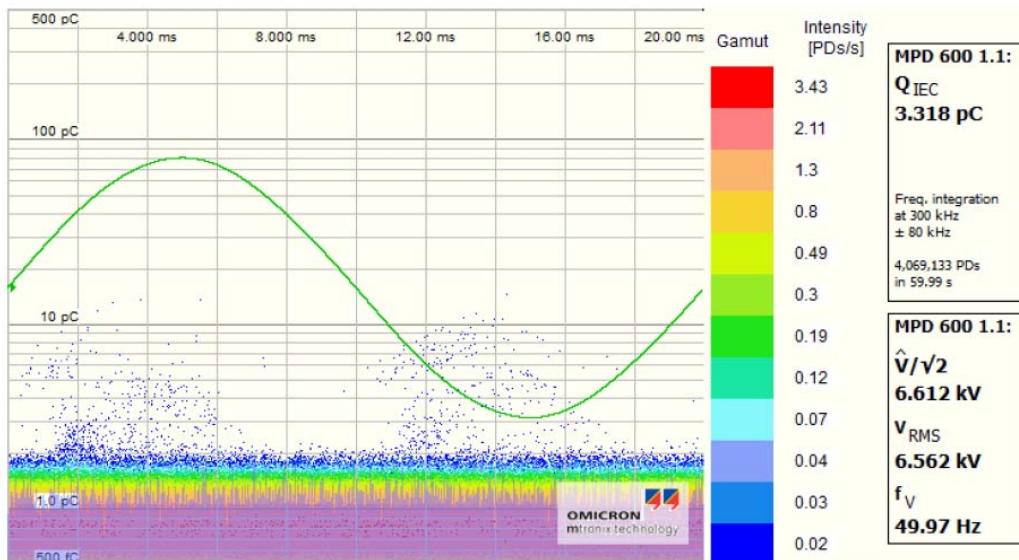
Aufgrund der geringen Isolierstoffdicken von etwa 5 mm, kam es in einigen Fällen, während der Messung zum Durchschlag. Es ist anzunehmen, dass es hierbei zur Bildung eines „Electrical Tree“ kam, welcher in kürzester Zeit die Gegenelektrode erreichte.

Bei den Messungen an den Isolierfolien ist eine Aussage über die Art der Teilentladungsentstehung schwer festzustellen.

Auch hier liegt die Aussetzspannung knapp unter der Einsetzspannung und auch hier beginnen die Entladungen in beiden ansteigenden Flanken der Prüfspannung. Somit kann ausgeschlossen werden, dass es sich um Spitzen auf Hochspannungs- oder Erdpotential handelt. Es hat jedoch den Anschein, dass es unterhalb des aufgewickelten Isolierstoffs zwischen den beiden Elektroden Lufteinschlüsse gab, welche für die Teilentladungen verantwortlich sind. Die Schirmung der beiden Erdelektrodenenden könnte darüber hinaus den Zwickel, welcher als Startpunkt von Gleitentladungen anzusehen ist, nicht wirksam verhindert haben. Es ist wahrscheinlich, dass in dieser Messung nicht der Isolierstoff, sondern der Prüflingsaufbau maßgeblich für die Erzeugung von Teilentladungen verantwortlich ist.



**Bild 96: PRPD-Histogramm zur Phasenlage der Einsetzspannung an einem Probekörper aus EP-Vergussmasse**



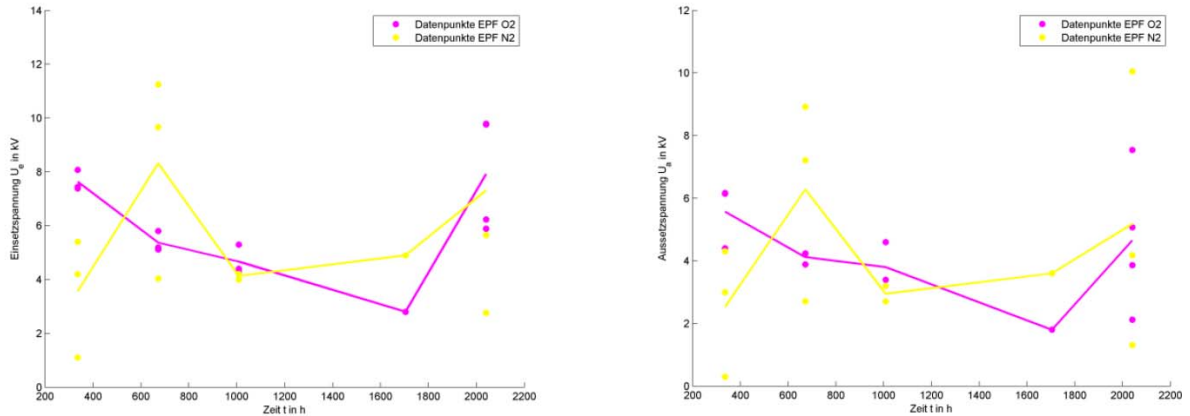
**Bild 97: PRPD-Histogramm zur Phasenlage der Aussetzspannung an einem Probekörper aus EP-Vergussmasse**



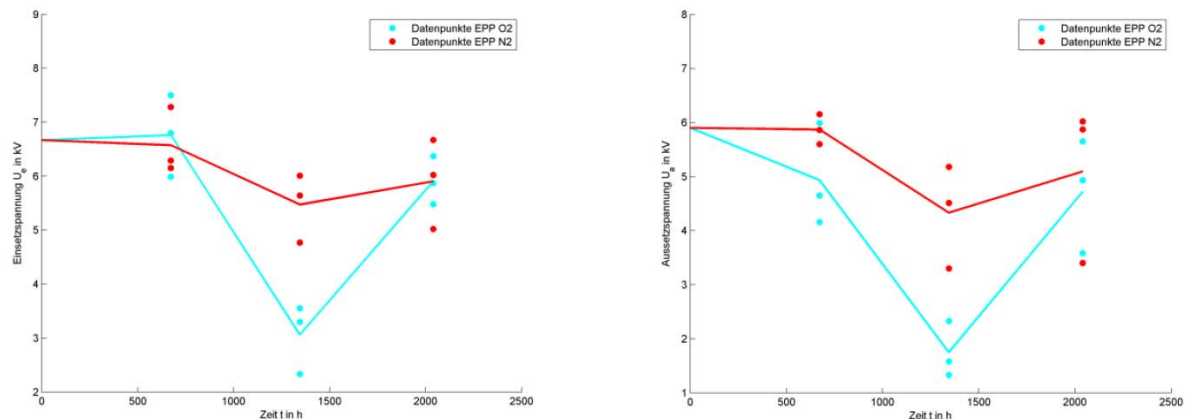
### 5.10.4 Ergebnisse der Teilentladungsmessungen

Für die Auswertung werden die Einsetz- und Aussetzspannungen der einzelnen Proben über der Alterungszeit dargestellt. Für die Auswertung, liegen für jeden Alterungszeitpunkt mindestens 3 Proben vor. Die hier erzielten Messwerte werden gemittelt und dann durch lineare Abschnitte verbunden.

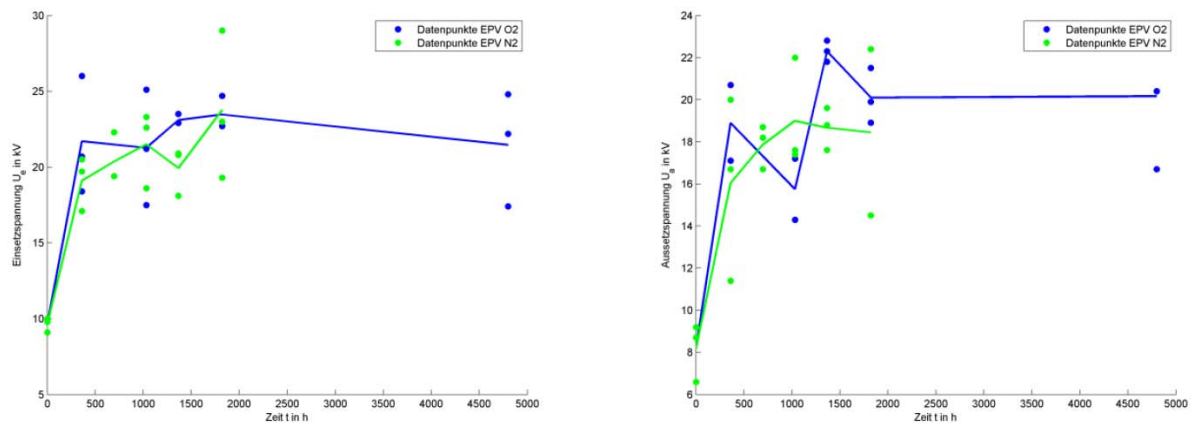
Eine Übersicht der Einsetzspannungen aller Prüflinge ist in Bild 98 bis 103 (links) dargestellt. Die Aussetzspannungen sind analog dazu in Bild 98 bis 103 (rechts) zu sehen. Die Messergebnisse streuen sehr stark und es lassen sich nur grobe Tendenzen erkennen. Die Einsetzspannung nimmt demnach mit der Alterung tendenziell ab.



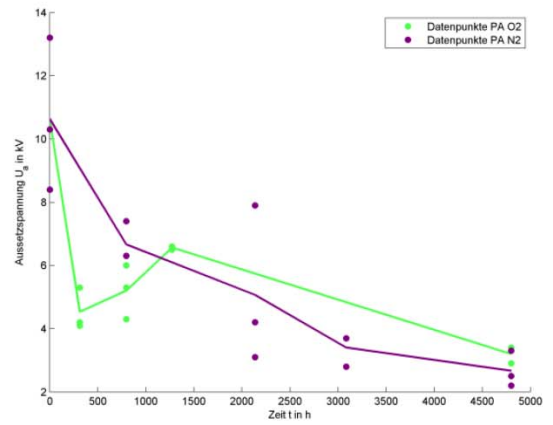
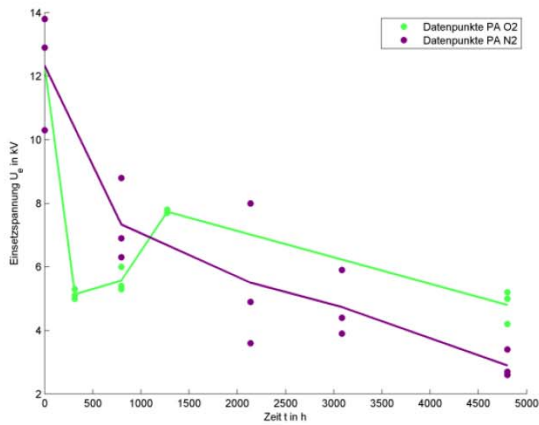
**Bild 98: Verlauf der Einsetzspannung (links) und Aussetzspannung (rechts) in Abhängigkeit der Atmosphäre für EP-F**



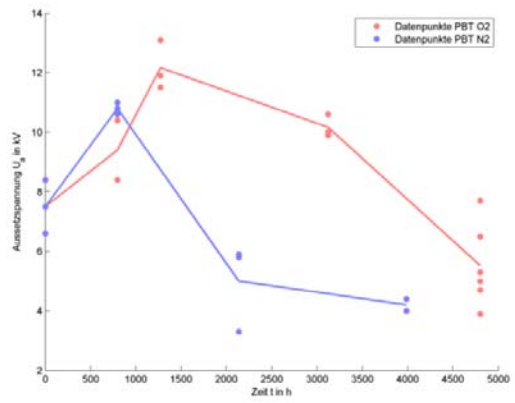
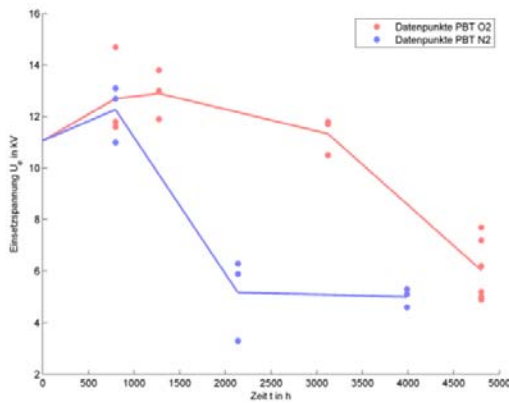
**Bild 99: Verlauf der Einsetzspannung (links) und Aussetzspannung (rechts) in Abhängigkeit der Atmosphäre für EP-P**



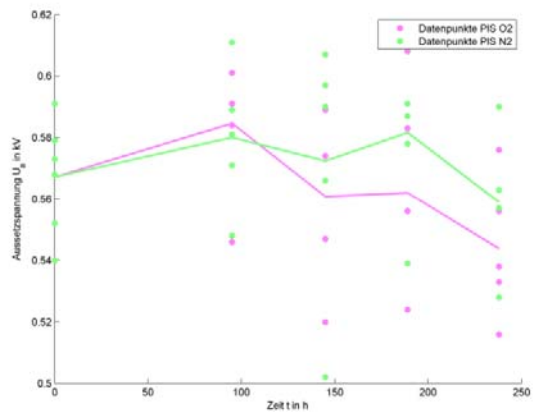
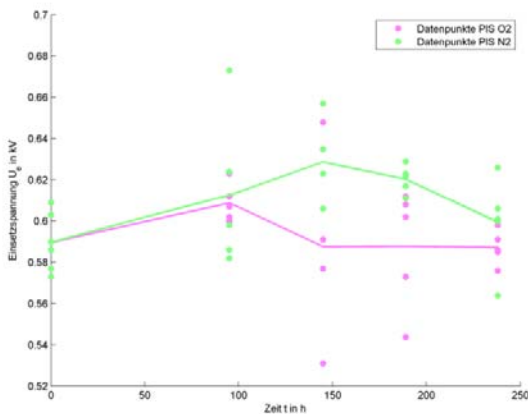
**Bild 100: Verlauf der Einsetzspannung (links) und Aussetzspannung (rechts) in Abhängigkeit der Atmosphäre für EP-V**



**Bild 101: Verlauf der Einsetzspannung (links) und Aussetzspannung (rechts) in Abhängigkeit der Atmosphäre für PA6-F**



**Bild 102: Verlauf der Einsetzspannung (links) und Aussetzspannung (rechts) in Abhängigkeit der Atmosphäre für PBT-F**



**Bild 103: Verlauf der Einsetzspannung (links) und Aussetzspannung (rechts) in Abhängigkeit der Atmosphäre für PI-S**

## 6 Untersuchungen mittels Thermischer Analyse

Zusätzlich zu den Langzeiteinlagerungen in Wärmeschränken wurde eine große Anzahl an Messungen mittels thermogravimetrischer Analyse durchgeführt. Ziel hierbei ist die Untersuchung von Abschätzungsverfahren, um in Zukunft den Aufwand der Langzeiteinlagerungen reduzieren zu können. Dies geschieht mit verschiedenen Methoden, u.a. mittels thermokinetischen Simulationen, aber auch mittels empirischer Verfahren aus den Kurvenverläufen der TGA-Messungen direkt. Zudem sind Messungen an Zwischenkonzentrationen von Sauerstoff durchgeführt worden, mit dem Ziel, das Verhalten eines partiellen Sauerstoffangriffs abbilden und interpolieren zu können, um daraus einen optimierten Temperaturindex abzuleiten. Die Methoden der thermischen Analyse haben sich zur Charakterisierung von Kunststoffen und deren Degradationsverhalten in der Vergangenheit etabliert und dienen in einer Vielzahl von Untersuchungen als Grundlage für Aussagen zum Alterungsverhalten [Ehr 03, Hem 89, Sch72].

### 6.1 Abschätzung des Alterungsverhaltens aus TGA-Messungen

#### 6.1.1 Anwendung heuristischer Verfahren

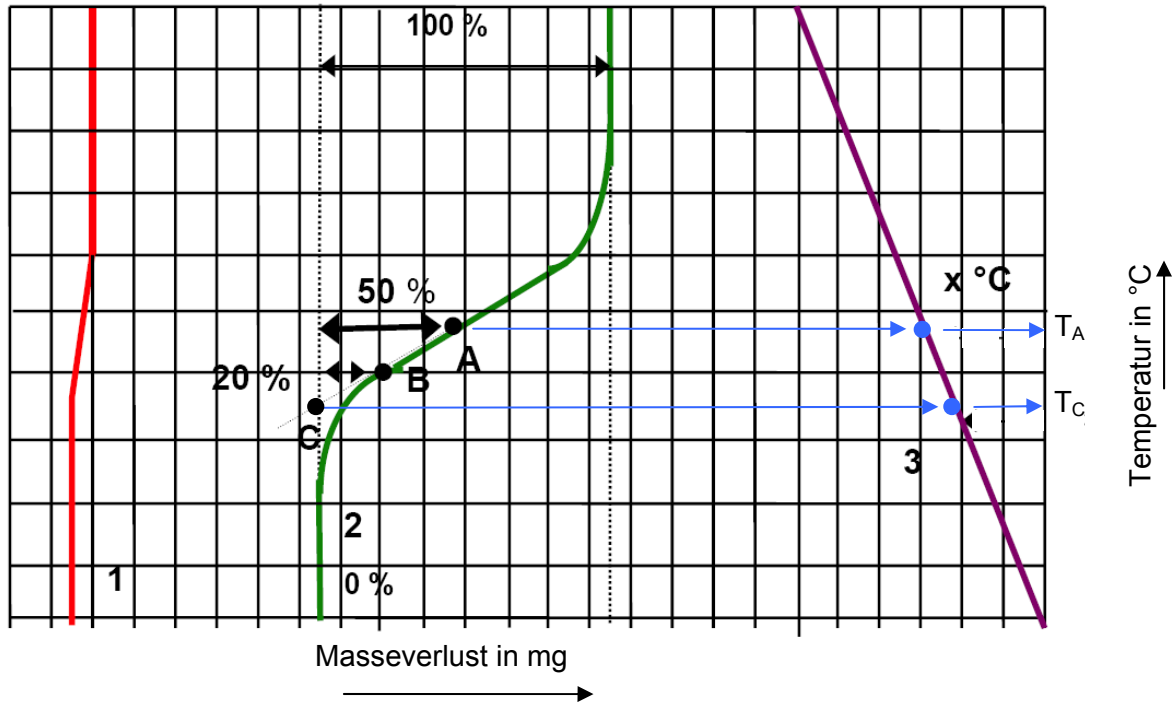
Geprüft wurde die Verwendung eines heuristischen Verfahrens zur schnellen Ermittlung des (konventionellen) Temperaturindex TI, welches sich für Kontrollmessungen bewährt hat [Klau 05].

Hierzu wurde bei linearen Aufheizgeschwindigkeiten zwischen 0,1 K/min und 10 K/min eine Probe in der TGA-Apparatur solange erwärmt, bis diese vollkommen verglüht ist. Gleichzeitig wird der Masseverlust gemessen. Die in Bild 108 dargestellten Kurven 1 und 2 zeigen den Verlauf des Masseverlustes einer Isolierstoffprobe in unterschiedlichen Maßstäben. Die Kurve 3 des TGA-Diagramms zeigt den Temperaturverlauf der Messung.

Zur Ermittlung des TI wird der gesamte Masseverlust der Probe, durch Verlängerung der 0 %-Masseverlustlinie (Ausgangsmasse) und der 100 %-Masseverlustlinie abgegrenzt (gestrichelte Linien in Bild 104).

Sodann werden zwei Punkte eingezeichnet, und zwar bei 50 % und 20 % Masseverlust (Punkt A bzw. B in Bild 104). Durch diese beiden Punkte wird eine Gerade gezogen und deren Schnittpunkt mit der 0 %-Masseverlustlinie als Punkt C ermittelt. Die Punkte A und C werden auf die Kurve 3 projiziert und die dazugehörigen Temperaturen  $T_A$  bzw.  $T_C$  ermittelt (Bild 108, rechts). Der Temperaturindex wird aus den Temperaturen  $T_A$  und  $T_C$  und einer Gerätekonstanten K nach folgender Formel ermittelt:

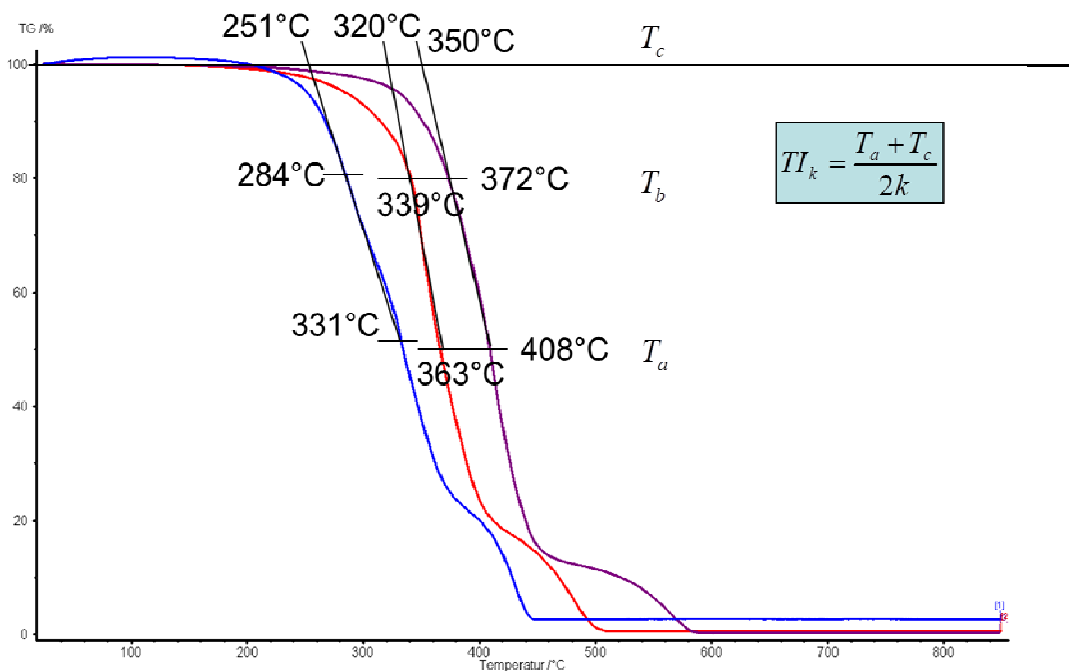
$$\mathbf{TI = (T_A + T_C) / (2 \cdot K)}$$



**Bild 104: Abschätzung des Temperaturindex durch Thermogravimetrische Analyse (TGA) [Klau05]**

### 6.1.2 Ergebnis aus heuristischen Verfahren

Die Ergebnisse der Messungen in Anlehnung an einen angepassten Formfaktor von 2,2 sind in Tabelle 4 für eine repräsentative Auswahl der untersuchten Materialien dargestellt. Sie zeigen teilweise tendenziell angenäherte Ergebnisse an die real gemessenen Langzeitwerte, die Tabelle 3 aufgezeigt wurden. Allerdings ist ebenso bei einer Vielzahl von Vergleichen der Unterschied zwischen den Verfahren so groß, dass keine haltbare Aussage möglich ist. Dies ist unabhängig der gewählten Heizrate. Die Variation mittels einer heizratenabhängigen Konstante bringt in diesem Zusammenhang keine bessere Korrelation mit den experimentellen Langzeitdaten.



**Bild 105: Temperaturbestimmung an TGA-Kurven zur Abschätzung des Temperaturindex**

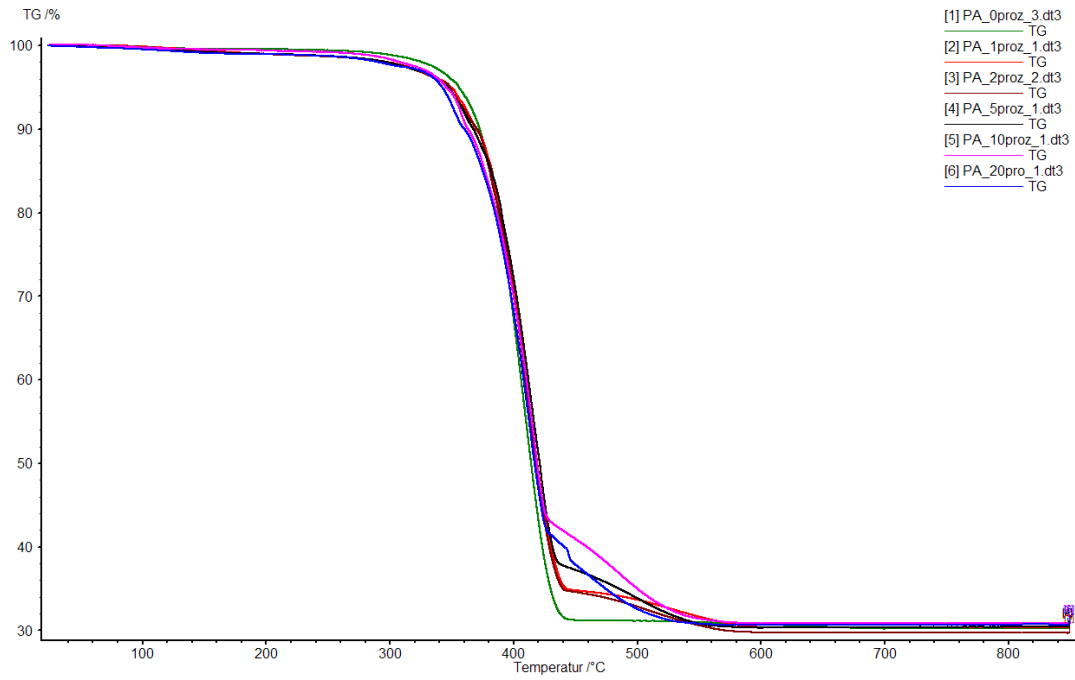
**Tabelle 4: Ermittelte Temperaturindexwerte aus dem angewandten heuristischen Verfahren mit einem Wert von  $K=2,2$**

Material	Atmosphäre	Tl <sub>k</sub> Heizrate 1	Tl <sub>k</sub> Heizrate 2	Tl <sub>k</sub> Heizrate 3
PA6-F	Luft	158°C (0,2K/min)	172°C (1,0K/min)	185°C (10,0K/min)
	N2	168°C (0,2K/min)	182°C (1,0K/min)	198°C (10,0K/min)
PET-A	Luft	133°C (0,2K/min)	146°C (1,0K/min)	160°C (10,0K/min)
	N2	158°C (0,2K/min)	171°C (1,0K/min)	184°C (10,0K/min)
EP-S	Luft	146°C (0,1K/min)	176°C (1,0K/min)	185°C (10,0K/min)
	N2	159°C (0,2K/min)	171°C (1,0K/min)	188°C (10,0K/min)
EP-V	Luft	140°C (0,1K/min)	150°C (1,0K/min)	160°C (10,0K/min)
	N2	134°C (0,1K/min)	151°C (1,0K/min)	165°C (10,0K/min)
EP-L	Luft	154°C (0,1K/min)	171°C (1,0K/min)	186°C (10,0K/min)
	N2	170°C (0,1K/min)	164°C (1,0K/min)	175°C (10,0K/min)

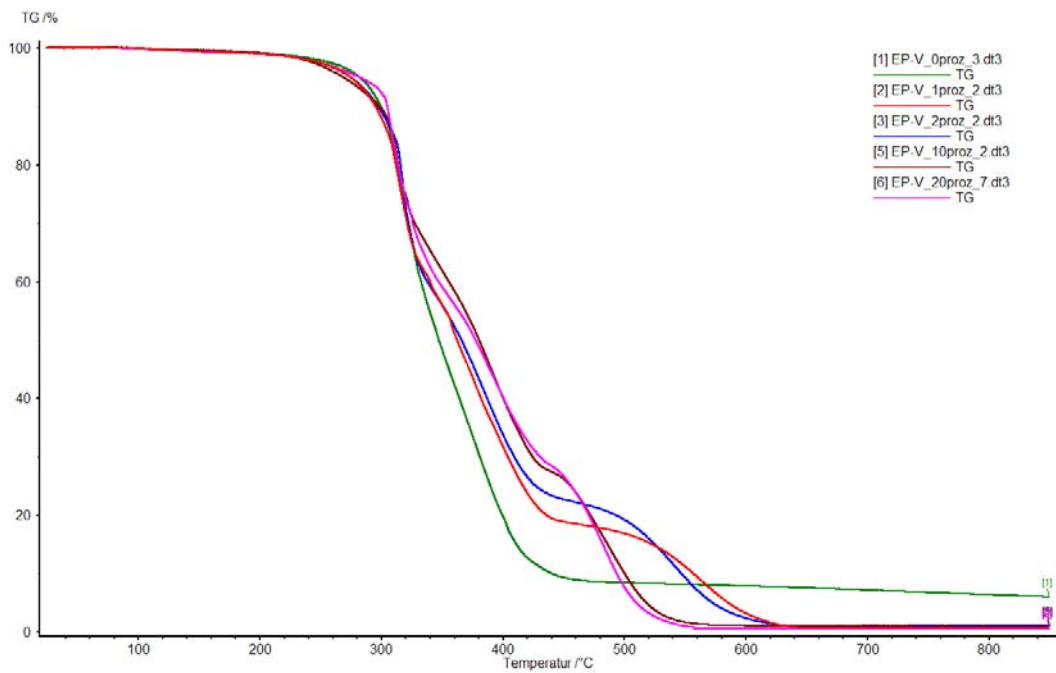
## 6.2 Ergebnisse der Messungen von Zwischenkonzentrationen von Sauerstoff

Ein Ansatz zur Entwicklung eines optimierten Temperaturindex, der die Alterungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der vorliegenden Sauerstoffkonzentration darstellt, ist die Messung der Degradation mittels TGA. Hierzu wurden an den zur Untersuchung ausgewählten Isolierstoffen Messungen bei Zwischenkonzentrationen von Sauerstoff zwischen 0% und 21% durchgeführt. Exemplarisch sind die Messergebnisse bei einer Heizrate von 10K/min für PA6 und die EP Vergussmasse dargestellt (Bild 106 und 107). Es zeigt sich, dass die Oxidationsreaktionen der Isolierstoffe bereits ab Konzentrationen von ca. 3% denen gleichen, die unter Luftatmosphäre ermittelt werden. Durch das große Oberflächen-Volumenverhältnis der in der TGA zu verwendenden Proben wird der oxidative Angriff verstärkt und macht eine gezielte Staffelung des Temperaturindex in Abhängigkeit der Sauerstoffkonzentration wie zu Projektbeginn angedacht nicht möglich. Die Betrachtung der Onset-Temperaturen zeigt ebenfalls, dass sich der Beginn der Zersetzung ebenfalls nicht maßgeblich ändert. Bei der EP-Vergussmasse liegen die ermittelten Temperaturen zwischen 295 °C und 301 °C. Die hierbei zu erkennenden Abweichungen sind allerdings nicht mit den verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen korrelierbar (Bild 108). Lediglich das Polyamid zeigt als einziges Material innerhalb der untersuchten Auswahl eine nachweisbare Erniedrigung bei Konzentrationen oberhalb von 10 %. Diese bewegen sich allerdings im Bereich von wenigen Grad (Bild 109).

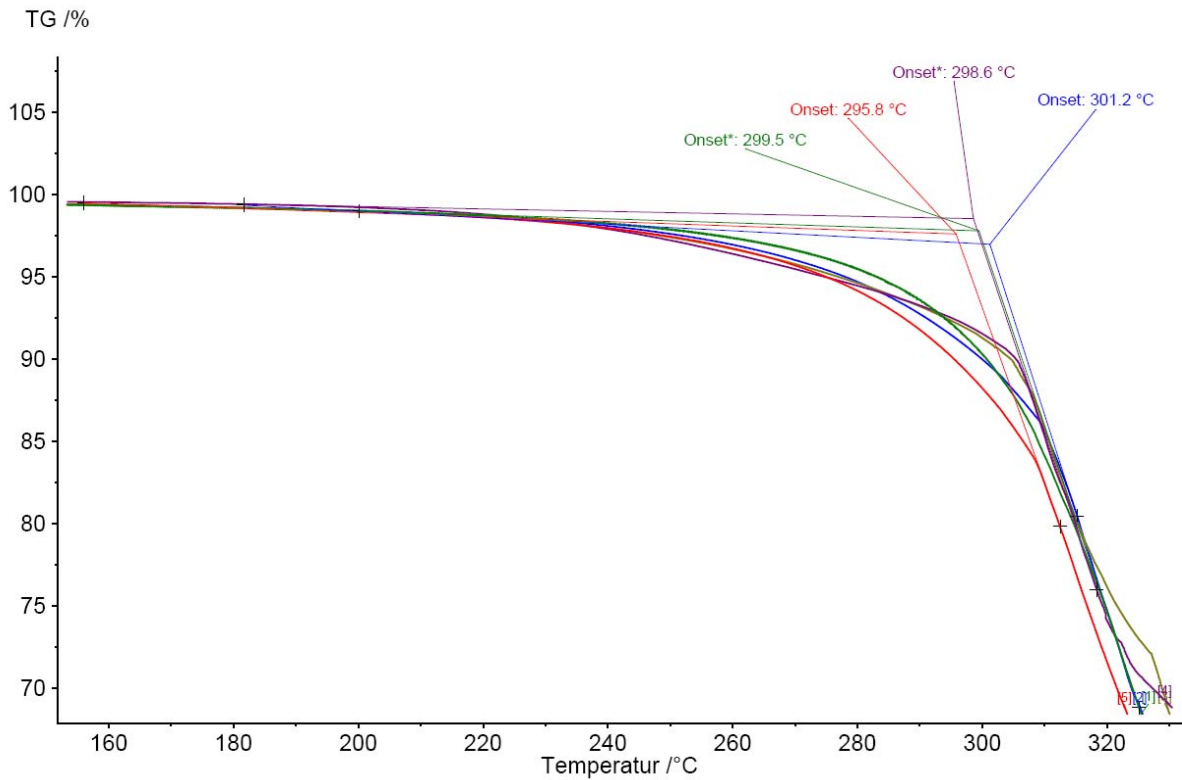
Als Erkenntnis aus diesen Messungen zeigt sich, dass bereits kleine Mengen von Sauerstoff zur beschleunigten oxidativen Degradation ausreichen. Dies verdeutlicht, dass ein Temperaturindex unter inerten Bedingungen nur Gültigkeit besitzen kann, wenn jeglicher Sauerstoffangriff kategorisch ausgeschlossen werden kann. Dies ist in Bezug auf das Gesamtergebnis eine wesentliche Erkenntnis, die in dieser Form bisher nicht gezeigt werden konnte und die Notwendigkeit einer genauen Analyse der Anwendungsumgebung eines Isolierstoffes aufzeigt, um zu optimistische Abschätzungen in Bezug auf eine mögliche Erhöhung der Einsatztemperatur zu vermeiden.



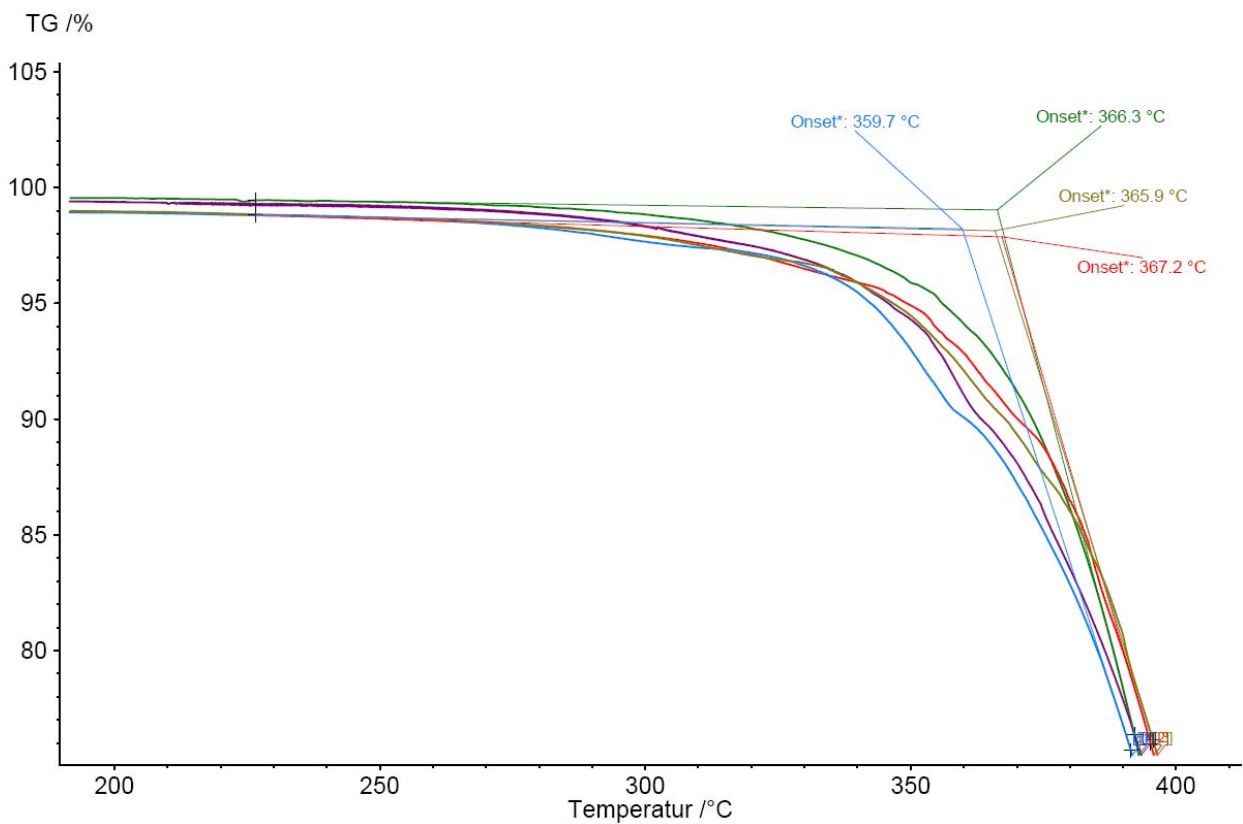
**Bild 106: TGA-Messung an PA6 bei verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen (0%, 1%, 2%, 5%, 10%, 21%)**



**Bild 107: TGA-Messung an EP-Vergussmasse bei verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen (0%, 1%, 2%, 10%, 21%)**



**Bild 108: TGA-Messung an EP-Vergussmasse bei verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen (0%, 1%, 2%, 5%, 10%, 21%) (Onset-Bestimmung)**



**Bild 109: TGA-Messung an PA6 bei verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen (0%, 1%, 2%, 10%, 21%) (Onset-Bestimmung)**

### **6.3 Durchführung reaktionskinetischer Berechnungen an Kleinstproben mittels thermogravimetrischer Analyse**

Für die Abschätzung des Abbauverhaltens der Isolierstoffe in Abhängigkeit der Atmosphäre wurden umfangreiche Messungen mittels thermogravimetrischer Analyse durchgeführt, um diese Ergebnisse mittels einer thermokinetischen Simulation in ein Degradationsmodell zu überführen. Dies soll helfen, den Einfluss der Sauerstoffabhängigkeit der einzelnen Isolierstoffe detaillierter bewerten zu können. Hierzu wurde im Rahmen des Projekts die Software Thermokinetics der Firma Netzsch angeschafft, mit der die Untersuchungen durchgeführt wurden.

#### **6.3.1 Modellbildungssoftware Thermokinetics der Fa. Netzsch**

Die Software Thermokinetics der Fa. Netzsch wird für die kinetische Auswertung thermoanalytischer Messdaten verwendet. Mit der Software ist es möglich, Messdaten aus den unterschiedlichsten Analysemethoden einzulesen und zu analysieren. Die Besonderheit dieser Software liegt in der Möglichkeit, für die Lebensdauervorhersage unterschiedliche reaktionskinetische Modelle zu erstellen, diese zu simulieren und so den wahrscheinlichsten thermischen Alterungsmechanismus zu finden. Mit Hilfe des wahrscheinlichsten Modells ist es möglich, verschiedene Kurven zu berechnen, die Aussagen über das Zersetzungsverhalten über der Zeit treffen [Net 08].

#### **6.3.2 Durchführung einer Simulation**

Die TGA-Messungen wurden mit einer Netzsch TG 209 Iris durchgeführt und bildeten die Basis für die Durchführung der computergestützten Vorhersagen. In den hier verwendeten Simulationen wurden jeweils drei TGA-Kurven unterschiedlicher Heizraten verwendet. Die verwendeten Heizraten liegen bei 0,1 K/min, 1,0 K/min und 10 K/min.

Zu Beginn der Simulation ist es sinnvoll, sich ebenfalls die DTG-Kurven ausgeben zu lassen. Zusammen mit den TGA-Kurven bilden sie eine gute Basis an Informationen für die anschließenden weiteren Analysen zur Erstellung der reaktionskinetischen Modelle.

##### **6.3.2.1 Modellfreie Analyse**

Im Anschluss an die Auswertung der TGA- und den DTG-Kurven, die die zeitliche Ableitung des TGA-Kurvensignals darstellen, bietet die Software die Möglichkeit, drei unterschiedliche Varianten der modellfreien Analyse durchzuführen. Es handelt sich bei den Analysen um Verfahren zur Ermittlung kinetischer Parameter, die mit Hilfe von in dieser Untersuchung verwendeten TGA-Daten und den reaktionskinetischen Geschwindigkeitsgesetzen die thermische Zersetzung von Polymeren beschreiben können. Ihr Vorteil ist, dass für die Berechnung der Parameter der eigentliche Prozess nicht bekannt sein muss. Die durch die Software unterstützten modellfreien Analysen werden im Folgenden vorgestellt.

Die modellfreien Analysen der Software Thermokinetics sind:

- modellfreie Analyse nach ASTM E698
- modellfreie Analyse nach Friedman
- modellfreie Analyse nach Ozawa-Flynn-Wall

Alle drei zur Diskussion stehenden Methoden werden den Isoumsatzmethoden zugeordnet. Es wird die Annahme getroffen, dass jedem Punkt der bei der thermischen Zersetzung entstehenden Reaktionskurve ein Umsatzgrad  $x$  zugeordnet werden kann.

##### ***Modellfreie Analyse nach ASTM E698***

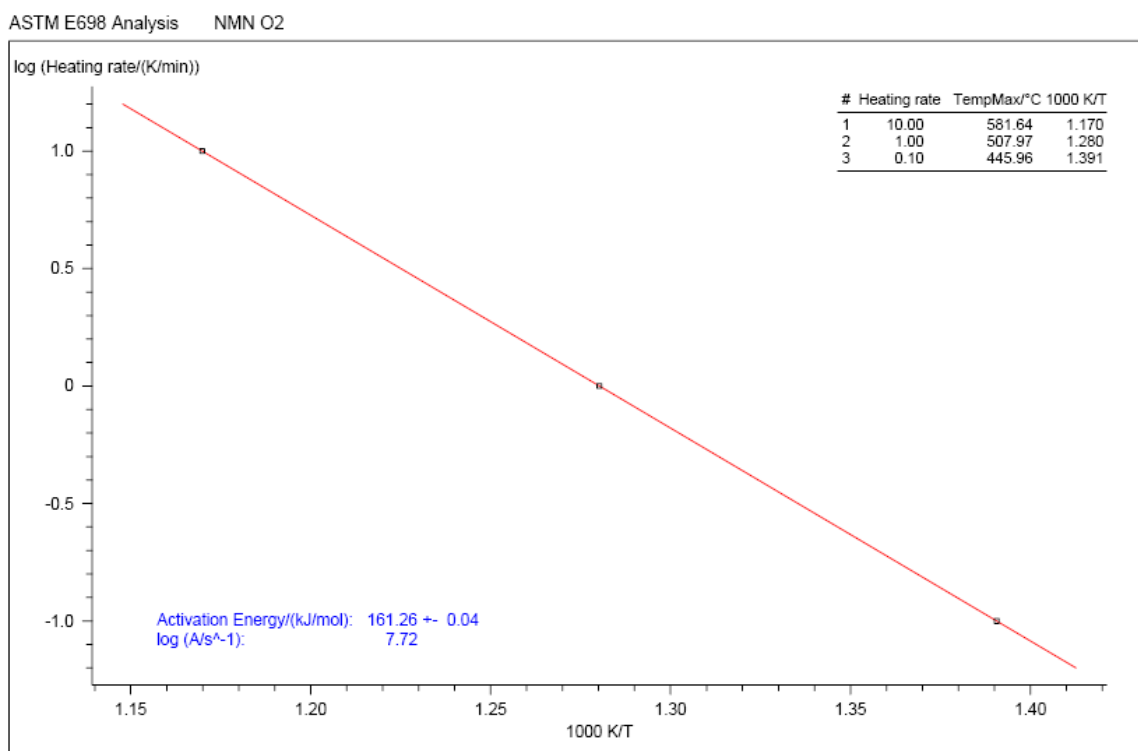
Aus der modellfreien Analyse ASTM E698 ergeben sich, wie in Bild 110 zu sehen, drei miteinander verbundene Punkte. Die Punkte werden aus der ersten Ableitung der TGA-Kurven, der DTG-Kurve ermittelt. Durch logarithmisches Auftragen der Heizraten, die in den jeweiligen Peak-Maxima der DTG-Kurven vorliegen, ergibt sich eine Gerade deren Steigung



proportional zur Aktivierungsenergie des Zerfallsmechanismus angenommen wird. Der Wert für die Aktivierungsenergie enthält einen mehr oder weniger großen Schätzfehler, der mit Hilfe einer Korrektur ein relativ gutes Ergebnis liefert.

Gegenüber den anderen modellfreien Analysen hat die ASTM E698 kaum Vorteile. Bei ablaufenden komplexen Reaktionsmechanismen ist es oft nicht möglich, eine Gerade zu ermitteln. Die ASTM E698 liefert in diesem Fall kein Ergebnis. Im Vergleich zu den Analysen nach Friedman oder Ozawa-Flynn-Wall wird mit der ASTM E698 nur eine einzige Aktivierungsenergie, die für den gesamten Zerfallsprozess angenommen wird, berechnet [Norm ASTM 05].

Wie im Folgenden dargestellt wird, erhält man so falsche Annahmen für die Aktivierungsenergie des Gesamtprozesses und deren Abhängigkeit von den Teilreaktionen eines mehrstufigen Mechanismus. Zudem ist anzumerken, dass die dargestellte Auftragung der Lebensdauergeraden aus der TI-Bestimmung ähnelt, aber in keinem direkten Zusammenhang steht.



**Bild 110: ASTM E698 Plot für eine Isolierfolie**

## Modellfreie Analyse nach Friedman

Wie bereits im Verfahren der ASTM E698 benötigt die modellfreie Analyse nach Friedman ebenfalls TGA-Messkurven unterschiedlicher Heizrate. Für die Durchführung der Friedman-Analyse ist ein Minimum von drei unterschiedlichen Heizraten die Voraussetzung. Henry T. Friedman entwickelte die Differential Isoconversional Method basierend auf folgender Gleichung.

$$\ln\left(\frac{dx}{dt}\right)\Big|_{x=x_j} = -\frac{\Delta E}{RT} + \ln[A \cdot f(x_j)]$$

$\frac{dx}{dt}$	Umsatzrate
$x_j$	aktueller Umsatzgrad
$A$	Präexponentialfaktor
$\Delta E$	Aktivierungsenergie
$R$	Gaskonstante
$T$	absolute Temperatur
$f(x_j)$	Funktion der vorliegenden Reaktion

Die in Experimenten ermittelten Werte werden durch die Software im Friedman-Plot und dem Energieplot der Friedman-Analyse aufgetragen. Im Friedman-Plot (Bild 111) wird die Umsatzrate für verschiedene Heizraten logarithmisch über dem reziproken Wert der Absoluttemperatur aufgetragen. Mit Hilfe von Geraden werden die Punkte gleichen Umsatzes miteinander verbunden. Die Steigung der Geraden ergibt sich aus  $\Delta E/R$  und bildet die Grundlage zur Ermittlung der Aktivierungsenergie bei gegebenem Masseverlust bzw. Umsatz.

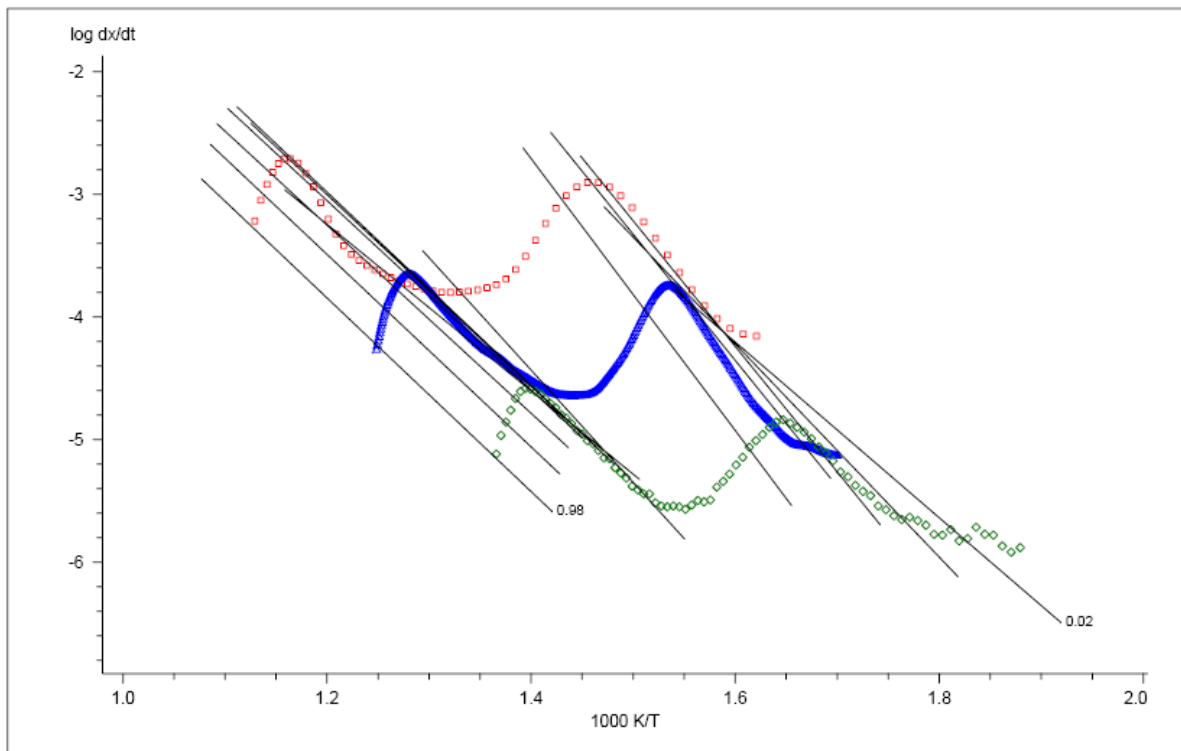
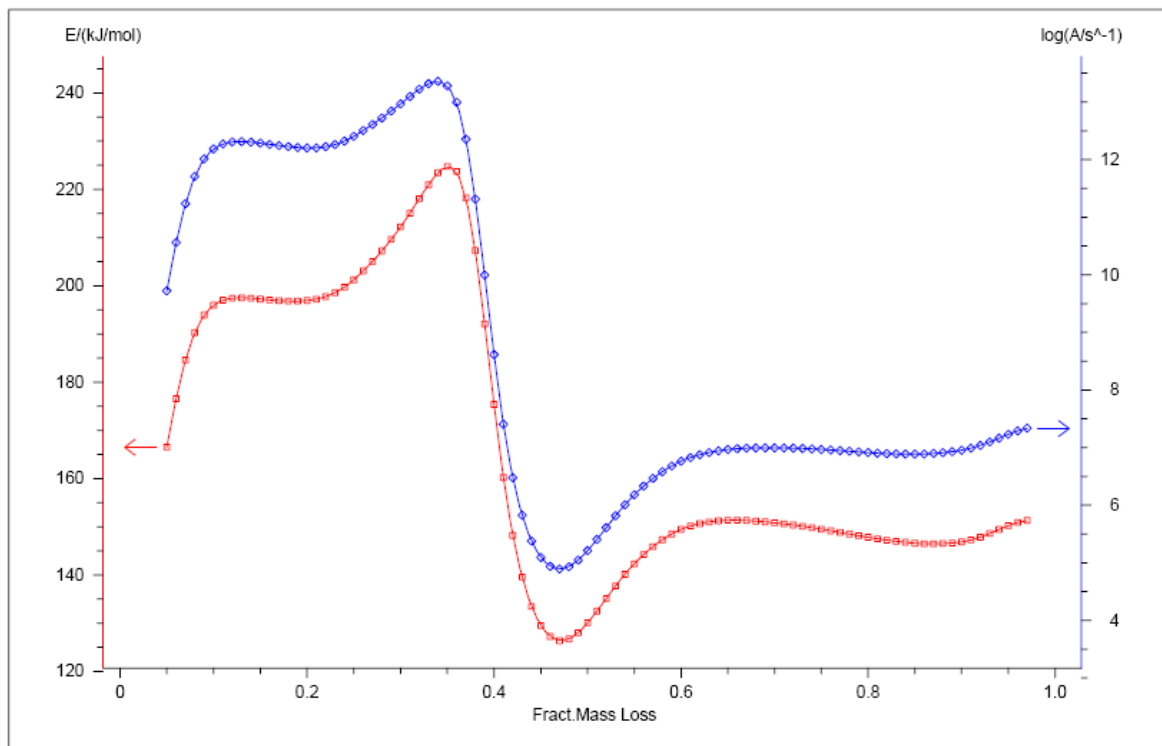


Bild 111: Friedman-Plot für eine Isolierfolie

Zusätzlich zum Friedman-Plot, in dem die Aktivierungsenergien als Geraden dargestellt werden, ist es möglich den sogenannten Friedman-Energieplot zu generieren (Bild 112). Hierbei werden die Aktivierungsenergie (rote Kurve) und der Präexponentialfaktor (blaue Kurve) über dem Umsatzgrad aufgezeichnet. Eine tabellarische Ausgabe der ermittelten Werte ist ebenfalls möglich. Die Berechnung des Präexponentialfaktors erfolgt unter der Annahme einer Reaktion erster Ordnung über den gesamten Verlauf des Umsatzes.

Friedman Analysis NMN\_O2



**Bild 112: Friedman Energieplot für eine Isolierfolie**

### **Modellfreie Analyse nach Ozawa-Flynn-Wall**

Vollkommen unabhängig voneinander haben Ozawa, Flynn und Wall eine Methode entwickelt, die die Ermittlung der Aktivierungsenergie ebenfalls ohne das Wissen des konkreten Mechanismus der Reaktion ermöglicht [Oza 69, Oza 00]. Man spricht bei der Ozawa-Flynn-Wall-Methode auch von der Integral Isoconversional Method. In dieser Methode werden wie bereits bei der Friedman-Analyse mehrere Messkurven unterschiedlicher aber konstanter Heizrate miteinander kombiniert und ergeben den in Bild 113 dargestellten Plot.

Der Ansatz der Ozawa-Flynn-Wall-Methode stellt sich wie folgt dar:

$$G(x) = \int_0^x \frac{dx}{f(x)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) dt$$

Durch Setzen der unteren Temperaturgrenze  $T_0 = 0$ , lässt sich die Gleichung integrieren. Anschließend an die Integration und durch Bilden des Logarithmus ergibt sich:

$$\ln G(x) = \ln\left(\frac{A \cdot E}{R}\right) - \ln \beta + \ln p(z)$$

Die Ozawa-Flynn-Wall Analyse führt bei der Berechnung der Aktivierungsenergien aus der Steigung der sich durch Verbindung der Punkte gleichen Umsatzgrades ermittelten Geraden

zu einer fehlerbehafteten Schätzung. Der Fehler muss durch eine Korrektur mit Hilfe folgender Gleichung berücksichtigt werden.

$$p(z) = \frac{\exp(-z)}{z} - \int_{-\infty}^z dz$$

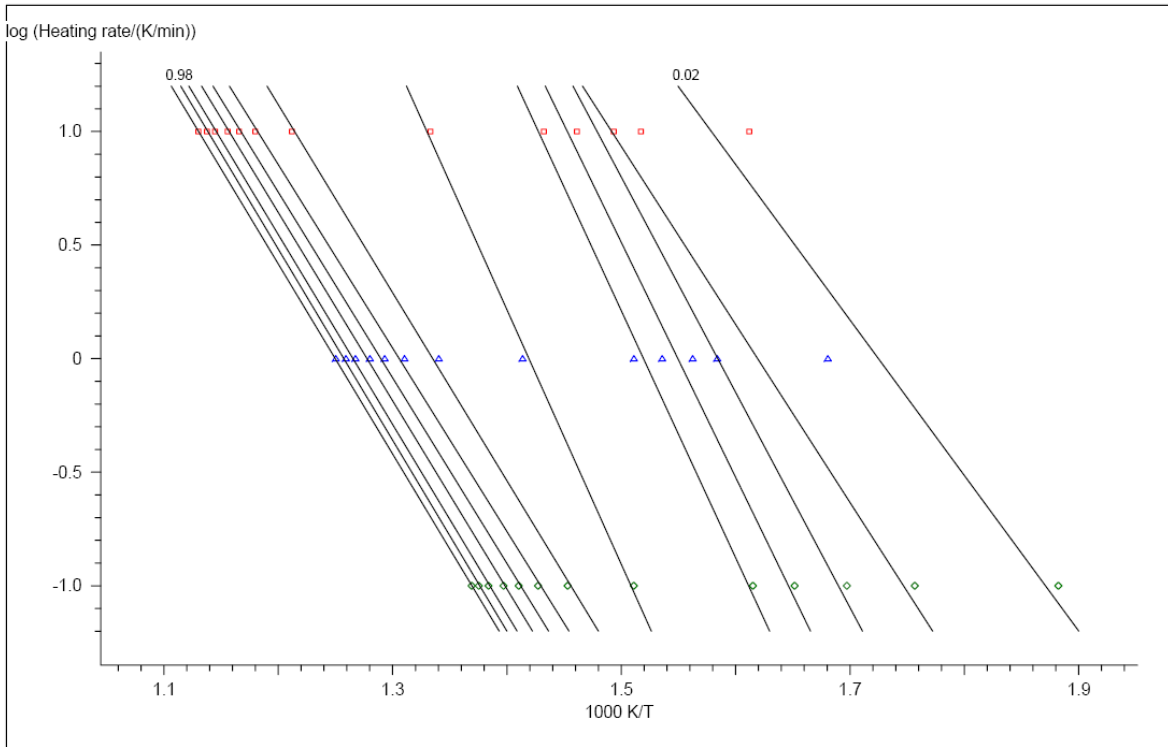
Mit  $z = E/RT$  und Umstellen der Gleichung können die kinetischen Parameter der Aktivierungsenergie  $E$  und des Präexponentialfaktors  $A$  berechnet werden. Der Präexponentialfaktor wird unter der Annahme einer Funktion erster Ordnung für  $G(x)$  ermittelt.

$$\ln\beta = \ln\left(\frac{A \cdot E}{R}\right) - \ln G(x) - 5.3305 + 1.052 \cdot \frac{E}{RT}$$

Für den Präexponentialfaktor ergibt sich:

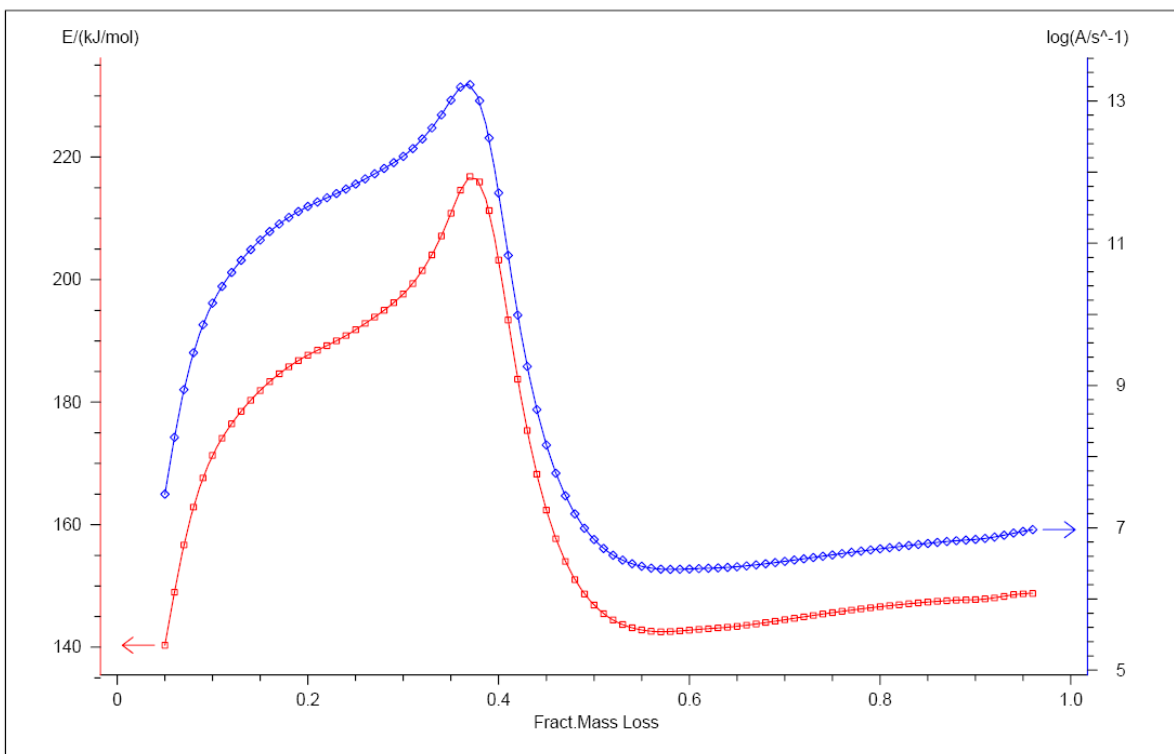
$$\ln A = \ln G(x) - \ln\left(\frac{E}{R}\right) + \ln\beta - 5.3305 - \ln p(z)$$

$G(x)$	Stammfunktion der Umsatzrate
$\frac{dx}{f(x)}$	Umsatzrate
$A$	Präexponentialfaktor
$\beta$	Heizrate
$T_0$	Temperatur
$E$	Aktivierungsenergie
$R$	Gaskonstante
$T$	absolute Temperatur
$p(z)$	Korrekturfunktion



**Bild 113: Ozawa-Flynn-Wall Plot für eine Isolierfolie**

OFW Analysis NMN\_O2



**Bild 114: Ozawa-Flynn-Wall-Energieplot für eine Isolierfolie**

In Bild 113 wird die Heizrate der unterschiedlichen Kurven logarithmisch aufgetragen. Die Punkte gleichen Umsatzes wurden mit Geraden verbunden, deren Steigung wie bereits angesprochen proportional zur Aktivierungsenergie ist.

Der Verlauf der Aktivierungsenergie lässt sich im Ozawa-Flynn-Wall Energieplot (Bild 114) visualisieren. Hier wird, identisch zur Friedman-Analyse, auf der linken Seite die Aktivierungsenergie (rote Kurve) und auf der rechten Seite der Präexponentialfaktor (blaue Kurve) über dem Umsatzgrad aufgetragen.

### 6.3.2.2 Erstellung reaktionskinetischer Modelle

Die Software Thermokinetics bietet als verwendete Software die Möglichkeit, durch eine Vielzahl an Modellen und Reaktionstypen reaktionskinetische Modelle zu erstellen. Zur Erstellung der Modelle ist es notwendig, mindestens drei gemessene Kurven unterschiedlicher Heizrate zu verwenden. Der erweiterte Nutzen darin liegt in der besseren Aussagefähigkeit der Mehrkurvenanalyse gegenüber einer Einzelkurvenanalyse. In zahlreichen Beispielen wird gezeigt, dass die Einzelkurvenanalyse für unterschiedliche Ansätze der Modelle und der in den Modellen verwendeten Reaktionstypen keine guten Ergebnisse liefern. Somit ist man nicht in der Lage, das vermeintlich richtige Modell zu finden. In Bild 115 ist ein solches Beispiel dargestellt. Die Kurve wird hierbei durch drei völlig unterschiedliche Arten von Reaktionen (A2,F1,D3) mit einer hohen Fitting-Güte realisiert. Die Mehrkurvenanalyse bietet durch einen höheren Informationsgehalt die Möglichkeit einer besseren Differenzierung.

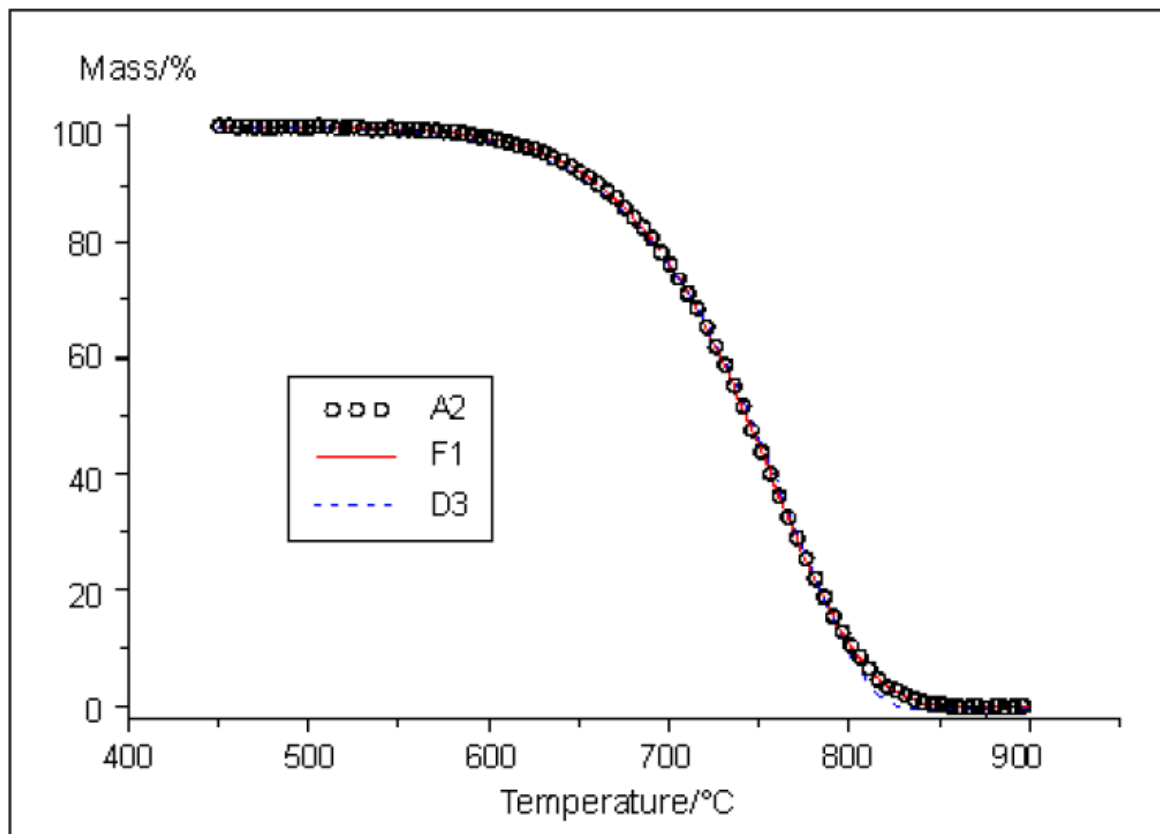


Bild 115: Ergebnisse der Einzelkurvenanalyse

#### **Multivariate Lineare Regression**

Die Multivariate Lineare Regression geht davon aus, dass der ablaufende Reaktionsmechanismus aus nur einer einzigen Stufe und somit einem einzigen Reaktionstyp besteht. Bild 116 visualisiert das angenommene Modell.

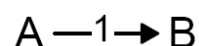


Bild 116: Reaktionsmodell der Einzelkurvenanalyse

Um nun das wahrscheinlich beste Modell zu ermitteln, bietet das Programm der Fa. Netzsch an, eine Vorauswahl an Reaktionen zu treffen. Es ist durchaus möglich und sinnvoll, alle zur Verfügung stehenden Reaktionstypen in die Auswahl mit einzubeziehen. Alle Möglichkeiten werden anschließend simuliert und das Ergebnis mit der größten Anpassgüte ausgegeben.

An dieser Stelle sei schon einmal vorweggenommen, dass keines der in diesem Projekt untersuchten Materialien durch die Multivariate Lineare Regression simuliert werden konnte. Für alle Materialien wurden trotz allem die Simulationen der einstufigen Modelle durchgeführt.

### **Multivariate Nichtlineare Regression**

Die Multivariate Nichtlineare Regression ist das Herzstück der Software Thermokinetics. Das Tool bietet die Möglichkeit, aus einer Reihe von mehrstufigen Modellen reaktionskinetische Modelle zu erstellen, die einen realitätsnahen reaktionskinetischen thermischen Zerfallsmechanismus naturgetreu wieder geben. Allerdings ist nur ein geringer Teil der ablaufenden thermokinetischen Prozesse einstufig. Der Großteil aller Mechanismen kann als mehrstufiger Prozess ablaufen, dessen Komplexität mit zunehmender Stufenanzahl natürlich ansteigt.

An dieser Stelle sei noch angemerkt, dass die Software aufgrund der Abweichungsquadrate und einer Reihe von statistischen Berechnungen eine Empfehlung über das wahrscheinlichste Modell abgibt. Die wichtigste statistische Beurteilung bietet der F-Test.

### **Reaktionsmodelle und -typen**

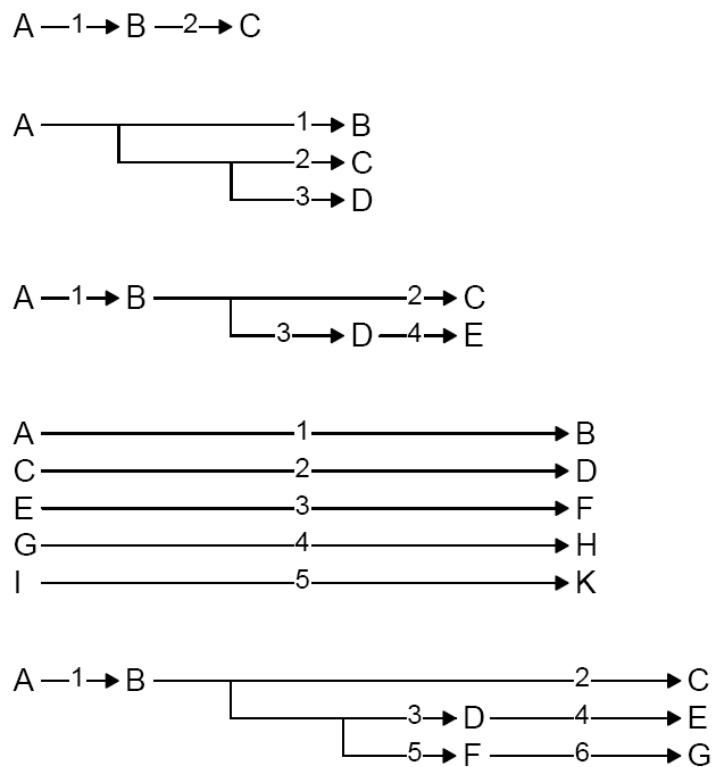
**Tabelle 5: Zur Verfügung stehende Reaktionstypen der Software Thermokinetics**

Bezeichnung	Gleichung	Reaktionstyp
F1	$e$	Reaktion erster Ordnung
F2	$e^2$	Reaktion zweiter Ordnung
Fn	$e^n$	Reaktion n-ter Ordnung
R2	$2e^{\frac{1}{2}}$	zweidimensionale Phasengrenzreaktion
R3	$3e^{\frac{1}{3}}$	dreidimensionale Phasengrenzreaktion
D1	$\frac{0.5}{p}$	eindimensional Diffusion
D2	$\frac{1}{\ln(e)}$	eindimensional Diffusion
D3	$\frac{1.5^{\frac{1}{3}}}{p^{-\frac{1}{3}}-1}$	dreidimensional Diffusion Jander's Gleichung
D4	$\frac{1.5}{p^{-\frac{1}{3}}-1}$	dreidimensional Diffusion Ginstling-Brounstein-Gleichung
B	$ep$	Prout-Tompkins-Gleichung
Bna	$e^n \cdot p^n$	erweiterte Prout-Tompkins-Gleichung
C1	$e \cdot (1 + Kcat \cdot X)$	Reaktion erster Ordnung mit Autokatalyse
Cn	$e^n \cdot (1 + Kcat \cdot X)$	Reaktion n-ter Ordnung mit Autokatalyse
A2	$2e(-\ln(e))^{\frac{1}{2}}$	zweidimensionale Keimbildung
A3	$3e(-\ln(e))^{\frac{1}{3}}$	dreidimensionale Keimbildung
An	$ne(-\ln(e))^{\frac{n-1}{n}}$	n-dimensionale Keimbildung nach Avrami-Erofeev

Mit Hilfe des Programms ist man in der Lage, unterschiedliche Reaktionstypen zu verwenden. In Tab. 5 sind alle 16 zur Verfügung stehenden Reaktionstypen angesprochen und mit ihrer mathematischen Beschreibung aufgezeigt.

Zusätzlich zu der hohen Vielfalt an möglichen Reaktionstypen stehen 77 unterschiedliche Modelle zur Verfügung. Diese Modelle sind vom einfachsten einstufigen Modell bis hin zu komplexen sechsstufigen Modellen aufgebaut. Sie können neben aufeinanderfolgenden Reaktionsstufen parallele, miteinander konkurrierende, voneinander unabhängige oder sogar reversible Reaktionsmechanismen abbilden. Bild 117 gibt einen Eindruck, wie solche Modelle aussehen können und vermittelt auch die zunehmende Komplexität mit

zunehmender Stufenanzahl sehr deutlich. Dargestellt sind unterschiedliche Modelle mit zwei bis sechs Stufen.



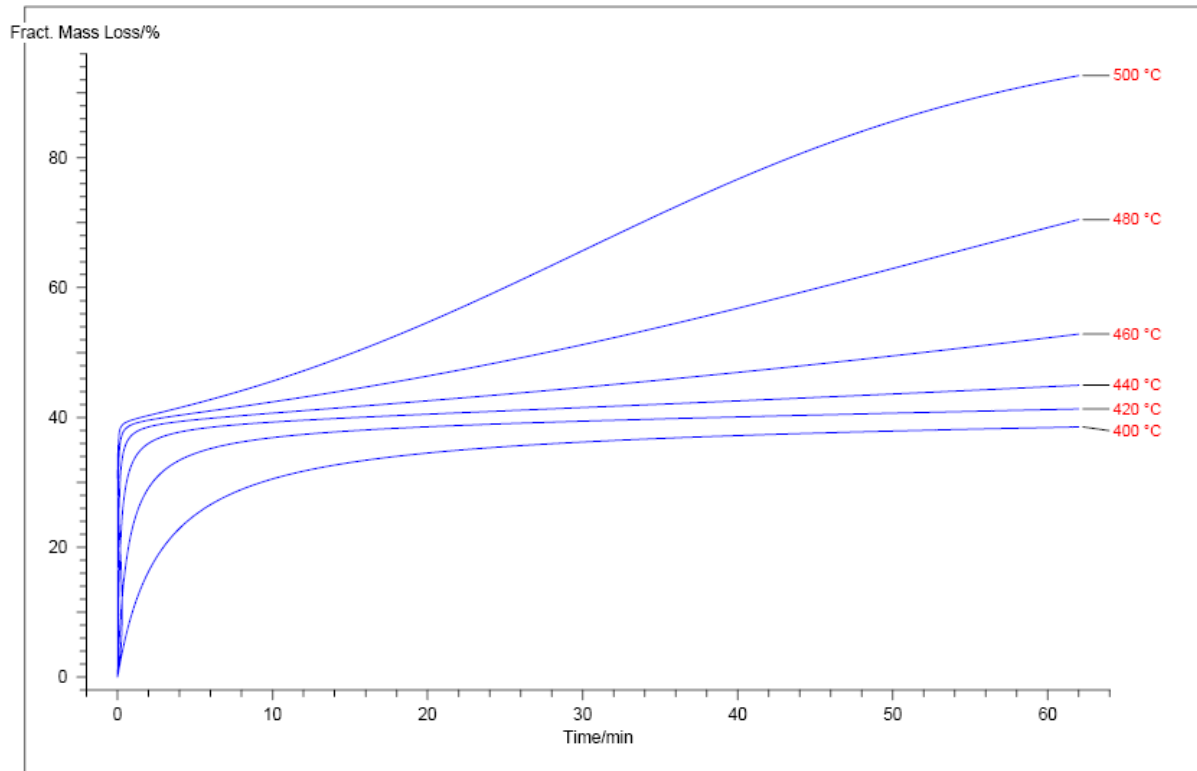
**Bild 117: Variation an möglichen reaktionskinetischen Modellen**

### **Vorhersagen**

Die Software Thermokinetics bietet die Möglichkeit verschiedene Vorhersagen zu berechnen. Mit Hilfe der in der Multivariaten Linearen bzw. Nichtlinearen Regression und den in den Simulationen errechneten kinetischen Parametern können Vorhersagen zum Verlauf des TGA- oder DSC-Signals, der Konzentration der Reaktanten, des Umsatzes oder auch des entstehenden Produktes getroffen werden.

Zur Berechnung der Vorhersagen ist es möglich, isotherme und dynamische Temperaturprogramme zu verwenden. Bild 118 zeigt den berechneten Masseverlust für verschiedene isotherme Temperaturen über der Zeit.





**Bild 118: Vorhersage des Masseverlustes über der Zeit**

Wie sich aus den Kurven ablesen lässt, ist bei isothermen Temperaturen von 400 °C bis 460 °C ein Masseverlust von etwa 40 % zu erwarten. Bei einem isothermen Einfluss von 500 °C sind nach 60 min bereits über 90 % des Materials umgesetzt.

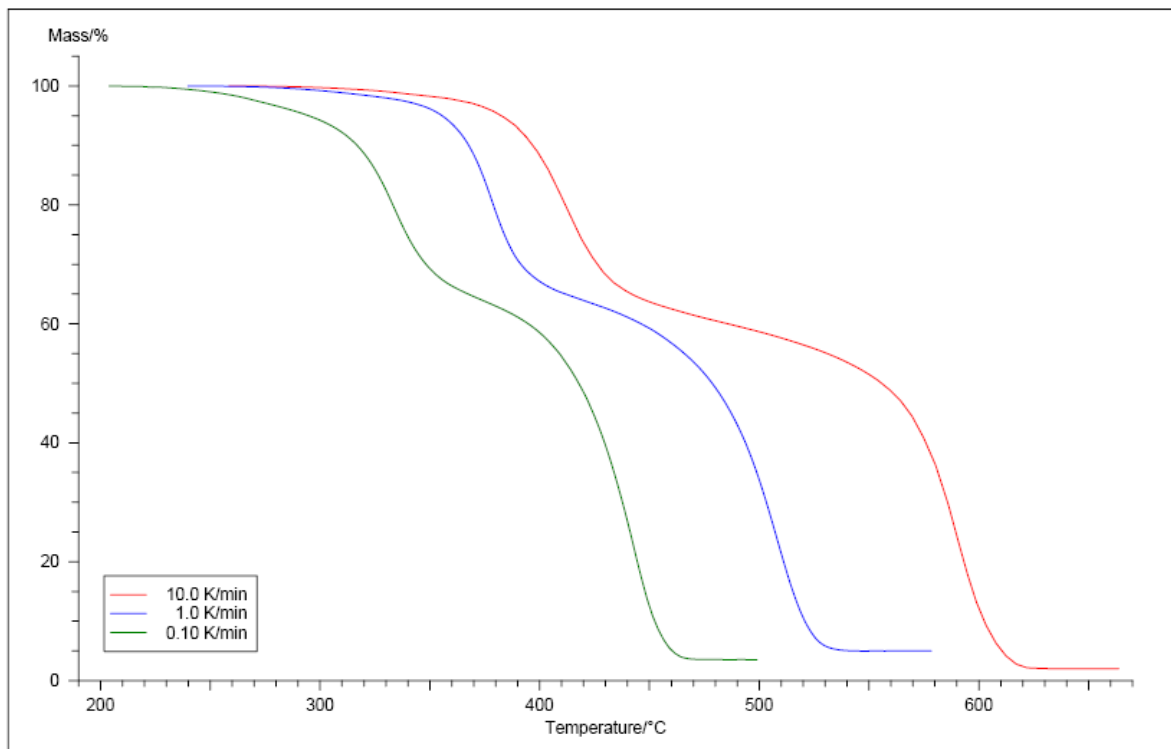
Über die Vorhersage dynamischer Temperaturprogramme lassen sich beliebige Temperaturverläufe generieren und auch für größere Zeitspannen berechnen. Während man in den isothermen Vorhersagen keine Änderung der zeitlichen Skalierung vornehmen kann, ist in den dynamischen Vorhersagen die Wahl zwischen Minuten, Stunden, Tagen, Monaten und auch Jahren möglich.

## 6.4 Ergebnisse der thermokinetischen Simulation

Im folgenden Abschnitt werden die durchgeführten Analysen betrachtet. Neben der möglichen Anwendung der Simulation für die NMN-Isolierfolie wurden ebenfalls Polyamid und Lötstopplack betrachtet.

### 6.4.1 Reaktionskinetische Simulation der NMN-Folie

Der folgende Abschnitt befasst sich mit der Simulation des reaktionskinetischen Modells der NMN-Folie. Dieses Beispiel wurde gewählt, da die gemessenen Verläufe und das daraus ableitbare Reaktionsmodell das beste Ergebnis in dieser Untersuchung darstellt. Dies ist überraschend, da es sich bei der NMN-Folie um ein Mehrschichtmaterial handelt und daher anzunehmen war, dass es allein aufgrund der dadurch vorliegenden hohen Komplexität des chemischen Systems zu keinen sinnhaften Aussagen kommen kann. Als Vorteilhaft erwies sich allerdings bei der Folie, dass die Zersetzungen des Mylar (PET) und des Nomex (PAA) deutlich voneinander getrennt in verschiedenen Temperaturbereichen ablaufen.



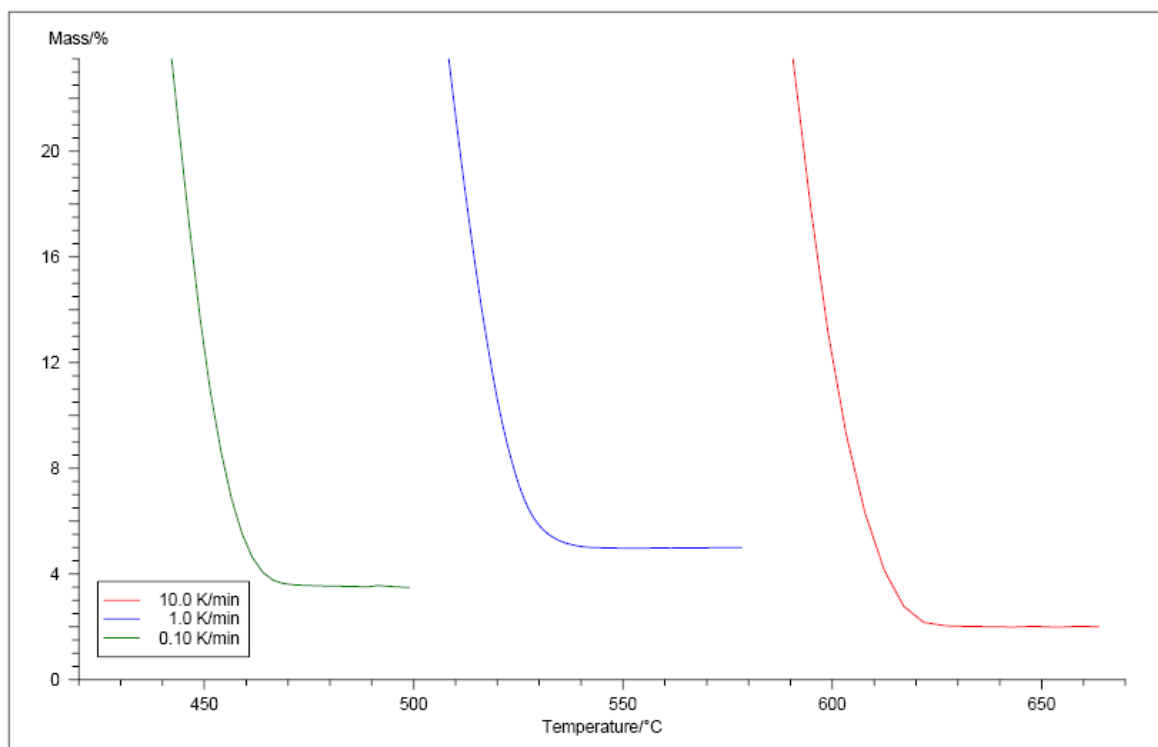
**Bild 119: TGA-Kurven für die NMN-Folie bei drei Heizraten**

Die Messungen der thermischen Zersetzung der Folie wurden in diesem Fall in Luftatmosphäre durchgeführt. Es wurde eine Variation der Heizrate durchgeführt und die Messungen für 0,1 K/min, 1,0 K/min und 10 K/min aufgezeichnet. Bild 119 zeigt die gemessenen Kurven in Abhängigkeit der Masse in % über der Temperatur in °C. Wie deutlich zu erkennen ist, verschiebt sich die TGA-Messkurve mit höherer Heizrate zu höheren Temperaturen. Die Auswertung der TGA- und DTG-Messkurven liefert Hinweise zur Ermittlung des reaktionskinetischen Modells.

Alle drei gemessenen Kurven zeigen einen mehrstufigen Verlauf. Der Abbauprozess wird als zweistufige Kurve sichtbar. Die erste Stufe des Zersetzungsmechanismus scheint in ihrem Masseverlust von der Heizrate unabhängig zu sein, da der Masseverlust der ersten Stufe für alle drei Heizraten identisch zu sein scheint. Die Ausbildung von Stufen, die von der Heizrate unabhängig sind, ist ein Hinweis auf parallele oder aufeinander folgende Reaktionsmechanismen.

Die zweite Stufe scheint von der Heizrate nicht unabhängig zu sein. Bei genauer Betrachtung der in Bild 120 vergrößerten Endbereiche der TGA-Messkurven ist deutlich zu sehen, dass die Restmasse der TGA-Messungen nicht identisch ist. Allerdings sind die

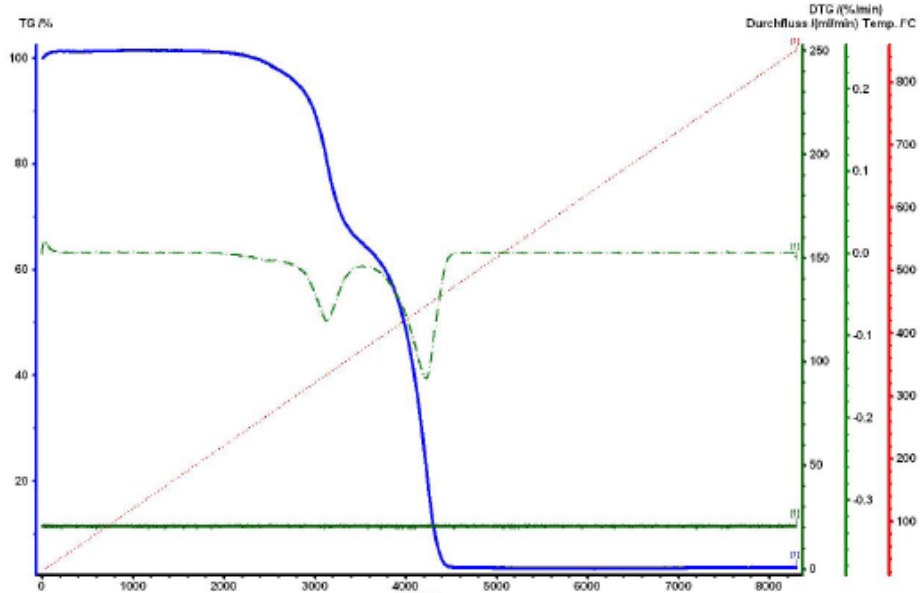
Unterschiede in den Restmassen nicht signifikant genug und werden als auftretendes Messrauschen bewertet. Sollte es bei Messungen zu sich deutlich unterscheidenden Restmassen kommen, kann dies ein Hinweis auf einen verzweigten Reaktionspfad liefern, der sich aus möglichen konkurrierenden Reaktionen zusammensetzt. Durch Betrachtung und Vergleich der TGA-Kurven untereinander wird eine Abhängigkeit der Kurvenverläufe von den Heizraten vermutet. Auch dies kann ein Hinweis auf das Vorliegen eines komplexen Reaktionsmechanismus sein.



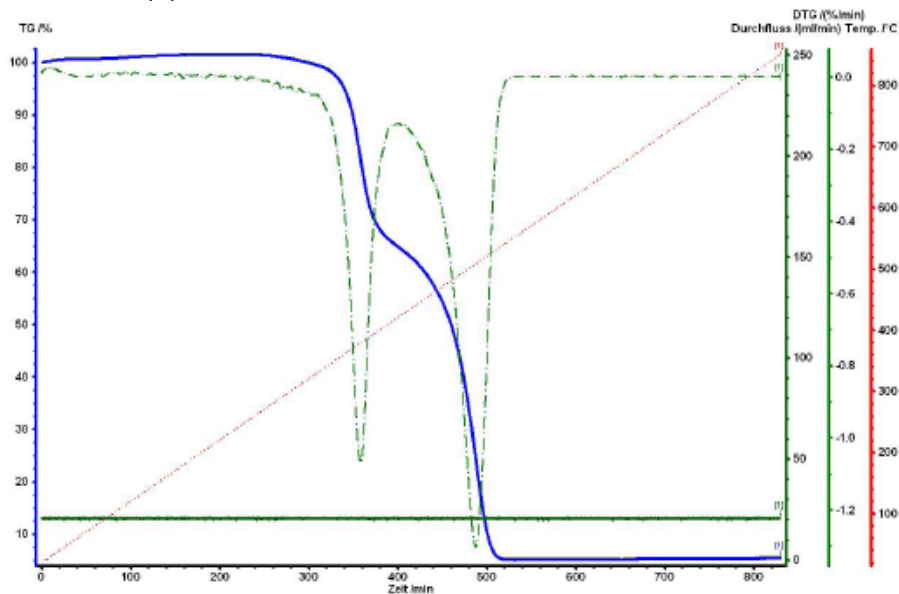
**Bild 120: Restmassenbetrachtung der TGA-Kurven für die NMN-Folie**

Die Auswertung der DTG-Kurven in Bild 121(a) bis (c) weist darauf hin, dass es sich um eine mehrstufige Reaktion handeln muss. Eine einstufige Reaktion würde sich durch einen einzelnen Peak in den DTG-Kurven charakterisieren lassen.

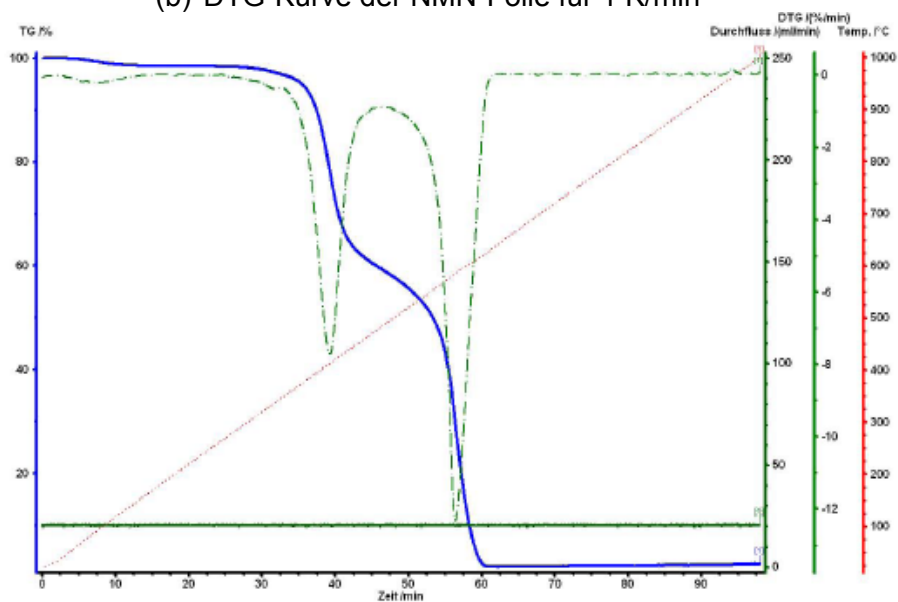
Das Vorliegen eines einzelnen Peaks ist aber noch kein 100%-iges Kriterium für das Vorliegen eines einstufigen Prozesses. Ein zweistufiger Prozess kann ebenfalls nur einen Peak in der DTG-Kurve aufweisen, falls sich die Reaktionen in irgendeiner Art und Weise überlagern sollten.



(a) DTG-Kurve der NMN-Folie für 0,1 K/min



(b) DTG-Kurve der NMN-Folie für 1 K/min



(c) DTG-Kurve der NMN-Folie für 10 K/min

**Bild 121: DTG-Kurven unterschiedlicher Heizrate für die NMN-Folie**

Im Anschluss an die Analyse der TGA- und DTG-Kurven schließen sich die modellfreien Analysen nach Friedman und Ozawa-Flynn-Wall an.

Die Auswertung der TGA- und DTG-Kurven lässt folgende Schlüsse zu:

- Hinweis auf ein- oder mehrstufigen Mechanismus
- Hinweise auf mögliche konkurrierende Reaktionen aufgrund der Restmassenbetrachtung
- Hinweis auf einen komplexen Reaktionsmechanismus durch Abhängigkeit der Kurvenverläufe von der Heizrate

#### 6.4.1.1 Modellfreie Analyse nach Friedman

Die erste graphische Auswertung stellt den sogenannten Friedman-Plot dar. Durch Betrachtung des Anfangsbereiches ist es möglich, einen Hinweis auf die Startreaktion zu erhalten. Durch Vergleich der Steigung der Isoumsatzgeraden, die durch Verbinden der Punkte gleichen Umsatzes entsteht, mit der Steigung der farbigen, gepunkteten Messkurven kann der Hinweis auf die Startreaktion abgeleitet werden.

Ist die Steigung der Isoumsatzgeraden im Anfangsbereich (Bereiche um die Gerade bei 0.02) kleiner als die Steigung der Messkurven, liefert der Friedman-Plot den Hinweis auf eine autokatalytische Startreaktion (Reaktionstyp C1 oder Cn) oder eine Keimbildung (Reaktionstyp An). Die Reaktion läuft in beschleunigender Form ab.

Entspricht die Steigung der Isoumsatzgeraden der Steigung der Messkurven, so kann man auf eine Reaktion erster, zweiter oder n-ter Ordnung (Reaktionstyp F1, F2 oder Fn) schließen. Im dritten Fall, bei dem die Steigung der Isoumsatzgeraden geringer als die Steigung der Messkurven ist, wird von einer verzögerten Reaktion zu Beginn des Mechanismus ausgegangen, die durch eine Diffusion beschrieben werden kann.

Die im Friedman-Plot dargestellten Geraden weisen durch die geringere Steigung der Isoumsatzgeraden bei einem Umsatzgrad von 0.02 auf eine beschleunigte Reaktion hin. Die Messpunkte zu Beginn des aufgezeichneten Umsatzgrades im Bereich der 0.02 und der darauf folgenden Isoumsatzgerade weisen auf Grund ihrer Verteilung auf Unstetigkeiten in der Messung hin und können als Messrauschen angenommen werden. Vergleicht man die Isoumsatzgeraden in den Bereichen, die sich im Anschluss an die mit Messrauschen identifizierten Bereiche anschließen, so sind deutlich parallel liegende Geraden zu erkennen, deren Steigung der Steigung der Messkurve entspricht. Durch diesen Hinweis könnte man eine beschleunigte bzw. verzögerte Reaktion ausschließen.

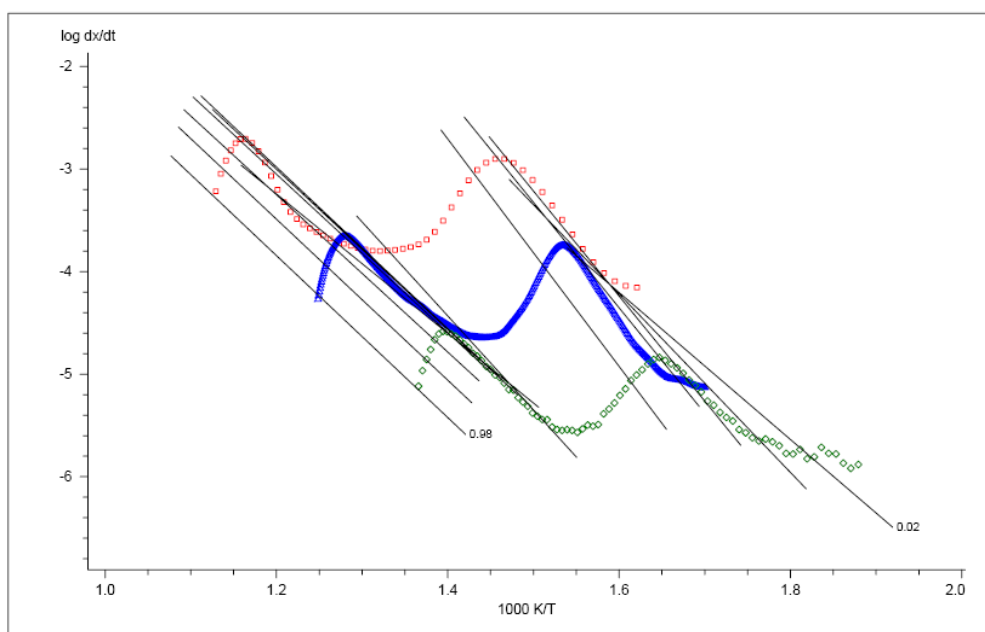
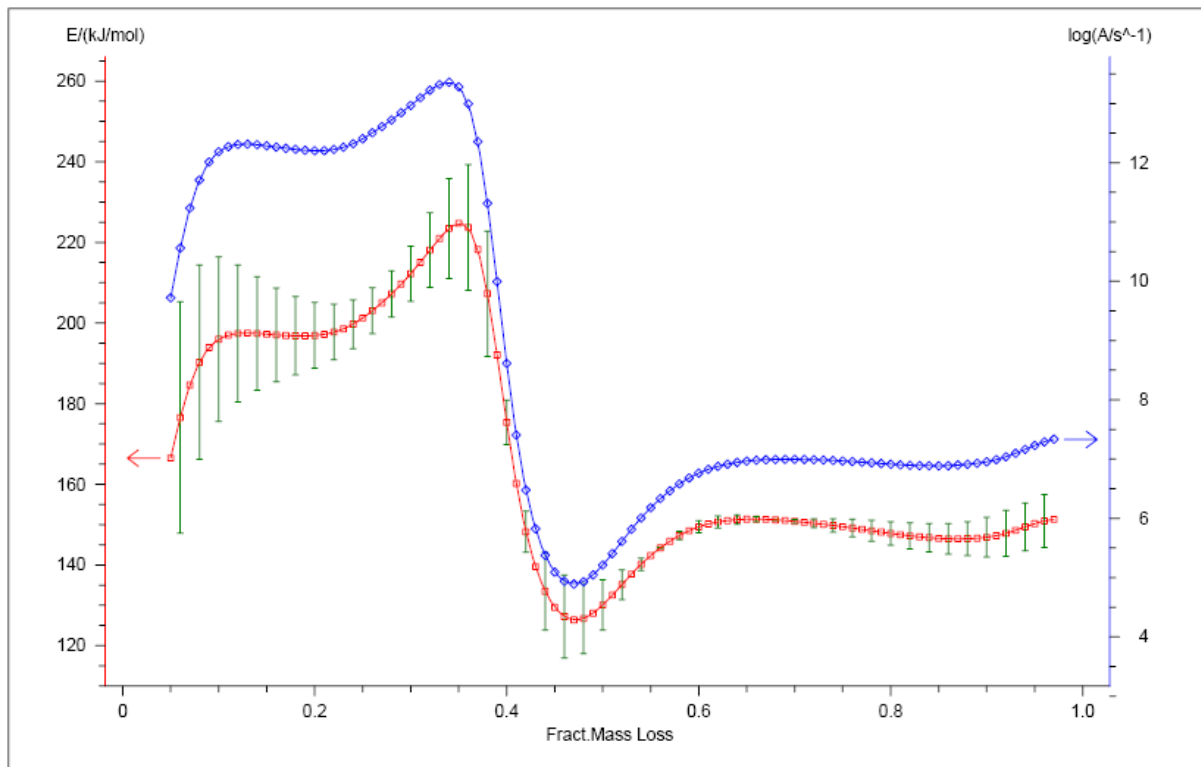


Bild 122: Friedman-Plot für die NMN-Folie

Der Energieplot der Friedman-Analyse gibt visuell die durch die Isoumsatzgeraden berechneten Werte wieder. Durch Auftragen der Werte für die Aktivierungsenergie und den Präexponentialfaktor über den Umsatzgrad ergeben sich die in Bild 123 aufgezeigten Verläufe. Durch den Verlauf können weitere Informationen erhalten werden.

Zum einen wird deutlich, dass der Verlauf der Aktivierungsenergie über den Umsatzgrad nicht konstant ist. Dies bestätigt die Aussagen der DTG-Kurven. Es kann von einem mehrstufigen Zerfallsmechanismus ausgegangen werden. Des weiteren bietet es sich an, die zur Verfügung stehenden Fehlerbalken (grüne vertikale Balken in jedem Umsatzpunkt) anzeigen zu lassen. Je größer der Balken, desto größer ist der mögliche Fehler bei der modellfreien Bestimmung der Aktivierungsenergie. Dieser Fehler kann aus Überlagerung von mehreren Reaktionen entstehen und ist ebenfalls als wichtige Information zu deuten. Die letztendlich angezeigte und berechnete Energie ist ein Mittelwert der sich überlagernden Reaktionen.



**Bild 123: Friedman-Energieplot für die NMN-Folie**

Die Fehlerbalken in der hier durchgeführten Analyse sind relativ gering und es kann davon ausgegangen werden, dass der hier gezeigte Verlauf dem realen Verlauf der Aktivierungsenergie entspricht. Aus dem Verlauf lässt sich erkennen, dass sich im hinteren Bereich des Umsatzgrades ein leichter Peak ausbildet, dessen Fehlerbalken sehr klein bis nicht vorhanden sind. Das lässt auf eine einzelne Reaktion schließen. Im vorderen Bereich hat sich ein Peak mit einer vorgelagerten Schulter ausgebildet. Die Fehlerbalken in diesem Bereich sind größer als diejenigen im Bereich höheren Umsatzes.

Es handelt sich nach Deutung der hier identifizierten Merkmale um ein dreistufiges Modell, bei dem die ersten beiden Reaktionen in Interaktion miteinander stehen.

Wie genau die Reaktionen sich zueinander verhalten und wie ihre genaue Anordnung im reaktionskinetischen Modell ist, kann nicht ausgesagt werden.

Fract. Mass Loss	Activation Energy/(kJ/mol)		lg (A/s <sup>-1</sup> )
0.01	74.09	+- 131.10	0.80
0.02	137.15	+- 37.05	7.27
0.05	166.52	+- 30.94	9.72
0.10	195.98	+- 20.38	12.19
0.15	197.24	+- 12.79	12.29
0.20	196.93	+- 8.15	12.20
0.25	201.25	+- 5.83	12.40
0.30	212.22	+- 6.85	12.97
0.35	224.76	+- 14.00	13.28
0.40	175.38	+- 5.54	8.61
0.45	129.51	+- 10.34	5.09
0.50	130.07	+- 6.24	5.21
0.55	142.33	+- 0.68	6.18
0.60	149.46	+- 1.50	6.76
0.65	151.35	+- 0.96	6.97
0.70	150.82	+- 0.46	7.00
0.75	149.48	+- 1.96	6.97
0.80	147.82	+- 2.93	6.91
0.85	146.59	+- 3.65	6.89
0.90	146.86	+- 4.93	6.95
0.95	150.23	+- 5.92	7.23
0.98	151.07	+- 14.05	7.32
0.99	153.23	+- 16.02	7.40

**Bild 124: Werte der Aktivierungsenergie und des Präexponentialfaktors aus der Friedman-Analyse für die NMN-Folie**

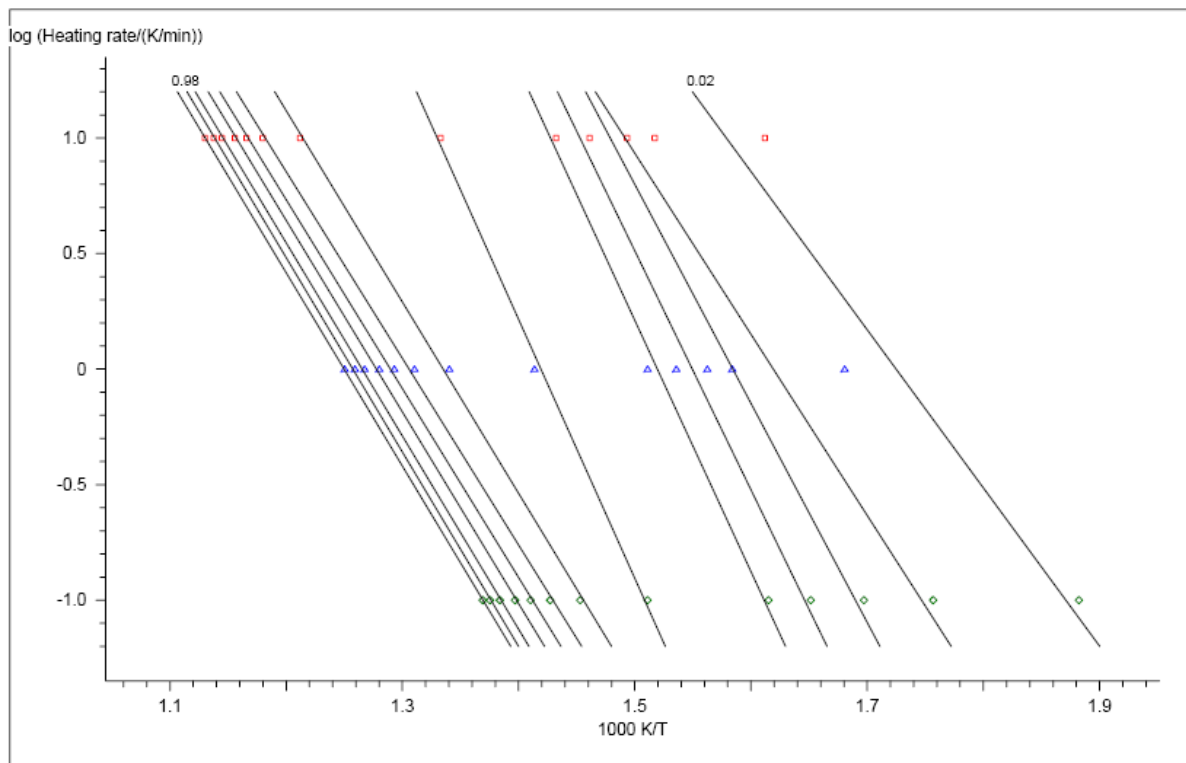
Aus der Friedman-Analyse lassen sich folgende Informationen für die Simulation erhalten:

- Hinweis auf ein- oder mehrstufigen Mechanismus (Mehrschichtaufbau)
- Aktivierungsenergie
- Präexponentialfaktor
- Hinweis auf Startreaktion (Diffusion)
- Startparameter für die Simulation für  $E_n$  und  $\log A/s^{-1}$  (n-Index der Stufe)

#### 6.4.1.2 Modellfreie Analyse nach Ozawa-Flynn-Wall

Nach erfolgreicher Durchführung der Analyse nach Friedman wird direkt die zweite modellfreie Analyse angeschlossen. Die Ozawa-Flynn-Wall-Analyse bietet in gleichem Umfang wie die Friedman-Analyse einen Ozawa-Flynn-Wall-Plot (Bild 125), einen Energieplot (Bild 126) und eine Tabelle (Bild 127) mit den zugehörigen Parametern der Aktivierungsenergie und des Präexponentialfaktors.

Der Plot der Ozawa-Flynn-Wall-Analyse bildet ebenfalls Geraden ab, die Punkte gleichen Umsatzes miteinander verbinden. Durch die Verknüpfung der verwendeten logarithmisch aufgetragenen Heizraten mit der reziproken Temperatur ergeben sich



**Bild 125: Ozawa-Flynn-Wall-Plot für die NMN-Folie**

im Gegensatz zum Friedman-Plot keine Messkurven, sondern Messpunkte, die sich parallel zur x-Achse auf für einen Wert konstanter Heizrate verteilen. Auch hier sind die Isoumsatzgeraden proportional zur Aktivierungsenergie des ablaufenden Mechanismus. Eine Veränderung der Geradensteigung mit zunehmendem Umsatzgrad deutet auf einen mehrstufigen Mechanismus hin, mit der Annahme, dass jede individuelle Geradensteigung für eine individuelle Reaktion steht. In Bild 125 lassen sich drei Geradensteigungen erkennen, was auf einen dreistufigen Prozess schließen lässt.

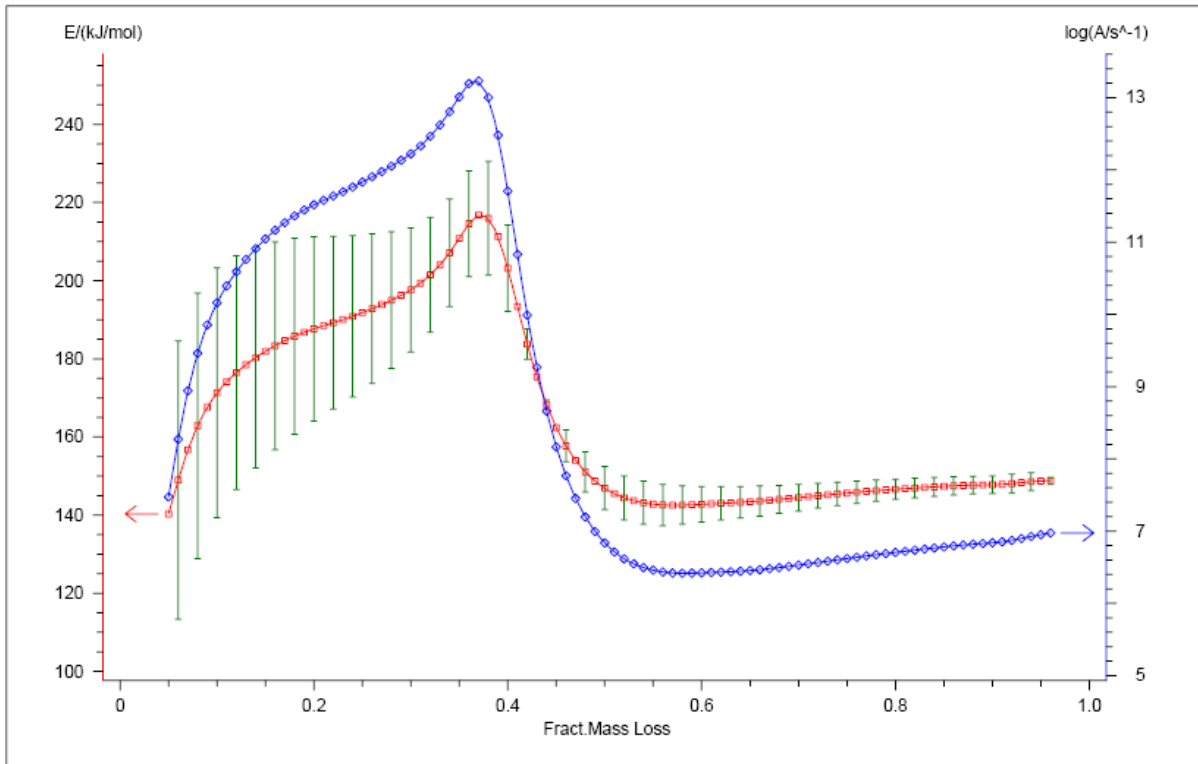
Ob sich aus der Steigung der Isoumsatzgeraden bzw. einer Änderung der Geradensteigung im Verlauf der Reaktion im Ozawa-Flynn-Wall-Plot auf einen möglichen Reaktionstyp schließen lässt, oder ob dieser keine Aussagen über eine mögliche Startreaktion bzw. irgendeine im Mechanismus möglicherweise auftretenden Reaktionstyp liefern kann, ist nicht eindeutig geklärt. Betrachtet man den Energieplot der Ozawa-Flynn-Wall-Analyse, erkennt man einen ähnlichen Verlauf zu dem in der Friedman-Analyse dargestellten Energieplot (Bild 123). Im niedrigen Umsatzbereich ist ebenfalls ein mit einer vorgelagerten Schulter ausgeprägter Peak zu erkennen. Die angezeigten Fehlerbalken sind in diesem Bereich erhöht und lassen den Schluss zu, dass es sich um zwei sich überlagernde Reaktionen handeln könnte. Im Bereich höherer Umsatzraten ist kein deutlicher Peak ausgebildet. Vielmehr handelt es sich um einen leicht linear ansteigenden Verlauf mit sehr kleinen Fehlerbalken.

In Bild 127 sind wiederum die Werte für die Aktivierungsenergie und den Präexponentialfaktor tabellarisch aufgetragen. Vergleicht man die Werte für die Aktivierungsenergie und den Präexponentialfaktor der Ozawa-Flynn-Wall-Analyse mit denen der Friedman-Analyse, so kann man feststellen, dass sich die Größenordnungen der Werte sehr ähneln.

Aus der Ozawa-Flynn-Wall-Analyse lassen sich folgende Informationen für die Simulation erhalten:

- Hinweis auf ein- oder mehrstufigen Mechanismus
- Aktivierungsenergie
- Präexponentialfaktor
- möglicher Hinweis auf Reaktionstypen innerhalb des Mechanismus
- Startparameter für die Simulation für  $E_n$  und  $\log A/s^{-1}$  (n-Index der Stufe)





**Bild 126: Ozawa-Flynn-Wall-Energieplot für die NMN-Folie**

Fract.Mass Loss	Activation Energy/(kJ/mol)	log (A/s <sup>-1</sup> )
0.01	125.05 +- 42.72	8.44
0.02	121.97 +- 34.65	6.19
0.05	140.32 +- 35.89	7.47
0.10	171.32 +- 31.95	10.16
0.15	181.91 +- 27.41	11.04
0.20	187.68 +- 23.57	11.52
0.25	191.82 +- 19.94	11.83
0.30	197.64 +- 15.89	12.22
0.35	210.82 +- 13.39	13.01
0.40	203.19 +- 11.03	11.71
0.45	162.38 +- 2.94	8.16
0.50	146.88 +- 5.52	6.84
0.55	142.83 +- 5.44	6.46
0.60	142.79 +- 4.55	6.42
0.65	143.41 +- 3.95	6.45
0.70	144.49 +- 3.39	6.53
0.75	145.64 +- 2.94	6.62
0.80	146.62 +- 2.59	6.70
0.85	147.37 +- 2.36	6.78
0.90	147.78 +- 2.28	6.84
0.95	148.71 +- 1.87	6.95
0.98	147.79 +- 0.45	6.94
0.99	148.52 +- 6.78	6.97

**Bild 127: Werte der Aktivierungsenergie und des Präexponentialfaktors aus der Ozawa-Flynn-Wall-Analyse für die NMN-Folie**

### 6.4.1.3 Simulationsergebnisse

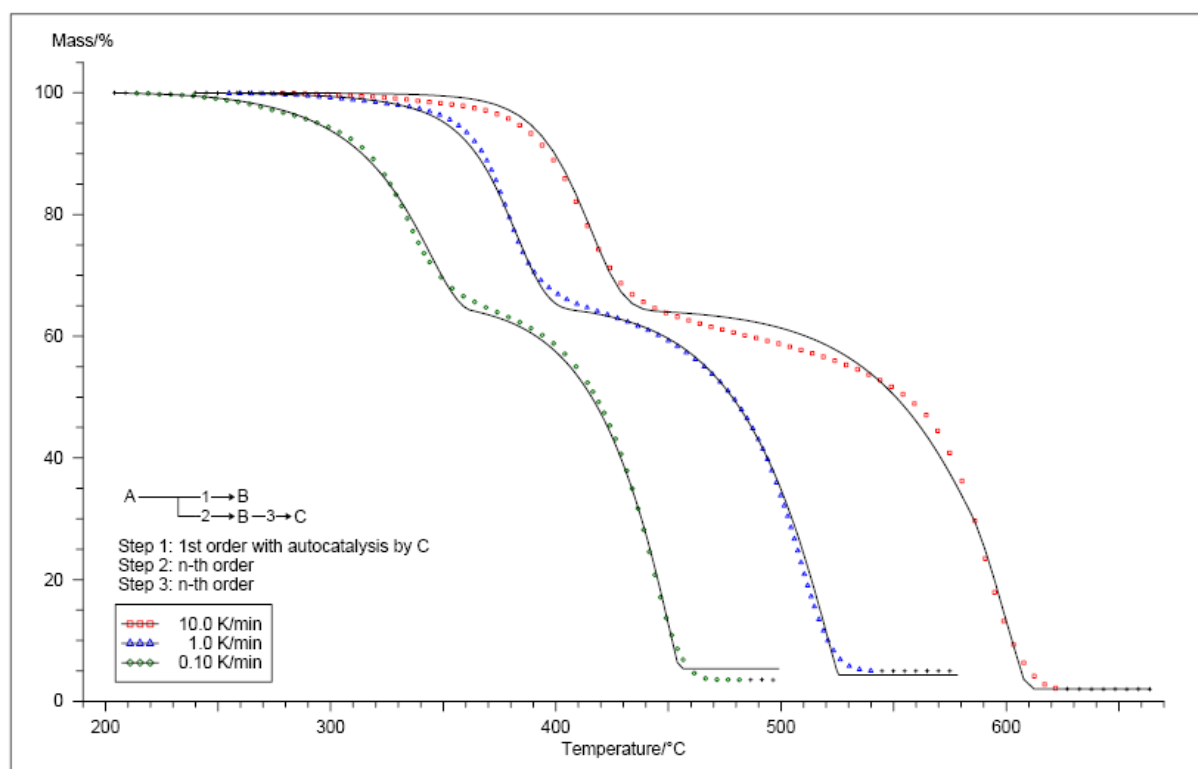
Die durch die Anwendung der modellfreien Analysen und Auswertung der TGA-Kurven und den daraus abgeleiteten DTG-Kurven ergeben für NMN genügend Informationen, um ein reaktionskinetisches Modell durch eine Simulation zu generieren.

Aufgrund der gesammelten Informationen, wird von einem mehrstufigen Modell mit mindestens zwei Stufen ausgegangen. Durch kombinierte Betrachtung der DTG-Kurven mit den Energieplots und Tabellen der modellfreien Analysen kann auf ein dreistufiges Modell geschlossen werden. Das endgültig durch die Simulation ermittelte und durch die Software als wahrscheinlichstes bewertete Modell ist in Bild 128 dargestellt.

Es handelt sich hierbei um ein dreistufiges Modell. Die ersten beiden Stufen laufen parallel ab, mit einer Folgereaktion auf die zweite Stufe.

Die Friedman-Analyse liefert den Hinweis auf eine autokatalytische bzw. keimbildende Startreaktion bzw. auf eine nicht beschleunigte Reaktion des Typs Fn.

Durch Auswahl eines geeigneten Reaktionstypes und der Startparameter aus der modellfreien Analyse folgt die manuelle Optimierung der Simulationskurven vor Starten der Simulation. Für die Startreaktion wurden aufgrund des Messrauschens im Anfangsbereich der thermischen Umsetzung zwei unterschiedliche Typen der Startreaktion vermutet. Welcher der beiden Typen sich besser für die Beschreibung des thermischen Zerfallsmechanismus eignet, wird über die Betrachtung der Anpassungsgüte der simulierten Kurve zur Messkurve, der Auswertung der statistischen Werte und durch genaue Analyse der ermittelten kinetischen Parameter erzielt.



**Bild 128: Ergebnis-Plot der Multivariaten Nichtlinearen Regression für die NMN-Folie**

#	Parameter	Initial Val.	Optimum Val.	Minimum	Maximum	Sign	t*Std.Dev.
0	log A1/s <sup>-1</sup>	20.6703	20.6703				1.1364
1	E1 kJ/mol	295.8514	295.8514			+	14.7672
2	React.ord. 1	1.8615	1.8615			+	0.1176
3	log A2/s <sup>-1</sup>	3.9989	3.9989				0.5776
4	E2 kJ/mol	98.0302	98.0302			+	6.2651
5	React.ord. 2	0.6331	0.6331			+	8.8831E-2
6	log A3/s <sup>-1</sup>	5.8542	5.8542				7.1345E-2
7	E3 kJ/mol	142.9758	142.9758			+	0.8649
8	React.ord. 3	0.9454	0.9454			+	8.1782E-2
9	log Kcat 3	0.7193	0.7193				7.5278E-2
10	ParReact.1+2	0.3789	0.3789				3.5208E-3
11	Mass Loss1/%	-100.3731	-100.3731				0.9040
12	Mass Loss2/%	-97.9427	-97.9427				0.6801
13	Mass Loss3/%	-95.7378	-95.7378				0.4708

**Bild 129: Reaktionskinetische Parameter für die NMN-Folie**

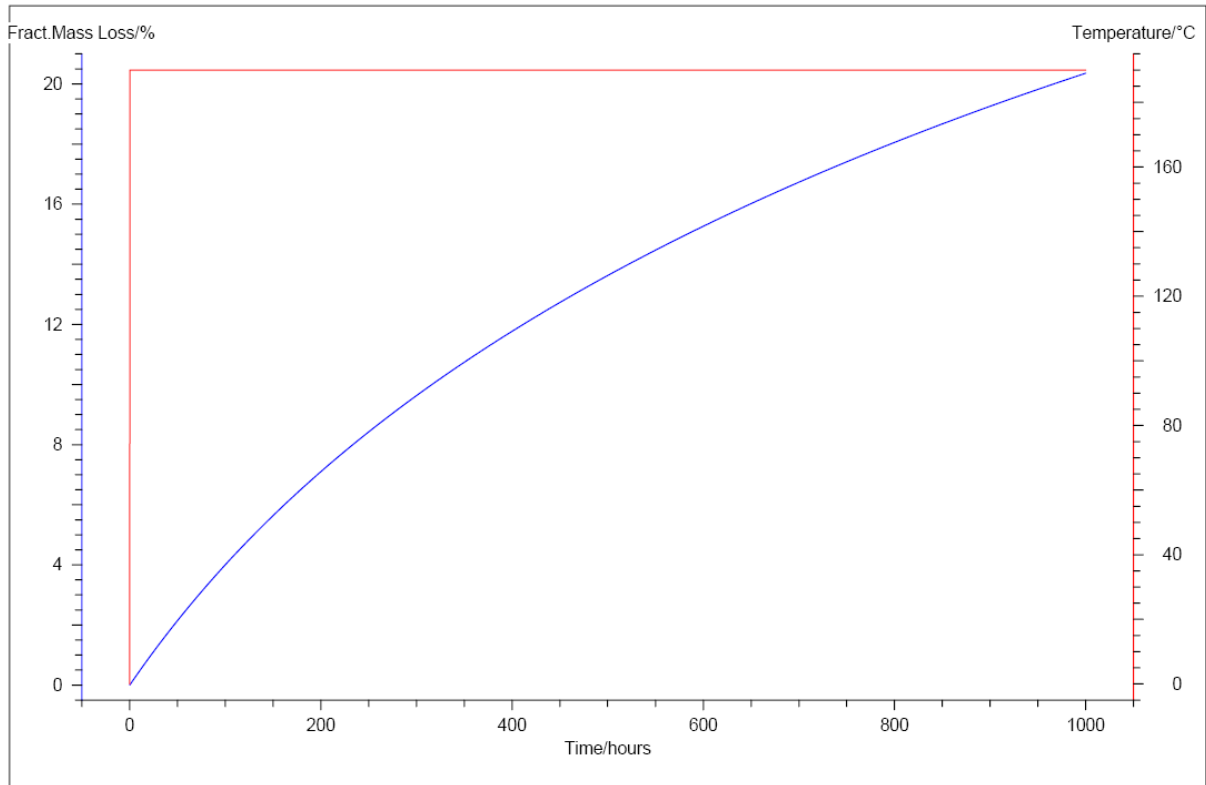
Für die NMN-Folie konnte somit ein scheinbar realistisches Modell mit realistischen Parametern für die Aktivierungsenergie und den Präexponentialfaktor gefunden werden. In Kombination mit den in Bild 129 gezeigten kinetischen Parametern kann davon ausgegangen werden, dass es sich mit hoher Wahrscheinlichkeit um den korrekten Reaktionsmechanismus handelt. Der Korrelationskoeffizient liegt bei 0.999602 und der "Fit" der Kurven ist ebenfalls sehr hoch.

#### 6.4.1.4 Vorhersagen für die NMN-Folie

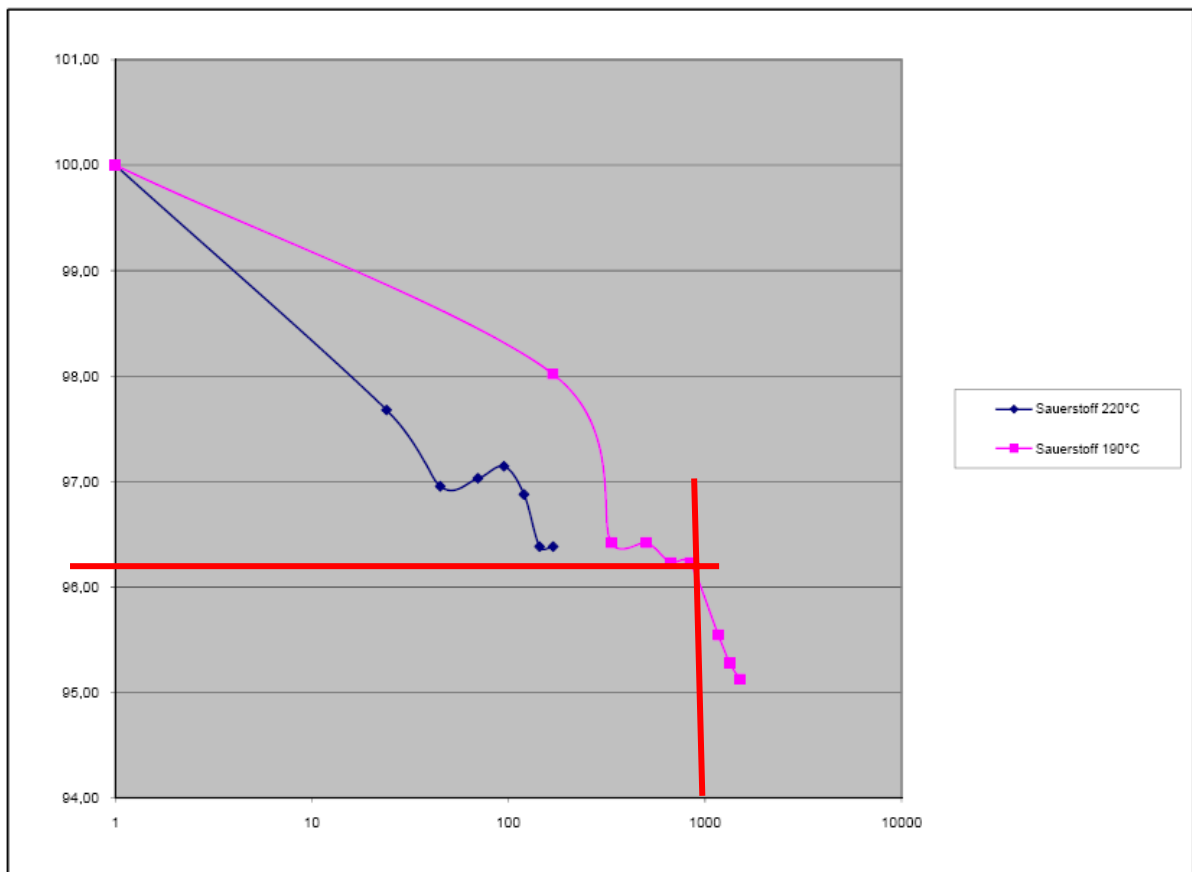
Im Folgenden wurde mit Hilfe des erstellten Modells und den berechneten kinetischen Parametern eine Vorhersage erstellt. Es wird von einer linearen Aufheizung von 40 K min auf 190 °C ausgegangen. Nach Erreichen der 190 °C wird diese Temperatur isotherm für 1000 Stunden gehalten. In Bild 130 ist der vorhergesagte Masseverlust über der Zeit in Abhängigkeit des definierten Temperaturprogramms abgebildet. Das Temperaturprogramm ist rot, der Masseverlust über der Zeit in blau dargestellt.

Wie sich erkennen lässt, prognostiziert die Software innerhalb der 1000 h einen Masseverlust von etwa 20%. Zum Vergleich sind in Bild 131 die Kurven des Masseverlustes über der Zeit aufgezeichnet, die mittels Ofenalterung gemessen worden sind. Nach einer Dauer von 1000 h wird hier ein Masseverlust von etwa 4% festgestellt.

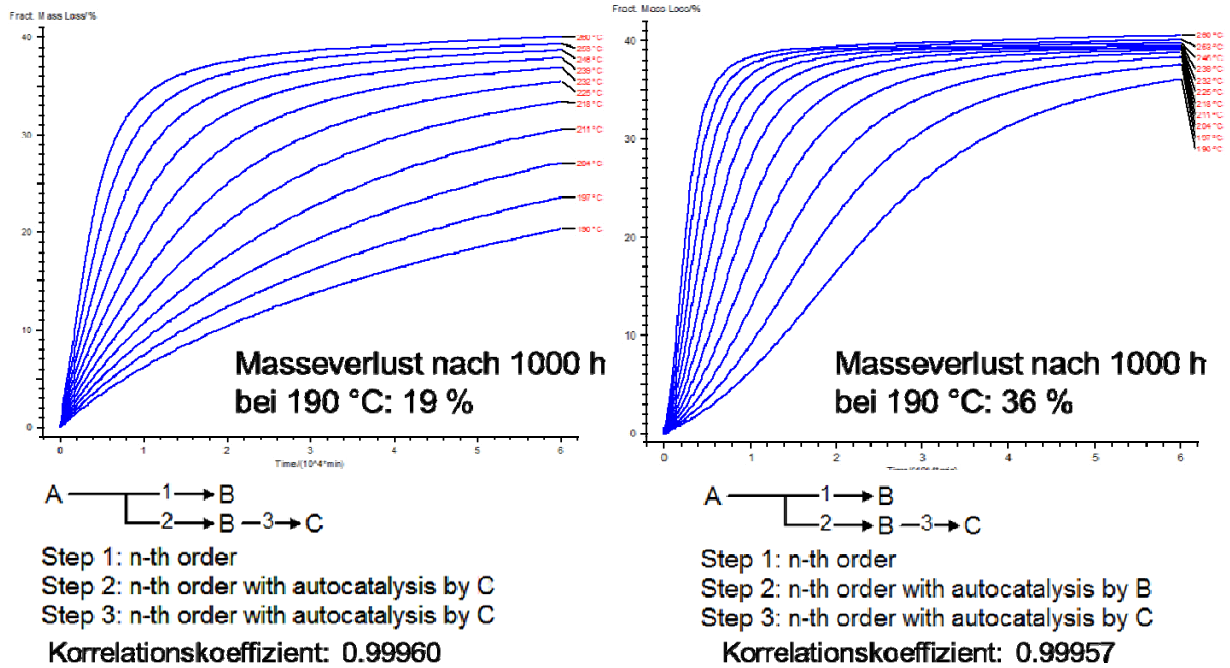
Die Fortführung der Simulation auf Basis dieses Ergebnisses führt zu mehreren Reaktionsmodellen, die sich untereinander stark ähneln. Die Korrelationskoeffizienten sind für alle diese Modelle annähernd gleich hoch und somit aus Sicht der Software alle gleich wahrscheinlich. Dennoch führen sie zu grundlegend verschiedenen Vorhersageergebnissen im Langzeitbereich. Hier variiert der erreichte Masseverlust von 8% bis 36% (Bild 132 und 133). Daher ist es ohne Kenntnis des vorkommenden Mechanismus nur auf Grundlage eines guten Simulationsergebnisses nicht möglich, eine sichere Aussage über das Langzeitverhalten zu treffen.



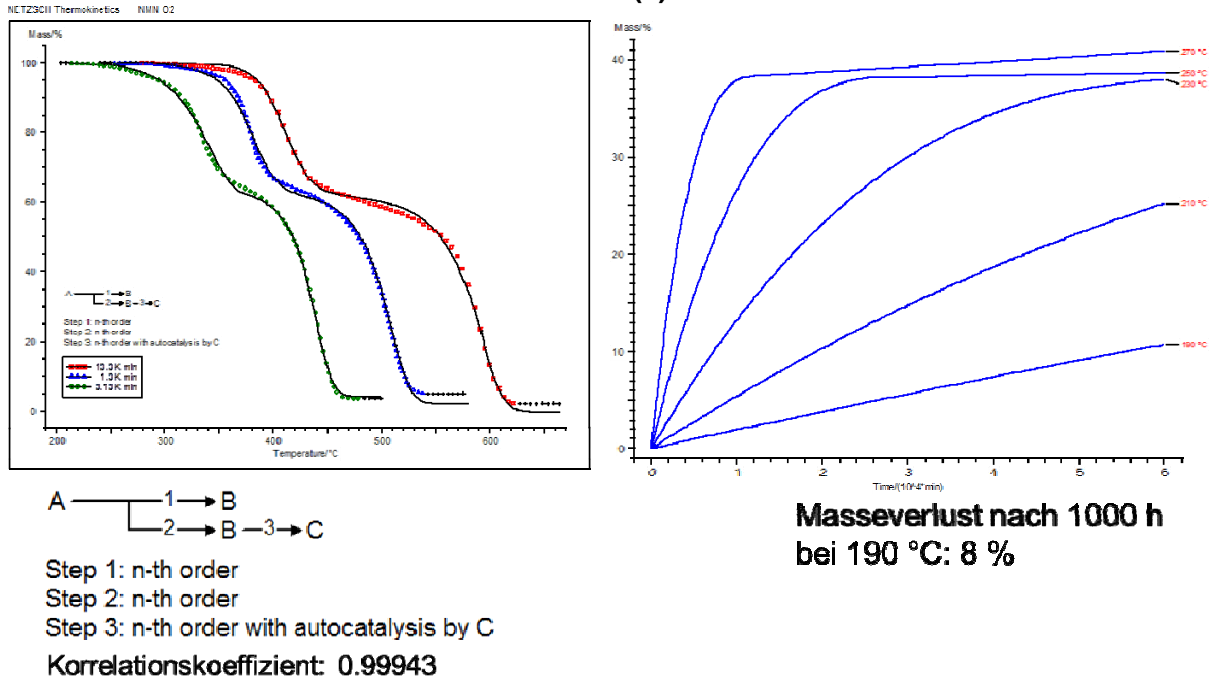
**Bild 130: Prognostizierter Masseverlust für die NMN-Folie**



**Bild 131: Gemessener Masseverlust aus der Ofenalterung für die NMN-Folie**



**Bild 132: Vorhersageergebnisse in Abhängigkeit des gewählten Reaktionsmodells für NMN (1)**



**Bild 133: Vorhersageergebnisse in Abhängigkeit des gewählten Reaktionsmodells für NMN (2)**

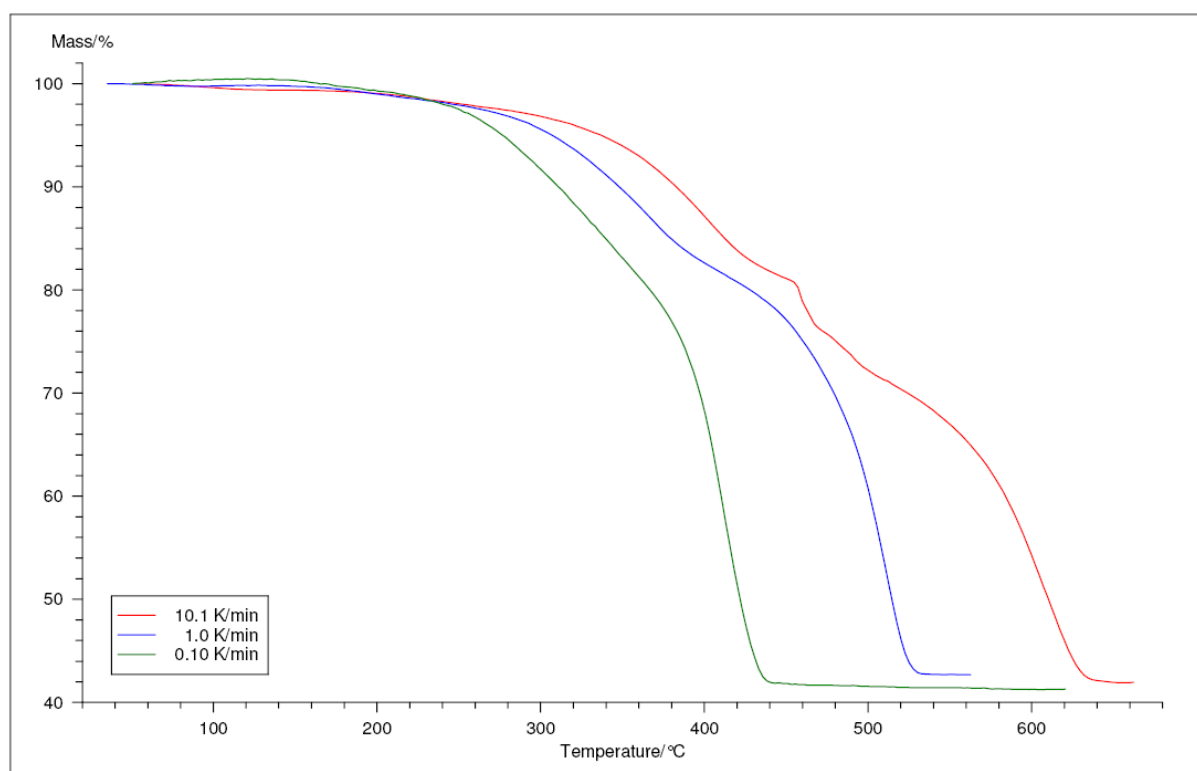
## 6.4.2 Reaktionskinetische Simulation von Lötstopplack

Im Folgenden wird am Beispiel des Lötstopplack, der auf Epoxidharz-Basis hergestellt worden ist, gezeigt, ob die modellbehafte Simulation, wenn auch nicht für konkrete Aussagen, aber zumindest für vergleichende Untersuchungen geeignet ist. Diskutiert werden alle modellfreien Analysen und Auswertungen der TGA- und DTG-Kurven sowie atmosphärisch bedingte Unterschiede für EP-L.

### 6.4.2.1 Thermische Zersetzung in Luftatmosphäre

Die für EP-L gemessenen TGA-Kurven sind in Bild 134 dargestellt. Zu Beginn des thermischen Aufheizvorganges ist in der Kurve mit niedriger Heizrate eine Zunahme der Masse zu sehen. Der Verlauf der Kurven zeigt eine deutliche Abhängigkeit von der Heizrate. Keine der sichtbaren Stufen scheint unabhängig von der Heizrate zu sein. Beide Merkmale weisen auf einen komplexen Reaktionsmechanismus hin.

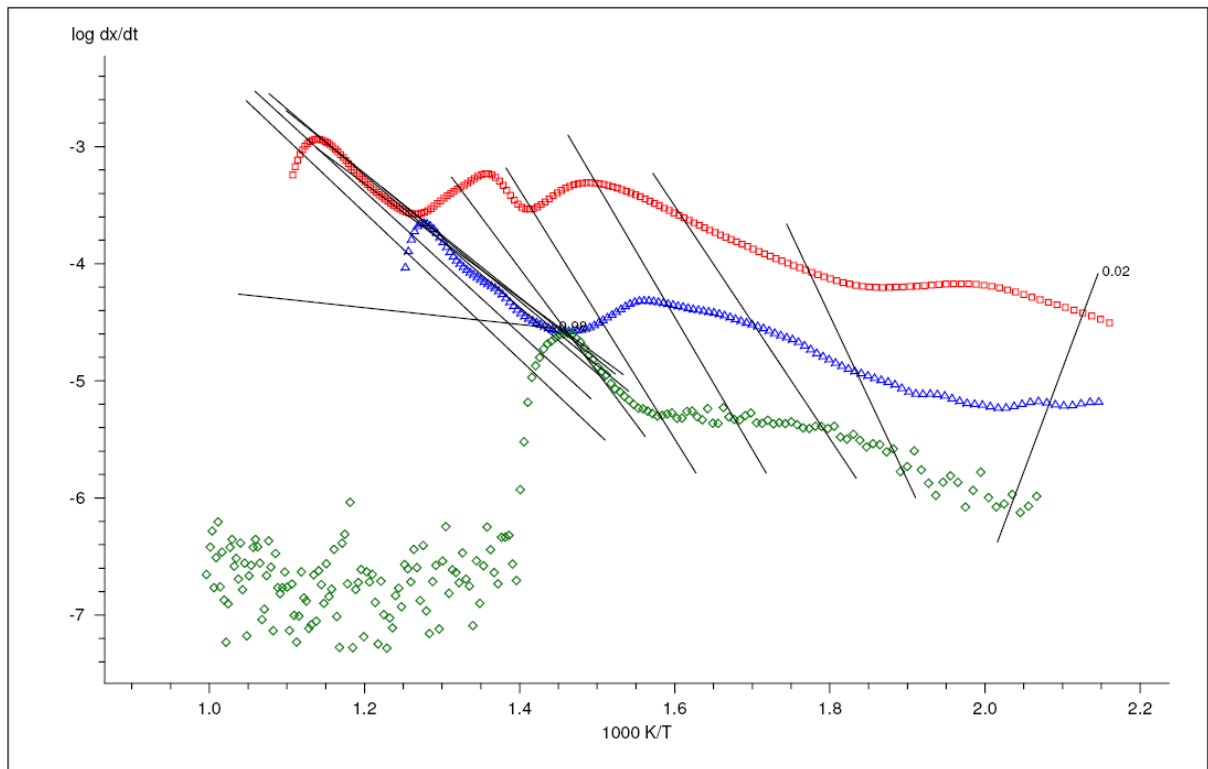
Die DTG-Kurven zeigen mehrere deutliche Peaks in den Kurven höherer Heizrate, die auf einen mehrstufigen Verlauf hindeuten.



**Bild 134: TGA-Kurven von EP-L in Luftatmosphäre**

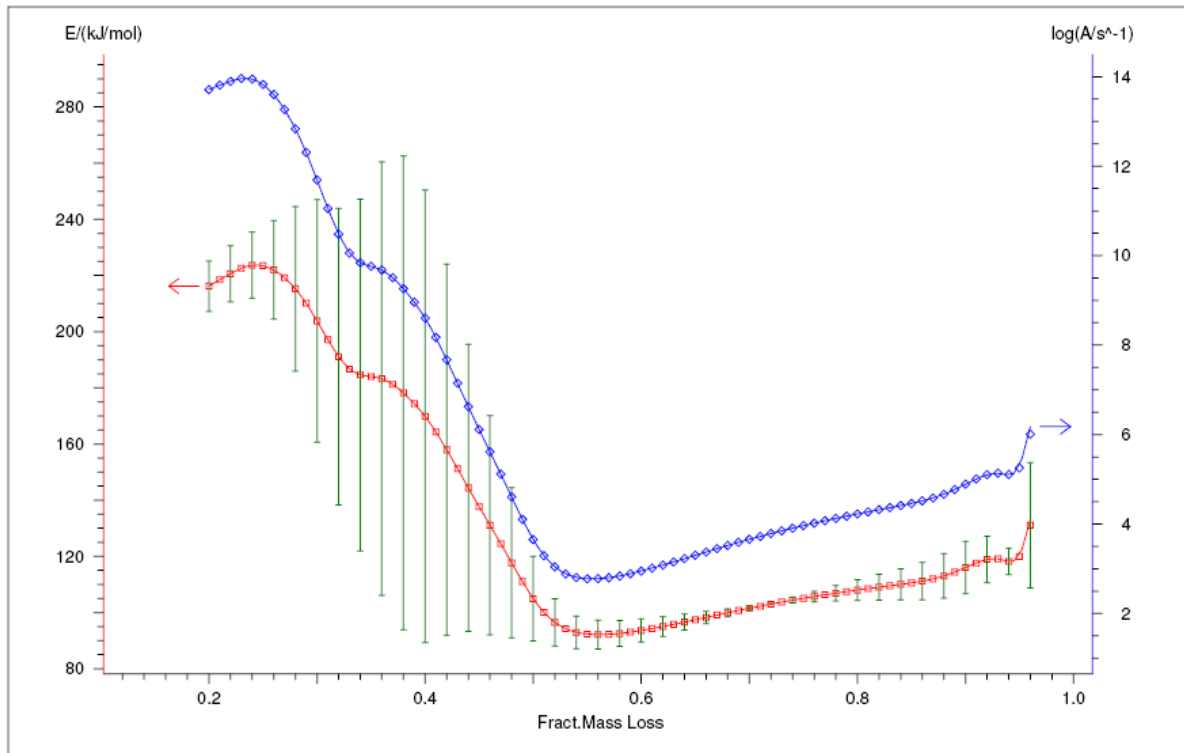
### ***Modellfreie Analyse nach Friedman und Ozawa-Flynn-Wall***

Die modellfreien Analysen zeigen für EP-L, dass es die Beschreibung von Isolierstoffen mit sehr komplexen Alterungsverhalten widersprüchliche Aussagen liefern, die teilweise zu negativen Aktivierungsenergien führen, die in der Realität nicht vorkommen (Bild 135). Zudem ist die Streuung der Verläufe im Anfangs- und Endbereich sehr groß.



**Bild 135: Friedman-Plot von EP-L in Luft**

Diese Bereiche wurden durch Einschränken des Betrachtungsbereiches von der Darstellung in den Energieplots ausgeschlossen. Die bei der modellfreien Analyse ermittelten Werte für die Aktivierungsenergie und den Präexponentialfaktor sind in Bild 136 gezeigt.



**Bild 136: Energieplots der modellfreien Analysen nach Friedman von EP-L in Luftatmosphäre**

Nachdem die TGA-Kurven und DTG-Kurven geprüft sowie die modellfreien Analysen durchgeführt und ausgewertet wurden, können folgende Annahmen für die anschließende

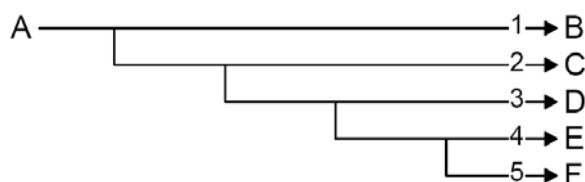
Simulation getroffen werden:

- es handelt sich um einen mehrstufigen Prozess mit mehr als zwei Stufen
- die Startreaktion kann unter der Annahme von Messrauschen als Diffusion identifiziert werden
- die Aktivierungsenergien und Präexponentialfaktoren der modellfreien Analysen sind stark fehlerbehaftet
- Rückschlüsse auf ein mögliches Modell oder die Stufenanzahl können nicht getroffen werden

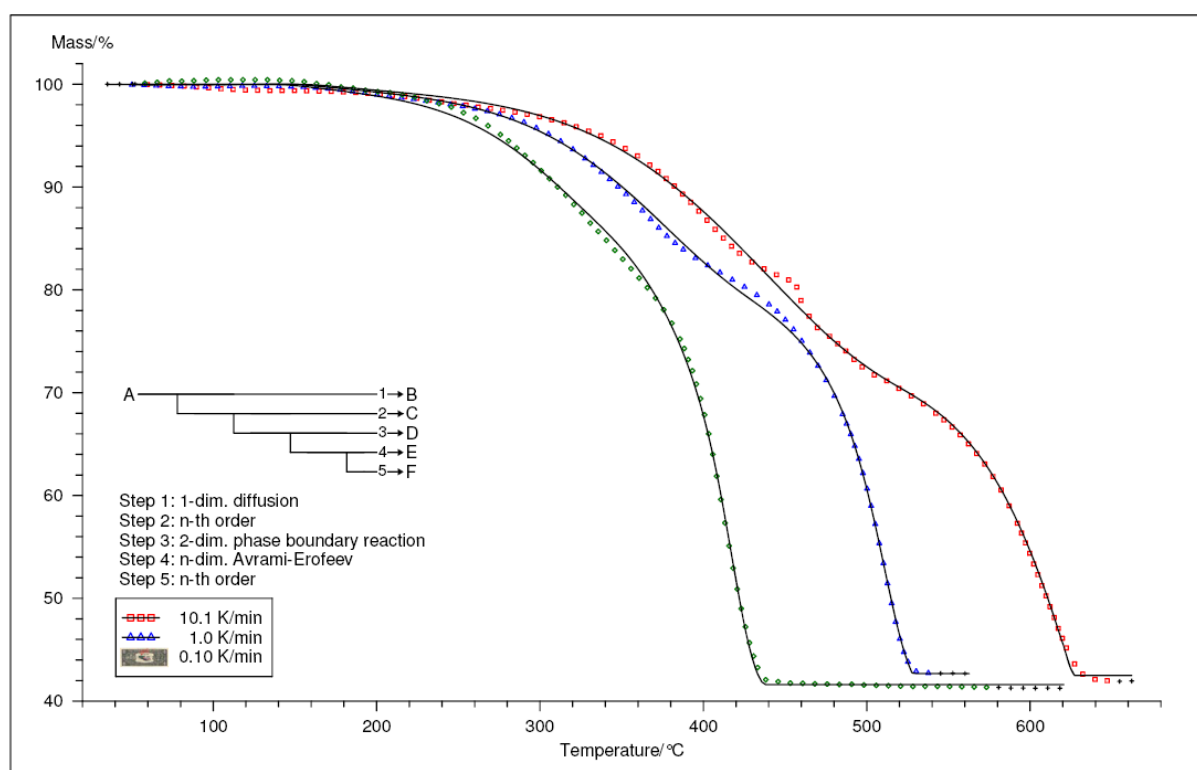
### Simulationsergebnisse

Die Simulation des Materials EP-L, dessen Messungen in Luftatmosphäre stattgefunden haben, stellte sich als außerordentlich schwierig dar. Dem sehr geringen Volumen an verwertbaren Informationen steht die hohe Vielfalt an möglichen Modellen und Reaktionstypen gegenüber.

Mittels Iteration und Simulation auf zwei parallelen Rechnern wurde ein reaktionskinetisches Modell (Bild 137) gefunden, dass allerdings teilweise unrealistische Parameter beinhaltet.



**Bild 137: Modell der Multivariaten Nichtlinearen Regression von EP-L in Luftatmosphäre**



**Bild 138: Ergebnis-Plot der Multivariaten Nichtlinearen Regression von EP-L in Luftatmosphäre**



### 6.4.2.2 Thermische Zersetzung in Inertatmosphäre

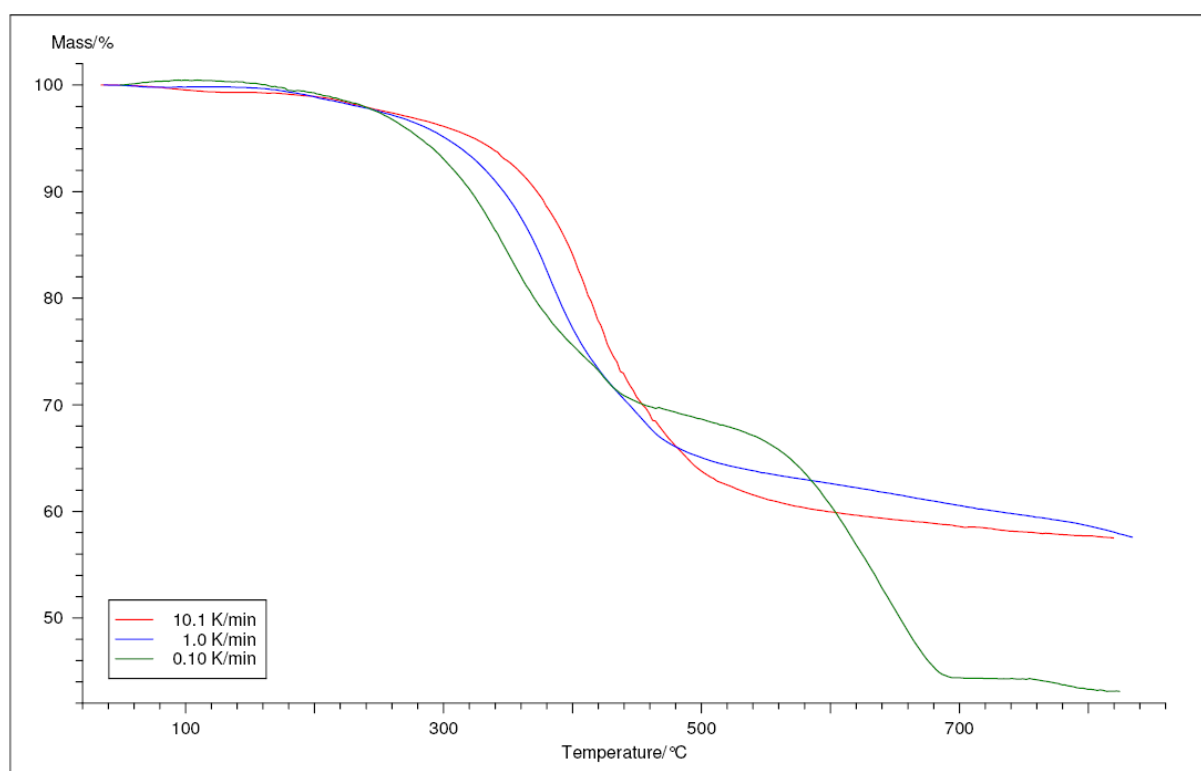
Im folgenden Abschnitt wird die Erstellung des reaktionskinetischen Modells von Lötstopplack diskutiert, dessen Messungen in inerter Gasatmosphäre durchgeführt wurden. Bereits die Betrachtung der TGA-Kurven lässt einen deutlichen Unterschied zwischen einer thermischen Zersetzung in reaktiver (Luft; Bild 134) und inerter (Stickstoff; Bild 139) Atmosphäre erkennen.

Signifikant ist die sehr deutliche Abhängigkeit der Kurvenverläufe von der Heizrate. Die Vermutung liegt nahe, dass mit steigenden Heizraten bzw. bei hohen Heizraten Zersetzungsprozesse aufgrund der höheren Aufheizgeschwindigkeit übergangen werden. Durch den erheblich höheren Masseverlust bei der niedrigsten Heizrate wird diese These noch einmal bestärkt. Es scheint, als würde hier eine andere Anzahl an Zerfallsprozessen ablaufen oder sich die Prozesse durch die geringe Aufheizung in der größeren zur Verfügung stehenden Zeit in anderer Art und Weise auf den Zerfallsmechanismus auswirken. Der Effekt der großen Unterschiede bei unterschiedlichen Heizraten trat bei den Messungen in Stickstoff-Atmosphäre bei fast allen untersuchten Materialien auf.

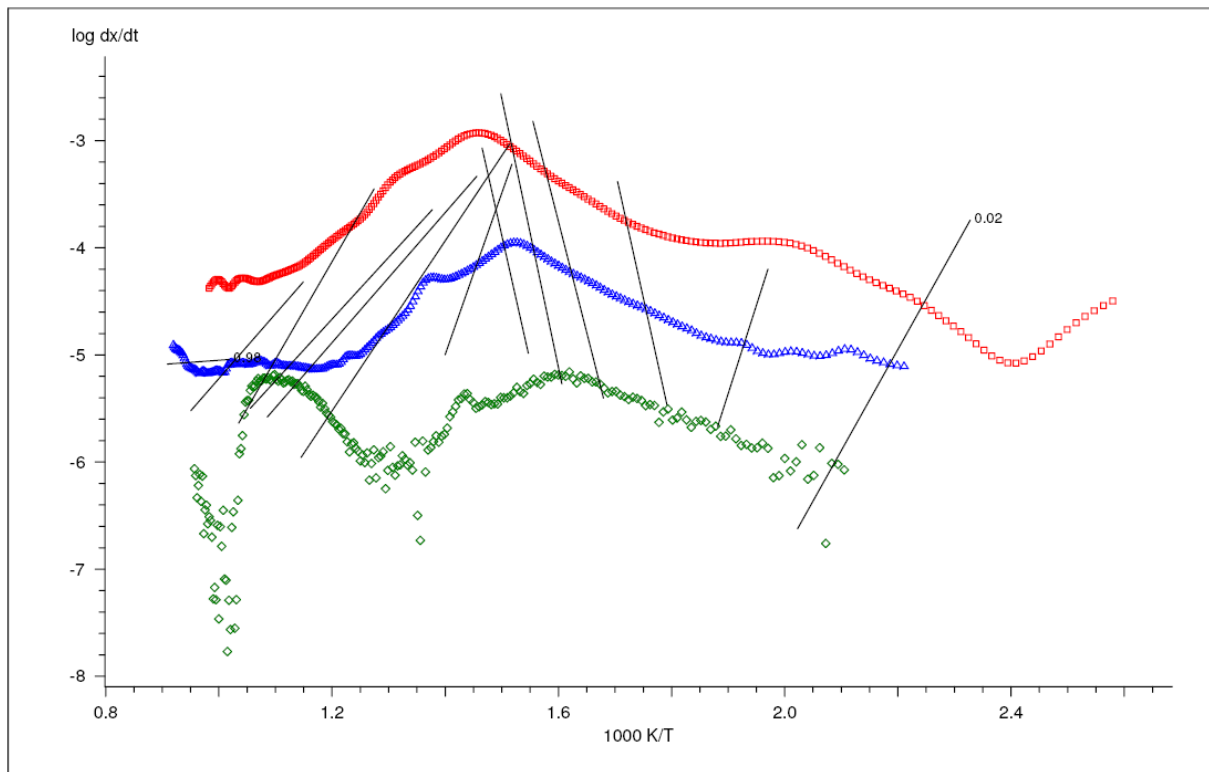
Aus den TGA-Kurven und der Abhängigkeit des Masseverlustes von der Heizrate wird wiederum ein komplexer Reaktionsmechanismus angenommen. Es wird von einem mehrstufigen Zerfallsmechanismus mit mindestens zwei Stufen ausgegangen.

#### **Modellfreie Analyse nach Friedman und Ozawa-Flynn-Wall**

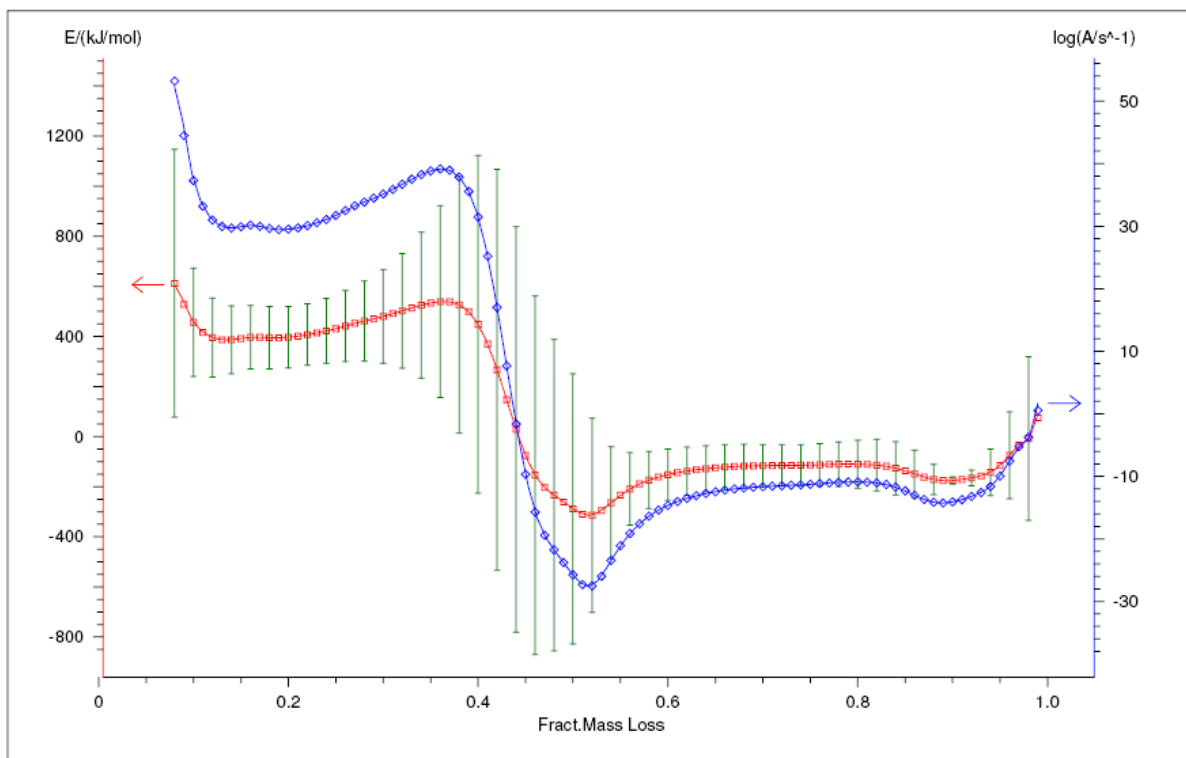
Wie bei den vorangegangenen Simulationen wurden auch für EP-L die modellfreien Analysen nach Friedman und Ozawa-Flynn-Wall durchgeführt. Die Ergebnisse lassen sich wie folgt darstellen und beschreiben:



**Bild 139: TGA-Kurven von EP-L in Stickstoffatmosphäre**



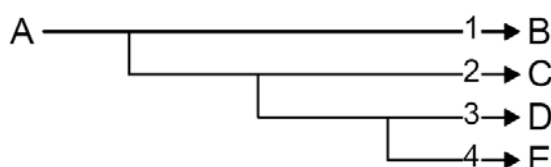
**Bild 140: Friedman Plot von EP-L in Stickstoff-Atmosphäre**



**Bild 141: Energieplot der modellfreien Analysen nach Friedman von EP-L in Stickstoff-Atmosphäre**

### 6.4.2.3 Simulationsergebnisse

Bei der Simulation wurde versucht, das für Luft simulierte Modell anzuwenden. Wie erwartet, kann das reaktionskinetische Modell für die gemessenen Kurven nicht verwendet werden. Die Anwendung der Multivariaten Linearen Regression bestätigte auch hier, dass es sich nicht um einen einstufigen Zerfallsmechanismus handelt. Aufgrund der wenigen zur Verfügung stehenden Informationen und der negativen Aktivierungsenergien war die Erstellung dieses reaktionskinetischen Modells noch schwieriger. Die Vermutung, dass der hier vorliegende Reaktionsmechanismus oder generell die Reaktionsmechanismen aufgrund der fehlenden oxidativen Prozesse eine geringere Stufenanzahl als das erstellte Modell mit oxidativen Prozessen besitzen, kann an dieser Stelle weder bestätigt noch verneint werden.

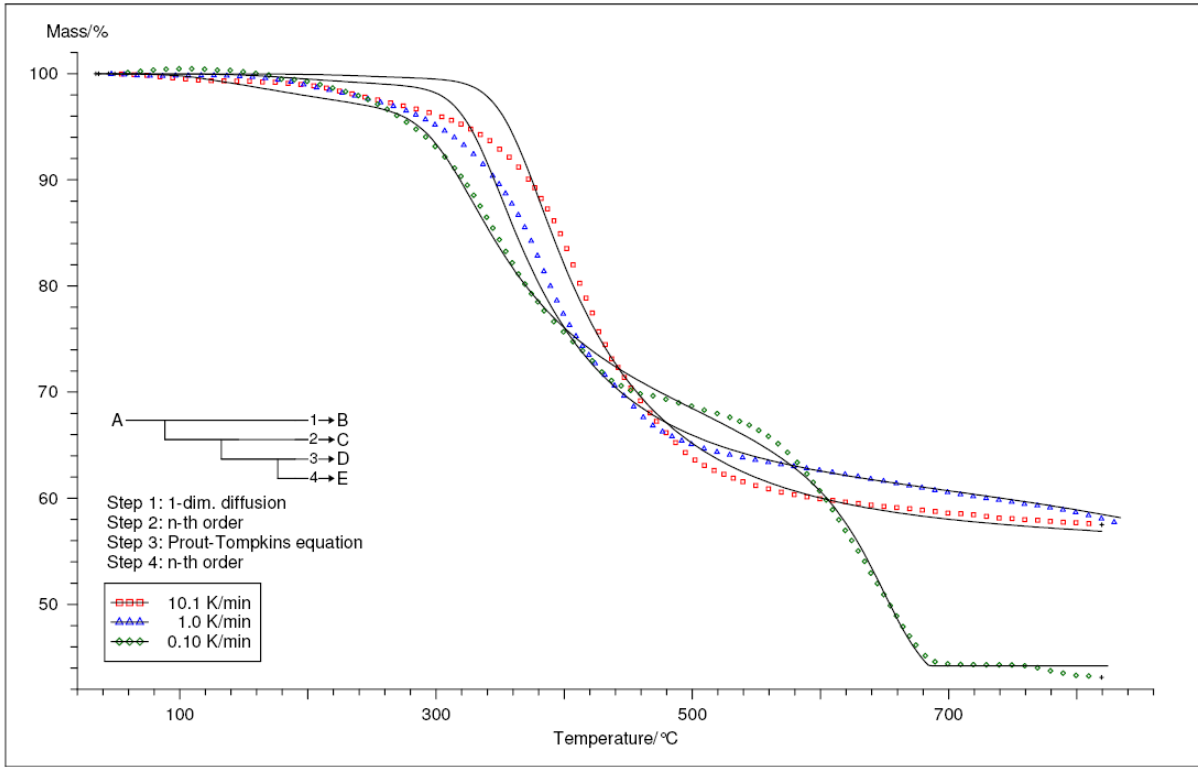


**Bild 142: Modell der Multivariaten Nichtlinearen Regression von EP-L in Stickstoff-Atmosphäre**

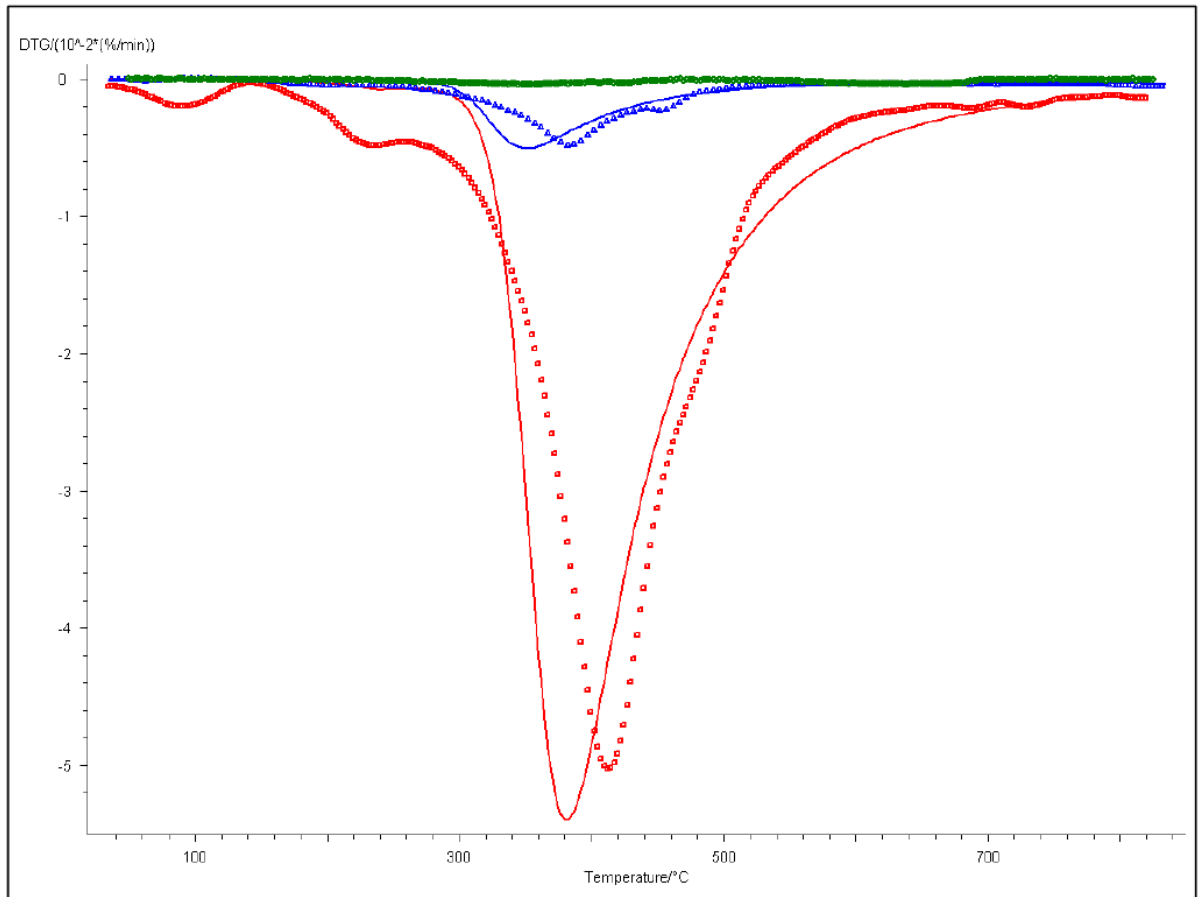
Das bestmögliche Modell ist in Bild 142 mit den dazugehörigen Parametern in Bild 143 und dem daraus resultierenden Plot (Bild 144) dargestellt. Es ist aber deutlich sichtbar, dass mit einem Korrelationskoeffizienten von 0.998 das wahrscheinlichste Modell nicht gefunden wurde.

#	Parameter	Initial Val.	Optimum Val.	Minimum	Maximum	Sign	t*Std.Dev.
0	log A1/s <sup>-1</sup>	-3.1659	-3.5410				0.5669
1	E1 kJ/mol	50.4336	47.9835			+	4.4345
2	log A2/s <sup>-1</sup>	13.3722	16.1452				1.3901
3	E2 kJ/mol	194.2555	227.8523			+	16.3114
4	React.ord. 2	5.5956	6.2109			+	0.5261
5	log A3/s <sup>-1</sup>	12.0000	1.5921				0.1116
6	E3 kJ/mol	200.0000	72.7250			+	2.6779
7	log A4/s <sup>-1</sup>	0.1906	1.5953				0.7492
8	E4 kJ/mol	52.5347	69.9390			+	8.7592
9	React.ord. 4	2.8932	2.9479			+	0.2326
10	CompReact. 1	1.0000	10.0774	0.0	10.000		16.7671
11	CompReact. 2	1.0607	1.0603	0.0	10.000		1.3077E-2
12	CompReact. 3	1.0000	10.5619	0.0	10.000		17.5634
13	CompReact. 4	0.1588	7.3533E-2	0.0	10.000		0.1252
14	Mass Loss1/%	-42.4922	-42.4922				constant
15	Mass Loss2/%	-42.4195	-42.4195				constant
16	Mass Loss3/%	-56.8948	-56.8948				constant

**Bild 143: Parameter der Multivariaten Nichtlinearen Regression von EP-L in Stickstoff-Atmosphäre**



**Bild 144: Ergebnis-Plot der Multivariaten Nichtlinearen Regression von EP-L in Stickstoff-Atmosphäre**



**Bild 145: DTG-Plot der Multivariaten Nichtlinearen Regression von EP-L in Stickstoff-Atmosphäre**

Zusätzlich zum Korrelationskoeffizienten ist bei der Betrachtung der simulierten Kurven in Kombination mit den TGA-Messkurven keine überzeugende Übereinstimmung zu sehen. Dies zeigt, dass auch als Methodenvergleich für komplexe Isolierstoffe die Anwendung der Thermokinetik ohne Wissen des genauen Mechanismus der Degradation nicht als Vergleichsmethodik herangezogen werden kann. Die Simulationsergebnisse deuten darauf hin, dass die Berechnung auf Grundlage eines Arrheniusansatz für derartige Materialien mit den hier gegebenen Möglichkeiten nicht durchführbar ist. Dies ist in hohem Maße dadurch begründbar, dass die Extrapolationsmöglichkeiten der Thermokinetik beschränkt sind. Sie erlaubt Aussagen zu Mechanismen, die im Zeit- und Temperaturbereich stattfinden, aus dem die Messdaten stammen. Da allerdings gezeigt werden konnte, dass die während der Zersetzung des Lötstopplackes gemessenen Mechanismen teilweise sehr deutlich von der Zeit abhängen ist ein sicherer Übertrag mit der hier untersuchten Methodik nicht möglich.

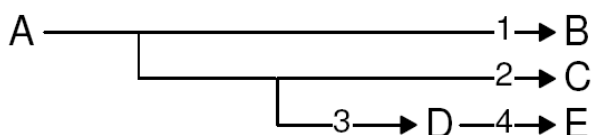
### 6.4.3 Untersuchungen des Zersetzungsverhaltens von Polypropylen

Aus den durchgeführten Analysen wird ersichtlich, dass die Beschreibungsmöglichkeiten mittels thermokinetischer Simulation zur schnellen Abschätzung des Alterungs- und Degradationsverhalten teilweise problembehaftet ist. Daher war zu prüfen, ob die entstandenen Abweichungen vom Realverhalten durch die Komplexität der untersuchten Isolierstoffe zustande kommt oder ob die Beschreibung mittels thermokinetischer Reaktionsmodelle grundsätzlich nur durchführbar ist, wenn der wahrscheinlichste Mechanismus bereits bekannt ist. In diesem Fall wäre dies als reine Bestätigungsmethodik für bekannte Zusammenhänge zu bewerten und für die im Rahmen dieses Projekts geplante Ermittlung unbekannter Abbaumechanismen nicht geeignet. Um dies zu prüfen, wurde die Analyse zusätzlich einem nicht im Projekt anderweitig geprüften Polypropylen durchgeführt, das in seinem Abbauverhalten deutlich weniger komplex ist als die untersuchten Isolierstoffe. Die Anwendbarkeit sollte durch unterschiedliche Verfahren und Herangehensweisen betrachtet und bewertet werden, nachdem sich die Simulation einiger Materialien als sehr schwierig herausstellte. Neben dem diskutierten Lötstopplack und der NMN-Folie wurden auch die EP-Formasse und das PA6 mit ähnlichen Resultaten geprüft, so dass eine grundlegende Prüfung der thermokinetischen Methoden zur Bearbeitung der Projektaufgabe durchgeführt wurde.

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse aus der Simulation der Fa. Netzsch und einer STA-Messung mit anschließender Simulation gezeigt.

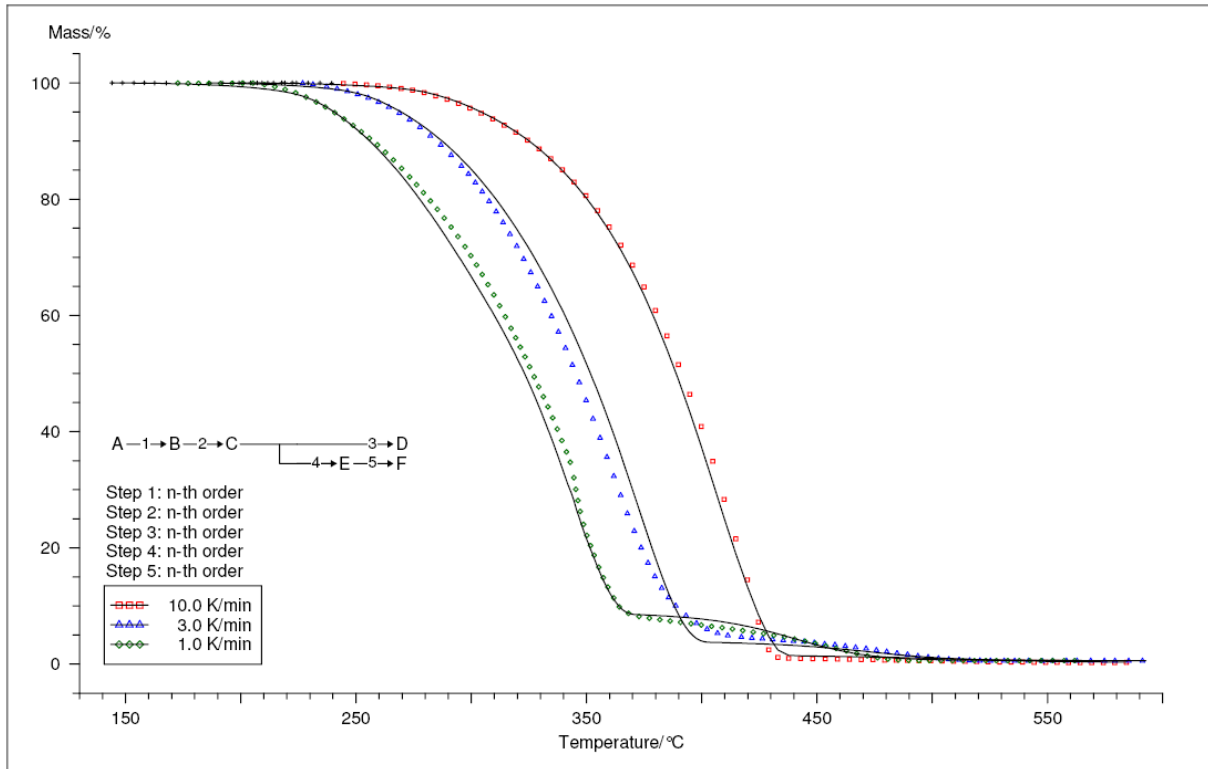
#### 6.4.3.1 TGA-Untersuchungen und reaktionskinetisches Modell von Polypropylen

Die aus den TGA-, DTG-Kurven und modellfreien Analysen gewonnenen Informationen reichten nicht aus, um die Modellbildung erfolgreich durchführen zu können. Das bis dato wahrscheinlichste Modell ist in Bild 146 dargestellt. Das Modell weist einen hohen Korrelationskoeffizienten von 0.999741 auf, hat aber bei genauerer Betrachtung der Anpassungsgüte einige fehlerhafte Bereiche.

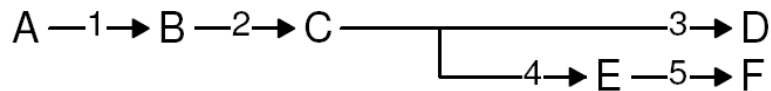


**Bild 146: Modell für Polypropylen in Luftatmosphäre**

Nachdem die Simulation kein 100%-ig passendes Modell ergeben hat, wurde die Fa. Netzsch gebeten, die gemessenen TGA-Kurven zu simulieren. Das von der Fa. Netzsch simulierte Modell ist in Bild 145 aufgezeigt. In seinem Aufbau ist es gegenüber dem in Bild 146 gezeigten Modell sehr verschieden. Die kinetischen Parameter sind in Bild 149 zu sehen. Alle Parameter liegen im Bereich realistischer Werte und sind somit als gültig anzusehen. Die simulierte Kurve hat eine gute Anpassung an die Messkurven, wie in Bild 147 zu sehen ist.



**Bild 147: Erstelltes Modell für Polypropylen in Luftatmosphäre der Fa. Netzsch**



**Bild 148: Modell für Polypropylen in Luftatmosphäre erstellt von der Fa. Netzsch**

Zum Test wurde das Modell (Bild 148) mit den ermittelten Parametern nochmals simuliert. Als Startparameter fungierten hierbei die in Bild 149 von der Fa. Netzsch berechneten Parameter. Das Ergebnis ist in Bild 150 dargestellt.

Interessanterweise stimmen die Start- und Endparameter nicht mehr überein. Es lässt sich nicht einmal feststellen, dass die Parameter in ähnlichen Bereichen liegen, sondern sich signifikant voneinander unterscheiden. Die Vermutung liegt nahe, dass es sich bei dem von der Fa. Netzsch berechneten Modell nicht um das wahrscheinlichste Modell handelt, da die kinetischen Parameter unter der Annahme eines guten Ergebnisses nicht soweit voneinander differieren dürften. Die Gründe hierfür konnten nicht abschließend geklärt werden.

#	Parameter	Initial Val.	Optimum Val.	Minimum	Maximum	Sign	t*Std.Dev.
0	log A1/s <sup>-1</sup>	3.6406	3.6406				constant
1	E1 kJ/mol	73.3175	73.3175			+	constant
2	React.ord. 1	0.7989	0.7989			+	constant
3	log A2/s <sup>-1</sup>	17.7371	17.7371				constant
4	E2 kJ/mol	175.8522	175.8522			+	constant
5	React.ord. 2	3.9803	3.9803			+	constant
6	log A3/s <sup>-1</sup>	6.9745	6.9745				constant
7	E3 kJ/mol	120.2977	120.2977			+	constant
8	React.ord. 3	0.6406	0.6406			+	constant
9	log A4/s <sup>-1</sup>	-2.0900	-2.0900				constant
10	E4 kJ/mol	22.8093	22.8093			+	constant
11	React.ord. 4	2.1452	2.1452			+	constant
12	log A5/s <sup>-1</sup>	11.8047	11.8047				constant
13	E5 kJ/mol	197.5679	197.5679			+	constant
14	React.ord. 5	1.5000	1.5000			+	constant
15	FollReact 1	0.1503	0.1503				constant
16	FollReact 2	0.1663	0.1663				constant
17	CompReact. 3	1.0000	1.0000				constant
18	CompTot. C>F	1.0000	1.0000				constant
19	FollReact. 4	1.3027E-2	1.3027E-2				constant
20	Mass Loss1/%	-99.7005	-99.7005				constant
21	Mass Loss2/%	-99.4314	-99.4314				constant
22	Mass Loss3/%	-99.4009	-99.4009				constant

**Bild 149: Parameter der Multivariaten Nichtlinearen Regression für Polypropylen in Luftatmosphäre der Fa. Netzsch**

#	Parameter	Initial Val.	Optimum Val.	Minimum	Maximum	Sign	t*Std.Dev.
0	log A1/s <sup>-1</sup>	3.6406	-0.4421				0.1692
1	E1 kJ/mol	73.3175	28.4737			+	1.9376
2	React.ord. 1	0.7989	0.4563			+	3.8806E-2
3	log A2/s <sup>-1</sup>	17.7371	42.5606				7.7479
4	E2 kJ/mol	175.8522	460.9673			+	78.3155
5	React.ord. 2	3.9803	5.1216			+	0.8433
6	log A3/s <sup>-1</sup>	6.9745	8.0378				0.3871
7	E3 kJ/mol	120.2977	130.6303			+	4.6416
8	React.ord. 3	0.6406	0.9798			+	5.0777E-2
9	log A4/s <sup>-1</sup>	-2.0900	-3.2170				8.8147
10	E4 kJ/mol	22.8093	0.5187			+	133.3863
11	React.ord. 4	2.1452	7.1988			+	18.8317
12	log A5/s <sup>-1</sup>	11.8047	2.8103				0.4595
13	E5 kJ/mol	197.5679	93.3403			+	3.7613
14	React.ord. 5	1.5000	0.5371			+	0.3449
15	FollReact 1	0.1503	3.9650E-2				4.6408E-3
16	FollReact 2	0.1663	0.2165				1.1092E-2
17	CompReact. 3	1.0000	1.0000				constant
18	CompTot. C>F	1.0000	1.0000				constant
19	FollReact. 4	1.3027E-2	5.1329E-3	0.0	1.000		0.2142
20	Mass Loss1/%	-99.7005	-99.7005				constant
21	Mass Loss2/%	-99.4314	-99.4314				constant
22	Mass Loss3/%	-99.4009	-99.4009				constant

**Bild 150: Parameter für Polypropylen in Luftatmosphäre der Fa. Netzsch nach wiederholter Simulation**

### 6.4.3.2 TGA-DTA-Untersuchungen von Polypropylen

Um die Durchführbarkeit der thermischen Analyse weiter zu untersuchen, wurde ein anderes Verfahren am Standardkunststoff Polypropylen (Bild 151(b)) getestet. Es wurde eine STA-Simultane thermische Analyse durchgeführt. Unter STA versteht man eine gekoppelte TGA-DTA-Messung, bei der gleichzeitig Massenänderungen und Temperatureffekt aufgezeichnet werden können. Die Aufzeichnung von Temperatureffekten erlaubt die zusätzliche Detektion von thermischen Umwandlungsvorgängen, wie z.B. Schmelzen, Kristallisation, Phasenübergänge oder auch Glasübergänge.

Allerdings ist es mittels der DTA-Messung ebenfalls nicht möglich, die Art der Reaktion zu bestimmen. Aus diesem Grunde wurde im Anschluss an die TGA-DTA-Messung die Simulation mit Hilfe der Software angeschlossen.



(a) PerkinElmer STA 6000 TGA-DTA Apparatur

(b) Material Polypropylen

**Bild 151:** PerkinElmer STA6000 und untersuchtes Material Polypropylen

Die Untersuchungen wurden an einer gekoppelten TGA-DTA-Apparatur der Fa. PerkinElmer STA 6000 (Bild 151(a)) Im Fachbereich Chemie der Universität Düsseldorf durchgeführt.

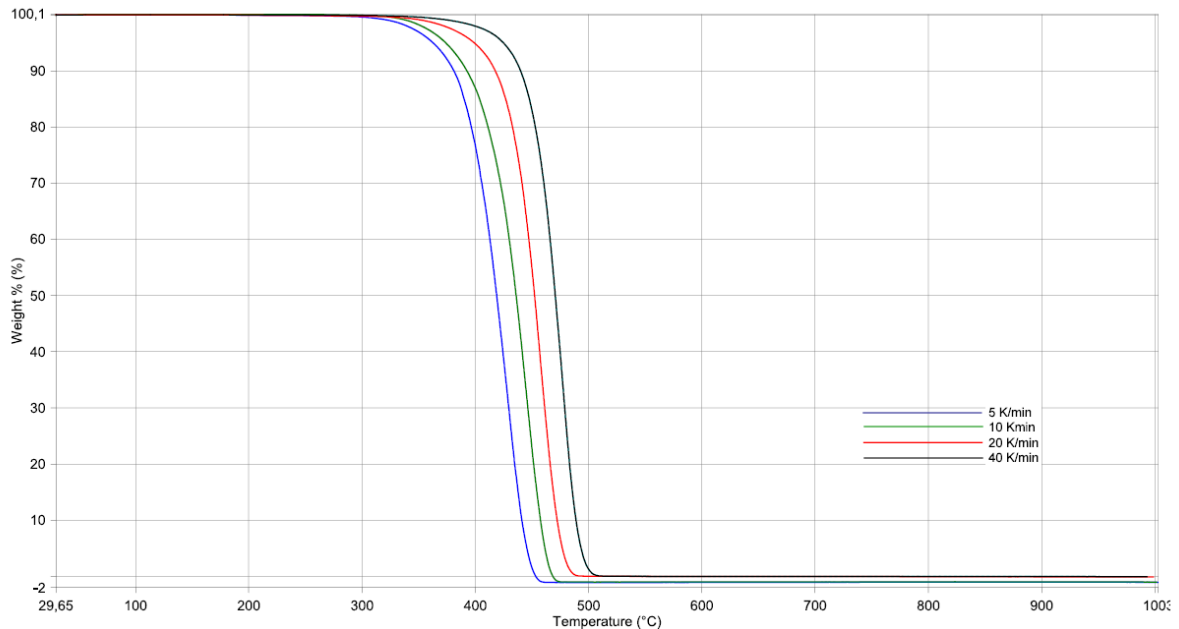
### 6.4.3.3 Probenvorbereitung und Durchführung

Die Untersuchungen wurden in folgenden Rahmenbedingungen durchgeführt:

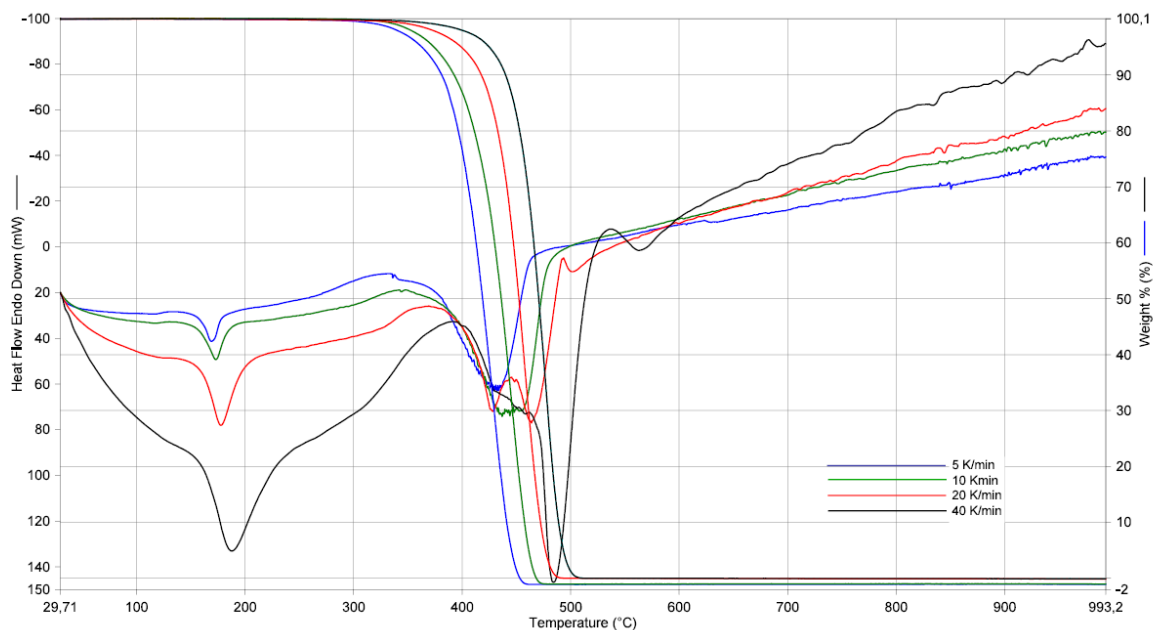
- Messungen mit unterschiedlichen Heizraten (5 K/min , 10 K/min , 20 K/min und 40 K/min )
- Temperaturbereiche 30 °C bis 1000 °C voll ausgeschöpft
- Spülgas Argon
- Proben wurden im Exsikkator mittels Phosphor-Pentoxid 4 Tage getrocknet
- Proben unterschiedlicher Geometrie und Gewicht

Bild 152 zeigt die aufgezeichneten TGA-Kurven bei unterschiedlichen Heizraten.





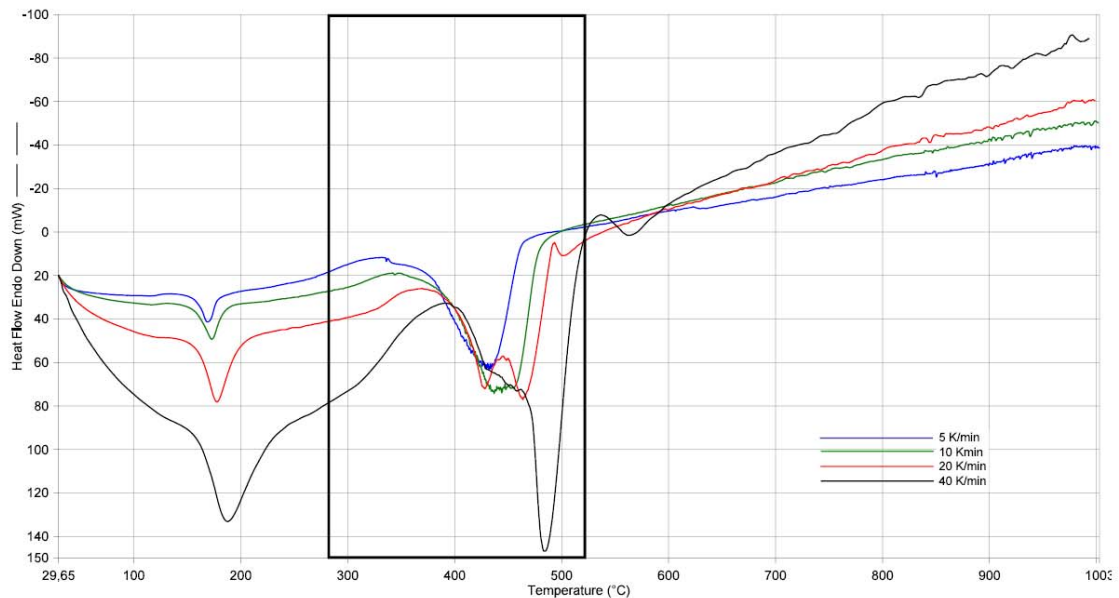
**Bild 152: Thermogravimetrisch gemessene Kurven des Polymers Polypropylen in Argonatmosphäre**



**Bild 153: DTA- Kurven des Polymers Polypropylen in Argonatmosphäre**

Die Zersetzung beginnt im Temperaturbereich zwischen 290 °C und 320 °C und ist im Temperaturbereich von 450 °C bis 510 °C beendet. Die Start- und Endtemperatur der Zersetzung steigen mit der Heizrate an und alle Proben zersetzen sich vollständig. Die Kurven zeigen zudem eine Abhängigkeit von steigenden Heizraten im Bereich bis etwa 50% des Masseverlustes, was sich bei der Zersetzung in einer mit steigender Heizrate flacher werdenden Anfangssteigung äußert. Im späteren Bereich der Zersetzung sind Kurven mit parallelen Verläufen festzustellen.

In Bild 153 sind die bereits in Bild 152 abgebildeten TGA-Messkurven und zusätzlich die gemessenen DTA-Signale der einzelnen Heizraten aufgezeichnet. Das DTA-Energiesignal der Messungen kann in drei Bereiche eingeteilt werden.

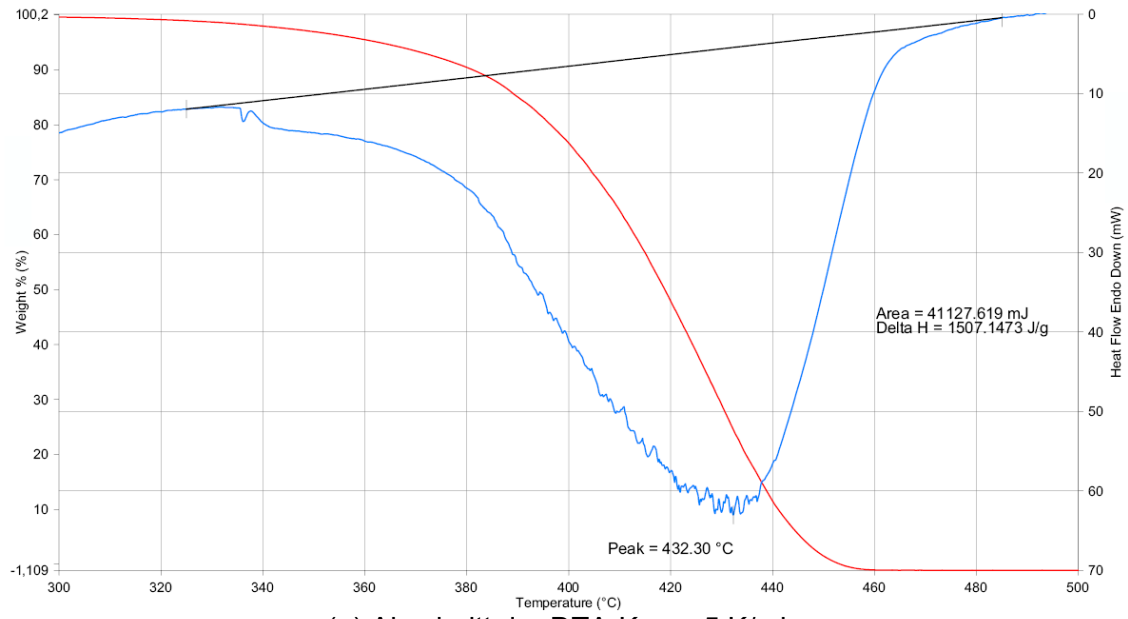


**Bild 154: DTA- Kurven des Polymers Polypropylen in Argonatmosphäre**

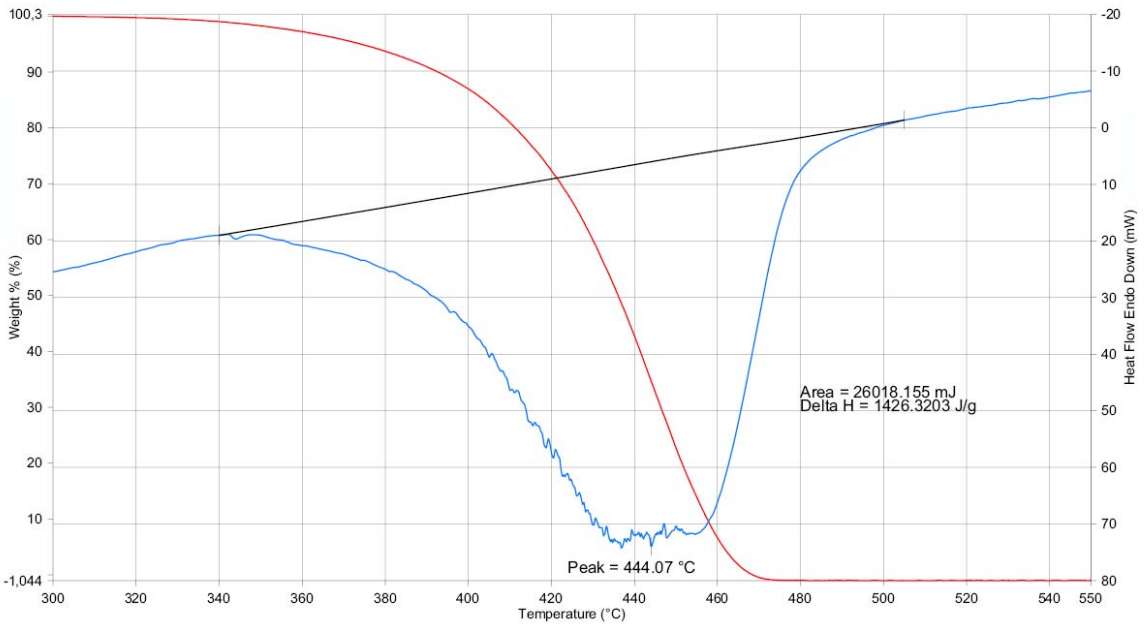
Der Startbereich ist durch einen ausgeprägten Peak ohne Masseverlust gekennzeichnet. Es ist zu bemerken, dass sich der Peak mit steigender Heizrate in seiner Fläche vergrößert und die Peakspitze sich zu höheren Energien verschiebt. Die Existenz des Peaks im DTA-Signal, der weiterhin durch einen fehlenden Masseverlust charakterisiert wird, wird als enthalpischer Phasenübergang bezeichnet.

Nach abgeschlossener Zersetzung der Polymere ist zu beobachten, dass die Signale vom endothermen in den exothermen Bereich übergehen und dabei keinen stetigen Verlauf mehr aufweisen. Dieser Bereich kann bei der Betrachtung der Messergebnisse vernachlässigt werden. Die Signale, die sich im Anschluss an die Zersetzung aufzeichnen lassen, werden als Messrauschen gedeutet. Für die beiden Messsignale höherer Heizrate ist zu bemerken, dass sich nach Beendigung der Zersetzung jeweils ein sehr deutlich ausgeprägter Peak ausbildet. Diese Peaks werden als sogenannte Artefakte bezeichnet und können ebenfalls als Messrauschen deklariert werden.

Der dritte und für die Untersuchung des Zersetzungsverhaltens wichtige Bereich, ist der Bereich, in dem Masseverluste aufgezeichnet worden sind. Die DTA-Kurven des in Bild 154 hervorgehobenen Bereichs werden in Bild 155(a) bis (b) genauer betrachtet. In den graphischen Auswertungen, die mit Hilfe des Programms Pyris der Fa. PerkinElmer ausgewertet worden sind, lassen sich durch genaue Betrachtung aller vier Kurvenverläufe zwei Reaktionen identifizieren, die sich in irgendeiner Art und Weise überlagern. Die zweite Reaktion scheint die Reaktion mit der höheren Energie zu sein, die auch mit steigender Heizrate an Dominanz gewinnt. Die parallel verlaufenden TGA-Kurvenverläufe im höheren Temperaturbereich des Masseverlustes scheinen aus der dominierenden zweiten Reaktion zu resultieren.

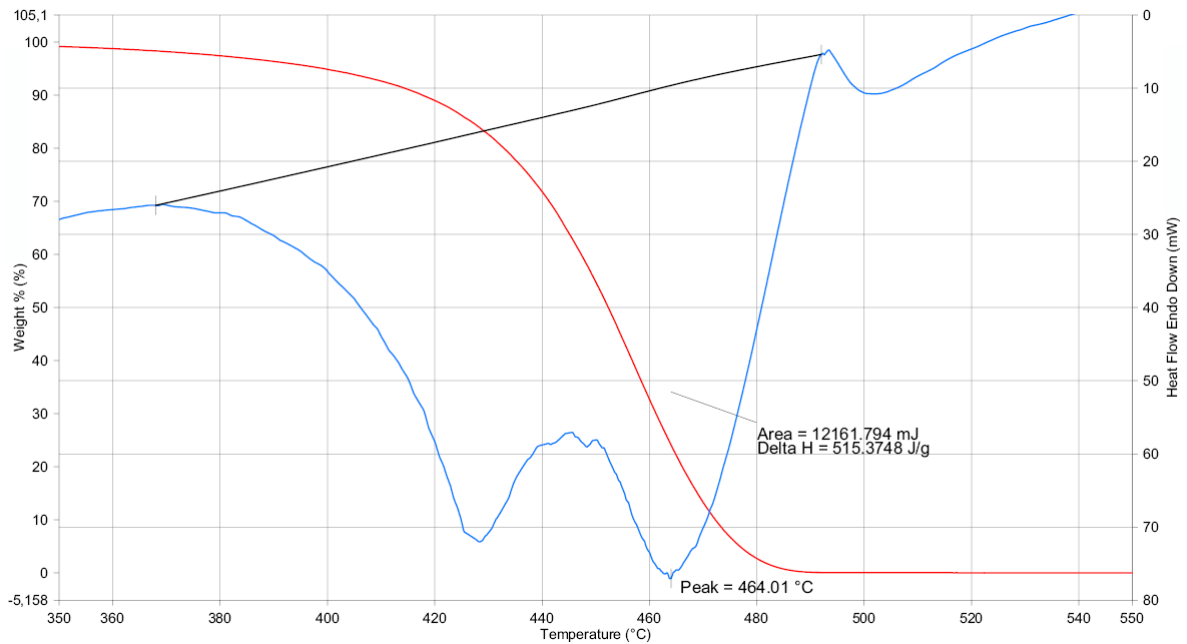


(a) Abschnitt der DTA-Kurve 5 K/min

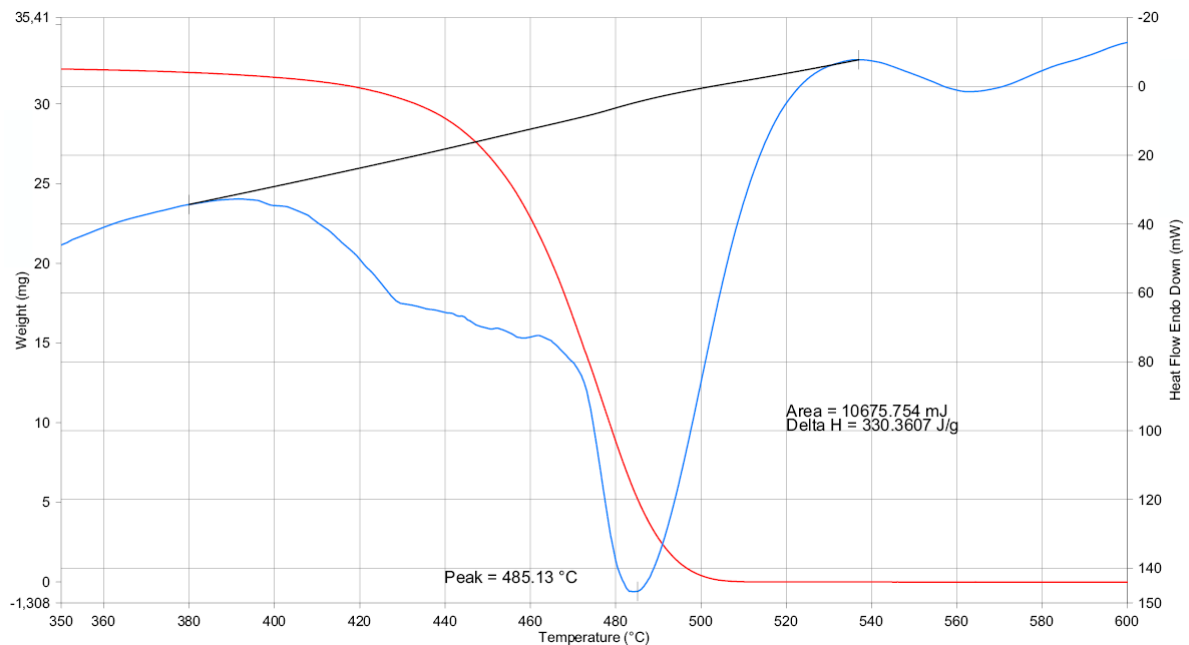


(b) Abschnitt der DTA-Kurve 10 K/min

**Bild 155: DTA-Kurvenabschnitte des Zerfallsprozesses für die Heizraten von 5 K/min und 10 K/min**



(a) Abschnitt der DTA-Kurve 20 K/min

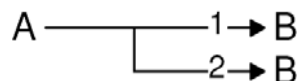


(b) Abschnitt der DTA-Kurve 40 K/min

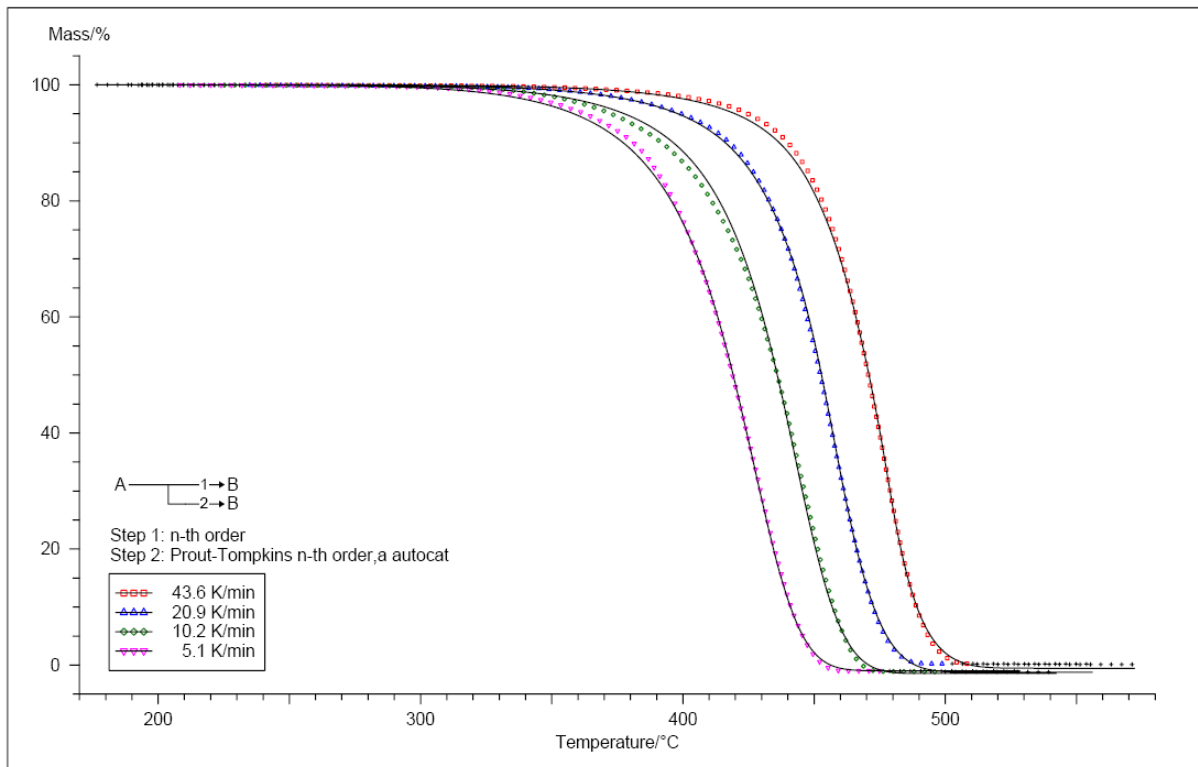
**Bild 156: DTA-Kurvenabschnitte des Zerfallsprozesses für die Heizraten von 20 K/min und 40 K/min**

#### 6.4.3.4 Simulation des reaktionskinetischen Modells

Aus den modellfreien Analysen konnten die Startreaktion abgelesen und die Informationen aus den DTA-Messungen zur Modellfindung verwendet werden. Aus der DTA-Messung wurde das in Bild 157 gezeigte Modell abgeleitet.



**Bild 157: Aus den DTA-Messungen abgeleitetes Modell von Polypropylen in Argon-Atmosphäre**



**Bild 158: Ergebnisplot der Simulation für Polypropylen in Argon-Atmosphäre**

Die Ergebnisse der Simulation sind in Bild 158 und Bild 159 dargestellt. Die hier simulierten Ergebnisse entsprechen nicht ganz dem in der Literatur angegebenen zweistufigen Modell. Bei Untersuchungen von isotaktischem Polypropylen, gemessen in N<sub>2</sub>-Atmosphäre, wurden für die beschreibenden Reaktionstypen eine autokatalytische Reaktion n-ter Ordnung und die erweiterte Prout-Tompkins-Gleichung ermittelt [Chr 07].

Die hier vorliegenden Ergebnisse wurden mit Hilfe einer Reaktion n-ter Ordnung in Kombination mit der erweiterten Prout-Tompkins-Gleichung dargestellt.

#	Parameter	Initial Val.	Optimum Val.	Minimum	Maximum	Sign	t*Std.Dev.
0	log A1/s <sup>-1</sup>	11.3356	4.8935				0.1135
1	E1 kJ/mol	186.7773	105.6144			+	1.4041
2	React.ord. 1	0.4794	1.5851			+	0.2029
3	log A2/s <sup>-1</sup>	10.0000	12.3922				0.1452
4	E2 kJ/mol	220.0000	196.1917			+	2.1540
5	React.ord. 2	1.0000	1.0396			+	1.6292E-2
6	Exponent a2	1.0000	0.6461			+	1.5948E-2
7	Mass Loss1/%	-98.0191	-100.5442				0.1521
8	Mass Loss2/%	-100.1562	-101.2241				9.2539E-2
9	Mass Loss3/%	-101.0473	-101.4393				6.7097E-2
10	Mass Loss4/%	-99.6475	-100.9728				7.9743E-2

**Bild 159: Reaktionskinetische Parameter der Simulation für Polypropylen in Argon-Atmosphäre**

#### 6.4.4 Aktivierungsenergie und modellfreie Analysen

In den durchgeführten Simulationen wurden mit Hilfe der modellfreien Analysen zahlreiche, teilweise unterschiedliche Aktivierungsenergien ermittelt, die in einem mehrstufigen Reaktionsmechanismus vorliegen können. Bei Untersuchungen von isotaktischem Polypropylen wurde mit Hilfe unterschiedlichster Methoden eine Reihe von verschiedenen Aktivierungsenergien berechnet. Je nach Typ des verwendeten Spülgases, der Temperaturprogramme (isotherm oder mit linear ansteigender Heizrate) und des bereits angesprochenen mathematischen Ansatzes, lagen die Werte für die Aktivierungsenergie zwischen 120 kJ/mol und ca. 300 kJ/mol.

Das gleiche bestätigt sich in einer umfassenden Studie zum Thema Thermokinetik und Aktivierungsenergie "Computational aspects of kinetic analysis", in der mit Hilfe unterschiedlicher Herangehensweisen und Methoden unterschiedliche Aktivierungsenergien ermittelt, der Vorteil der Mehrkurvenanalyse gegenüber der Einzelkurvenanalyse begründet und ein umfassende Aussagen über den Einfluss der Rahmenbedingungen getroffen wurden. Die in dieser Arbeit verwendeten Analysen nach Friedman und Ozawa-Flynn-Wall werden als die zuverlässigsten modellfreien Methoden zur Berechnung der Aktivierungsenergien angesehen. Wie man an den Ergebnissen der modellfreien Analysen der untersuchten Kunststoffmaterialien sieht, bewegen sich die Werte der Friedman-Analyse und Ozawa-Flynn-Wall-Analyse stets in vergleichbaren Größenordnungen [Bro 00, Mac 00, Bur 00, Rod 00].

Allerdings müssen auch in den modellfreien Analysen nach Friedman und Ozawa-Flynn-Wall Einschränkungen bezüglich des Einsatzes und ihrer Ergebnisse getroffen werden. Ihr Vorteil liegt darin, dass sie im Vergleich zur berechneten Aktivierungsenergie nach ASTM E698 auch auf mehrstufige Reaktionsmechanismen anwendbar sind. Die Aktivierungsenergie, die sich über die Zeit bei mehrstufigen Prozessmechanismen verändert, kann über die verschiedenen Umsatzgrade mittels der beiden angesprochenen Methoden dargestellt werden. Die Problematik bei der Bestimmung der Aktivierungsenergien in den modellfreien Analysen wird erst bei gleichzeitig stattfindenden Reaktionen sichtbar. Für beispielsweise parallel, konkurrierend oder voneinander unabhängig ablaufende Reaktionen werden nach Friedman und Ozawa-Flynn-Wall keine eindeutig zuzuordnende Aktivierungsenergien bestimmt. Vielmehr werden Mittelwerte der Aktivierungsenergien aller gleichzeitig ablaufenden Reaktionen berechnet. Die berechneten "Averages" können nicht als korrekte Werte der Aktivierungsenergie angesehen werden und sind teilweise stark fehlerbehaftet. Sehr schwierig wird die Ermittlung der korrekten Aktivierungsenergie aus den modellfreien Analysen, die zusammen mit dem Präexponentialfaktor als Startwerte für eine erfolgreiche Simulation verwendet werden sollen, beim Auftreten negativer Aktivierungsenergien. Weitere Einschränkungen der modellfreien Analysen sind:

- Kombinationen aus unterschiedlichen Signalen (z.B. Massezunahme und Masseabnahme, endo- und exotherme Prozesse) in einer Messung sind zu vermeiden
- Bei konkurrierenden Reaktionen liefern die modellfreien Analysen keine verwertbaren Ergebnisse
- Bei Reaktionen mit Diffusionskontrolle liefern die modellfreien Analysen keine verwertbaren Ergebnisse
- Bei Reaktionen mit Rückreaktionen liefern die modellfreien Analysen keine verwertbaren Ergebnisse

## **6.5 Zusammenfassung der Ergebnisse aus modellbehafteter Thermokinetik**

Es hat sich gezeigt, dass der Alterungsprozess eines Kunststoffes eine Reihe an komplexen Sachverhalten mit sich bringt. Bereits durch die Annahme, dass der Zerfallsprozess eines Kunststoffes über ein sehr breites Temperaturspektrum und für unterschiedliche Aufheizraten mit nur einem allgemein gültigen Abbaumechanismus beschrieben werden kann, ist nicht zu klären. Die signifikanten Unterschiede in den Kurvenverläufen bei unterschiedlichen Heizraten könnten ein Hinweis darauf sein, dass sich die ablaufenden Prozesse mit der Temperatur verändern. Desweiteren sollte man sich darüber bewusst sein, dass der lineare Arrhenius-Ansatz möglicherweise aufgrund der vielen Einflussparameter bei der thermischen und thermo-oxidativen Alterung nicht in der Lage ist, dass zu leisten, was von ihm erwartet wird.

Die Simulation der NMN-Folie unter Luft und des Standardkunststoffes Polypropylen in Argonatmosphäre haben gezeigt, dass sich reaktionskinetische Modelle erstellen lassen, die mit realistischen Parametern Aussagen für den Alterungsprozess von Kunststoffen treffen können. Allerdings ist durch die Korrelation mit Daten der Langzeitlagerungen nicht erfolgreich gewesen. Zudem hat sich gezeigt, dass vielfach eine Reihe von sehr ähnlichen

Modellen mit leicht variierenden Parametern erstellt werden können, die trotz gleichem Korrelationskoeffizienten zu völlig unterschiedlichen Vorhersageergebnissen führen.

Die für eine erfolgreiche Simulation benötigten Informationen sollen mit Hilfe der durch die Software unterstützten modellfreien Analysen und der Auswertung der TGA- und DTG-Kurven erfolgen. Es wird deutlich, dass die Anwendung der modellfreien Analysen mit steigender Komplexität der postulierten Zerfallsprozesse zunehmend schwieriger wird. Im Beispiel des Lötstopplackes wird deutlich, dass sich kaum noch Informationen ermitteln lassen.

Dem gegenüber steht die Vielzahl an Möglichkeiten der Software, ein reaktionskinetisches Modell zu beschreiben. Im Falle des Lötstopplackes konnte nur die Information der Startreaktion gewonnen werden. Das Modell und die im Modell verwendeten Reaktionstypen mussten iterativ gefunden werden. Es wurde ein wahrscheinliches Modell gefunden, was allerdings bei genauerer Betrachtung der kinetischen Parameter und allgemein des Zerfallsmechanismus nicht zu validieren ist.

## 6.6 Modellfreie Analyse mittels Softwarepaket AKTS

Durch die Komplexität der Abbauprozesse ist es ohne Vorkenntnisse der Mechanismen nicht möglich gewesen eine durchgängig realistische Modellbildung zu betreiben. Dies ist vielfach auch dadurch zu begründen, dass die ablaufenden Mechanismen einer thermischen Degradation nach dem heutigen Stand der Technik nicht bekannt sind. Um den hierdurch entstehenden Anwenderfehler auszuschließen wurde mit einem weiteren Softwarepaket der Firma AKTS gearbeitet. Dies erlaubt Vorhersagen der Abbauprozesse ohne Modellbildung auf Basis der erweiterten Friedman-Analyse. Verwendet wurden hierzu die Datensätze, die bereits für die vorherige thermokinetischen Analyse herangezogen wurden. Die Datensätze wurden eingelesen und die automatisch ablaufende Simulation mit allen Materialien durchgeführt. Die errechneten Ergebnisse wurden mit den Daten der Masseverluste aus den Einlagerungen verglichen.

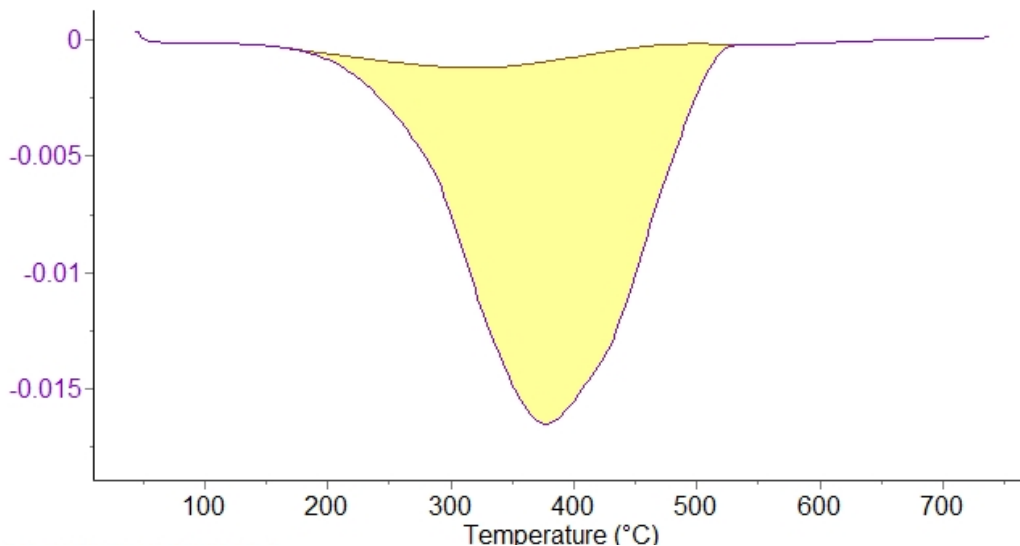
### 6.6.1 Grundlagen des Softwarepakets AKTS Thermokinetics

Die Software Thermokinetics der Fa. AKTS wird für die kinetische Auswertung thermoanalytischer Messdaten verwendet. Mit der Software ist es möglich, Messdaten aus den unterschiedlichsten Analysemethoden einzulesen und zu analysieren.

Die Analyse bedingt hierbei, dass Rohdaten eines Reaktionsprozesses bei mindestens drei verschiedenen Messbedingungen vorliegen. Die Präzision der erreichbaren Aussage steigt hierbei mit zunehmender Anzahl von Datensätzen.

Die folgende Anpassung der Basislinie  $B(t)$  an die Messkurven  $S(t)$  erfolgt nach dem in beschriebenen Verfahren. Dies ist notwendig, da die Wärmekapazität des sich vernetzenden Stoffes sich über die Zeit als auch über den Vernetzungsgrad verändert und sich mit dem relevanten Vernetzungsspeak der DSC-Kurve überlagert. Dies führt zu Ungenauigkeiten, die die Qualität der Vorhersage beeinflussen können. Die resultierende Reaktionsrate ( $d\alpha/dt$ ) lässt sich nach folgender Gleichung darstellen.

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{(S(t) - B(t))}{\int_{t_0}^{t_{end}} (S(t) - B(t)) dt} = \alpha(t) = \frac{\int_{t_0}^t (S(t) - B(t)) dt}{\int_{t_0}^{t_{end}} (S(t) - B(t)) dt} = (-)$$



**Bild 160: Basislinienanpassung an einen Vernetzungspeak**

Bild 160 zeigt beispielhaft eine Basislinienanpassung an eine DSC-Messkurve über einen Vernetzungspeak. Wie erkennbar ist, läuft die berechnete Basislinie nicht linear zwischen den Peak-Onset-Punkten, sondern zeigt einen charakteristischen S-Schlag aufgrund der beschriebenen veränderten Wärmekapazität. Die optimale Anpassung der einzelnen Messkurven erfolgt durch Regressionsanalyse auf Basis aller vorliegenden Kurven, um eine für alle Messungen gültige Aussage zu gewährleisten.

### ***Bestimmung der kinetischen Charakteristik***

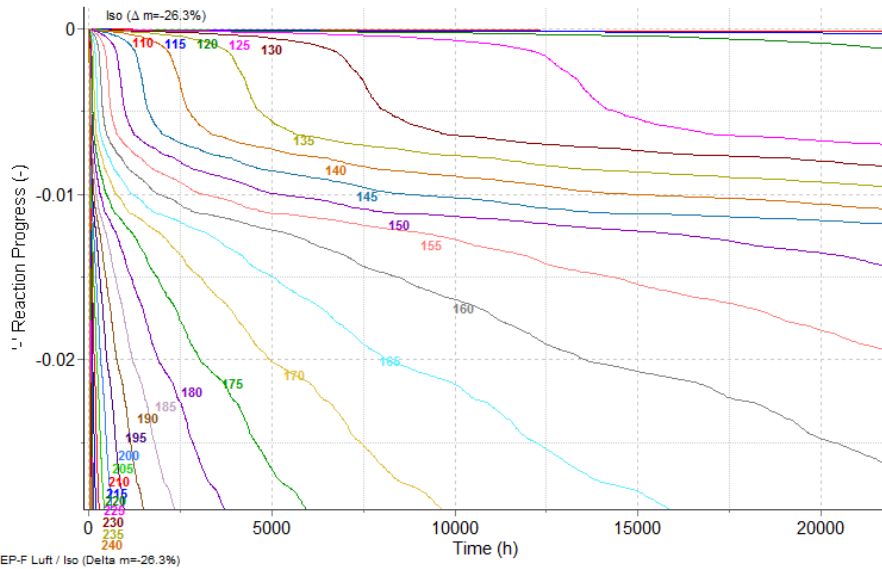
Die Bestimmung der kinetischen Vernetzungscharakteristik erfolgt nach einem erweiterten Arrheniusansatz. Dieser definiert die Reaktionsgeschwindigkeit bzw. Reaktionsrate durch eine zusätzliche Umsatzfunktion  $f(\alpha)$ . Die für  $f(\alpha)$  möglichen Reaktionsfunktionen sind in der Software hinterlegt und gleichen denen zur Netzsch Software beschriebenen Friedman-Analyse in Kapitel 6.3.

### **6.6.2 Ergebnisse der modellfreien Analyse**

Die Simulation auf Basis von mindestens drei TGA-Kurven erlaubt die Möglichkeit einer isothermalen Vorhersage der Masseänderung. Dies entspricht in der Analogie der Ermittlung des Temperaturindex mit dem Masseverlust als Grenzwertkriterium. Mittels der Simulation ist es möglich für jede Temperatur eine Isotherme über die Zeit und den Masseverlust darzustellen. Bild 161 zeigt dies beispielhaft für EP-Formmasse bei Messung unter Luftatmosphäre. Ausgehend hiervon kann der Temperaturwert für einen festgelegten Stundenwert von 20 000 und einem Grenzwertmasseverlust von beispielsweise 2% nach Konditionierung dargestellt werden. Dies führt zu den in Tabelle 6 dargestellten Ergebnissen. Diese sind im Vergleich zu den aus dem Warmlagerungen ermittelten Temperaturindexwerten für einen Grenzmasseverlust von 2% aufgetragen.

Es zeigt sich allerdings, dass auch durch die vereinfachte modellfreie Anwendung der Thermokinetik keine Korrelation zu den Einlagerungsversuchen gefunden werden kann. Sowohl das grundsätzliche Temperaturniveau als auch die Differenz zwischen Luft und Stickstoff folgt keinen allgemeingültigen Zusammenhang, der eine Übertragung auf die Langzeitwerte ermöglicht.





**Bild 161: Vorhersageplot der Software AKTS Thermokinetics am Beispiel von EP-F**

**Tabelle 6: Ergebnisse der Friedman-Analyse an TGA Proben bei Vorhersage eines 2%igen Masseverlusts nach 20 000 h im Vergleich mit dem Temperaturindex aus Warmlagerungen**

Material	Simulierter Wert		Temperaturindex aus Warmlagerung	
	Luft	Stickstoff	Luft	Stickstoff
NMN - Schichtpapier	173°C	195°C	129°C	130°C
PA-F – TP Formmasse mit GF30	198°C	198°C	155°C	165°C
PBT – TP Formmasse mit GF30	172°C	198°C	165°C	178°C
EP-F – rieselfähige Formmasse	157°C	143°C	142°C	165°C
EP-P – Schichtpresstoff	96°C	171°C	161°C	175°C
EP-V – Vergussmasse	104°C	107°C	121°C	148°C
EP-L – Lötstopplack	110°C	81°C	134°C	141°C
PI-A – Isolierklebeband mit Acrylat	103°C	75°C	145°C	163°C
PI-S – Isolierklebeband mit Silicon	68°C	71°C	164°C	168°C
PET-A – Isolierklebeband mit Acrylat	72°C	115°C	147°C	173°C

## 6.7 Zusammenfassung der Ergebnisse aus thermischen Analysemethoden

Im Rahmen des Projekts wurden thermoanalytische Messungen unter variablen Bedingungen durchgeführt, um eine Korrelation zwischen Kurzzeitmessungen und Langzeiteinlagerungen zu finden. Hierzu wurden verschiedene Methodiken intensiv untersucht. Es hat sich gezeigt, dass heuristische Verfahren zwar eine grobe Grundtendenz in Messwerten vorgeben können, für eine gezielte Aussage jedoch nicht präzise genug sind.

Der Ansatz der thermokinetischen Berechnung wurde mittels zweier Softwarepakete untersucht. Die modellbasierte Kinetik der Fa. Netzsch stand hierbei im Mittelpunkt der Untersuchung. Eine repräsentative Anzahl der zur Verfügung stehenden Materialien wurde simuliert. Am Beispiel des Lötstopplackes und der NMN-Folie wurden die Ergebnisse verdeutlicht.

Es konnte für die meisten Materialien ein Modell gefunden und simuliert werden, das bezüglich seiner mathematischen und chemischen Parameter als plausibel zu bewerten ist und hohe Korrelationskoeffizienten zur Übereinstimmung generieren. Die chemische Plausibilität basiert auf der Grundlage, dass die Werte für Aktivierungsenergien und Reaktionsordnungen in Größenordnungen liegen, die in der Realität auftreten können. Eine direkte Korrelation zu vorliegenden Abbauprozessen kann allerdings nicht bestätigt werden.

Die Vorhersageprogramme auf Basis dieser Simulation führen allerdings zu keinem Ergebnis, das mit den real durch Einlagerung erzielten Ergebnissen korreliert.

Ebenso führt die modellfreie Kinetik mittels der Software AKTS zu ähnlichen Resultaten.

Um zu prüfen, ob die prinzipielle Anwendbarkeit der Softwaretools gegeben ist, wurde zudem ein Polypropylen untersucht. Hintergrund dieser Untersuchung war die Annahme, dass insbesondere die duroplastischen Harze und Schichtstoffe in ihrem Abbauverhalten derart komplex sind, dass sie durch die allesamt vereinfachenden Methoden nicht abzubilden sind. Das Polypropylen war hierbei in seinem Aufbau und Abbauverhalten weniger komplex. Es zeigte sich allerdings, dass selbst dieser Kunststoff nicht zweifelsfrei beschreibbar ist, wenn auch der erzeugte Fehler deutlich kleiner war als bei allen anderen in diesem Projekt untersuchten Materialien.

Als prinzipielles Problem für die Anwendung thermokinetischer Software hat sich herausgestellt, dass für eine einigermaßen abgesicherte Aussage die Degradationsmechanismen in ihrer Art bekannt sein müssen. Dies ist allerdings nach dem aktuellen Stand der Technik für die wenigsten Materialien der Fall. Lediglich grundlegende Aussagen sind möglich und können auch mit den im Projekt zur Verfügung stehenden Mitteln nicht näher ergründet werden.

Zudem steigt die Fehleranfälligkeit der Aussagen mittels Thermokinetik sehr stark mit dem Extrapolationszeitraum an. Da die längsten Messungen in der TGA bei Heizraten von 0,1K/min ca. 1 Woche dauerten ist die Extrapolation von dieser kurzen Zeit auf Zeiträume von mehreren Jahren per se stark fehlerbehaftet. Für eine fundierte Simulation wäre es daher nötig, Messzeiten heranzuziehen, die denen der Langzeiteinlagerungen entsprechen. Dies ist allerdings gerätetechnisch nicht möglich und brächte zudem keinen Vorteil gegenüber den aktuellen Verfahren.

Zusammenfassend ist die thermische Analyse in Bezug auf die erwarteten Langzeitergebnisse nur bedingt geeignet. So kann auf dieser Grundlage auch nicht bewertet werden, ob diese als Abschätzungsmethode für die Vorauswahl von Werkstoffen geeignet ist. Hierzu wäre es notwendig, verschiedene Materialien des gleichen Grundkunststoffes auf ihre Stabilität zu untersuchen.

## 7 Bewertung der Ergebnisse und Ausblick

Im Rahmen des Projekts wurde das thermische Langzeitverhalten von Elektroisolierstoffen unter inerter und oxidierender Atmosphäre mit Hilfe von Langzeiteinlagerungen und thermischen Analyseverfahren untersucht. Die durch den projektbegleitenden Ausschuss ausgewählten elf Elektroisolierstoffe bildeten hierbei ein repräsentatives Spektrum der Bandbreite an in technischen Anwendungen eingesetzten Varianten. An diesen Stoffen wurde durch Einlagerung in Wärmeschränken der Temperaturindex für 20 000 h nach IEC 60216 an ausgewählten Werkstoffkenngrößen bestimmt. Zusätzlich wurde der Temperaturindex bei Einlagerung in inerter Atmosphäre analog ermittelt. Es zeigt sich hierbei, dass die Langzeiteigenschaften von der oxidativen Anfälligkeit eines Isolierstoffes abhängen und somit individuell stark ausfallen. Einige Materialien zeigen Steigerungen des Temperaturindex von ca. 30°C, während andere nahezu keinen Unterschied aufweisen.

Die ermittelten Werte sind als aussagefähiges Screening zu bewerten, gelten aber nicht als repräsentativ für die jeweilige Bewertung einer der untersuchten Werkstoffarten. Das Einzelverhalten wird maßgeblich von den jeweiligen Zusammensetzungen bestimmt und wäre daher für jede Werkstoff separat zu prüfen.

Für weitere Untersuchungen wären spezifischere Untersuchungen an einzelnen Werkstoffklassen durchzuführen. Durch die große Anzahl unterschiedlich gearteter Prüfkörper waren intensivere Einzeluntersuchungen während der Projektlaufzeit nicht möglich. Die Auswahl der Prüfkriterien müsste hierbei zusätzlich genauer betrachtet werden. Insbesondere die Bestimmung der elektrischen Durchschlagfestigkeit führte bei einigen Materialien durch den zur Verfügung stehenden Prüfaufbau zu keinen verwertbaren Ergebnissen. Die Bestimmung des Degradationszustands durch Teilentladungsmessungen führte mit den geprüften Bedingungen ebenfalls zu keinen allgemeingültigen Zusammenhängen, die als Bewertungskriterium herangezogen werden können.

Mit diesen Ergebnissen kann gezeigt werden, dass das aktuell angewandte Prüfverfahren nach DIN EN IEC 60216 für Anwendungen, in denen der Angriff durch Sauerstoff ausgeschlossen werden kann, teilweise deutlich zu konventionell ausgelegt ist. Im Sinne einer wirtschaftlichen und nachhaltigen Auslegung von elektrischen Isolierungen ist es demnach erstrebenswert, eine geeignete Anpassung des aktuellen Prüfverfahrens zu erarbeiten. Es hat sich gezeigt, dass durch die Anwendung von gasdichten Behältern innerhalb konventioneller Wärmeschränke eine Umsetzung dieses Prüfverfahrens möglich ist.

Die Erarbeitung eines optimierten Temperaturindex opTI, der den Sauerstoffeinfluss auf das Degradationsverhalten beziffert ist aus verschiedenen Gründen nicht möglich gewesen. In den durchgeführten TGA-Messungen zeigte sich, dass bereits sehr geringe Sauerstoffkonzentration von maximal 5% ausreichen, um bei allen untersuchten Isolierstoffen eine vollständige oxidative Degradation zu gewährleisten. Die Unterteilung der zur Verfügung stehenden Konzentrationsspanne in Teilschritte ist aus anwendungstechnischer Sicht nicht zielführend und wurde daher nicht weiter verfolgt.

Umfangreiche TGA-Messungen wurden zudem verwendet, um Abschätzungsverfahren zu erarbeiten, die zur Vorauswahl für Temperaturindexbestimmungen fungieren können und zur Ausarbeitung des optimierten Temperaturindex herangezogen werden sollten. Die angewandten Thermokinetikprogramme sind ohne die genaue Kenntnis der Abbaumechanismen nicht zielführend anwendbar und daher als Verfahren, das in eine Norm zur Bewertung der thermischen Stabilität integriert wird, aktuell nicht geeignet.

Die mittels der isokonversionellen Friedman-Analyse arbeitenden Programme können durch die darin verwendeten Vereinfachungsprinzipien das Degradationsverhalten der meisten Isolierstoffe nicht hinreichend genau abbilden, um eine zielgerichtete Abschätzung zu gewährleisten. Die insbesondere sich aus dem einfachen Arrheniusansatz ergebenden festgelegten Reaktionsordnungen zeigen starke Abweichungen zu den real gemessenen Ergebnissen. Die Untersuchungen mittels modellbehaffeter Kinetik zeigen dies anschaulich, da die bei diesen Simulationen erarbeiteten Reaktionsmodelle trotz ihrer nach wie vor

großen Ungenauigkeit im Vorhersageergebnis bereits vielstufige und komplexe Reaktionsmodelle aufweisen.

Selbst wenn das angestrebte Projektziel in Bezug auf dieses Arbeitspaket nicht erreicht werden konnte, so ist dieses Ergebnis als nutzbare Erkenntnis zu bewerten, das vor Fehlanwendungen schützen kann. Sofern die zu beschreibenden Abbaumechanismen näher bekannt sind, wäre eine Anwendung derartiger Lösungen dennoch denkbar. Hier besteht zum aktuellen Zeitpunkt noch größerer Forschungsbedarf.

Die Erkenntnisse aus den Langzeitlagerungen bilden eine vielversprechende Grundlage für weiterführende Untersuchungen und kommen direkt dem projektbegleitenden Ausschuss zu Gute. Aus dieser Basis werden Ansätze für weitergehende Nachfolgevorhaben erarbeitet werden.

Die gewonnenen Erkenntnisse werden außerdem unmittelbar durch Mitarbeiter der MPA Darmstadt (Forschungsstelle) und des projektbegleitenden Ausschusses in entsprechenden Arbeitsgruppen von IEC z.B. TC 112, „*Evaluation and qualification of electrical insulating materials and systems*“ in die Internationale Normung (IEC) eingebracht. Für die Bewertung des thermischen Langzeitverhaltens von Elektro-Isolierstoffen Damit werden die Ergebnisse automatisch auch in die europäische (CENELEC) und nationale (DIN, VDE) Normung einfließen.

## 8 Literaturverzeichnis

- [Bäu 96] Bäumen, A.:  
Zur Auswerttheorie impedanzspektroskopischer Messungen  
An Wasser-und ionenhaltigen porösen Festkörper  
Essen, Univ., Diss.,1996
- [Bind 94] Binder, B.:  
Simultane dielektrische und mechanische Untersuchung des  
Isothermen Aushärtungsverlaufs polymerer Harze  
Stuttgart, Univ., Diss.,1994
- [Ble 40] Blechschmidt, E.:  
Präzisionsmessungen von Kapazitäten, dielektrischen  
Verlusten und Dielektrizitätskonstanten  
Braunschweig, 1940
- [Bro 00] Brown, M.E et al.:  
Computational aspects of kinetic analysis Part A: The ICTAC kinetics  
project - data, methods and results Thermochimica  
Acta 355, 2000
- [Bur 00] Burnham, A.K.:  
Computational aspects of kinetic analysis Part D: The ICTAC kinetics  
project – multi-thermal – history model-fitting methods and their relation to  
isoconversional methods,  
Thermochimica Acta 355, 2000
- [Chr 07] Chrissafis, K.; Paraskevopoulos, K.M.; Stayrev, S.Y.:  
Characterization and thermal degradation mechanism of isotactic  
polypropylene,  
Thermochimica Acta 465, 2007
- [Ehr 03] Ehrenstein , Gottfried W; Riedel, Gabriela; Trawiel , Pia:  
Praxis der Thermischen Analyse von Kunststoffen  
Hanser, München, 2003
- [Far I 03 ] M. Farahani, E. Gockenbach, H. Borsi, M. Kaufhold:  
A Method for the Evaluation of Insulation Systems for  
High Voltage Rotating Machines  
In: Intern. Conference on Properties and Application of  
Dielectric Materials (ICPADM),P.1108-1111  
Nagoya/Japan, 2003

- [Far II 03] M. Farahani, H. Borsi, E. Gockenbach:  
Calculation and Measurement of Dielectric Response  
Function in Insulation Systems of High Voltage Rotating  
Machines  
In: Intern.Conference on Properties and Application of  
Dielectric Materials(ICDPAM),P.290-293  
Nagoya/Japan, 2003
- [Goc 01] E. Gockenbach, P. Werle, H. Borsi:  
Monitoring and Diagnosis Systems for Dry Type Distribution  
Transformers  
In: 7<sup>th</sup> International Conference on Solid Dielectrics (ICSD)  
Eindhoven/Netherlands, 2001
- [Hem 89] Hemminger, W; Cammenga, H.:  
Methoden der Thermischen Analyse, Springer, Berlin, 1989
- [Hol 95] Holland, C.:  
Dielektrische Untersuchungen zur Aushärtung von Phenoplast-  
Formmassen  
Berlin, Technische Universität, Diss., 1995
- [Jen 98] Jenninger, W.:  
Struktur- und Relaxationsverhalten von mehr-  
komponentigen polymernetzwerken  
Darmstadt, Technische Universität, Diss., 1998
- [Kat 94] Katana, G.:  
Dielektrische Spektroskopie an binären Polymermischungen  
Mainz, Univ., Diss., 1994
- [Klau 05] Klaußner, Berhard: persönliche Information (Firma Siemens)
- [Kot I 00] Kotte, R.:  
Untersuchungen zur elektronischen Nutzung hochwärme-  
beständiger Reaktionsharzformstoffe durch Modifizierung  
der Komponenten, insbesondere der Füllstoffe  
Abschlussbericht AiF-Projekt Nr.11258,  
Hannover, 2000
- [Kot II 01] R. Kotte, E. Gockenbach, H. Borsi:  
About The Influence of The Temperature On Dielectric  
Properties of Heat-Resistant Cast Resins  
In: 12<sup>th</sup> International Symposium of High Voltage(ISH)  
Bangalore/Indien, 2001
- [Kow 93] Kowalsky, W.:  
Dielektrische Werkstoffe der Elektronik und Photonik  
Stuttgart, 1993

- [Kro 99] Krohn, N., Geiße, D., Nixdorf, K.:  
Charakterisierung der Vernetzung polymerer Harze durch  
Resonanzmethoden  
In: 16. Stuttgarter Kunststoff-Kolloquium, 10.-11. März 1999
- [Lan 01] Lanzl, T:  
Charakterisierung von Ruß-Kautschuk-Mischungen  
mittels dielektrischer Spektroskopie  
Regensburg, Univ., Diss., 2001
- [Mac 00] Maciejweski, M.:  
Computational aspects of kinetic analysis Part B: The ICTAC kinetics  
project the decomposition kinetics of calcium carbonate revisited, or some  
tips on survival in the kinetic minefield, Thermochimica  
Acta 355, 2000
- [Mel 89] Melcher, J.:  
Dielektrische Phänomene von Wasserstoffbrücken  
Bindungen in Polyimid  
Aachen, Univ., Diss., 1989
- [Net 00] Netzsch Gerätebau GmbH, Netzsch Thermokinetics, Schulungsunterlagen  
zur Software, Stand 2008
- [Norm ASTM 05] ASTM E698-05 Standard Test Method for Arrhenius Kinetic Constants for  
Thermally Unstable Materials
- [Norm DIN I 94] DIN EN 60172, Ausgabe: 1995-11  
Prüfverfahren zur Bestimmung des Temperaturindex von Lackdrähten  
(IEC 60172:1987); Deutsche Fassung EN 60172:1994
- [Norm DIN II 94] DIN EN 60454-1, Ausgabe: 1997-05  
Bestimmungen für selbstklebende Isolierbänder für elektrotechnische  
Anwendungen - Teil 1: Allgemeine Anforderungen  
(IEC 60454-1:1992); Deutsche Fassung EN 60454-1:1994
- [Norm DIN I 95] DIN EN 60454-2, Ausgabe: 1997-05  
Bestimmung für selbstklebende Bänder für elektrotechnische  
Anwendungen - Teil 2: Prüfverfahren (IEC 60454-2:1994);  
Deutsche Fassung EN 60454-2:1995
- [Norm DIN II 95] DIN EN ISO 1924-2: Papier und Pappe - Bestimmung von Eigenschaften  
bei zugförmiger Belastung - Teil 2: Verfahren mit konstanter  
Dehngeschwindigkeit (ISO 1924-2:1994);  
Deutsche Fassung EN ISO 1924-2:1995
- [Norm DIN I 98] DIN EN 60172/A1, Ausgabe: 1998-05  
Prüfverfahren zur Bestimmung des Temperaturindex von Lackdrähten;  
Änderung A1 (IEC 60172:1987/A1:1997); Deutsche Fassung EN  
60172:1994/A1:1998

- [Norm DIN I 01] DIN EN 60216-4-2/VDE 0304 Teil 24-2 : April 2001.  
Elektroisolierstoffe  
Thermische Langzeiteigenschaften.
- [Norm DIN II 01] DIN EN 60216-4-3/VDE 0304 Teil 24-3 : April 2001.  
Elektroisolierstoffe  
Thermische Langzeiteigenschaften
- [Norm DIN III 01] DIN EN ISO 180: Kunststoffe - Bestimmung der Izod-Schlagzähigkeit (ISO 180:2000); Deutsche Fassung EN ISO 180:2000; 2001-06
- [Norm DIN I 02] DIN EN 60674-2/VDE 0345 Teil 2 : September 2002.  
Bestimmung für Isolierfolien für elektrotechnische Zwecke.
- [Norm DIN II 02] DIN EN 60216-1/VDE 0304 Teil 21 : Juli 2002.  
Elektroisolierstoffe  
Eigenschaften hinsichtlich des thermischen Langzeitverhaltens  
Teil 1: Warmlagerungsverfahren und Auswertung von Prüfergebnissen
- [Norm DIN III 02] DIN EN 60216-3/VDE 0304 Teil 23 : Oktober 2002.  
Isolierstoffe  
Eigenschaften hinsichtlich des thermischen Langzeitverhaltens  
Teil 3: Anweisungen zur Berechnung thermischer Langzeitkennwerte
- [Norm DIN I 04] DIN IEC 60216-2/VDE 0304 Teil 22 : August 2004.  
Elektrische Isolierstoffe  
Thermische Langzeiteigenschaften  
Teil 2 : Leitfaden zur Bestimmung thermischer Langzeiteigenschaften von Elektroisolierstoffen Auswahl der Prüfmerkmale
- [Norm DIN II 04] DIN EN 60216-6/VDE 0304 Teil 26 : Dezember 2004.  
Elektroisolierstoffe  
Eigenschaften hinsichtlich des thermischen Langzeitverhaltens  
Teil 6: Bestimmung der thermischen Langzeitkennwerte (TI und RTE) eines Isolierstoffes unter Anwendung des Festzeitrahmenverfahrens
- [Norm DIN I 05] DIN EN 61086-2 Berichtigung 1, Ausgabe:2005-04  
Berichtigungen zu DIN EN 61086-2 (VDE 0361-2):2005-01 (IEC 61086-2:2004 Corrigendum 1)
- [Norm DIN II 05] DIN EN 60851-5 : 2005-04  
Wickeldrähte - Prüfverfahren - Teil 5: Elektrische Eigenschaften (IEC 60851-5:1996 + A1:1997 + A2:2004); Deutsche Fassung EN 60851-5:1996 + A1:1997 + A2:2004
- [Norm IEC 69] Recommended methods for the determination of the permittivity and dielectric dissipation factor of electrical insulating materials at power, audio and radio frequencies including meter wavelengths, 1969



- [Obr 01] Broadband Dielectric Metrology for Polymer Composite Films  
von Obrzut, J., Noda, N. and Nozaki, R.  
2001
- [Oga 99] Ogawa, Kazuhiro; Minkov, Dorian; Shoji, V:  
Non-destructive evaluation of degradation of thermal  
barrier coating by an impedance spectroscopy method  
Research Institute for Fracture Technology,  
Tohoku University, Japan, 1999
- [Oza 00] Ozawa, T.:  
Thermal Analysis – review and prospect, *Thermochimica Acta* 355, 2000
- [Oza 65] Ozawa, T.:  
A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data, *Bulletin of the  
Chemical Society of Japan*, Vol.38, No.11, 1965
- [Raj 00] Raju, G. R. G.:  
Analytical evaluation of distribution of relaxation time  
In: 2000 Annual Report Conference on Electrical Insulation  
and Dielectric Phenomena , 15-18 Oct. 2000, Victoria, BC,  
Canada
- [Rod 00] Roduit, B.:  
Computational aspects of kinetic analysis Part E: The ICTAC kinetics  
project –numerical techniques and kinetics of solid state processes,  
*Thermochimica Acta* 355, 2000
- [Sch 72] Schultze, D.:  
*Differentialthermoanalyse*, Verlag Chemie, Weinheim, 1972
- [Ses 87] Sessler, G. M.:  
*Dielektrische und magnetische Materialien*  
Technische Hochschule Darmstadt, Wintersemester 1986/87
- [Stö 93] Stöger, M.:  
*Dielektrische Vernetzungsüberwachung zur Kontrolle  
und Optimierung duromerverarbeitender Prozesse*  
Aachen, Univ. ,Diss. 1993
- [Wüb 01] Michael Wübbenhorst, B J. B. Folmer, Jan Van Turnhout,  
Rint P. Sijbesma, E.W.Meijer:  
*Dielectric Relaxations in Hydrogen bonded Supramolecular Polymers.*  
2001
- [Wür 66 ] Würstlin, F.:  
*Messungen der dielektrischen Eigenschaften von Hoch-  
Polymeren mit einer Immersionsmethode*, S. 79-88  
1966