

Untersuchung und Simulation
der elektrischen Eigenschaften von
Mikrovaristormaterialien

Daniel Müllegger

**Untersuchung und Simulation
der elektrischen Eigenschaften von
Mikrovaristormaterialien**

Daniel Müllegger

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

Vorsitzende: Univ.-Prof. Dr. rer. nat. D. Schmitt-Landsiedel
Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr.-Ing. J. Kindersberger
2. Univ.-Prof. Dr.-Ing. V. Hinrichsen
Technische Universität Darmstadt

Die Dissertation wurde am 16.11.2011 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik am 15.6.2012 angenommen.

Danksagung

Diese Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Hochspannungs- und Anlagentechnik der Technischen Universität München von 2007 bis 2010.

Danke an Professor Dr.-Ing. Josef Kindersberger für die sehr gute Unterstützung während aller Stadien dieser Arbeit und die Anregung dazu, ohne die diese Arbeit nie entstanden wäre.

Danke an Professor Dr.-Ing. Volker Hinrichsen für das Interesse an der Arbeit und die Übernahme des Koreferats.

Danke an Professor Dr. rer. nat. Doris Schmitt-Landsiedel für die Leitung der Prüfungskommission.

Danke an Tyco Electronics für die finanzielle Unterstützung und das Bereitstellen der Werkstoffprüflinge für diese Arbeit.

Danke an Dr. Bernd Komanschek, Alexander Eigner, Dave Pearce und Wolfgang Haverkamp von Tyco Electronics für die gute Unterstützung und die vielen Anregungen während unserer Treffen und darüber hinaus.

Danke an alle Mitarbeiter des Lehrstuhls für Hochspannungs- und Anlagentechnik und des Fachgebiets für Elektrische Energieversorgungsnetze für die fachliche Unterstützung und die gute Zusammenarbeit, aus der wertvolle Freundschaften hervorgingen, die hoffentlich sehr lange halten werden.

Danke an meine langjährigen Bürokollegen Stephanie Rätzke und Martin Anglhuber, die mir sowohl fachlich als auch menschlich immer eine große Hilfe waren.

Danke an die Werkstatt des Lehrstuhls, allen voran Günther Recla, auf deren Hilfe man immer zählen kann.

Danke an die Studenten, die ich im Rahmen ihrer Arbeiten betreuen durfte, und ohne deren Fleiß und Engagement diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Danke an alle, die zu dieser Arbeit beitragen haben.

Danke an meine Familie, die immer für mich da ist.

Danke an Susanne Klaiber für ihre Liebe, Geduld und bedingungslose Unterstützung.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|---------|---|----|
| 1 | Einführung..... | 1 |
| 2 | Erkenntnisstand..... | 3 |
| 2.1 | ZnO-Varistoren..... | 3 |
| 2.1.1 | Herstellung von ZnO-Varistoren..... | 4 |
| 2.1.2 | Mikrostruktur von ZnO-Varistoren..... | 5 |
| 2.1.3 | Einflüsse auf das elektrische Betriebsverhalten von Varistoren..... | 6 |
| 2.1.3.1 | Einfluss der Temperatur..... | 7 |
| 2.1.3.2 | Einfluss der elektrischen Beanspruchung..... | 7 |
| 2.1.3.3 | Einfluss von Feuchtigkeit..... | 8 |
| 2.1.3.4 | Einfluss der Sauerstoffkonzentration an den Korngrenzen..... | 8 |
| 2.2 | ZnO-Mikrovaristoren..... | 9 |
| 2.2.1 | Herstellung von Mikrovaristoren..... | 9 |
| 2.2.2 | Aufbau und Funktion von Mikrovaristoren..... | 10 |
| 2.2.3 | Mikrovaristoren als Füllstoff in Kunststoffen..... | 11 |
| 2.3 | Charakterisierung von Varistorkennlinien..... | 12 |
| 2.3.1 | Nichtlinearitätskoeffizient..... | 12 |
| 2.3.2 | Kennlinienknick..... | 13 |
| 3 | Ziele und Aufgabenstellung..... | 15 |
| 4 | Experimentelle Untersuchungen..... | 17 |
| 4.1 | Versuchstechnik..... | 17 |
| 4.1.1 | Anforderungen an die Kontaktierung von Mikrovaristormaterialien..... | 17 |
| 4.1.2 | Dimensionierung der verwendeten Elektroden..... | 18 |
| 4.1.3 | Erwärmung der Mikrovaristorprüflinge..... | 19 |
| 4.1.4 | Verwendete Platte-Platte-Anordnungen..... | 20 |
| 4.1.5 | Verwendete Messschaltung..... | 21 |
| 4.2 | Vorbereitung der Prüfanordnung und Messprozedur..... | 21 |
| 4.2.1 | Untersuchung von Mikrovaristorpulver..... | 21 |
| 4.2.2 | Untersuchung von mikrovaristorgefüllten Polymerprüflingen..... | 22 |
| 4.3 | Messung der E-j-Kennlinie..... | 23 |
| 4.4 | Darstellung und Charakterisierung von Varistorkennlinien in dieser Arbeit..... | 24 |
| 4.5 | Untersuchung von Mikrovaristorpulver..... | 26 |
| 4.5.1 | Einfluss der Pulververdichtung..... | 26 |
| 4.5.2 | Einfluss von Elektrodenmaterial und Prüfstand..... | 28 |
| 4.5.3 | Einfluss wiederholter E-j-Kennlinienmessungen an einem Mikrovaristorpulverprüfling..... | 31 |
| 4.5.4 | Gezielte Vorbeanspruchung von Mikrovaristorpulver..... | 33 |
| 4.5.4.1 | Beanspruchung mit konstanter Spannung..... | 33 |
| 4.5.4.2 | Beanspruchung mit konstantem Strom..... | 34 |
| 4.5.5 | Veränderung des gemessenen Leckstroms über längere Zeiträume..... | 37 |
| 4.5.6 | Einfluss von Feuchtigkeit auf den gemessenen Leckstrom..... | 40 |
| 4.5.7 | Einfluss des umgebenden Gases..... | 42 |
| 4.5.7.1 | Versuchsaufbau..... | 43 |
| 4.5.7.2 | Gasaustausch im Versuchsgefäß..... | 43 |
| 4.5.7.3 | Messung der E-j-Kennlinie in unterschiedlichen Gasen..... | 49 |
| 4.6 | Untersuchung von mikrovaristorgefüllten Polymeren..... | 57 |
| 4.6.1 | Verwendete Materialien..... | 57 |
| 4.6.1.1 | Mikrovaristorgefülltes PE-Copolymer..... | 57 |
| 4.6.1.2 | Mikrovaristorgefüllter Butylkautschuk..... | 58 |
| 4.6.2 | Einflüsse auf die gemessene E-j-Kennlinie..... | 59 |

| | |
|---|-----|
| 4.6.2.1 Oberflächenbehandlung der Polymerprüflinge..... | 59 |
| 4.6.2.2 Einfluss wiederholter Messungen..... | 61 |
| 4.6.2.3 Einfluss der Kontaktkraft..... | 62 |
| 4.6.2.4 Einfluss der Prüflingsabmessungen..... | 65 |
| 4.6.2.5 Auswahl von Prüflingsabmessungen, Oberflächenbehandlung und Kontaktkraft für weitergehende Untersuchungen..... | 66 |
| 4.6.2.6 Einfluss von Feuchtigkeit auf PE-Copolymerprüflinge..... | 67 |
| 4.6.3 Untersuchung von mikrovaristorgefülltem Butylkautschuk..... | 68 |
| 4.6.4 Mikrovaristorgefülltes PE-Copolymer..... | 73 |
| 4.7 Vergleich von Mikrovaristorpulver und damit gefüllten Polymeren..... | 74 |
| 4.8 Versagen mikrovaristorgefüllter Polymerprüflinge..... | 75 |
| 4.8.1 Maximale Feldstärke vor dem Versagen..... | 75 |
| 4.8.2 Optische Untersuchung der ausgefallenen Polymerprüflinge..... | 76 |
| 4.8.3 Nicht leitfähig gefüllte Polymerprüflinge..... | 79 |
| 4.8.3.1 Ungefülltes Polymer..... | 81 |
| 4.8.3.2 PE-Copolymer, gefüllt mit Keramikperlen und Flugasche..... | 81 |
| 4.8.4 Vergleich von Matrixpolymer und PE-Copolymer, gefüllt mit Mikrovaristorpulver und nicht leitfähigen Füllstoffen..... | 83 |
| 5 Simulation von Mikrovaristormaterialien..... | 85 |
| 5.1 Aufbau einer Pulverschicht..... | 85 |
| 5.2 Modellierung des elektrischen Verhaltens von Varistormaterialien..... | 87 |
| 5.3 Berechnung der U-I-Kennlinie von Mikrovaristormaterialien..... | 88 |
| 5.3.1 Wahrscheinlichkeit eines leitfähigen Pfades..... | 88 |
| 5.3.2 Rechenverfahren zur Berechnung der U-I-Kennlinie..... | 91 |
| 5.3.3 Berechnung möglicher Pfade..... | 92 |
| 5.3.4 Berechnung der Pfadlängenverteilung..... | 94 |
| 5.4 Simulation des verwendeten Mikrovaristorpulvers..... | 95 |
| 5.5 Elektrisch inaktive Partikel in einer Mikrovaristorpulverschicht..... | 101 |
| 5.5.1 Simulation einer Mischung von Mikrovaristorpulver und nicht leitfähigen Partikeln..... | 101 |
| 5.5.2 Messung der elektrischen Kennlinie einer Mischung von Mikrovaristorpulver und elektrisch linearem Füllstoff..... | 104 |
| 6 Zusammenfassung..... | 107 |
| 7 Literaturverzeichnis..... | 109 |

1 Einführung

Zinkoxid, kurz ZnO, ist ein Keramikmaterial mit einem sehr breiten Verwendungsspektrum. In medizinischen Präparaten wird es wegen seiner antiseptischen Wirkung eingesetzt. Es ist Bestandteil von chemischen Sensoren für oxidierende oder reduzierende Gase. In der Akustik wird es in piezoelektrischen Wandlern und in der Optik als Wellenleiter verwendet. Es kann als transparentes Elektrodenmaterial für LEDs und Solarzellen eingesetzt werden. [Kamata1994]

Der in der Elektrotechnik bekannteste Einsatz dürfte jedoch die Verwendung in Varistoren zur Überspannungsableitung sein. In Kombination mit Dotierstoffen bildet Zinkoxid eine stark nichtlineare Strom-Spannungs-Kennlinie aus. Mit steigender Spannung nimmt der Widerstand ab einem gewissen Punkt stark ab. Durch Parallelschalten mit den zu schützenden Bauteilen können so transiente Überspannungen sehr effektiv abgeleitet werden wobei die absorbierte Energie in Wärme umgewandelt wird. [Siemens1992] Zinkoxidvaristoren, gleichbedeutend auch Metalloxidvaristoren genannt, haben sich seit ihrer Einführung vor circa 40 Jahren in allen Spannungsbereichen von wenigen Volt in der Elektronik bis hinauf zu mehreren 100.000 Volt in der Höchstspannung als zuverlässige Überspannungsableiter etabliert.

Auf Grundlage der Zinkoxidvaristoren wurde Ende der 1990er-Jahre das Mikrovaristorpulver entwickelt. Hierbei handelt es sich um Pulver mit einer Partikelgröße von einigen zehn Mikrometern. Jedes dieser Partikel weist dabei Eigenschaften wie ein eigenständiger Varistor auf.

Für das Mikrovaristorpulver alleine sind bis jetzt keine Anwendungen bekannt. Mischt man es jedoch in Kunststoffe, werden die intrinsischen nichtlinearen elektrischen Eigenschaften auf das Komposit übertragen [Gramespacher2003-2]. Ein möglicher Einsatzbereich, der momentan erforscht wird, ist die Verwendung als Überspannungsableiter, welche aufgrund der guten Formbarkeit der Kunststoffe direkt in Bauteile wie Stecker oder Platinen integriert werden könnten [Stolz2009].

In Mittelspannungskabelendverschlüssen werden mikrovaristorgefüllte Kunststoffe bereits in Serie eingesetzt. Beim Anschluss von meist koaxial aufgebauten Energiekabeln an andere Betriebsmittel ohne weitere Maßnahmen bildet sich an der Schirmkante eine starke Feldüberhöhung. Es kommt zu Teilentladungen, die das Dielektrikum des Kabels schädigen, weshalb Maßnahmen zur Vergleichmäßigung des elektrischen Feldes getroffen werden müssen.

Hierzu eignen sich mikrovaristorgefüllte Kunststoffe sehr gut, die zur Feldsteuerung eingesetzt werden. Überschreitet die Feldstärke die Schaltfeldstärke der Mikrovaristorpartikel, so werden diese leitfähig und das elektrische Feld wird auf den Wert der Schaltfeldstärke begrenzt. Aufgrund dieser Eigenschaften können sehr einfache Feldsteuerelemente zum Beispiel in Form von Schrumpfschläuchen realisiert werden, die ohne aufwendige Formteile auskommen, wie sie zum Beispiel im Falle der geometrischen Feldsteuerung notwendig sind. [Haverkamp2000], [Strobl2001-2], [Strobl2001-3]

Zum erfolgreichen Einsatz von Mikrovaristormaterialien ist eine umfassende Kenntnis der Eigenschaften dieser Materialien nötig. Über geeignete Messanordnungen und Messverfahren, sowohl für Mikrovaristorpulver als auch damit gefüllte Kunststoffe, ist jedoch relativ wenig bekannt. Auch sind Einflüsse, wie der Kontakt von in Polymere eingemischten Mikrovaristorpartikeln untereinander, wenig erforscht, ebenso deren Einfluss auf die elektrische Kennlinie, die Alterung des Materials und die Versagensmechanismen. Um hier anzuknüpfen, wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Prüfanordnung entwickelt, die sich sowohl zur Untersuchung von Mikrovaristorpulver als auch damit gefüllten Kunststoffen eignet. Mit dieser

Anordnung wurden Mikrovaristorpulver, gefüllte Polymere und verschiedene mögliche Einflüsse untersucht, welche die Messung oder die elektrischen Eigenschaften der Materialien beeinflussen können. Im Falle der gefüllten Polymere wurde auch dem Versagen des Materials und dem Erscheinungsbild der daraus resultierenden Fehlerstelle besondere Aufmerksamkeit geschenkt. Weiter wurde zur Bewertung von Varistorkennlinien eine Methode zur Beschreibung des Schaltpunktes entwickelt, die nicht von gewählten Stromwerten oder der Skalierung der Kennliniendarstellung abhängt und auch Aussagen über den Leckstrom des Materials erlaubt.

Die aktuelle kommerzielle Nutzung von Mikrovaristormaterialien basiert weitgehend auf empirischen Erfahrungen. Um diese Materialien möglichst effektiv weiterentwickeln und optimieren zu können, wird ein Modell benötigt, das die elektrischen Eigenschaften von Mikrovaristormaterialien abhängig von verschiedenen Parametern voraussagen kann. So unterscheiden sich die einzelnen Partikel im Mikrovaristorpulver besonders in der Größe. Eine veränderte Korngrößenverteilung des Mikrovaristorpulvers könnte Einfluss auf die Kennlinie haben, aber auch ein durch die Verarbeitung der gefüllten Polymere beeinflusster Kontakt der Mikrovaristorpartikel untereinander. Mit dem Ziel, diese Einflüsse in Zukunft nicht nur experimentell bestimmen zu können, sondern auf möglichst einfache Weise durch Simulation vorauszusagen, wurde ein Modell zur Nachbildung des makroskopischen elektrischen Verhaltens von Mikrovaristormaterialien entwickelt.

Mit diesen Untersuchungen und Entwicklungen soll ein Beitrag zum besseren Verständnis von Mikrovaristorpulver und damit gefüllten Polymeren geleistet werden.

2 Erkenntnisstand

2.1 ZnO-Varistoren

Varistor ist ein Kunstwort aus dem Englischen, das aus *variable resistor* (veränderlicher Widerstand) gebildet wurde [Einzinger1982]. Für *Varistoren* wird auch die Bezeichnung *VDR* (*voltage dependent resistor*) verwendet [Baumgartner1983].

Gemeint sind damit in der Elektronik weit verbreitete Bauelemente, deren elektrischer Widerstand in einem bestimmten Bereich mit steigender Spannung stark und nichtlinear abnimmt [Siemens1992]. Die heute am weitesten verbreiteten Varistoren bestehen aus *Zinkoxid* und werden als *Zinkoxid*-, *ZnO*-, *Metalloxid*- oder *MO-Varistoren* bezeichnet. Deutlich länger existieren schon Varistoren auf Basis von *Siliziumkarbid* (*SiC*). Ihr Widerstand nimmt mit steigender Spannung deutlich langsamer ab [Standler1989]. Da die in dieser Arbeit betrachteten Mikrovaristoren ausschließlich auf *Zinkoxid* basieren, soll auf *Siliziumkarbid* nicht weiter eingegangen werden.

Abbildung 2.1 zeigt eine typische Spannungs-Strom-Kennlinie (U-I-Kennlinie) eines ZnO-Varistors, die stets punktsymmetrisch zum Ursprung ist und der Kennlinie zweier antiseriell geschalteter Zenerdioden ähnelt [Baumgartner1983]. Bei kleinen Spannungen fließen nur sehr kleine Ströme. Ab einer bestimmten Spannung nimmt der Widerstand stark ab und der fließende Strom entsprechend stark zu. Aufgrund dieser Veränderung des Stroms über viele Größenordnungen werden Varistorkennlinien meist in halb- oder doppeltlogarithmischer Darstellung gezeichnet.

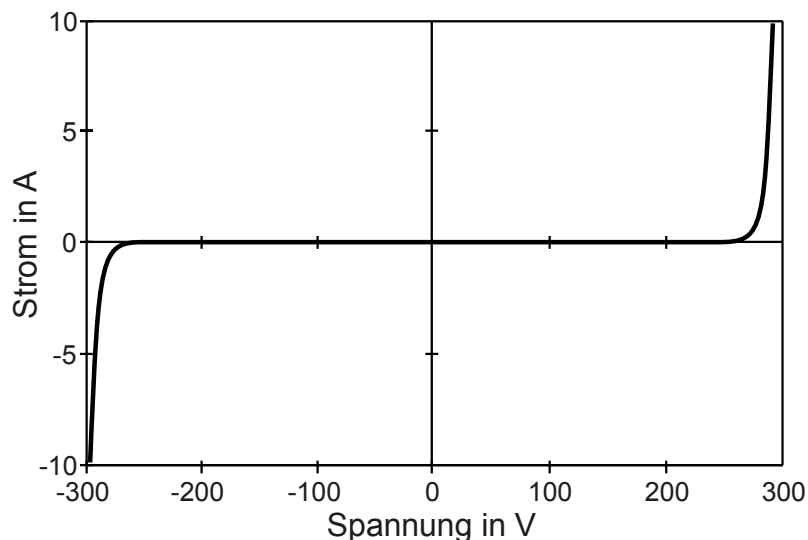


Abbildung 2.1: Typische U-I-Kennlinie eines Varistors. Die Achsen der Darstellung sind linear skaliert. Nach [Standler1989]

Die Kennlinie wird meist in drei Bereiche eingeteilt, die in der doppeltlogarithmischen Darstellung (Abbildung 2.2) gut erkennbar sind:

- *Vordurchbruchbereich*:

Bei kleinen Spannungen zeigt die U-I-Kennlinie nahezu lineares Verhalten. Dies entspricht dem flachen Bereich in Abbildung 2.1 und Bereich A in Abbildung 2.2. Der Widerstand beträgt in diesem Bereich bis circa 10^9 Ohm und es fließt nur ein sehr kleiner Leckstrom. [Chi1994], [Schwing1984], [Mead1995] Im Englischen spricht man meist von *prebreakdown area* oder *prebreakdown region*. [Levinson1988]

- *Durchbruchbereich:*
Ab einer bestimmten Spannung nimmt der Widerstand um mehrere Größenordnungen ab. In diesem Bereich nichtohmschen Verhaltens (B in Abbildung 2.2) zeigt der Varistor die stärkste Nichtlinearität [Schwing1984], [Mead1995]. Der *Durchbruchbereich* wird im Englischen als *breakdown area* oder *breakdown region* bezeichnet [Levinson1988].
- *Hochstrombereich:*
An den Durchbruchbereich schließt sich der sogenannte *Hochstrombereich* an (C in Abbildung 2.2). Hier zeigt der Strom mit weiter zunehmender Spannung eine gewisse Sättigung, die Nichtlinearität nimmt wieder ab und die Kennlinie zeigt wieder nahezu ohmsches Verhalten. Der Widerstand, der hier die Steigung der Kennlinie bestimmt, ist aber sehr viel kleiner als im Vordurchbruchbereich und liegt in Größenordnungen weniger Ohm. [Mead1995], [Schwing1984] Der *Hochstrombereich* wird auch *Bahnbereich* [Mead1995] oder im Englischen *upturn region* [Levinson1988] genannt.

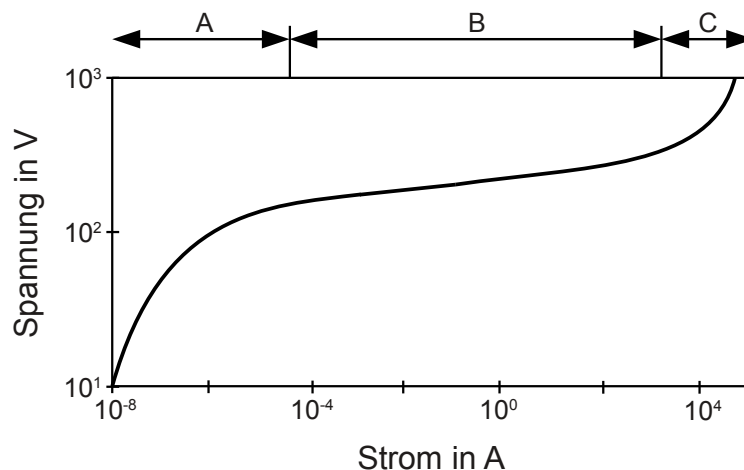


Abbildung 2.2: Typische U-I-Kennlinie eines ZnO-Varistors in doppeltlogarithmischer Darstellung. Die Kennlinie kann in drei Bereiche eingeteilt werden: Vordurchbruchbereich (A), Durchbruchbereich (B) und Hochstrombereich (C). Nach [Chi1994]

2.1.1 Herstellung von ZnO-Varistoren

Bei der Herstellung von Metalloxidvaristoren wird Zinkoxid mit verschiedenen anderen Metalloxiden vermischt. Eine heute weit verbreitete Mischung, die in [Matsuoka1971] vorgestellt wurde, enthält neben ZnO auch Bi_2O_3 , Sb_2O_3 , CoO , MnO_2 und Cr_2O_3 . Es werden jedoch auch andere Zusammensetzungen wie ZnO, CoO und Pr_6O_{11} [Mukae1977] verwendet, die ohne Wismutoxid (Bi_2O_3) auskommen, das ursprünglich für den Varistoreffekt verantwortlich gemacht wurde. Diese Mischungen werden typischerweise eingewogen, gemahlen, gegebenenfalls erstmals gebrannt, nochmals gemahlen und zu Rohlingen gepresst, die wiederum bei Temperaturen von circa 1300 K bis 1600 K gesintert werden. Dann folgen Oberflächenbehandlungen wie Schleifen, Aufbringen von Elektroden, gegebenenfalls nochmalige Wärmebehandlung, Anlöten von Anschlussdrähten und/oder Aufbringen einer isolierenden Beschichtung. [Hozer1994]

2.1.2 Mikrostruktur von ZnO-Varistoren

Beim Sintern des Ausgangsmaterials entsteht eine Gefügestruktur, wie sie in Abbildung 2.3 dargestellt ist. Zinkoxid, das den Hauptteil der Keramik ausmacht, bildet Körner mit einem relativ kleinen spezifischen Widerstand von weniger als $1 \Omega\text{cm}$ [Buchanan1991], [Chi1994]. Der Durchmesser der Körner (in der englischen Literatur als *grains* bezeichnet) ist abhängig von der Sintertemperatur und liegt typischerweise bei etwa $10 \mu\text{m}$, kann aber zwischen $5 \mu\text{m}$ und $20 \mu\text{m}$ variieren [Buchanan1991], [Chi1994]. Zwischen diesen Körnern bildet sich eine Zwischenphase aus, die an Stellen, an denen die Körner aneinander stoßen, mit etwa 100 nm sehr dünn ist [Levinson1988].

Viele Veröffentlichungen beschäftigen sich mit der Entwicklung von Modellen zur Erklärung der Leitungsmechanismen im nichtlinearen Bereich von ZnO-Varistoren. [Eda1989] stellt eine Vielzahl von Leitungsmodellen zusammen. Der Leitungsmechanismus ist nach diesen Untersuchungen ein Korngrenzenphänomen. Hierbei stellt eine doppelte Schottkybarriere die wahrscheinlichste Form der Barriere in der Grenzschicht dar. Additive mit großen Ionenradien werden nicht im ZnO-Gitter eingebaut, da dies mit zu hohen Gitterspannungen verbunden wäre. So entstehen an den Korngrenzen Zwischen- oder Sperrschichten [Matsuo-ka1969]. Es wird angenommen, dass diese Sperrschichten einen geringen Widerstand haben und der Varistoreffekt nicht von diesen Schichten, sondern von der Grenzfläche zwischen der intergranularen Schicht und dem dotierten ZnO-Korn verursacht wird [Mead1995], [Heinrich1998].

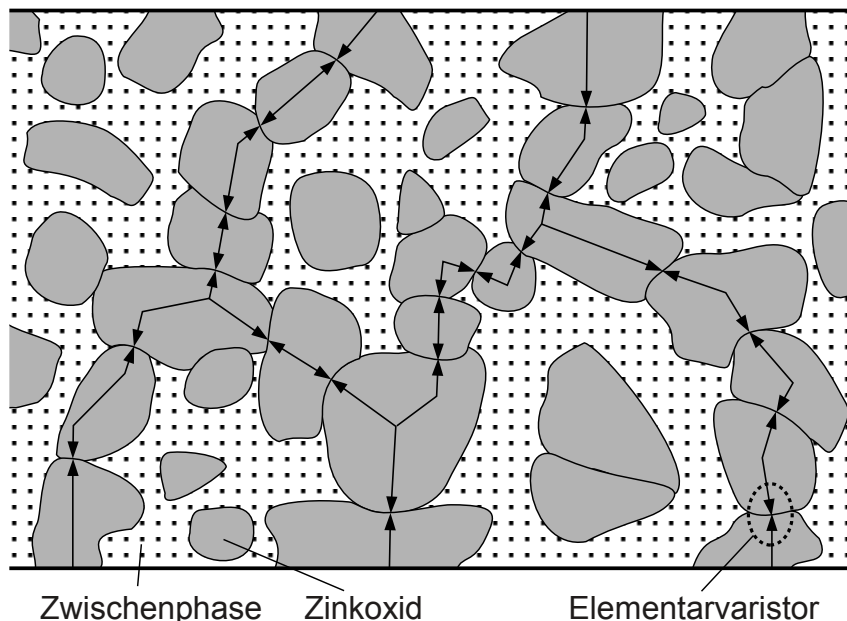


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Gefügestruktur von ZnO-Varistoren. Nach [Mead1995]

Jeder dieser Übergänge zwischen zwei Körnern hat aufgrund der oben beschriebenen Korngrenzphänomene ähnliche elektrische Eigenschaften wie der gesamte Varistor. Jeder Übergang stellt also für sich einen Varistor dar. Diese werden in der Literatur, zum Beispiel in [Mead1995], [Schwing1984], [Baumgartner1983] und [Hozer1994], als *Mikrovaristoren* bezeichnet. Da die einzelnen Partikel von Varistorpulver ebenfalls *Mikrovaristoren* genannt werden, werden die Kornübergänge in dieser Arbeit als *Elementarvaristoren* bezeichnet, um Verwechslungen zu vermeiden.

Jeder dieser Elementarvaristoren weist eine Schaltspannung von typischerweise $3,2 \text{ V}$ auf. Dieser Wert ist aber nicht konstant, sondern kann je nach Zusammensetzung und Herstellung

des Varistors im Bereich von etwa 3,0 V bis 3,8 V schwanken. [Blatter1986], [Eda1978], [Einzinger1975], [Einzinger1982], [Hozer1994], [Levinson1988], [Schwing1984] Selbst entlang einer Grenzfläche kann dieser Wert aufgrund der Heterogenität des Übergangs oder aufgrund von intergranularen Phasen schwanken [Einzinger1975], [Einzinger1978], [Einzinger1982], [Kemenade1975], [Kemenade1978], [Kemenade1979].

Ein Varistor besteht also aus einer Reihen- und Parallelschaltung vieler Elementarvaristoren. Die Leitung von Strom durch den Varistor erfolgt entlang von Strompfaden über einzelne Körner. Das heißt, die Spannung, die von außen an den Varistor angelegt wird, teilt sich auf die Elementarvaristoren entlang eines Strompfades auf.

Damit können die drei Bereiche der U-I-Kennlinie des Varistors wie folgt erklärt werden [Heinrich1998]:

- *Vordurchbruchbereich:*
Es fließt nur ein sehr kleiner Leckstrom durch die Doppel-Schottkybarriere, der durch thermisch angeregte Elektronen bestimmt wird.
- *Durchbruchbereich:*
Ab der Durchbruchspannung des Elementarvaristors beginnen Ladungsträger durch die Barriere zu tunneln. Dabei ist die Spannung, die über der Barriere abfällt, relativ konstant.
- *Hochstrombereich:*
Je höher der Strom wird, desto größer wird der Einfluss des ohmschen Widerstandes der ZnO-Körner, bis dieser schließlich hauptsächlich den Verlauf der Kennlinie bestimmt, wodurch es zu der zuvor beschriebenen Abflachung kommt. Die Potentialbarriere hat hierauf keinen Einfluss mehr.

Von klassischen Halbleiterbauelementen mit nichtlinearer Kennlinie wie Suppressordioden unterscheiden sich Varistoren dadurch, dass die Energie in der Masse des Materials und nicht in einem einzelnen Halbleiterübergang umgesetzt wird [Standler1989]. Dadurch können in Varistoren größere Energiemengen in Wärme umgewandelt werden.

2.1.3 Einflüsse auf das elektrische Betriebsverhalten von Varistoren

Die elektrischen Eigenschaften von Varistoren werden von verschiedenen Faktoren beeinflusst. Ein möglicher Faktor ist die Temperatur. Die U-I-Kennlinie kann aber auch durch elektrische oder chemische Vorgänge verändert werden. Dabei spricht man dann von Degradation. Diese wird in der Literatur oftmals mit einer Erhöhung des Leckstroms und mit Verschlechterung gleichgesetzt. Degradation kann jedoch zur Veränderung der Kennlinie in beide Richtungen führen. [Heinrich1998] Die wesentlichen Einflüsse auf die U-I-Kennlinie von Varistoren werden im Folgenden näher dargestellt.

2.1.3.1 Einfluss der Temperatur

Im Vordurchbruchbereich fließt ein relativ kleiner Leckstrom. Dieser nimmt mit steigender Temperatur nach dem Arrheniusgesetz stark zu:

$$I \propto e^{\left(\frac{-E_A}{k_B T}\right)} \quad (2.1)$$

Hier ist I der Leckstrom, k_B die Boltzmannkonstante und T die Temperatur. Die Aktivierungsenergie E_A ist sowohl temperatur- als auch spannungsabhängig und beträgt etwa 0,5 eV bis 1 eV. [Schwing1984]

Mit steigender Spannung nimmt die Temperaturabhängigkeit immer weiter ab und verschwindet im Durchbruchbereich fast vollständig (Abbildung 2.4). Hier nimmt die Spannung bei konstantem Strom mit steigender Temperatur leicht ab. Der Temperaturkoeffizient liegt hier in der Größenordnung einiger -10^{-4} 1/K. [Hozer1994], [Schwing1984]

Neben den zuvor beschriebenen direkten Einflüssen begünstigt eine höhere Temperatur auch die Degradation von Varistormaterialien durch andere Einflüsse. Nach einer Degradation wird auch eine mögliche Erholung durch höhere Temperaturen beschleunigt. [Hozer1994]

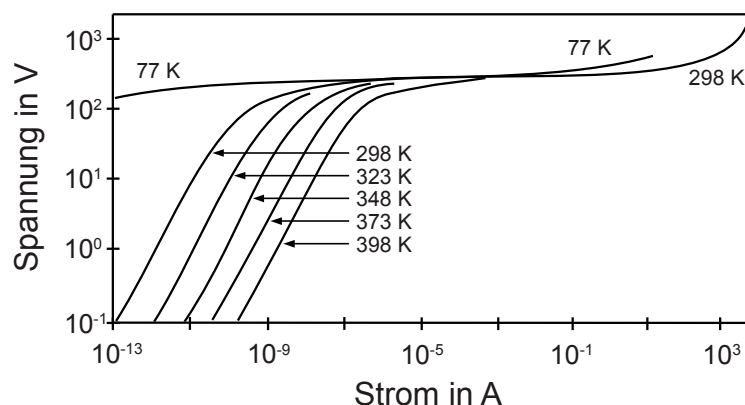


Abbildung 2.4: U-I-Kennlinie eines ZnO-Varistors bei verschiedenen Temperaturen. Nach [Buchanan1991]

2.1.3.2 Einfluss der elektrischen Beanspruchung

Es lassen sich drei durch unterschiedliche elektrische Beanspruchung verursachte Degradationsvorgänge bei ZnO-Varistoren unterscheiden. Diese wirken sich nur auf die Höhe des Leckstroms aus und haben praktisch keinen Einfluss auf die Restspannung, die während starker Ableitvorgänge am Varistor anliegt [Heinrich1998], [Hozer1994].

Gleichspannungsbeanspruchung:

Unter Gleichspannungsbeanspruchung kommt es zu einer Veränderung des Leckstroms mit Zeitkonstanten im ms- bis s-Bereich. Nach dem Abschalten der Spannung kommt es zu einem Erholungseffekt und nach einer gewissen Ruhezeit kehrt die Kennlinie zu ihrem Ausgangswert zurück. [Babuder1993], [Ieda1987] Bei längerer Beanspruchung kommt es zunehmend zur irreversiblen Degradation [Heinrich1998].

Das Vorzeichen der Leckstromveränderung hängt sowohl vom Varistortyp und der Optimierung auf den geplanten Einsatz als auch von der Höhe der wirkenden Spannung ab.

Ein Ansteigen des Leckstroms unter Gleichspannungsbeanspruchung wurde häufig bei älteren Typen oder Varistoren für Wechselfspannungsanwendungen beobachtet, teilweise auch nach einem kurzzeitigen Absinken des Leckstroms zu Beginn. Moderne für Gleichspannung optimierte Varistoren zeigen während der gesamten Lebensdauer einen nach dem Einschalten der Spannung abklingenden Leckstrom. [Heinrich1998]

Bei Spannungen bis etwa zur Durchbruchspannung ist mit einem konstanten oder abnehmenden Leckstrom zu rechnen, bei Spannungen darüber, also bei Betrieb im Durchbruchbereich, eher mit einer Zunahme des Leckstroms [Heinrich1998].

Die Degradation durch Gleichspannungsbeanspruchung ist in der Regel auch polaritätsabhängig. Bei Spannungen mit der Beanspruchungsspannung entgegengesetzter Polarität ist die Degradation stärker ausgeprägt. [Heinrich1998], [Hozer1994]

Wechselfspannungsbeanspruchung:

Unter Wechselfspannungsbeanspruchung sind grundsätzlich die gleichen Mechanismen wie unter Gleichspannung wirksam. Ältere Varistortypen zeigen eine irreversible Leckstromzunahme, während neuere Typen eine Leckstromabnahme aufweisen. Eine Polaritätsabhängigkeit ist hier nicht zu beobachten und die quantitative Veränderung ist geringer als bei Gleichspannung. [Heinrich1998]

Impulsbeanspruchung:

Impulsförmige Stoßströme, herbeigeführt zum Beispiel durch Blitzeinwirkung oder Schaltvorgängen im Netz, führen im Allgemeinen zu einer leichten Zunahme des Leckstroms. Der Grad der Veränderung ist vor allem abhängig von Amplitude und Steilheit der Impulse, weniger vom Energieinhalt. [Dengler1995], [Ozawa1987] Der zeitliche Abstand zwischen den Beanspruchungen hat ebenfalls Einfluss auf die Stärke der Degradation. Es beginnt bereits unmittelbar nach der Beanspruchung wieder eine Erholung. [Heinrich1998] Wie auch bei Gleichspannungsbeanspruchung ist die Degradation bei einer Spannung, die der Beanspruchung entgegengesetzt ist, stärker ausgeprägt [Eda1989], [Einzinger1982], [Göhler1989].

2.1.3.3 Einfluss von Feuchtigkeit

In [Knobloch1984] wurde die Porosität von ZnO-Varistoren mithilfe der Wasseraufnahme und der Einfluss unterschiedlicher Gasfeuchten untersucht. Dabei wurde ein Anstieg des Leckstroms nach Lagerung für einige Hundert Stunden in Wasser und in sehr feuchtem Gas beobachtet. Nach diesen Untersuchungen ist bei niedrigen Luftfeuchtigkeiten wie sie in Labors ohne Luftbefeuchtung vorherrschen nicht mit einer signifikanten Erhöhung des Leckstroms zu rechnen.

2.1.3.4 Einfluss der Sauerstoffkonzentration an den Korngrenzen

Ein Einflussfaktor auf die U-I-Kennlinie von Varistoren ist die Konzentration von Sauerstoff an den Korngrenzen. Dies macht sich bereits bei der Herstellung bemerkbar. Wenn während des Sinterns nicht genügend Sauerstoff im umgebenden Gas zur Verfügung steht, weisen die betreffenden Varistoren einen erhöhten Leckstrom und eine verringerte Nichtlinearität auf [Matsuoka1971], [Salmon1980].

Im Betrieb können Sauerstoffionen aus den Grenzschichten im Varistor ausdiffundieren. Dies kann durch elektrische Beanspruchung verursacht werden, wodurch es zu einer feldstärkeab-

hängigen Diffusion von der Grenzschicht weg und außerdem zu einem polaritätsabhängigen Anstieg des Leckstroms kommen kann [Bruchhaus1989], [Stucki1990]. Ganz allgemein wird durch erhöhte Temperatur die Diffusion von Sauerstoff im Varistor wegen der höheren Diffusionsgeschwindigkeit begünstigt. Auch der Betrieb in sauerstoffreduzierter Atmosphäre kann zu einer Erhöhung des Leckstroms führen – besonders im Randbereich, wo der Diffusionsweg nach außen kurz ist [Heinrich1998]. Chemische Untersuchungen der Korngrenzflächen von Varistoren, die durch Brechen freigelegt wurden, bestätigen eine Abnahme der Sauerstoffkonzentration als Ursache der Leckstromzunahme. Durch Temperaturbehandlung in sauerstoffreicher Atmosphäre können diese Vorgänge weitgehend rückgängig gemacht werden. [Stucki1990]

Im Falle von Mikrovaristoren ist der Weg von den Korngrenzen nach außen sehr viel kürzer als bei Blockvaristoren. Es kann also angenommen werden, dass der Sauerstoffgehalt des umgebenden Gases eine stärkere Rolle spielt.

2.2 ZnO-Mikrovaristoren

2.2.1 Herstellung von Mikrovaristoren

Die Herstellung von ZnO-Mikrovaristoren unterscheidet sich zu Beginn kaum von der Herstellung von Varistorscheiben. Zinkoxid wird mit Dotiermaterialien wie Bi_2O_3 und CoC und einem organischen Binder (etwa PVA, Polyvinylalkohol) in Wasser dispergiert. Diese Dispersion wird durch Nassmischen homogenisiert. ZnO macht mit über 90 % den Hauptbestandteil der Mischung aus. Aus dem wässrigen Schlicker wird durch Sprühtrocknung ein Granulat mit weitgehend kugelförmigen Partikeln mit Korngrößen $< 125 \mu\text{m}$ gewonnen.

Dieses Granulat wird nun bei Temperaturen von circa 1300 K bis 1500 K gesintert. Durch Variation der Sintertemperatur können Eigenschaften des Pulvers, wie der Schaltpunkt oder das Energieaufnahmevermögen, beeinflusst werden. Beim Sinterprozess können Teilchen miteinander verbacken, wodurch gegebenenfalls eine mechanische Trennung der einzelnen Partikel nötig wird.

[Bachmaier1999], [Boettcher2001-1], [Boettcher2001-2], [Gramespacher2003-1], [Gramespacher2003-2]

Das Resultat dieses Herstellungsprozesses ist ein Mikrovaristorpulver, dessen einzelne Partikel größtenteils kugelförmig sind (siehe auch Abbildung 2.5). Im untersuchten Pulver kamen jedoch auch vereinzelt unregelmäßig geformte oder „verbeulte“ Partikel (Abbildung 2.6) vor. Der Großteil der Partikel ist nicht massiv, sondern im Inneren hohl [Bachmaier1999], [Stolz2009]. Ein aufgebrochenes Partikel ist in Abbildung 2.7 dargestellt. Dort ist deutlich die Kugelschale zu erkennen.



Abbildung 2.5: Mikroskopische Aufnahme von in dieser Arbeit untersuchtem Mikrovaristorpulver

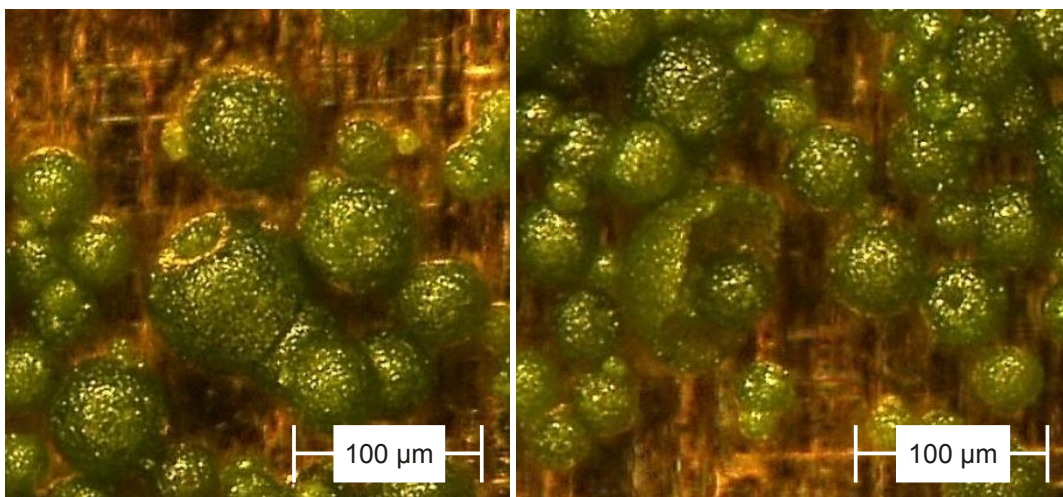


Abbildung 2.6: „Verbeultes“ Mikrovaristorpartikel

Abbildung 2.7: Aufgebrochenes hohles Mikrovaristorpartikel

2.2.2 Aufbau und Funktion von Mikrovaristoren

Der mikroskopische Aufbau der Mikrovaristorpartikel entspricht im Wesentlichen dem mikroskopischen Aufbau von klassischen ZnO-Varistoren. Die Partikel bestehen aus einzelnen ZnO-Körnern. Diese Körner entstehen während des Sinterns und sind in der Kugelschale der meist hohlen Mikrovaristorpartikel verteilt. Die Größe der Körner kann in einem gewissen Bereich durch die Sinterbedingungen beeinflusst werden [Gramespacher2003-1]. In

einer Pulverschüttung oder eingebettet in eine Polymermatrix bilden die einzelnen Mikrovaristorpartikel ein dreidimensionales Netzwerk. Die elektrischen Eigenschaften werden, wie auch bei den klassischen Varistoren, von den Korngrenzen bestimmt [Greuter1989], [Greuter1990]. Jede dieser Korngrenzen hat, wie in klassischen ZnO-Varistoren auch, eine Schaltspannung von etwa 3,2 V [Greuter2004]. Das entspricht auch der Schaltspannung in Blockvaristoren. Die Schaltspannung eines Mikrovaristorpartikels wird also bestimmt durch die Anzahl der Korngrenzen im Strompfad [Greuter1989], [Greuter1990].

2.2.3 Mikrovaristoren als Füllstoff in Kunststoffen

Die intrinsisch nichtlinearen Eigenschaften der Mikrovaristorpartikel sind ein Vorteil beim Einsatz in feldsteuernden Kunststoffen. Werden Kunststoffe mit leitenden Partikeln wie Ruß gefüllt, hängt die elektrische Leitfähigkeit sehr stark vom Füllstoffgehalt ab. Bei geringem Füllstoffanteil ist auch die elektrische Leitfähigkeit sehr gering. Wird der Füllstoffanteil so weit gesteigert, dass sich aufgrund berührender Füllstoffteilchen durchgehende Ketten beziehungsweise Netzwerke bilden, sinkt der Widerstand über mehrere Größenordnungen hinweg stark ab. Dieser Bereich wird *Perkolationsschwelle* genannt. Wird der Füllstoffanteil weiter gesteigert, ändert sich der spezifische Widerstand fast nicht mehr (Abbildung 2.8). Für Feldsteuerungen mit rußgefüllten Kunststoffen werden Leitfähigkeiten im Bereich der Perkolationsschwelle benötigt. Die Einstellung dieser Leitfähigkeit muss also durch sehr genaue Dosierung des Füllstoffs geschehen. Bereits kleine Veränderungen des Füllstoffanteils oder anderer Prozessparameter beeinflussen die Leitfähigkeit stark.

Mikrovaristorgefüllte Kunststoffe werden so hoch gefüllt, dass die Perkolationsschwelle sicher überschritten ist. Es bildet sich ein zusammenhängendes Netzwerk aus Mikrovaristorpartikeln. So wird das nichtlineare elektrische Verhalten des Gemischs ausschließlich von den intrinsischen Eigenschaften der Mikrovaristorfüllstoffe bestimmt. Kleine Schwankungen im Füllstoffgehalt haben so kaum Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften des Materials.

[Bachmaier1999], [Boettcher2001-2], [Gramespacher2003-1]

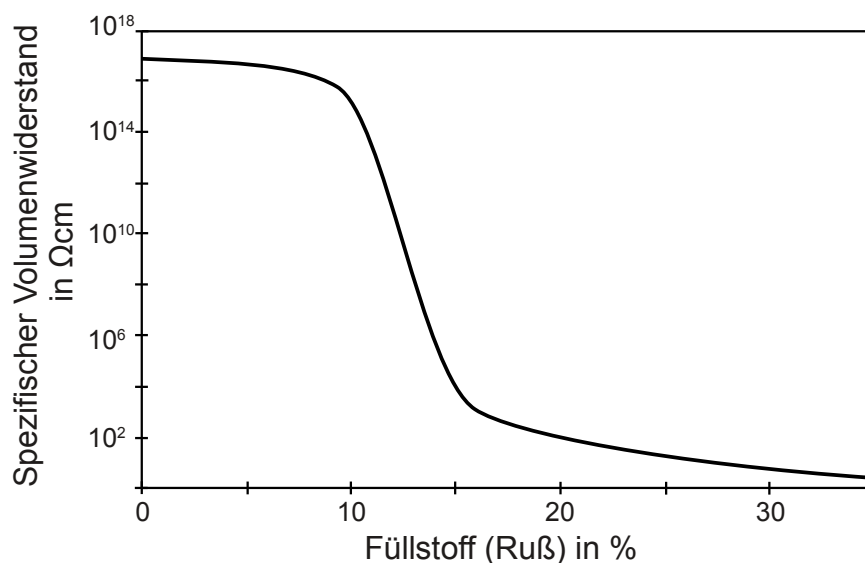


Abbildung 2.8: Abhängigkeit der Leitfähigkeit von mit Ruß gefülltem Kunststoff vom Füllstoffanteil. Nach [Haverkamp2000]

2.3 Charakterisierung von Varistorkennlinien

2.3.1 Nichtlinearitätskoeffizient

Die nichtlineare U-I-Kennlinie von Varistoren wird in vielen Veröffentlichungen mit

$$I = k \cdot U^\alpha \quad (2.2)$$

beschrieben. Hierbei ist I der Strom, U die Spannung, α der Nichtlinearitätskoeffizient und k ein Proportionalitätsfaktor. [Hozer1994], [Levinson1988] Manchmal wird auch die Darstellung

$$I = \left(\frac{U}{C} \right)^\alpha \quad (2.3)$$

verwendet [Schwing1984]. Die Proportionalitätsfaktoren k und C können ineinander umgerechnet werden und sind abhängig von Materialeigenschaften und den Abmessungen des Varistors. Der Nichtlinearitätskoeffizient ist ein Maß für die Steilheit (Nichtlinearität) der Varistorkennlinie und kann nach Gleichung (2.4) berechnet werden [Baumgartner1983], [Schwing1984]:

$$\alpha = \frac{d \log(I)}{d \log(U)} \approx \frac{\Delta \log(I)}{\Delta \log(U)} = \frac{\log I_2 - \log I_1}{\log U_2 - \log U_1} \quad (2.4)$$

Im Falle eines ohmschen Widerstandes wäre $\alpha = 1$. Für typische ZnO-Varistoren liegt der Wert zwischen 20 und 70, kann im Extremfall aber bis 200 betragen [Chi1994], [Levinson1988], [Schwing1984]. Dieser Wert gilt jedoch nicht für die gesamte Kennlinie, sondern kann nur jeweils für Teilbereiche angegeben werden [Schwing1984]. Die Darstellung des Nichtlinearitätskoeffizienten über der Stromdichte eines ZnO-Varistors in Abbildung 2.9 macht dies deutlich. Besonders bei kleinen Leckströmen, aber auch bei großen Strömen eignet sich dieser Wert nicht mehr gut zur Charakterisierung von Varistormaterialien [Levinson1988].

Zum Vergleich verschiedener Varistormaterialien anhand des Nichtlinearitätskoeffizienten muss deshalb ein Punkt der Kennlinie ausgewählt werden. Für den ganzheitlichen Vergleich von Kennlinien ist der Nichtlinearitätskoeffizient nur bedingt geeignet, da hier wiederum kein materialspezifischer Kennwert, sondern Kennlinien verschiedener Materialien verglichen werden müssten. Aus diesem Grund wurde in dieser Arbeit auf die Bestimmung des Nichtlinearitätskoeffizienten verzichtet. Stattdessen wurden die Spannungs-Strom-Kennlinien (U-I-Kennlinien) beziehungsweise Feldstärke-Stromdichte-Kennlinien (E-j-Kennlinien) direkt miteinander verglichen.

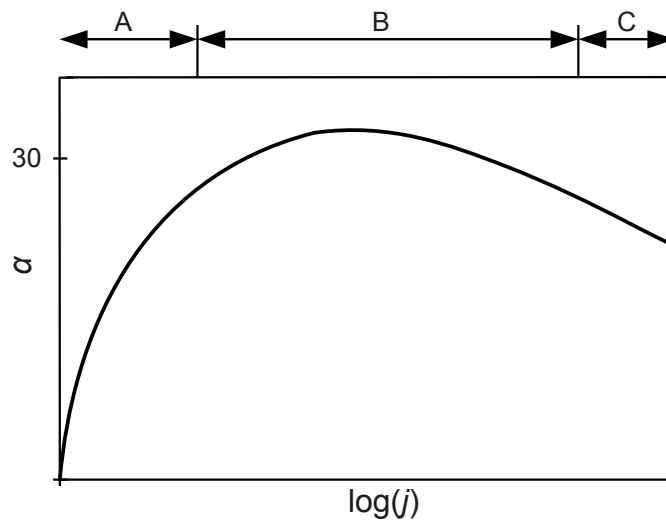


Abbildung 2.9: Nichtlinearitätskoeffizient α eines ZnO-Varistors in Abhängigkeit von der Stromdichte j in einem ZnO-Varistor. Nach [Hozer1994]

2.3.2 Kennlinienknick

Ein sehr charakteristisches Merkmal von Varistorkennlinien ist der Punkt der Kennlinie, ab dem der Strom, beziehungsweise die Stromdichte, stark zunimmt, also der Varistor „durchschaltet“. Dieser Punkt markiert auch den Übergang zwischen Vordurchbruchbereich und Durchbruchbereich. Für diesen Punkt werden in der Literatur unterschiedliche Bezeichnungen verwendet. Die folgende Liste gibt darüber einen Überblick. In Klammern ist gegebenenfalls die Bezeichnung in Englisch, also der Sprache der betreffenden Veröffentlichung, angegeben:

- Schaltpunkt (switching point) [Amerpohl2002], [Boettcher2001-1], [Strobl2001-1]
- Schaltfeldstärke (switching field strength) [Donzel2004]
- Schwellspannung [Baumgartner1983] (threshold voltage) [Haverkamp2000]
- Dielektrische Schaltfeldstärke (dielectric switching strength) [Amerpohl2002]
- (Spezifische) Dielektrische Festigkeit ((specific) dielectric strength) [Amerpohl2002], [Boettcher2001-2]
- Durchbruchspannung, Durchbruchfeldstärke [Bachmaier1999], [Mead1995], [Chi1994]
- Einsatzspannung [Mead1995]
- Varistornennspannung (varistor nominal voltage) [Hozer1994]
- Ansprechspannung [Baumgartner1983]

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass der Begriff *Durchbruchspannung-/feldstärke* (*breakdown voltage/field strength*) und die Begriffe *(Vor-) Durchbruchbereich* (*(pre-) breakdown area*) sich auf das reversible Durchbrechen der Doppel-Schottkybarriere beziehen. Besonders im Bezug auf mikrovaristorgefüllte Kunststoffe darf der Begriff nicht mit der *Durchschlagspannung* (ebenfalls *breakdown voltage*) von Isolierstoffen verwechselt werden, die sich auf ein irreversibles Versagen des Werkstoffs bezieht.

Sowohl für Varistoren als auch für Mikrovaristoren kann in der Literatur für diesen Punkt keine einheitliche Definition gefunden werden. An einer Stelle findet sich folgende Definition: „Die so genannte Schaltfeldstärke E_b entspricht der Feldstärke, bei der der Wider-

stand beginnt, stark abzunehmen.“ [Donzel2007] Wieder andere Veröffentlichungen legen eine Tangente an den steilen Ast der U-I-Kennlinie und definieren deren Schnittpunkt mit der Spannungsachse im linearen Plot [Bachmaier1999] oder doppeltlogarithmischen Plot [Babuder1993] als charakteristischen Punkt.

Hersteller geben für die von ihnen gelieferten Varistoren häufig eine Referenzspannung an, die bei einem bestimmten Referenzstrom gemessen wird [Heinrich1998]. Teilweise wird zur Charakterisierung die Spannung bei einem Strom von 1 mA angegeben [Einzinger1982], [Ozawa1987]. Weiter wird der Spannungsfall bei Stromdichten von $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ [Eda1989] bis $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ [Philip1983] verwendet.

3 Ziele und Aufgabenstellung

Obwohl mikrovaristorgefüllte Kunststoffe bereits kommerziell eingesetzt werden, ist in der Literatur sowohl zu Mikrovaristorpulver als auch damit gefüllten Polymeren noch relativ wenig zu finden. Ziel dieser Arbeit ist es, einen Beitrag zum besseren Verständnis von Mikrovaristorpulver und damit gefüllten Polymeren zu leisten.

Die elektrischen Eigenschaften von ZnO-Varistoren werden, wie zuvor erläutert, von verschiedenen Faktoren beeinflusst, die hauptsächlich den Leckstrom des Materials verändern. Es ist zu erwarten, dass diese auch bei Mikrovaristormaterialien wirksam sind und bei deren Einsatz berücksichtigt werden müssen. Voraussetzung für die Erforschung dieser Eigenschaften und der Einflussfaktoren sind geeignete Messanordnungen und Messverfahren für Mikrovaristorpulver und damit gefüllte Kunststoffe.

Mikrovaristorpulver hat aufgrund der losen Struktur im Vergleich zu massiven Blockvaristoren sehr kurze Diffusionswege von der Umgebung zu den varistoraktiven Grenzflächen. Der Gehalt von Sauerstoff im umgebenden Gas könnte also deutlich größeren Einfluss als bei Blockvaristoren haben.

Die elektrischen Eigenschaften von mikrovaristorgefüllten Polymeren können außer von den Eigenschaften der Mikrovaristorpartikel selbst auch vom Matrixpolymer oder der Verarbeitung des Materials beeinflusst werden. Auch hierüber ist noch relativ wenig bekannt.

Sowohl die Korngrößenverteilung des Mikrovaristorpulvers, aber auch ein durch die Verarbeitung der gefüllten Polymere beeinflusster Kontakt der Mikrovaristorpartikel untereinander könnte Einfluss auf die E-j-Kennlinie haben. Die Materialien wurden bis jetzt weitgehend empirisch auf diese Einflüsse hin optimiert.

Aus diesen Überlegungen lassen sich folgende Aufgaben ableiten, die in dieser Arbeit bearbeitet werden sollen:

- Entwicklung einer Prüfanordnung, die sich sowohl zur Untersuchung von Mikrovaristorpulver als auch damit gefüllter Kunststoffe eignet.
- Etablierung von geeigneten Messverfahren zur Untersuchung von Mikrovaristorpulver und damit gefüllter Kunststoffe.
- Untersuchung der elektrischen Eigenschaften von Mikrovaristorpulver auf von Blockvaristoren bekannte Einflüsse, insbesondere den Einfluss von Sauerstoff im umgebenden Gas.
- Untersuchung der Eigenschaften von mikrovaristorgefüllten Polymeren. Hier sollen auch Einflüsse des Matrixpolymers und der Verarbeitung sowie das Versagensverhalten betrachtet werden.
- Es soll ein Modell zur Nachbildung des makroskopischen elektrischen Verhaltens von Mikrovaristormaterialien entwickelt werden, mit dem Ziel, die Einflüsse unterschiedlicher Korngrößenverteilungen nicht nur experimentell bestimmen zu können, sondern auf möglichst einfache Weise durch Simulation vorauszusagen.

4 Experimentelle Untersuchungen

4.1 Versuchstechnik

4.1.1 Anforderungen an die Kontaktierung von Mikrovaristormaterialien

Untersuchungen an Mikrovaristormaterialien erfordern sowohl bei Pulver als auch bei Polymerwerkstoffen eine zuverlässige elektrische Kontaktierung.

[Bachmaier1999] und [Boettcher2001-2] beschreiben hierzu eine Anordnung mit zwei Kugelelektroden (Abbildung 4.1). Das Pulver wird in die Anordnung geschüttet und fließfähige Polymere können gegebenenfalls direkt in die Anordnung gegossen werden. Zwischen den beiden Kugelelektroden bildet sich ein inhomogenes elektrisches Feld. Entlang der kürzesten gedachten Verbindung zwischen den beiden Kugeln stellen sich die höchsten Feldstärken ein. Je größer der Abstand der Kugeln im Vergleich zu ihrem Durchmesser ist, desto inhomogener ist die Feldverteilung entlang dieser Verbindung. Je weiter man sich von der gedachten Verbindung entfernt, desto geringer wird die Feldstärke.

Aufgrund dieser Eigenschaften ist diese Anordnung geeignet, den Schaltpunkt zu bestimmen und unterschiedliche Werkstoffe miteinander zu vergleichen. Die Bestimmung der Feldstärke-Stromdichte-Kennlinie (E-j-Kennlinie) der untersuchten Materialien mit dieser Anordnung wäre sehr aufwendig, da hierfür die Feldstärke- und Stromdichteverteilung benötigt würde, die wiederum von den nichtlinearen Eigenschaften des untersuchten Materials abhängt. Deshalb erscheint eine Elektrodenanordnung mit homogenem elektrischem Feld und damit homogener Stromdichteverteilung sinnvoll.

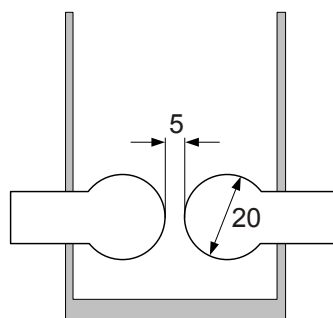


Abbildung 4.1: Kugel-Kugel-Elektrodenanordnung für die elektrische Untersuchung von Pulvern. Nach [Boettcher2001-2]

[Gramespacher2003-1] erwähnt eine Anordnung mit planparallelen kreisförmigen Elektroden, ohne diese jedoch näher zu beschreiben. Die Norm [VDE0303-4] zur Bestimmung der dielektrischen Eigenschaften von festen Isolierstoffen schlägt eine Anordnung mit Schutzringelektrode zur Messung der dielektrischen Eigenschaften von plattenförmigen Prüflingen vor.

Abbildung 4.2 zeigt den prinzipiellen Aufbau der Elektrodenanordnung, die in dieser Arbeit verwendet wurde. Die runde Messelektrode ist von einer Schutzringelektrode umgeben. Diese Anordnung weist ein homogenes elektrisches Feld im Bereich der Messelektrode auf. Die Seiten und die Unterseite der Anordnung werden vom sogenannten *Pulverkasten* verschlossen, der dazu dient, das Pulver in der Anordnung zu halten (in Abbildung 2.4 nicht

dargestellt). Zur Untersuchung von Polymerprüflingen wird diese Anordnung waagrecht und ohne Pulverkasten verwendet.

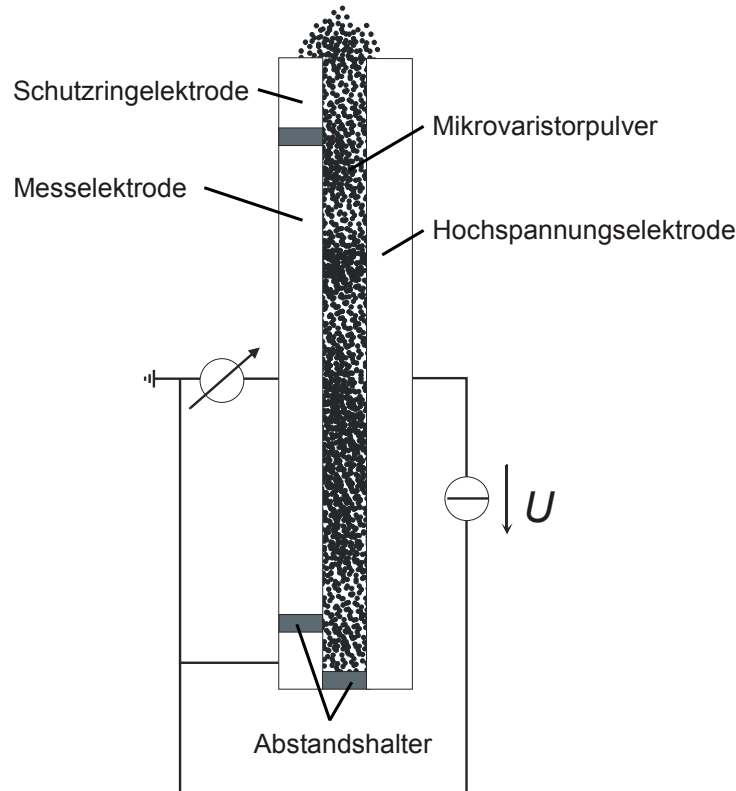


Abbildung 4.2: Elektrodenanordnung mit planparallelen Elektroden und Schutzringelektrode

4.1.2 Dimensionierung der verwendeten Elektroden

[VDE0303-4] beschreibt die Bestimmung der dielektrischen Eigenschaften von Isolierstoffen. Mikrovaristorpulver und damit gefüllte Kunststoffe sind keine Isolierstoffe im klassischen Sinn. Bei geringen Feldstärken verhalten sie sich jedoch wie Isolierstoffe. Aus diesem Grund wurden die Elektroden in Anlehnung an diese Norm dimensioniert (Abbildung 4.3).

Die verwendeten Prüflinge sollten nicht zu dick sein, um eine gute Wärmeleitung aus dem Prüfling nach außen zu gewährleisten. Außerdem steigt mit der Dicke des Prüflings auch die benötigte Prüfspannung. Die Prüflinge dürfen auch nicht zu dünn sein, um die nötige Festigkeit für eine gute Handhabbarkeit aufzuweisen. Eine Dicke von 2 mm hat sich als gut geeignet für die durchgeführten Untersuchungen herausgestellt.

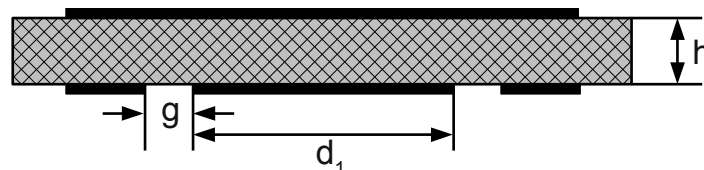


Abbildung 4.3: Runde Elektrodenanordnung mit Schutzring für die Untersuchung von plattenförmigen Isolierstoffprüflingen.
Nach [VDE0304]

Je kleiner die Elektrodenfläche ist, desto kleiner ist auch der Strom, der von der Prüfspannungsquelle zur Verfügung gestellt werden muss. Nach [VDE0303-4] sollte die Kapazität C_x

der Messelektrode gegen die Hochspannungselektrode 20 pF nicht unterschreiten. Die Fläche der Elektrode darf also nicht zu klein sein. Die Kapazität C_x berechnet sich nach:

$$C_x = \frac{(d_1 + g)^2}{h} \cdot \frac{\pi}{4} \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \quad (4.1)$$

Dabei ist d_1 der Durchmesser der runden Messelektrode, g die Breite des Spaltes zwischen Messelektrode und Schutzringelektrode, h der Abstand zwischen oberer und unterer Elektrode, ϵ_0 die Permittivität des Vakuums und ϵ_r die relative Permittivität des Prüflings (siehe auch Abbildung 4.3). [VDE0303-04]

Da die relative Permittivität ϵ_r des Prüflings nicht bekannt ist, wurde zur Dimensionierung $\epsilon_r = 1$ angenommen. Mit einem Elektrodenabstand $h = 2$ mm, einem Spalt zwischen Messelektrode und Schutzring von $g = 1$ mm und einem Durchmesser der Messelektrode von $d_1 = 75$ mm berechnet sich die Kapazität zu $C_l = 20,07$ pF.

Um eine gute thermische Entkopplung des Bereichs der Messelektrode von der Umgebung zu erreichen, darf der Schutzring nicht zu schmal sein. Für diese Anordnung wurde ein Schutzring mit einer Breite von $b = 20$ mm gewählt.

4.1.3 Erwärmung der Mikrovaristorprüflinge

Bei Beanspruchung eines Prüflings mit einem elektrischen Feld, also bei allen Untersuchungen elektrischer Eigenschaften, fließt ein elektrischer Strom durch den Prüfling. Dieser Strom verursacht einen Energieeintrag und damit auch eine Temperaturerhöhung des Prüflings.

Die elektrischen Eigenschaften von Varistormaterialien, insbesondere der Leckstrom bei niedrigen Feldstärken, sind temperaturabhängig. Die thermischen Eigenschaften des Prüfsystems müssen deshalb ebenfalls betrachtet werden. Um eine möglichst konstante Temperatur im Prüfling zu erreichen, muss die im Prüfling umgesetzte Energie so gut wie möglich abgeleitet werden. Die im Bereich der Messelektrode umgesetzte Energie kann nur über die Oberflächen des Prüflings abgeleitet werden. Dies sind die Metallelektroden und der Teil des Prüflings im Bereich der Schutzringelektrode.

Da die Fläche der Elektroden sehr groß ist im Vergleich zur Dicke des Prüflings, wird der größte Teil der Wärme über die Elektroden zur Umgebung abfließen. Durch den Prüfling selbst und parallel zu den Elektroden fließt nur sehr wenig Wärme ab. Je breiter der Schutzring im Vergleich zur Dicke des Prüflings ist, desto kleiner wird der Wärmestrom parallel zu den Elektroden und desto eher kann dieser vernachlässigt werden. Der Schutzring ist also sowohl aus elektrischer als auch aus thermischer Sicht vorteilhaft.

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass die Erwärmung des Prüflings in der Anordnung mit 10 mm dicken Elektroden vernachlässigt werden kann. Die Temperaturänderung der Elektroden während einer E-j-Kennlinienmessung war kleiner als 1 K. Auf eine Temperierung des Prüfanordnung unter den beschriebenen Bedingungen kann also verzichtet werden.

4.1.4 Verwendete Platte-Platte-Anordnungen

Die verwendeten Platte-Platte-Anordnungen wurden entsprechend der Schemazeichnung in Abbildung 4.4 angefertigt. Die Anordnungen bestehen aus einer quadratischen Hochspannungselektrode (A) mit einer Seitenlänge von 117 mm. Die Prüfspannung wird an diese Hochspannungselektrode angelegt. Die gegenüberliegende Seite besteht aus zwei Teilen. Die runde Messelektrode (B) hat einen Durchmesser von 75 mm. Der äußere Umriss der Schutzringelektrode (C) entspricht dem der Hochspannungselektrode: quadratisch mit 117 mm Kantenlänge. Der Isolierspalt zwischen Messelektrode und Schutzringelektrode ist 1 mm breit und wird von einem PTFE-Ring (D) ausgefüllt.

Die Elektroden sind massiv ausgeführt, mit einer Dicke von 10 mm. Um mögliche Einflüsse des Elektrodenmaterials zu untersuchen, wurde je eine Anordnung mit Aluminium- und eine mit Messingelektroden angefertigt. Die Elektroden sind auf Isolierstoffplatten montiert und werden von diesen in Position gehalten.

Für die Untersuchung von Pulver werden die Elektroden seitlich und unten vom Pulverkasten aus Isolierstoff umgeben (hier nicht dargestellt). Der definierte Abstand zwischen den Elektroden wird von einem Abstandshalter zwischen den Elektroden im Bereich des Schutzrings sichergestellt (E).

Bei der Konstruktion der Prüfanordnung ist besonderes Augenmerk auf die Eigenschaften der verwendeten Isolierstoffe zu richten, um messwertverfälschende Leckströme zu vermeiden. Aus diesem Grund wurde hier PTFE gewählt, das mit einem Volumenwiderstand von $\rho_{PTFE} > 10^{18} \Omega\text{cm}$ [Lutz2011] sehr gute Isoliereigenschaften hat.

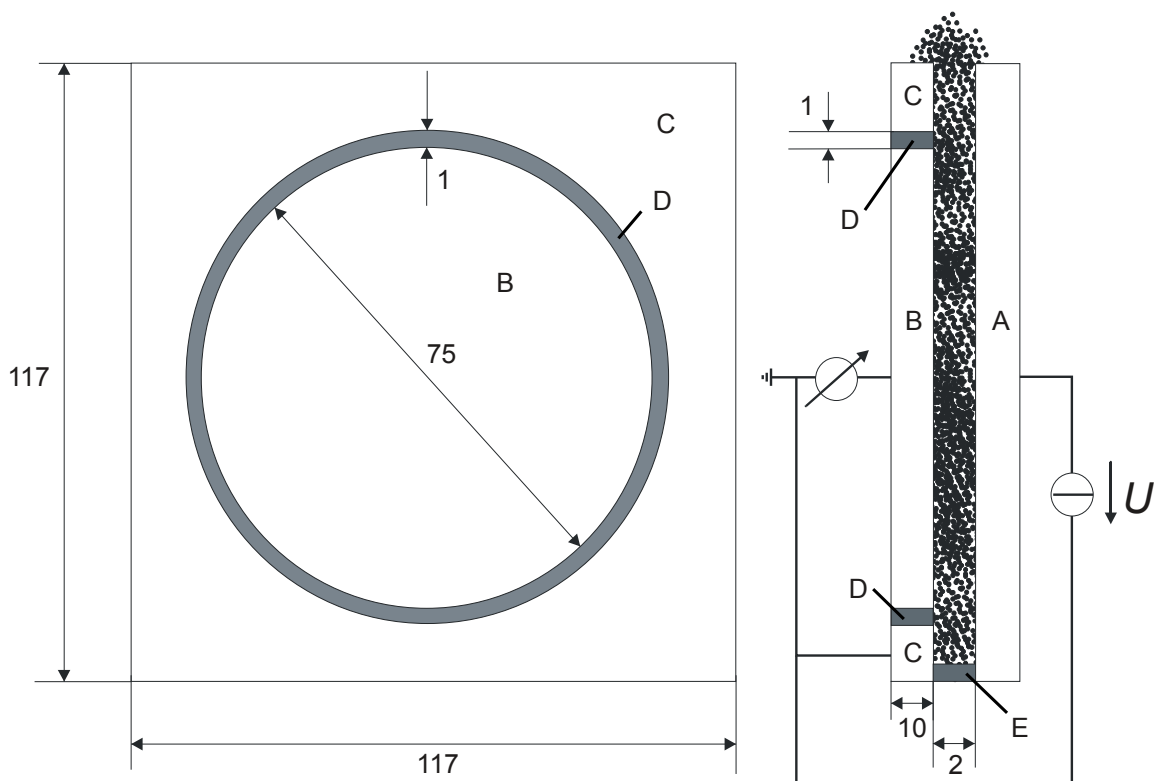


Abbildung 4.4: Schematische Zeichnung der verwendeten Elektrodenanordnung für die Untersuchung von Mikrovaristormaterialien. Maße in mm; A: Hochspannungselektrode; B: Messelektrode; C: Schutzringelektrode; D: PTFE-Ring; E: Abstandshalter

4.1.5 Verwendete Messschaltung

Das Prinzipschaltbild der verwendeten Messschaltung ist in Abbildung 4.5 dargestellt. Die Prüfspannung wurde von einem einstellbaren Gleichspannungsnetzteil (maximal 3600 V bei 10 mA) bereitgestellt (1). Parallel zur Spannungsquelle war ein Erdungsschalter angeschlossen. Dieser war mit den Sicherheitseinrichtungen des Labors verknüpft und stellte die Spannungsfreiheit des Versuchsaufbaus bei geöffneter Versuchsraumtür sicher. Zur Begrenzung des maximalen Stroms im Fall eines Prüflingsversagens war ein 50 k Ω Widerstand in Reihe zur Spannungsquelle geschaltet (3). Die Messelektrode der Prüfanordnung (6) war über ein Picoamperemeter (7) zur Strommessung geerdet. Parallel zum Picoamperemeter war eine Schutzschaltung aus antiparallel geschalteten Dioden (8) zur Begrenzung der maximal am Picoamperemeter abfallenden Spannung auf unter 1 V angeschlossen. Die tatsächlich am Prüfling anliegende Spannung wurde mittels ohmschem 1:1000 Teiler (4) und Multimeter (5) gemessen. Diese Messschaltung wurde zweimal aufgebaut um parallele Messungen zu ermöglichen. Diese befanden sich in den Labors 1.OG/8 und 1.OG/11 des Lehrstuhls für Hochspannungs- und Anlagentechnik der Technischen Universität München.

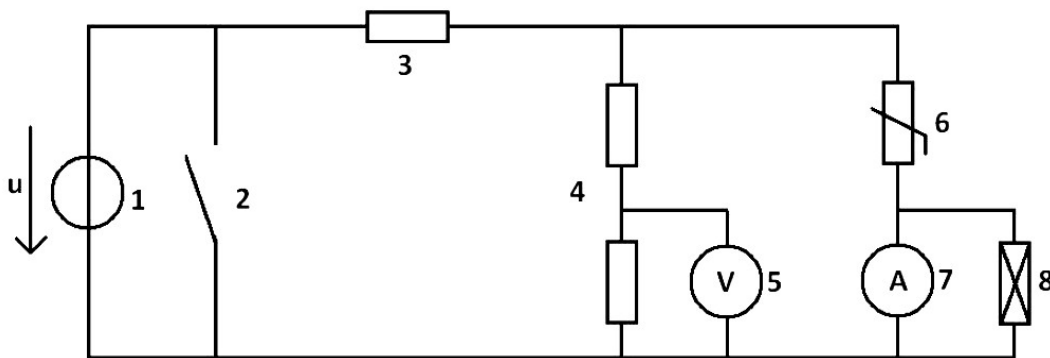


Abbildung 4.5: Prinzipschaltbild der verwendeten Messschaltung. 1: DC-Prüfspannungsquelle; 2: Erdungsschalter, verknüpft mit den Sicherheitseinrichtungen des Labors; 3: Strombegrenzungswiderstand (50 k Ω); 4: ohmscher Spannungsteiler 1:1000; 5: Multimeter; 6: Prüfling; 7: Picoamperemeter; 8: Schutzbeschaltung für Picoamperemeter [Hergert2010]

4.2 Vorbereitung der Prüfanordnung und Messprozedur

Vor jedem Einlegen eines Prüflings in die Prüfanordnung wurde diese, wie im Folgenden beschrieben, definiert vorbereitet, um für alle Messungen identische Bedingungen zu schaffen. Die Elektroden wurden mit einem feinen Schleifschwamm abgeschliffen und mit Isopropanol gereinigt, um mögliche Anhaftungen von vorangegangenen Messungen zu entfernen.

4.2.1 Untersuchung von Mikrovaristorpulver

Für die Vermessung von Mikrovaristorpulver wurde der PE-Abstandshalter auf Anhaftungen von Mikrovaristorpulver kontrolliert und diese wurden gegebenenfalls entfernt. Es folgte eine Reinigung des Abstandshalters mit Isopropanol. Anschließend wurde die Anordnung in vertikaler Position zusammengebaut und mit Schraubzwingen verschlossen (Abbildung 4.6). Der PE-Abstandshalter bestimmte den Abstand der Elektroden.

Das Pulver wurde in die Anordnung geschüttet. Um eine dichte Packung des Pulvers ohne Hohlräume zu erreichen, wurde das Pulver wie in Kapitel 4.5.1 beschrieben verdichtet. Ohne Verdichtung versagte das Pulver häufig schon bei geringen Feldstärken und es bildeten sich Pulveranhaftungen auf den Elektroden.

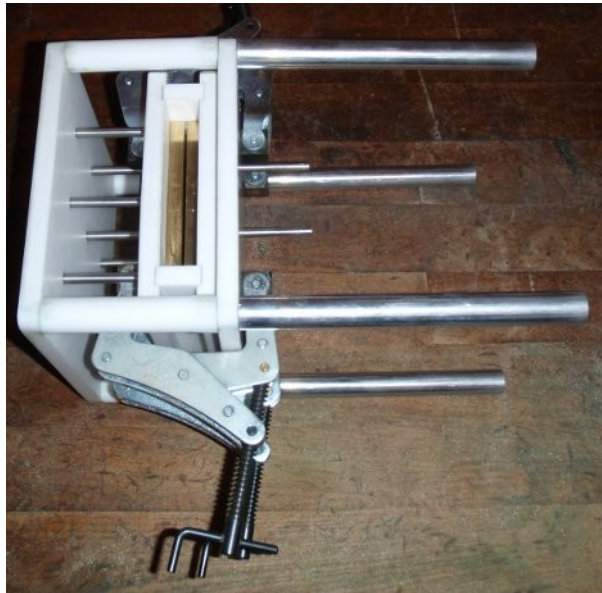


Abbildung 4.6: Platte-Platte-Prüfanordnung mit Messingelektroden, in senkrechter Anordnung mit installiertem Pulverkasten zur Untersuchung von Mikrovaristorpulver

4.2.2 Untersuchung von mikrovaristorgefüllten Polymerprüflingen

Zur Untersuchung von plattenförmigen Polymerprüflingen wurde die Platte-Platte-Anordnung mittels Schleifschwamm und Isopropanol gereinigt und dann in horizontaler Ausrichtung aufgestellt (Abbildungen 4.7 und 4.8). Der Polymerprüfling wurde auf die Messelektrode gelegt und die Hochspannungselektrode waagrecht aufgelegt. Die auf den Prüfling wirkende Kontaktkraft wurde mithilfe von auf die Hochspannungselektrode gelegten Gewichten eingestellt. Der Abstand zwischen den Elektroden wurde von der Dicke des Prüflings bestimmt. Auf die angewendete Oberflächenbehandlung, Kontaktkraft und die Prüflingsgröße wird in Kapitel 4.6.2 eingegangen.

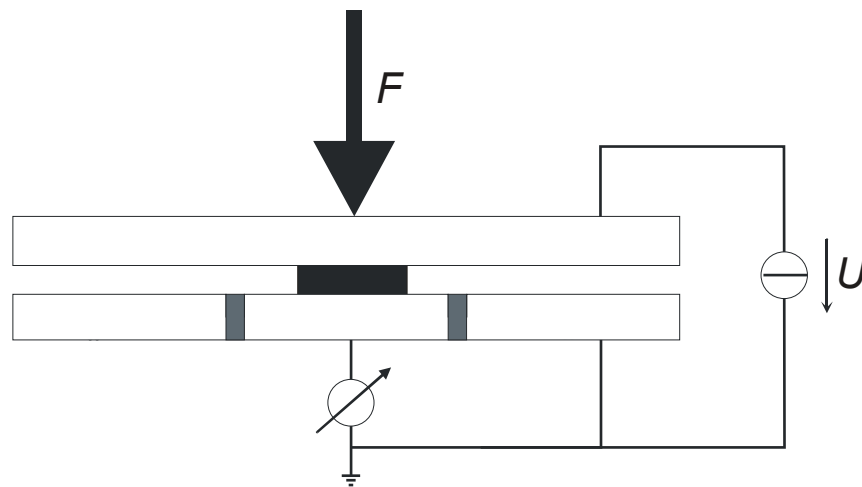


Abbildung 4.7: Prinzipzeichnung der Prüfanordnung für die Untersuchung von plattenförmigen Polymerprüflingen



Abbildung 4.8: Prüfanordnung in horizontaler Ausrichtung zur Untersuchung von plattenförmigen Polymerprüflingen

4.3 Messung der E-j-Kennlinie

Nach der Vorbereitung der Prüfanordnung, dem Einlegen des Prüflings und dem Anschluss der Messleitungen wurde mit der Kennlinienmessung begonnen. Der negative Pol der Prüfspannungsquelle war mit der Hochspannungselektrode verbunden. Der durch die Messelektrode fließende Strom wurde gemessen (Abbildung 4.5). Dieser Strom war nicht sofort nach Anlegen einer konstanten Prüfspannung stabil, es wurden bei verschiedenen Messungen sowohl Veränderungen nach oben als auch nach unten beobachtet. Die Änderungsgeschwindigkeit nahm kontinuierlich ab, das heißt, der Strom strebte offenbar einem konstanten Wert zu. Diese Veränderung des Stroms unter Gleichspannungsbeanspru-

chung wird auch bei Blockvaristoren beobachtet [Babuder1993], [Ieda1987]. Das Einschwingen des Stroms dauert theoretisch unendlich lange und gleichzeitig setzt eine DC-Degradation ein. Deshalb sollte im Allgemeinen eine Einschwingzeit zwischen 5 s und 60 s gewählt werden. [Heinrich1998] In dieser Arbeit wurde die Wartezeit nach Anlegen der Prüfspannung auf eine Minute festgelegt.

Die Kennlinienmessung verlief wie folgt:

Die Prüfgleichspannung wurde innerhalb von etwa 10 s auf den jeweiligen Prüfwert eingestellt. Der erste Spannungswert war in der Regel 100 V. Nun wurde eine Minute gewartet und der Wert des fließenden Stroms am Ende dieser Wartezeit aufgezeichnet (Schema in Abbildung 4.9). Anschließend wurde die Spannung erhöht, wieder eine Minute gewartet und der Strom aufgezeichnet. Dies wurde wiederholt, bis der festgelegte maximale Strom erreicht war oder der Prüfling versagte.

Bei Erreichen des Durchbruchbereichs des Mikrovaristormaterials, insbesondere des Mikrovaristorpulvers, stieg der Strom sehr schnell mit steigender Spannung. In diesen Fällen wurde die Spannung nur so weit erhöht, bis der Strom etwa 200 % des vorangegangenen Wertes erreichte.

Aus dieser gemessenen U-I-Kennlinie wurde dann mit Kenntnis der geometrischen Abmessungen der Prüfanordnung die E-j-Kennlinie berechnet.

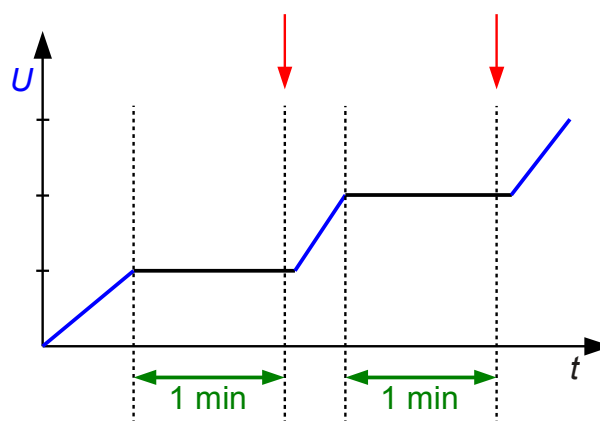


Abbildung 4.9: Zeitlicher Ablauf der E-j-Kennlinienmessung: Anlegen der DC-Prüfspannung (blau), eine Minute Wartezeit (grün), Aufzeichnung des durch die Messelektrode fließenden Stroms (rot)

4.4 Darstellung und Charakterisierung von Varistorkennlinien in dieser Arbeit

Die Definitionen des Schaltpunkts von Varistormaterialien, die in Kapitel 2.3.2 vorgestellt wurden, haben Nachteile. Das Ermitteln einer Spannung bei einem bestimmten Strom oder einer bestimmten Stromdichte ist ein Maß, das sich gut zum Vergleich von Varistoren eignet, die zum Überspannungsschutz eingesetzt werden. Sinnvoll ist hier ein Stromwert, der einem typischen (kleinen) Ableitstrom entspricht. Die zugehörige Spannung gibt dann an, auf welchen Spannungswert der Varistor die Überspannung an seinen Klemmen begrenzt. Im Bereich der Feldsteuerung mit mikrovaristorgefüllten Kunststoffen ist über die tatsächlich im Einsatz fließenden Stromdichten noch wenig bekannt. Diese dürften deutlich unterhalb der

Stromdichten von Überspannungsableitern liegen und müssten für eine solche Charakterisierung erst bestimmt werden.

Das Anlegen einer Tangente an einen doppeltlogarithmischen Plot [Babuder1993] und deren Schnittpunkt mit der Spannungsachse ist abhängig von der Skalierung des Plots, da im doppeltlogarithmischen Diagramm der Nullpunkt der Achsen nicht dargestellt werden kann. Bei dieser Methode kann keine Aussage über die Größe des Leckstroms vor dem Schaltpunkt getroffen werden, ebensowenig wie bei einer weiteren Methode, bei der eine Tangente an einen linearen Plot gelegt und deren Schnittpunkt mit der Spannungsachse bestimmt wird. Daher wurde nach einer Methode gesucht, um die gemessenen Kennlinien zu charakterisieren, ohne den Schaltpunkt abhängig von der Skalierung des Plots festzulegen und ohne vorher einen bestimmten Stromwert definieren zu müssen.

Die in dieser Arbeit gemessenen Kennlinien werden meist halblogarithmisch dargestellt. Hierbei wird die Stromdichte, logarithmisch auf der Ordinatenachse aufgetragen, um sowohl Veränderungen im Leckstrombereich als auch die um Größenordnungen größeren Stromdichten im Durchbruchbereich in einem Diagramm darzustellen zu können. Die Feldstärke wird linear auf der Abszissenachse gezeichnet, da sich interessante Änderungen wahrscheinlich im Durchbruchbereich abspielen würden und diese hohen Werte in einer linearen Darstellung besser zu unterscheiden sind. Ein Beispiel einer solchen Kennliniendarstellung wird in Abbildung 4.10 gezeigt.

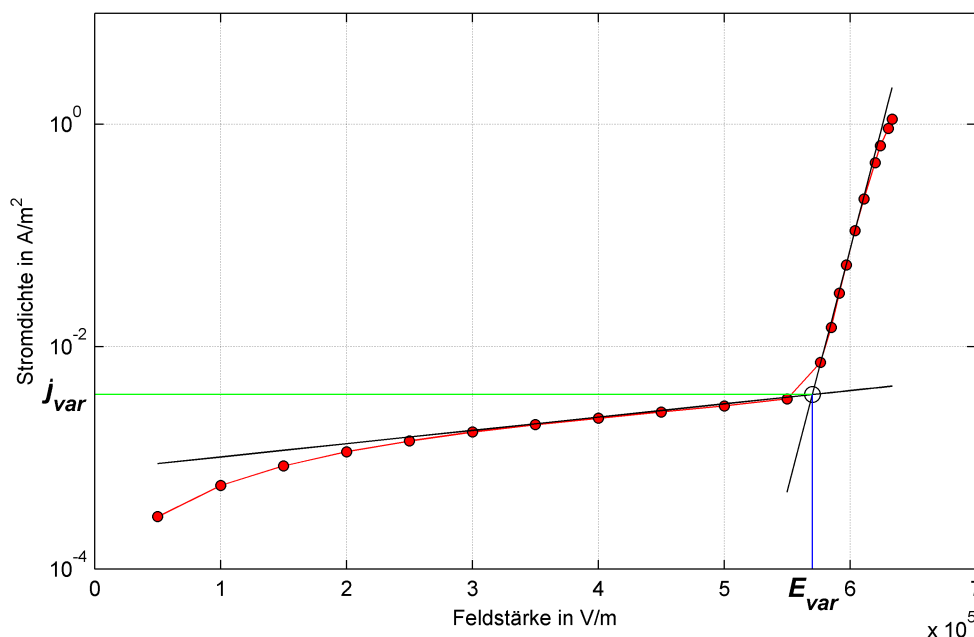


Abbildung 4.10: Definition von Varistorfeldstärke und Varistorstromdichte an der E-j-Kennlinie von Mikrovaristorpulver

Die gemessenen Kennlinien von Mikrovaristorpulver zeigen in dieser Darstellung vor und nach dem Schaltpunkt einen relativ geraden Verlauf. An diese Kennlinienäste wird nun jeweils eine Tangente angelegt. Diese Tangenten schneiden sich etwas unterhalb des Kennlinienknicks. Die Lage dieses Punktes über der Spannungs- beziehungsweise Feldstärkeachse wurde als *Varistorspannung* beziehungsweise *Varistorfeldstärke* E_{var} definiert. Er gibt wie die in Kapitel 2.3.2 beschriebenen Kennwerte Auskunft über die Lage des Durchbruchbereichs.

Zusätzlich kennzeichnet dieser Schnittpunkt auch einen Strom- beziehungsweise Stromdichtewert. Dieser wurde als *Varistorstrom* beziehungsweise *Varistorstromdichte* j_{var} definiert und

gibt zusätzlich Auskunft über die Höhe des fließenden Leckstroms im Vordurchbruchbereich vor dem Schalterpunkt.

Es wurde also eine Definition gefunden, die sowohl eine Aussage über die Schaltspannung als auch über den Leckstrom des Materials macht und von der vorhergehenden Definition eines absoluten Referenzwertes unabhängig ist.

Für den Vergleich von Mikrovaristorpulvern hat sich diese Definition als gut geeignet erwiesen. Für den Vergleich von mikrovaristorgefüllten Kunststoffen konnte sie nicht angewendet werden, da die entsprechenden Kennlinien einen deutlich schwächer ausgeprägten Knick aufweisen und die Abschnitte nicht gerade genug sind, um eindeutige Tangenten anzulegen.

4.5 Untersuchung von Mikrovaristorpulver

Um für die Entwicklung der Messeinrichtungen und für die Untersuchungen dieser Arbeit auf einheitliche Pulverprüflinge zurückgreifen zu können, wurde vom Industriepartner eine vollständige Fertigungscharge Mikrovaristorpulver als Referenzmaterial reserviert. Der Großteil dieses Pulvers wurde beim Industriepartner gelagert und in kleineren Behältern nach Bedarf zur Verfügung gestellt. Alle Pulveruntersuchungen wurden mit diesem Pulver bei Raumtemperatur durchgeführt.

4.5.1 Einfluss der Pulververdichtung

In Vorversuchen hat sich gezeigt, dass Mikrovaristorpulver, das nur in die Platte-Platte-Anordnung gegossen wird, sehr häufig bereits bei sehr geringen Feldstärken versagt. Dieses Versagen äußerte sich in einer sehr hohen Leitfähigkeit, sodass bereits bei sehr geringen Spannungen der maximale Strom der Prüfspannungsquelle überschritten wurde. Nach dem Öffnen der Versuchsanordnung fanden sich meist verhärtete Pulveranhäufungen auf den Elektroden (Abbildung 4.11). Als Ursache wurde eine ungleichmäßige Pulververteilung in der Anordnung und eine daraus resultierende lokale Überlastung des Pulvers angenommen.

Zur Verdichtung des Pulvers wurde die Prüfanordnung daraufhin nach dem Einfüllen mehrmals aus 2 cm Höhe auf den Labortisch fallen gelassen. Bei den ersten Stößen zeigte sich eine optisch sichtbare Verdichtung, das heißt, das Volumen des Pulvers nahm ab.

Es wurden verschiedene Kennlinienmessungen an Mikrovaristorpulver mit unterschiedlicher Anzahl an Verdichtungsstößen durchgeführt und jeweils die Varistorfeldstärke und Varistorstromdichte bestimmt (siehe Abbildungen 4.12 und 4.13). Die Varistorfeldstärke zeigt kleine Abweichungen, die Varistorstromdichte deutlich größere. Die Abweichungen scheinen jedoch nur zufällig zu sein und konnten nicht mit der Anzahl der Verdichtungsstöße in Korrelation gebracht werden. Für die weiteren Untersuchungen wurde eine Verdichtung mit 100 Stößen verwendet.



Abbildung 4.11: Pulveranhaftungen auf dem Schutzring der Aluminiumelektrode nach dem lokalen Versagen von Mikrovaristorpulver

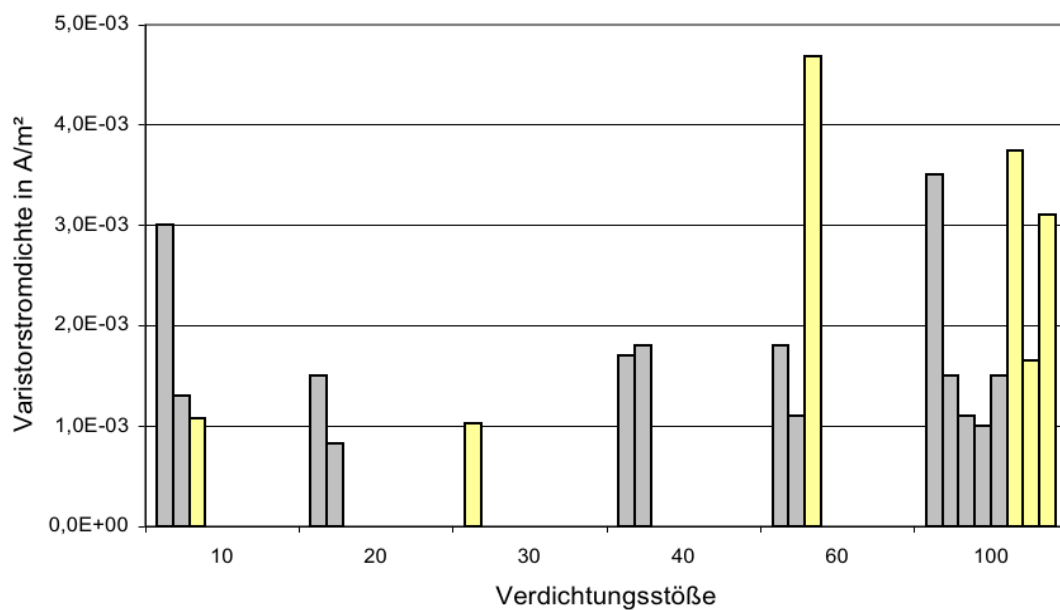


Abbildung 4.12: Varistorstromdichte von Mikrovaristorpulverprüflingen gemessen mit Aluminium- (grau) und Messingelektroden (gelb) bei unterschiedlich intensiver Verdichtung

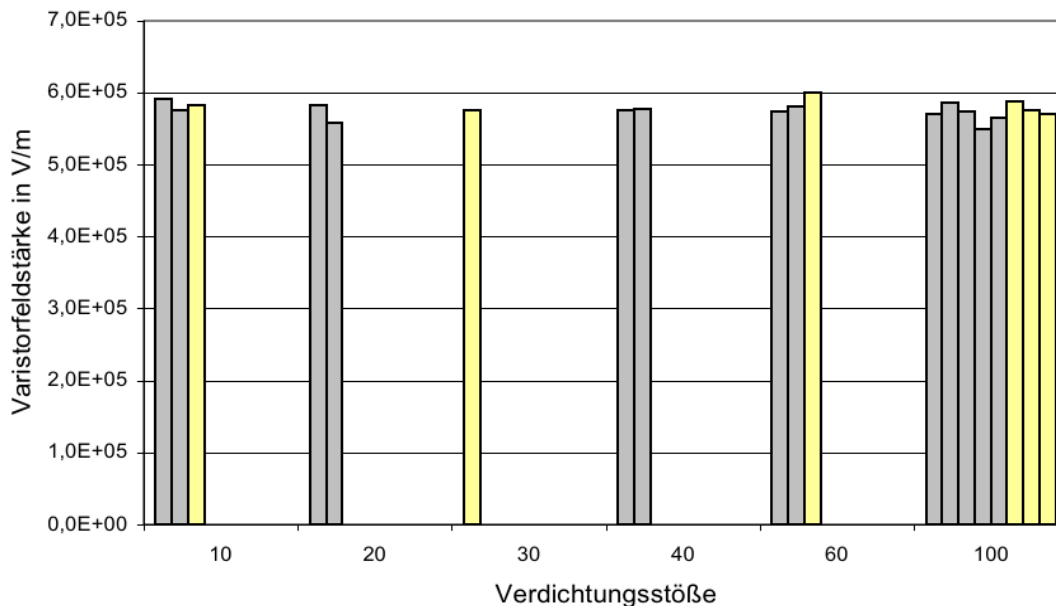


Abbildung 4.13: Varistorfeldstärke von Mikrovaristorpulverprüflingen gemessen mit Aluminium- (grau) und Messingelektroden (gelb) bei unterschiedlich intensiver Verdichtung

4.5.2 Einfluss von Elektrodenmaterial und Prüfstand

Um aussagekräftige Messergebnisse zu erhalten, müssen Einflüsse der Messeinrichtungen weitestgehend ausgeschlossen werden. Zu diesem Zweck wurden in den zwei Prüfständen (in Labor 1.OG/8 und in Labor 1.OG/11) Messungen mit beiden Platte-Platte-Anordnungen (mit Aluminium- und Messingelektroden) durchgeführt, um sowohl Einflüsse des Prüfstands als auch des Elektrodenmaterials auszuschließen.

Die E-j-Kennlinien von sechs Prüflingen sind in Abbildung 4.14 halblogarithmisch dargestellt. Bei niedrigen Feldstärken im Vordurchbruchbereich hat die Kennlinie einen nahezu ohmschen Verlauf. Mit steigender Feldstärke folgen ein relativ scharfer Knick und ein steiler Kennlinienast im Durchbruchbereich. Diese Beispiele zeigen die Unterschiede zwischen unterschiedlichen Prüflingen aus dem gleichen Material unter identischen Bedingungen. Die Lage des steilen Kennlinienastes zeigt nur wenig Abweichungen in Lage und Steigung. Der Leckstrom im Vordurchbruchbereich zeigt deutlich größere Abweichungen von bis zu einer Größenordnung. Zwischen den Abweichungen in den verschiedenen Kennlinienbereichen konnte keine Korrelation gefunden werden.

Sehr viele Kennlinien lassen sich nur schwer in einem Diagramm vergleichen. Deshalb wurden von allen Kennlinien die Varistorfeldstärke und Varistorstromdichte bestimmt (siehe auch Kapitel 4.4). Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 4.15 und 4.16 dargestellt. Die Werte sind nach Prüfstand und verwendetem Elektrodenmaterial gruppiert.

Die Unterschiede der Varistorfeldstärken verschiedener Prüflinge von maximal 1,1 % sind offenbar auf natürliche Streuung zurückzuführen und es ist keine Korrelation zu Prüfstand oder Elektrodenmaterial zu erkennen.

Die Unterschiede der Varistorstromdichten sind deutlich größer (Abbildung 4.16), jedoch kann auch hier keine Korrelation zu Prüfstand oder Elektrodenmaterial gefunden werden. Einflüsse des Prüfstandes oder des Elektrodenmaterials können also ausgeschlossen werden.

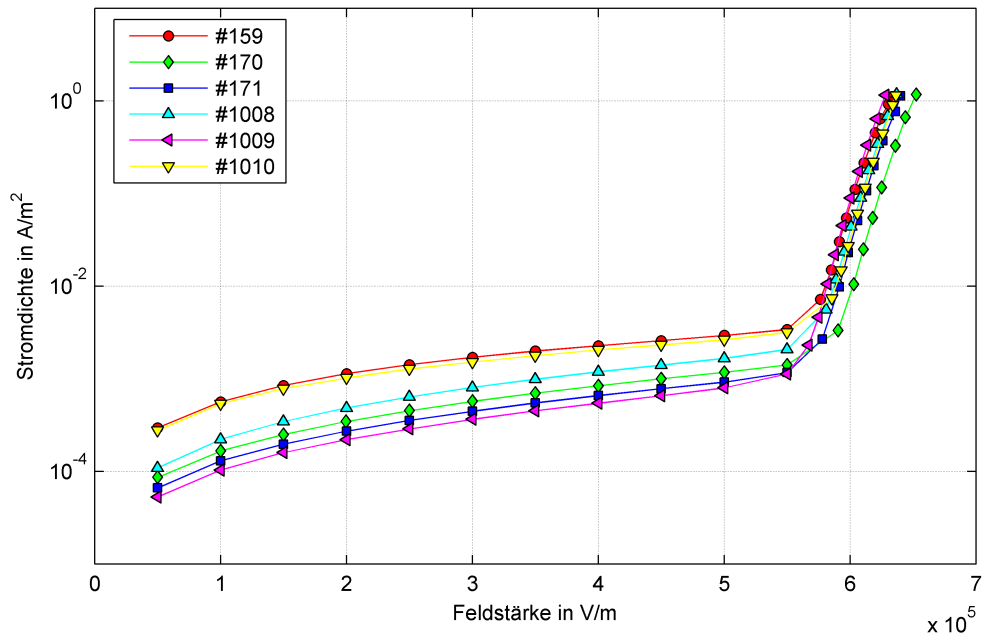


Abbildung 4.14: E-j-Kennlinien von Mikrovaristorpulver, gemessen in Platte-Platte-Anordnung mit Aluminiumelektroden. Prüflinge #159, #170 und #171 wurden in Labor 1.OG/8 vermessen; #1008, #1009 und #1010 in Labor 1.OG/11

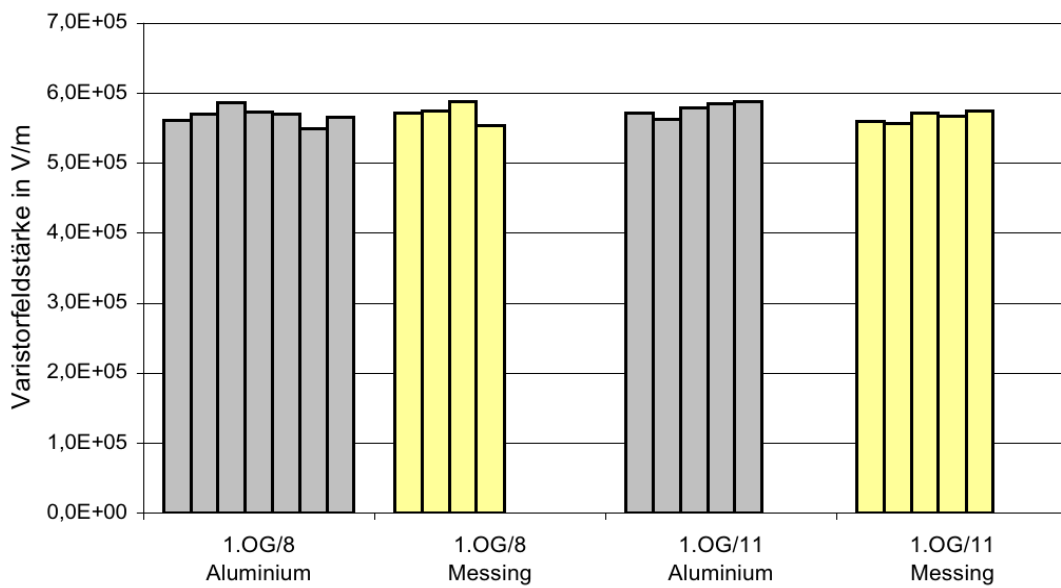


Abbildung 4.15: Varistorfeldstärke der jeweils ersten E-j-Kennlinienmessung von Mikrovaristorpulverprüflingen mit den Prüfständen in Labor 1.OG/8 und 1.OG/11 mit Aluminium- und Messingelektroden

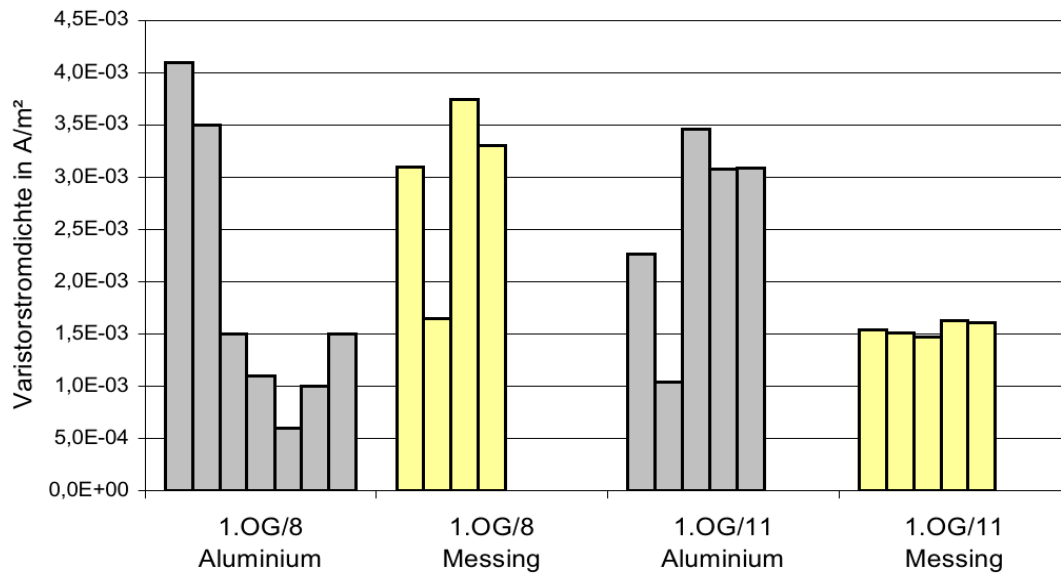


Abbildung 4.16: Varistorstromdichte der jeweils ersten E - j -Kennlinienmessung von Mikrovaristorpulverprüflingen in den Prüfständen in Labor 1.OG/8 und 1.OG/11 mit Aluminium- und Messingelektroden

4.5.3 Einfluss wiederholter E-j-Kennlinienmessungen an einem Mikrovaristorpulverprüfling

Abbildung 4.17 zeigt vier E-j-Kennlinien, die nacheinander an Mikrovaristorpulverprüfling #154 bei Raumtemperatur gemessen wurden. Die steilen Kennlinienäste zeigen keine signifikanten Unterschiede. Im Vordurchbruchbereich sind jedoch deutliche Unterschiede vorhanden. Die zweite Kennlinie (grün) wurde 1,6 Stunden nach der ersten gemessen. Die Leckstromdichte ist um fast eine Größenordnung kleiner. Die dritte Kennlinie (dunkelblau) wurde weitere 45 Stunden später (47 Stunden nach der ersten) aufgenommen. Die Leckstromdichte ist wieder etwas angestiegen. Die vierte Kennlinie (hellblau), drei Stunden später (50 Stunden nach der ersten Messung) aufgezeichnet, zeigt die kleinste Leckstromdichte dieser Messungen.

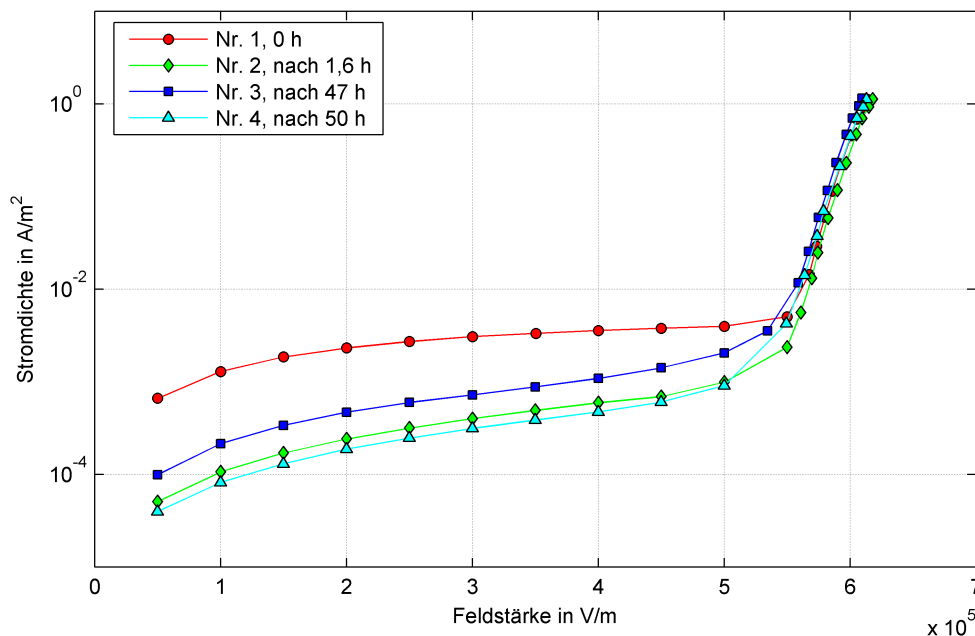


Abbildung 4.17: Wiederholte Messung von E-j-Kennlinien von Mikrovaristorpulverprüfling #154, in Platte-Platte-Anordnung mit Aluminiumelektroden, 2 mm Schichtdicke, 100 Verdichtungsstöße, Raumtemperatur

Diese Beobachtungen legen eine Abhängigkeit der Kennlinie von vorangegangenen Messungen am Prüfling nahe. Um die Veränderungen der Kennlinien näher zu untersuchen, wurden mit mehreren Pulverprüflingen wiederholte Kennlinienmessungen durchgeführt und jeweils Varistorstromdichte und Varistorfeldstärke bestimmt. Der Übersicht halber wurden einige repräsentative Prüflinge ausgewählt. Die Werte der Varistorstromdichte dieser Prüflinge sind in Abbildung 4.18 in Abhängigkeit vom Messzeitpunkt nach der ersten Kennlinienmessung des jeweiligen Prüflings dargestellt. Es können mehrere Effekte beobachtet werden:

- Eine Kennlinie, die kurze Zeit nach einer anderen gemessen wurde, zeigt eine verringerte Varistorstromdichte.
- Nach längeren Pausen ohne elektrische Beanspruchung zeigt die Varistorstromdichte zumindest teilweise einen Erholungseffekt und wurde wieder größer (besonders deutlich an den Prüflingen #154 und #159 zu sehen).

- Der Erholungseffekt scheint langsamer oder weniger ausgeprägt zu sein, je mehr Kennlinienmessungen bereits an dem Prüfling durchgeführt wurden beziehungsweise je niedriger die Varistorstromdichte bereits war.

Daraus lässt sich ableiten, dass die E-j-Kennlinienmessung die elektrischen Eigenschaften des Mikrovaristorpulvers verändert.

Als mögliche Erklärung der Kennlinienveränderung wurde auch eine Veränderung der mikroskopischen Lage der einzelnen Mikrovaristorpartikel in Erwägung gezogen. Um dies zu überprüfen, wurde Prüfling #1004 nach 14 Kennlinienmessungen aus der Prüfanordnung entnommen, diese wurde gereinigt und der Prüfling wieder eingefüllt, um mechanisch möglichst die gleichen Bedingungen wie bei der ersten Kennlinienmessung herzustellen. Ein wesentlicher Unterschied zu den anderen Prüflingen, die zwischen den Messungen nicht aus der Anordnung entnommen wurden, konnte jedoch nicht festgestellt werden. Der Effekt ist daher wohl nicht auf eine Veränderung der Lage der einzelnen Mikrovaristorpartikel zurückzuführen. Weiter kann daraus geschlossen werden, dass die Veränderung das gesamte Mikrovaristorpartikel betrifft und nicht nur den Kontaktpunkt zwischen zwei Partikeln und/oder die Korngrenzen entlang der Strombahn innerhalb eines Partikels.

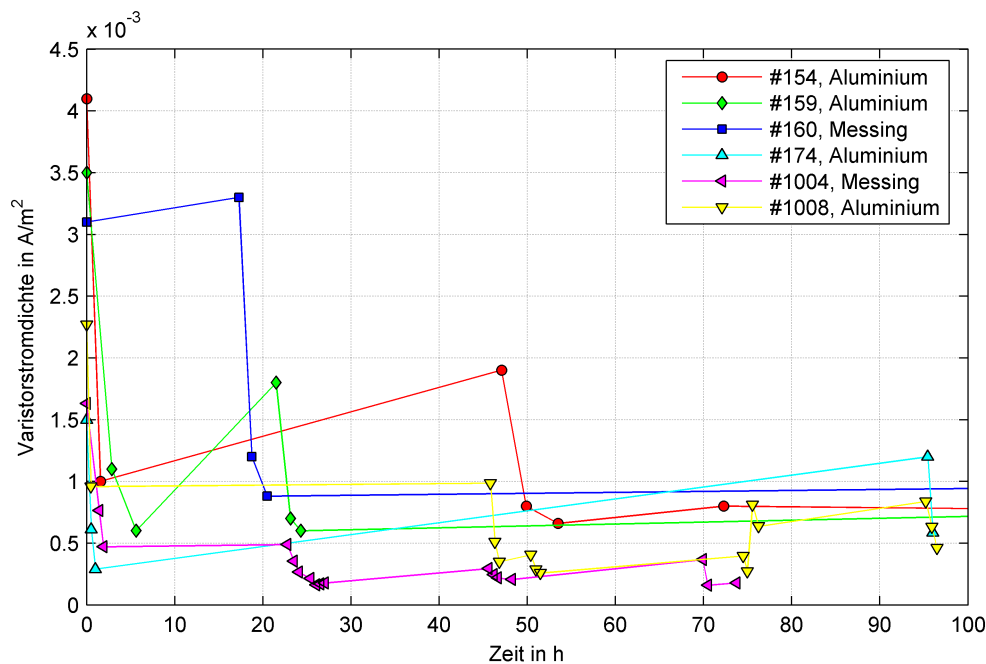


Abbildung 4.18: Wiederholt gemessene Varistorstromdichte verschiedener Mikrovaristorpulverprüflinge

Die ermittelte Varistorfeldstärke zeigte ebenfalls Abweichungen (Abbildung 4.19). Diese sind jedoch mit circa $\pm 8\%$ viel kleiner als die der Varistorstromdichte. Eine eindeutige Richtung der Änderung nach jeder Messung konnte nicht festgestellt werden. Nach manchen Messungen nahm die Varistorfeldstärke zu, nach anderen nahm sie ab.

Es ist jedoch eine leichte Tendenz in Richtung niedrigerer Feldstärken feststellbar. Dies lässt sich mit der Bestimmungsmethode von E_{var} und j_{var} erklären. Angenommen, der steile Teil der Kennlinie würde nicht durch wiederholte Messungen beeinflusst und der Leckstrombereich würde sich in Richtung kleinerer Stromdichten bewegen, dann würde sich der Schnittpunkt der Tangenten ebenfalls in Richtung kleinerer Stromdichten und damit (bedingt durch die Steigung im steilen Teil der Kennlinie) auch in Richtung kleinerer Feldstärken bewegen (siehe auch Kapitel 4.4).

Die Experimente zeigen, dass die elektrische Beanspruchung durch eine E-j-Kennlinienmessung ausreicht, die Leckstromdichte des Mikrovaristorpulvers zu verringern und damit die elektrischen Eigenschaften zumindest zeitweise zu verändern.

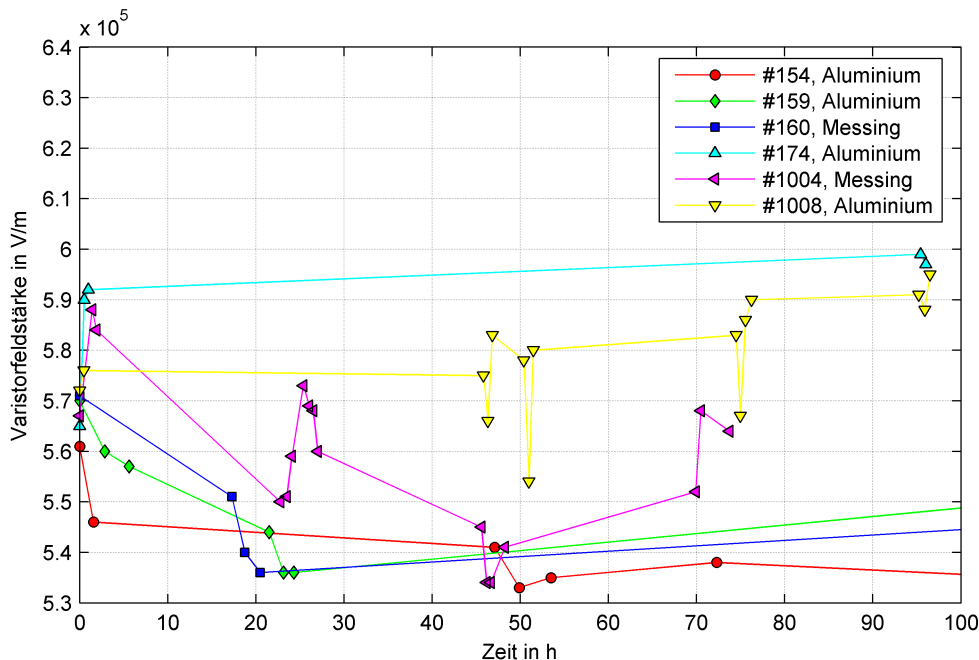


Abbildung 4.19: Wiederholt gemessene Varistorfeldstärke verschiedener Mikrovaristorpulverprüflinge

4.5.4 Gezielte Vorbeanspruchung von Mikrovaristorpulver

Wenn die elektrische Beanspruchung durch eine E-j-Kennlinienmessung ausreicht, die elektrischen Eigenschaften von Mikrovaristorpulver zu verändern, sind aussagekräftige, wiederholte Messungen unter verschiedenen Rahmenbedingungen nur sehr schwer durchführbar. Es müsste für jede Messung neues Mikrovaristorpulver verwendet werden, wodurch eine Untersuchung des Alterungsverhaltens unmöglich würde. Zusätzlich unterscheiden sich die Leckstromdichten neuer Mikrovaristorpulverprüflinge stark.

Deshalb wurde dieser Ansatz verworfen und ein anderer gewählt. Durch eine definierte elektrische Vorbeanspruchung sollte das Material in einen stabilen Zustand gebracht werden.

4.5.4.1 Beanspruchung mit konstanter Spannung

In einem ersten Ansatz wurde versucht, Mikrovaristorpulverprüflinge mit konstanter Spannung zu beanspruchen. Nach dem Einfüllen in die Prüfanordnung und Verdichten wurde eine Kennlinie gemessen. Anschließend wurde die Prüfspannung wieder eingeschaltet und so lange erhöht, bis 3 mA ($0,6 \text{ A/m}^2$) durch die Messelektrode flossen. Der Strom durch den Schutzring wurde nicht gemessen. Diese Spannung wurde für 30 Minuten konstant gehalten. Dann wurde eine Kennlinie gemessen und die Beanspruchung nach unterschiedlichen Pausenzeiten wiederholt. Es zeigte sich ein ähnliches Verhalten wie bereits in Kapitel 4.5.3 beschrieben: Nach einer Beanspruchung verringerte sich die Leckstromdichte und erholte sich teilweise nach Pausen ohne Beanspruchung.

Während der Beanspruchung mit konstanter Spannung zeigte sich jedoch, dass sich der Strom stark veränderte. Von anfänglich 3 mA stieg der Strom erst leicht und fiel dann auf

circa 1 mA. Damit kann nicht mehr von einer definierten Beanspruchung ausgegangen werden und der Ansatz musste wieder verworfen werden.

4.5.4.2 Beanspruchung mit konstantem Strom

Um eine definierte elektrische Beanspruchung zu erzielen, wurde im nächsten Schritt konstanter Strom verwendet.

Auf eine wiederholte Kennlinienmessung wurde verzichtet, um den Anteil undefinierter elektrischer Belastung möglichst klein zu halten. Vorangegangene Versuche haben gezeigt, dass der Durchbruchbereich nicht signifikant von den Veränderungen betroffen ist, sondern der flache Leckstrombereich im Wesentlichen parallel verschoben wird (Abbildung 4.17). Um diese Verschiebung zu quantifizieren, wurde eine Spannung von 500 V (250 V/mm) als Referenz ausgewählt und der Leckstrom nur bei dieser Spannung gemessen.

Der Messablauf wurde *Fünf-Minuten-Konstantstromzyklus* genannt und wie folgt durchgeführt: Eine Spannung von 500 V wurde angelegt und der Leckstrom nach einer Wartezeit von einer Minute gemessen. Nun wurde ein konstanter Belastungsstrom angelegt und für fünf Minuten beibehalten. Anschließend wurde wieder der Leckstrom bei 500 V gemessen. Dieser Zyklus wurde wiederholt, bis sich der Leckstrom bei 500 V nicht mehr wesentlich änderte. Abbildung 4.20 zeigt die Ergebnisse dieser Versuche mit einem konstantem Strom von 3 μA (0,68 mA/m²), 300 μA (68 mA/m²) und 1500 μA (340 mA/m²) in Abhängigkeit von der Beanspruchungszeit. Die Beanspruchungszeit ist die Zeit, in der der konstante Strom geflossen ist. Die Wartezeiten während der Leckstrommessung bei 500 V oder andere Wartezeiten wurden nicht mitgezählt. Die Messungen waren teilweise durch Pausen von einigen Stunden bis zu mehreren Tagen unterbrochen.

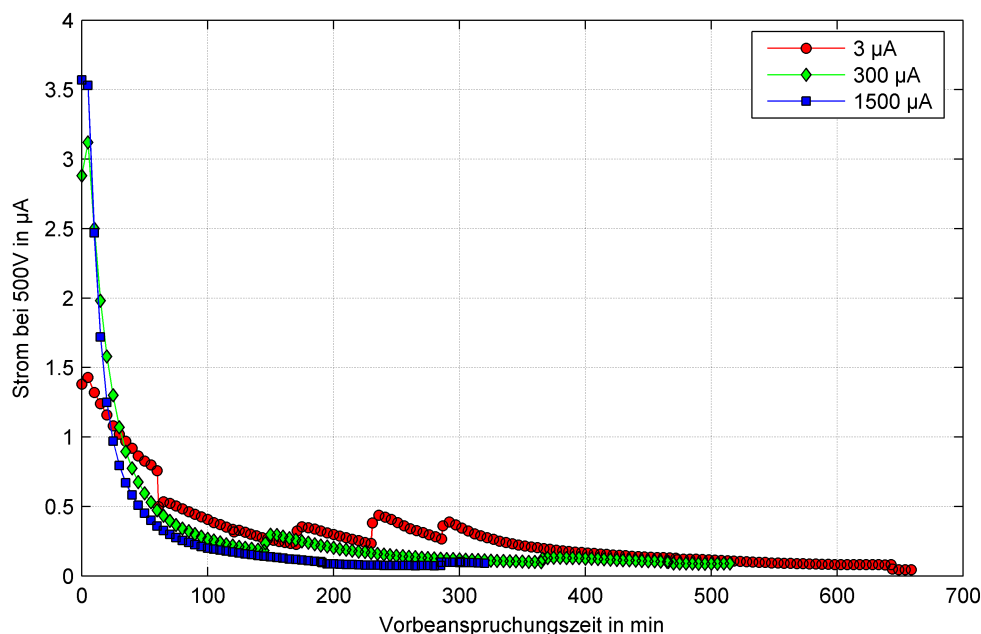


Abbildung 4.20: Leckstrom vom Mikrovaristorpulver, gemessen bei 500 V in Abhängigkeit von der Beanspruchungszeit mit 3 μA , 300 μA und 1500 μA Konstantstrom

In allen drei Fällen wurde der Leckstrom mit zunehmender Beanspruchung kleiner und strebte offenbar einem konstanten Wert zu. Die Form der Kurve scheint grob einem exponentiellen Abbau zu folgen. Nach Pausen im Versuchsaufbau zeigte der Leckstrom bei 500 V teilweise einen Sprung. Dies wurde besonders im 3- μA -Experiment deutlich. Für eine

genauere Analyse der Veränderungen des Leckstroms wurden alle Werte auf den vorangegangenen Wert bezogen:

$$I_{n, \text{bezogen}} = \frac{I_n}{I_{n-1}}. \quad (4.2)$$

Hierbei ist I_n der n-te gemessene Wert des Leckstroms bei 500 V. So wird die Veränderung des Leckstroms während eines Beanspruchungsintervalls oder während einer Pause dargestellt. Ein Wert von eins bedeutet keine Veränderung, größere Werte eine Zunahme, kleinere Werte eine Abnahme des Leckstroms.

Diese Darstellung findet sich für einen Beanspruchungsstrom von 3 μA in Abbildung 4.21, von 300 μA in Abbildung 4.22 und von 1500 μA in Abbildung 4.23.

Der bezogene Leckstrom bei einer Beanspruchung von 3 μA war zu Beginn der Untersuchung konstant circa 0,95, wenn man die Abweichungen kurz nach Pausen nicht berücksichtigt. Dies entspricht einer exponentiellen Abnahme. Nach etwa 300 Minuten Beanspruchung stieg der Wert und wurde ab circa 480 Minuten gleich eins. Bei stärkerer Beanspruchung blieb der bezogene Leckstromwert nicht konstant. Bei 300 μA war er zu Beginn 0,8, bei 1500 μA 0,7. Während der Beanspruchung wurde der Wert kontinuierlich größer, um nach 300 bis 350 Minuten (300 μA) beziehungsweise nach 200 bis 250 Minuten (1500 μA) zu eins zu werden. Ein größerer Strom führte demnach zu einer schnelleren Abnahme des Leckstroms.

Die Diagramme zeigen auch, dass die ersten Werte einer Messserie, entweder eines neuen Prüflings oder nach einer Pause, von den anderen Werten der Leckstromabnahme abweichen. Hier ist zwischen dem ersten und den folgenden Werten einer Messserie ohne Pause zu unterscheiden.

Der allererste Wert bei einem neuen Prüfling wurde per Definition gleich eins gesetzt, da kein vorangegangener Wert existiert. Der erste Wert unmittelbar nach einer Pause repräsentiert die Veränderung des Leckstroms während der Messpause. Dieser Wert entspricht den Stufen, die in der Darstellung der absoluten Leckstromwerte (Abbildung 4.20) erkennbar sind.

Dieser erste Wert nach einer Pause zeigt deutlich, dass der Leckstrom während einer Pause ohne Beanspruchung in den meisten Fällen wieder größer wurde. Dies würde auf einen Erholungseffekt hindeuten. Dem widerspricht der erste Wert nach der ersten Pause des 3- μA -Experiments, der eine starke Abnahme des Leckstroms während der Pause anzeigt (zweiter, grüner Abschnitt in Abbildung 4.21). Der erste Wert nach der zweiten Pause (dritter Abschnitt, dunkelblau) zeigt ebenfalls eine leichte Abnahme an.

Abgesehen vom ersten Wert nach einer Pause zeigen alle anderen Werte die Veränderung des Leckstroms nach fünf Minuten Beanspruchung mit konstantem Strom. Wenn eine kontinuierliche Alterung des Materials stattfindet, sollten diese Werte alle kleiner oder alle größer als eins sein.

Während des 3- μA - und 300- μA -Experiments waren die zweiten Werte nach einer Pause jedoch größer als eins und alle folgenden kleiner als eins, solange der Leckstrom noch keinen stabilen Endzustand erreicht hatte. In anderen Worten heißt das: Wenn Strom durch das Material fließt, steigt der Leckstrom zunächst kurz an, um dann mit fortschreitender Beanspruchung kontinuierlich abzunehmen. War ein stabiler Endzustand erreicht, war dies nicht mehr zu beobachten.

Im Falle des 1500- μA -Experiments war dieser Effekt nicht so deutlich zu sehen. Der zweite Wert in Abbildung 4.23 (rot) ist nahe eins. Nachdem der dritte Wert mit 0,7 deutlich kleiner ist, könnte dies auf denselben Effekt zurückzuführen sein. Die Tatsache, dass der Wert nicht größer als eins ist, könnte durch die Beanspruchung während der fünf Minuten Konstantstrom

verursacht werden. Nachdem dieser mit $1500\ \mu\text{A}$ deutlich stärker war als in den anderen beiden Experimenten, könnte der anfängliche Anstieg des Leckstroms bereits von der folgenden Abnahme überlagert sein. Durch eine kürzere Beanspruchung könnte möglicherweise der selben Effekt wie bei schwächeren Beanspruchungen nachgewiesen werden.

Nach einer ausreichend langen Vorbeanspruchung trat keine Veränderung des Leckstroms bei weiterer Beanspruchung oder Lagerung im Zeitraum von einigen Tagen auf. Es ist also möglich, Mikrovaristorpulver durch Beanspruchung mit Gleichstrom in einen konstanten Zustand zu bringen.

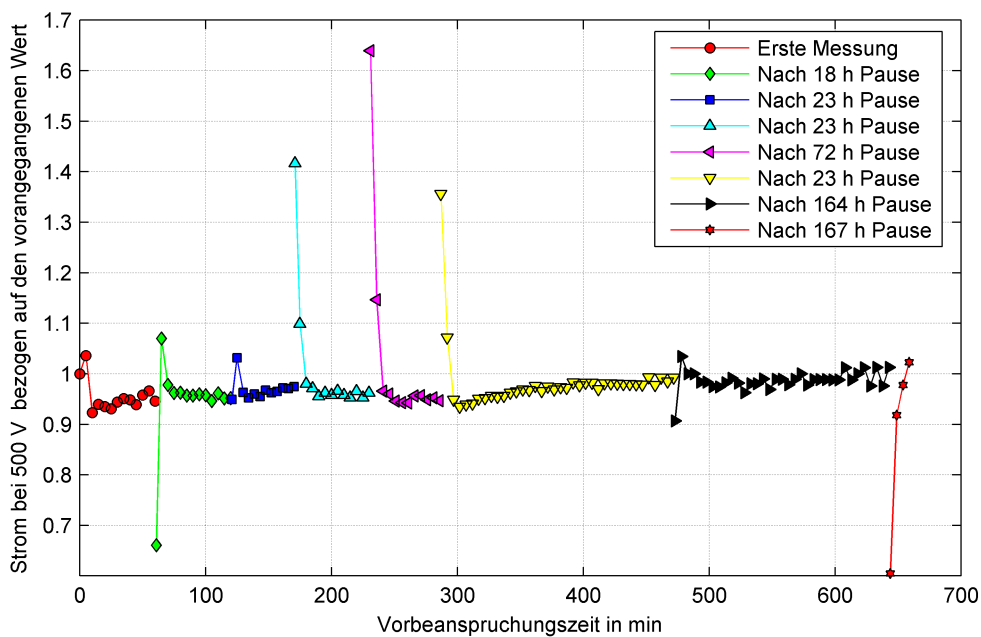


Abbildung 4.21: Veränderung des Leckstroms bei 500 V von Mikrovaristorpulverprüfung #1023, bezogen auf den vorangegangenen Wert. Der konstante Strom während der Beanspruchung war $3\ \mu\text{A}$.

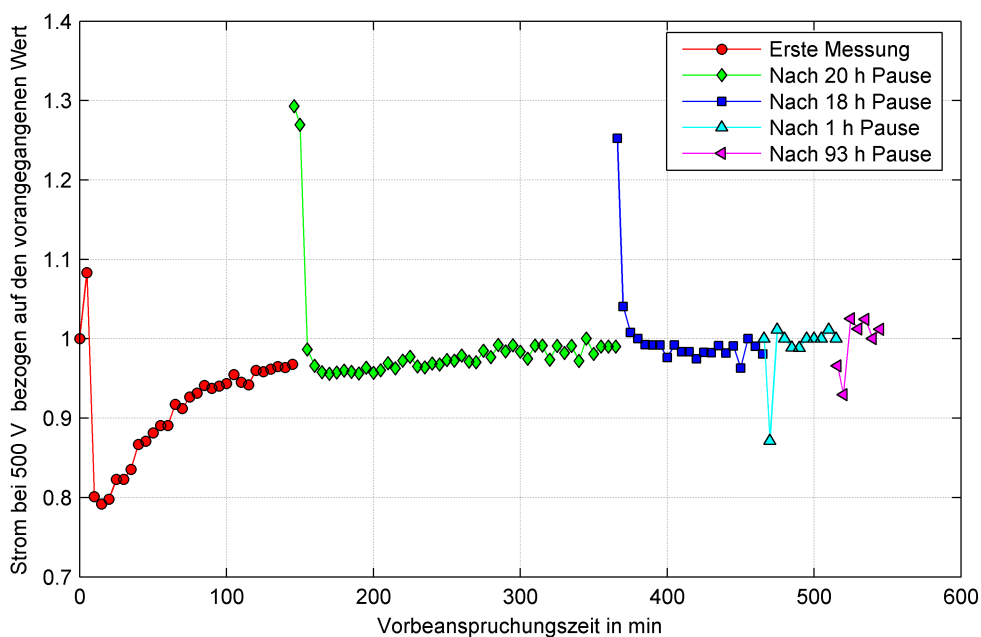


Abbildung 4.22: Veränderung des Leckstroms bei 500 V von Mikrovaristorpulverprüfung #1024, bezogen auf den vorangegangenen Wert. Der konstante Strom während der Beanspruchung war $300\ \mu\text{A}$.

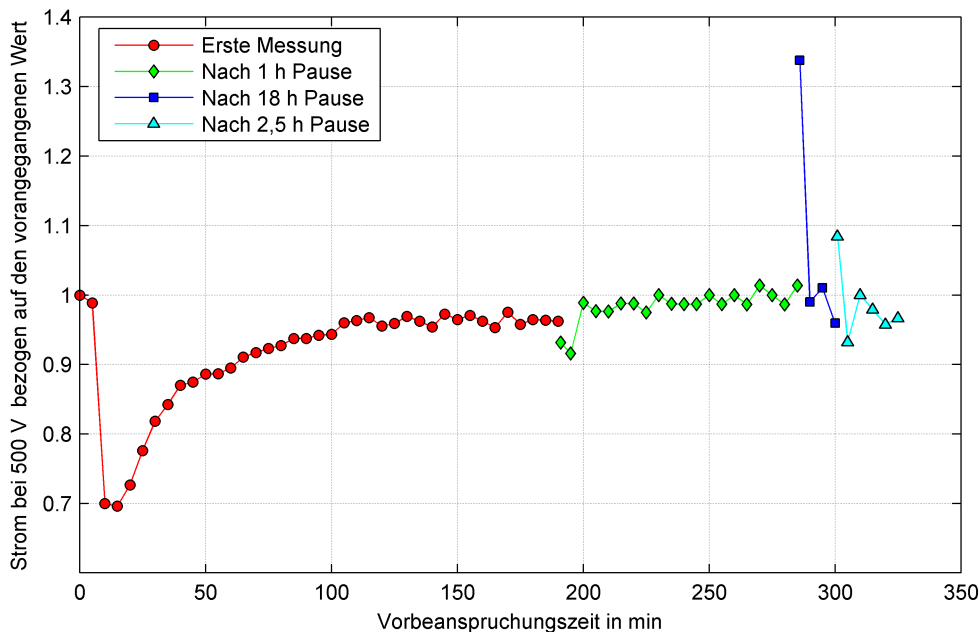


Abbildung 4.23: Veränderung des Leckstroms bei 500 V von Mikrovaristorpulverprüfling #1025, bezogen auf den vorangegangenen Wert. Der konstante Strom während der Beanspruchung war $1500 \mu\text{A}$.

4.5.5 Veränderung des gemessenen Leckstroms über längere Zeiträume

Nach der Vorbeanspruchung von Mikrovaristorpulver und dem Erreichen eines konstanten Leckstroms konnte kein Erholungseffekt während kürzerer Zeiträume von bis zu einer Woche beobachtet werden. Die Untersuchung von Veränderungen über längere Zeiträume erfordert eine längere Lagerung des Materials. Wenn der Prüfling in der Prüfanordnung gelagert wird, steht diese nicht für andere Untersuchungen zur Verfügung. Bei der Lagerung in anderen Behältnissen muss jedoch überprüft werden, ob das Umfüllen einen merklichen Einfluss auf die Messergebnisse hat.

Zu diesem Zweck wurden die Prüflinge, die mit $3 \mu\text{A}$ und $300 \mu\text{A}$ beansprucht wurden, mehrmals während eines Tages aus der Platte-Platte-Anordnung entnommen und in bekannter Weise wieder eingefüllt und verdichtet. Pulver, das sich auf den Plattenelektroden und nicht dazwischen befand, wurde deutlich geringer elektrisch beansprucht. Beim Entnehmen und Wiedereinfüllen hätte sich dieses mit dem anderen Pulver vermischt. Um dies zu vermeiden, wurde das Pulver auf den Elektroden entfernt und nur das Pulver zwischen den Elektroden in das Lagergefäß umgefüllt.

Abbildung 4.24 und Abbildung 4.25 zeigen die Veränderung des bei 500 V gemessenen Leckstroms der Prüflinge des Experiments mit $3 \mu\text{A}$ und $300 \mu\text{A}$ unmittelbar nach der Beanspruchung und nach mehrmaligem Umfüllen aus der Prüfanordnung in einen Lagerbehälter und zurück. Die größte Veränderung ist nach dem ersten Umfüllen des $3\text{-}\mu\text{A}$ -Prüflings zu erkennen. Der gemessene Leckstrom ist um etwa den Faktor zwei größer. Die anderen Abweichungen sind deutlich kleiner. Verglichen mit den Veränderungen zwischen neuem und vorbeanspruchtem Mikrovaristorpulver (circa zwei Größenordnungen), sind diese Änderungen klein und wurden für die Untersuchung des vermuteten Erholungseffektes als vernachlässigbar angesehen. Umfüllen von der Prüfanordnung in Lagerbehälter und zurück hat also keinen wesentlichen Einfluss auf den gemessenen Leckstrom.

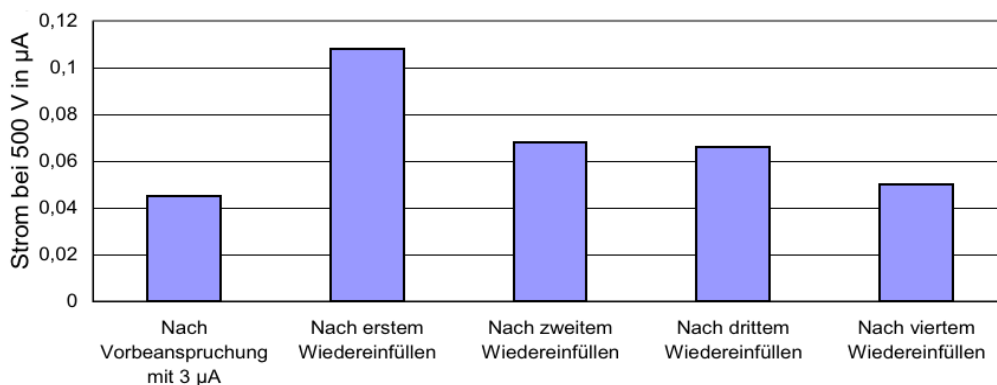


Abbildung 4.24: Leckstrom von Mikrovaristorpulverprüfling #1023, gemessen bei 500 V nach Vorbeanspruchung mit $3 \mu\text{A}$ nach mehrmaligem Umfüllen

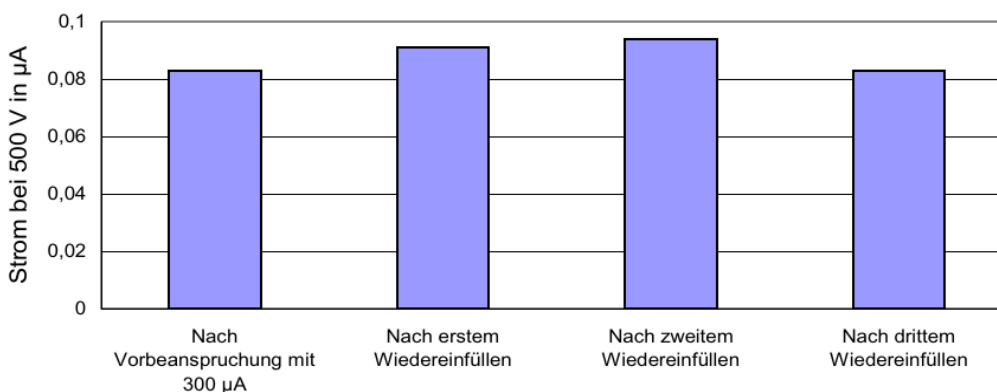


Abbildung 4.25: Leckstrom von Mikrovaristorpulverprüfling #1024, gemessen bei 500 V nach Vorbeanspruchung mit $300 \mu\text{A}$ nach mehrmaligem Umfüllen

Abbildung 4.26 zeigt die Ergebnisse der Langzeituntersuchungen von drei Mikrovaristorpulverprüflingen. Nach der Vorbeanspruchung der Prüflinge #1022 und #1024 wurden diese am 10.11.2009 beziehungsweise 1.12.2009 aus der Platte-Platte-Anordnung entnommen und in Kunststoffbechern mit Deckel gelagert. Prüfling #1023 wurde noch für einige Tage in der Anordnung belassen (erste Messpunkte der dunkelblauen Kurve) und am 11.12.2009 ebenfalls in einen Kunststoffbecher umgefüllt. Alle drei Prüflinge wurden jeweils am 22.12.2009 und am 11.1.2010 für Leckstrommessungen wieder in die Platte-Platte-Anordnung eingefüllt. Die Langzeittendenz zeigt eine deutliche Abnahme des Leckstroms bei 500 V.

Die Ergebnisse zeigen, dass sich der zuerst vermutete Erholungseffekt des Leckstroms nicht bestätigte. Es wurde im Gegenteil eine weitere Abnahme des Leckstroms beobachtet.

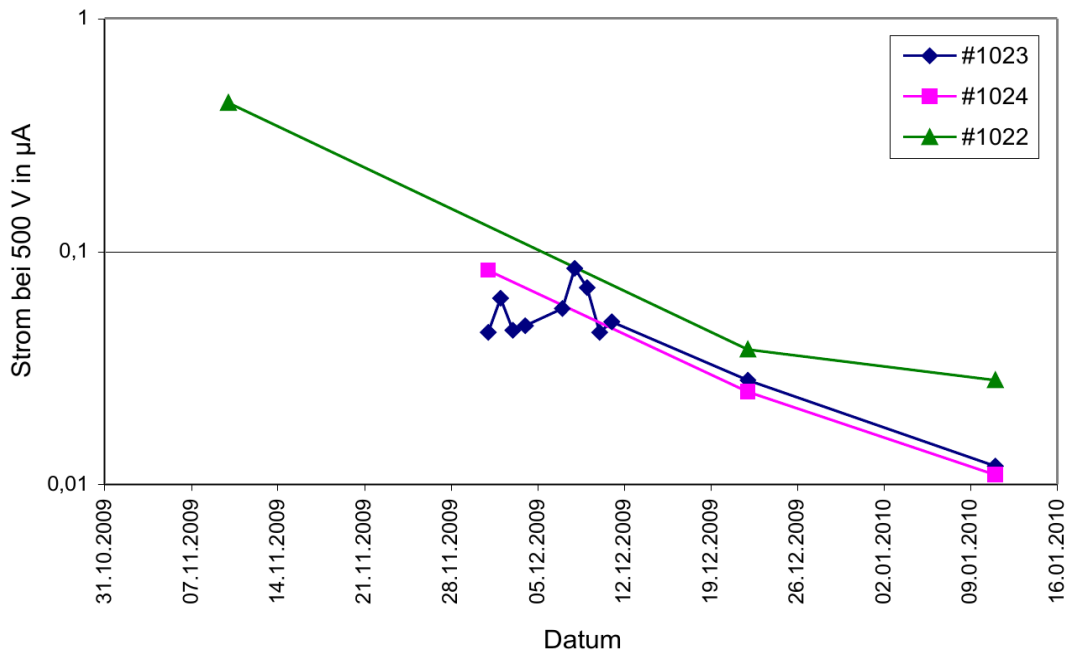


Abbildung 4.26: Gemessener Leckstrom bei 500 V von Mikrovaristorpulver nach Vorbeanspruchung mit Konstantstrom. Außer der Messung des Leckstroms fand keine weitere elektrische Beanspruchung statt.

Während der weitergehenden Untersuchungen mit Vorbeanspruchung von Mikrovaristorpulver wurde eine Abnahme des anfänglichen Leckstroms neuer Mikrovaristorpulverprüflinge beobachtet. Zusammen mit den oben beschriebenen längerfristigen Untersuchungen führte dies zur Vermutung, dass das Pulver einem Veränderungs- oder Alterungsprozess unterliegt, der nicht oder nicht nur durch elektrische Beanspruchung verursacht wird. Zur näheren Untersuchung wurde deshalb der anfängliche Leckstrom aller neuen Mikrovaristorpulverprüflinge analysiert.

Bei Prüflingen, die elektrisch vorbeansprucht wurden, war der erste Messwert immer der Leckstrom bei 500 V. In den anderen, meist früheren Fällen, war die erste Messung eine E-j-Kennlinienmessung. In diesen Fällen wurde der gemessene Strom bei 500 V während der ersten Kennlinienmessung verwendet.

Diese Werte wurden alle in einem Diagramm (Abbildung 4.27) über dem Messdatum aufgetragen. Neben einer deutlichen Streuung der Leckstromwerte ist eine generelle Tendenz in Richtung niedrigerer Werte mit fortschreitender Zeit zu erkennen. Anfang November 2009 ist ein deutlicher Peak zu erkennen.

Der größte Teil der vom Industriepartner reservierten Charge Mikrovaristorpulver wurde beim Industriepartner gelagert. Davon wurden je nach Bedarf Kunststoffflaschen mit einigen Kilogramm Pulver abgefüllt und für die Untersuchungen zur Verfügung gestellt. Die ersten Prüflinge in Abbildung 4.27 (blau) wurden aus einer solchen Flasche entnommen. Anfang November 2009 war diese Flasche leer und es wurde eine weitere vom Industriepartner bereitgestellt. Die roten Messpunkte stammen von Prüflingen, die aus dieser zweiten Flasche entnommen wurden. Sie bilden den beobachteten Peak.

Dies deutet auf eine Veränderung des Materials hin, die möglicherweise durch Kontakt mit der umgebenden Luft verursacht wurde. Der Pulvervorrat beim Industriepartner wurde in einem verschlossenen Fass gelagert. Die kleineren Kunststoffflaschen sind normalerweise verschlossen, müssen aber jedes Mal geöffnet werden, wenn Pulver entnommen wird.

Eine mögliche Erklärung für die Veränderung des Leckstroms könnte das Verdunsten von Feuchtigkeit aufgrund der niedrigen Feuchtigkeit der umgebenden Luft sein. In einem

verschlossenen Behälter kann sich ein Feuchtigkeitsgleichgewicht zwischen dem Pulver und der enthaltenen Luft einstellen. Wenn dem Behälter durch Öffnen frische Luft zugeführt wird, wird dieses Gleichgewicht gestört und ein weiteres Verdunsten beziehungsweise eine Aufnahme von Feuchtigkeit wird möglich. Dies würde auch erklären, warum die Veränderung des Mikrovaristorpulvers, das im September 2007 hergestellt wurde, Ende 2009 noch nicht beendet war und dann erheblich schneller fortschritt.

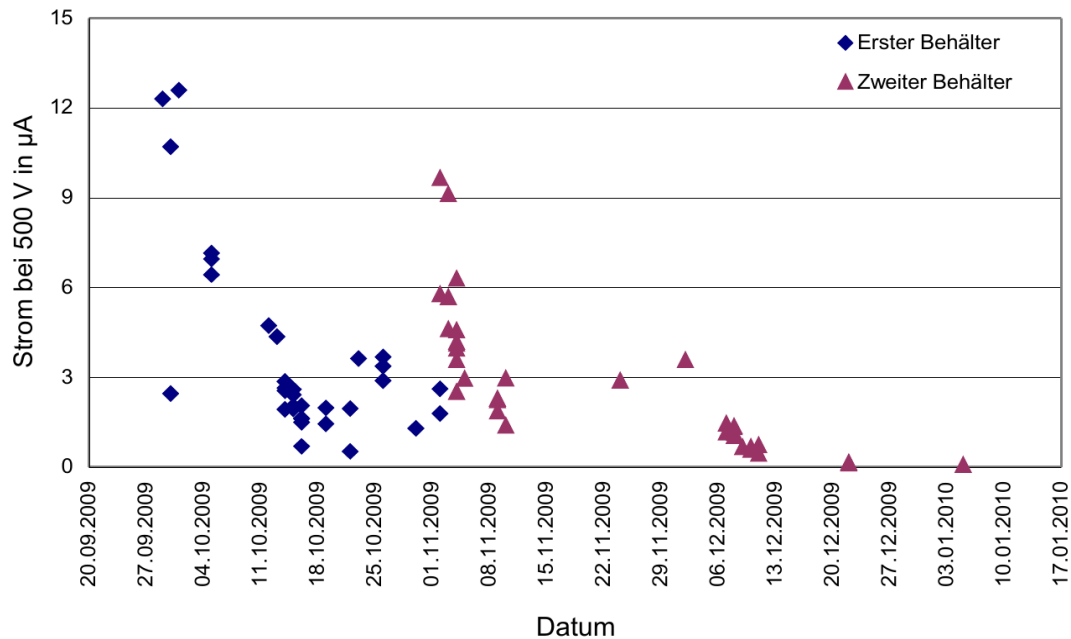


Abbildung 4.27: Gemessener Leckstrom bei 500 V aller neuen Mikrovaristorpulverprüflinge im Zeitraum Oktober 2009 bis Anfang Januar 2010

4.5.6 Einfluss von Feuchtigkeit auf den gemessenen Leckstrom

Zur Untersuchung des vermuteten Feuchtigkeitseinflusses auf den Leckstrom von Mikrovaristorpulver wurden mehrere Pulverprüflinge in unterschiedlichen relativen Feuchtigkeiten gelagert. Die einzelnen Prüflinge wurden in offenen, runden Kunststoffbechern mit circa 9 cm Durchmesser gelagert. Die Pulverschicht im Becher war circa 1 cm hoch. Identisch gelagerte Prüflinge wurden zu verschiedenen Zeitpunkten vermessen, wodurch die Lagerzeit der einzelnen Prüflinge variierte. Die tatsächliche Lagerzeit ist in den Messergebnissen angegeben. Die Prüflinge wurden täglich geschüttelt, um das Pulver zu durchmischen und die umgebende Feuchtigkeit schneller an die einzelnen Pulverpartikel zu bringen. Die Feuchtigkeit an allen Lagerorten wurde gemessen.

Vier Prüflinge wurden in einem Exsikkator über gesättigter NaCl-Lösung bei Raumtemperatur gelagert. Über einer gesättigten Lösung aus Wasser und Salz stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Verdunstung und Kondensation und so eine nahezu konstante relative Feuchtigkeit ein. Hier wurde eine relative Feuchtigkeit von 77 % gemessen.

Vier Prüflinge wurden jeweils offen in einem Büroraum (mittlere gemessene relative Luftfeuchtigkeit 40 %) und im Labor (mittlere gemessene relative Luftfeuchtigkeit 20 %) gelagert.

Drei Prüflinge wurden in einem kontinuierlich von Trockenluft durchspülten Exsikkator gelagert. Die getrocknete Luft hatte einen Taupunkt von unter $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, was einer relativen Luftfeuchtigkeit von unter 1 % entspricht. Diese wird im Folgenden als 0 % r. F. bezeichnet.

Ein Prüfling wurde in einem Ofen bei 50 °C für 2,5 Stunden getrocknet.

Die auf diese Weisen gelagerten Prüflinge wurden jeweils für eine Stunde mit dem Fünf-Minuten-Konstantstromzyklus bei 1,5 mA beansprucht. Die gemessenen Leckströme bei 500 V sind in Abbildung 4.28 dargestellt.

Die niedrigsten Leckströme wurden an den in Trockenluft (0 % r. F.) gelagerten Prüflingen gemessen. Der Leckstrom nahm mit zunehmender Beanspruchung leicht ab. Der Prüfling, der für 51 Tage in Trockenluft gelagert worden war, bildete eine Ausnahme, da er nicht regelmäßig geschüttelt wurde und einen höheren anfänglichen Leckstrom aufwies. Die im Labor bei 20 % r. F. gelagerten Prüflinge zeigten einen etwas größeren Leckstrom, der mit zunehmender Beanspruchung nur sehr wenig nachließ. Die im Büro bei 40 % r. F. für neun beziehungsweise zehn Tage gelagerten Prüflinge zeigten nochmals einen etwas höheren Leckstrom, der unter Beanspruchung kontinuierlich kleiner wurde. Ein stabiler Endwert war nach einer Stunde Beanspruchung noch nicht erreicht.

Der höchste Leckstrom wurde an den in 77 % r. F. gelagerten Prüflingen gemessen. Die beiden für neun und zehn Tage gelagerten Prüflinge verhielten sich sehr ähnlich zueinander. Während der ersten zehn Beanspruchungsminuten mit 1,5 mA nahm der Leckstrom etwas zu. Dieses Verhalten konnte in vorangegangenen Messungen bereits beobachtet werden, wenn auch deutlich weniger stark ausgeprägt (siehe Kapitel 4.5.4.2). Anschließend nahm der Leckstrom schnell ab. Nach der Messung wurde der Neun-Tage-Prüfling für weitere vier Tage in 77 % r. F. gelagert. Der danach gemessene Leckstrom war genauso groß wie bei der ersten Messung an diesem Prüfling. Der für 15 Tage in 77 % r. F. gelagerte Prüfling zeigte einen noch höheren anfänglichen Leckstrom und der für 50 Tage gelagerte Prüfling den mit Abstand größten anfänglichen Leckstrom. In beiden Fällen nahm der Leckstrom unter Beanspruchung mit 1,5 mA Konstantstrom sehr schnell ab.

Die Untersuchungen zeigen, dass Feuchtigkeit einen erheblichen Einfluss auf den Leckstrom des Materials hat. Je höher die Luftfeuchtigkeit ist, in der das Mikrovaristorpulver gelagert wird, desto größer ist auch der Leckstrom. Eine Beanspruchung des Materials mit konstantem Strom verursacht eine Reduktion des Leckstroms.

In zwei Fällen (77 % r. F.) verursachte die Beanspruchung eine anfängliche Zunahme des Leckstroms, bevor er, wie in allen anderen Fällen, abnahm. Eine fortgesetzte Lagerung in 77 % r. F. verursachte eine Erholung des Leckstroms. Die anfängliche Leckstromzunahme konnte jedoch nicht mehr beobachtet werden.

Nach einer Trocknung von Pulver aus der Vorratsflasche für 2,5 Stunden bei 50 °C in einer flachen Glasschale war der Leckstrom dieses Prüflings etwa gleich hoch wie von Prüflingen, die in 40 % r. F. gelagert wurden. Für eine vollständige Trocknung des Pulvers wäre offensichtlich eine längere Trocknungsdauer und/oder höhere Temperaturen notwendig.

Der Leckstrom von feuchtem Pulver nahm unter elektrischer Beanspruchung ab. Bei trockenem Pulver war er von Anfang an sehr niedrig und blieb auch unter Beanspruchung weitgehend konstant. Das deutet darauf hin, dass die elektrische Beanspruchung hier eine hauptsächlich trocknende Wirkung hatte. Da die Feuchtigkeit einen großen Einfluss auf den gemessenen Leckstrom hat, sollte in zukünftigen Untersuchungen darauf besonderes geachtet werden. Neben dem Einfluss der Feuchtigkeit können aber auch chemische Einflüsse auf die Mikrovaristorpartikel nicht ausgeschlossen werden.

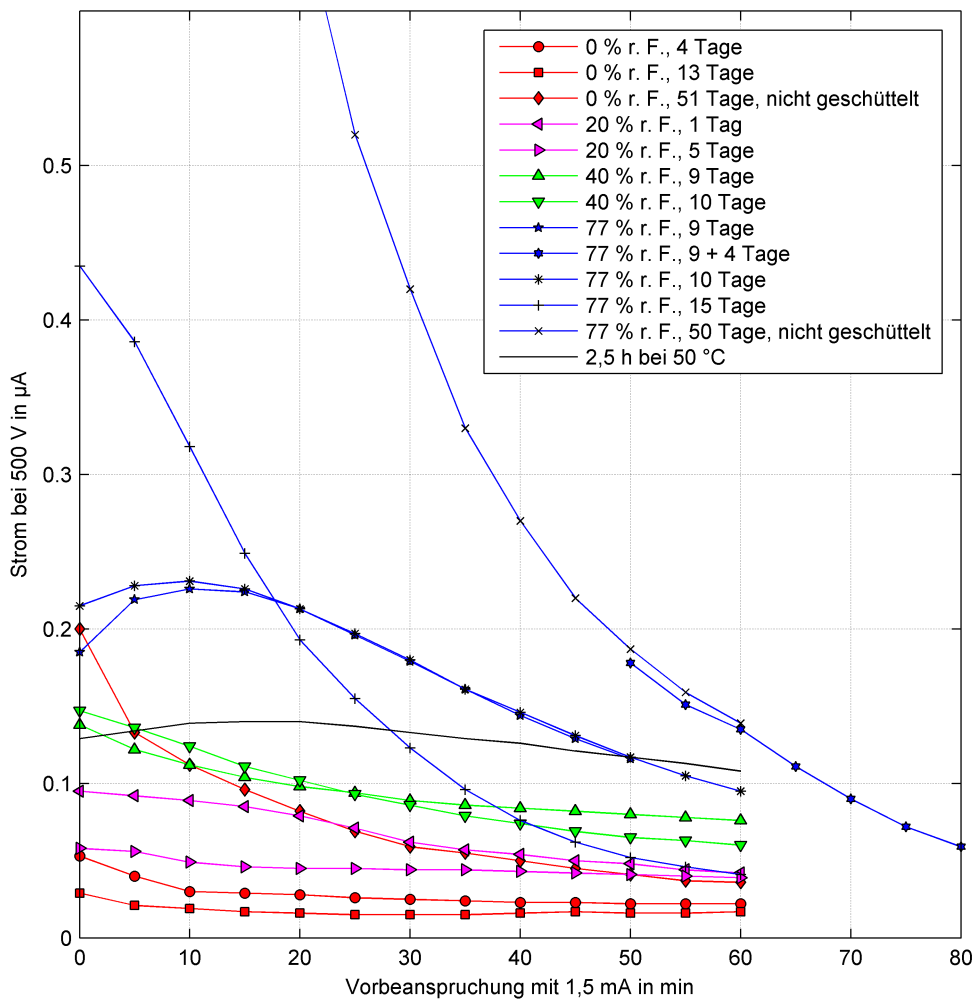


Abbildung 4.28: Veränderung des Leckstroms bei 500 V von Mikrovaristorpulver unter Vorbeanspruchung, gelagert in unterschiedlichen Feuchtigkeiten. Der konstante Strom während der Beanspruchung betrug 1500 μA .

4.5.7 Einfluss des umgebenden Gases

Wie schon in Kapitel 2.1.3.4 erläutert, wird davon ausgegangen, dass die Konzentration von Sauerstoff in den Korngrenzbereichen von ZnO-Varistormaterial die elektrischen Eigenschaften, speziell den Leckstrom, beeinflusst [Bruchhaus1989], [Stucki1990]. Sauerstoff kann aus den Korngrenzbereichen herausdiffundieren, was zu einer Leckstromzunahme führt. Das bedeutet, dass eine Änderung der Sauerstoffkonzentration des umgebenden Gases einen messbaren Einfluss haben kann. Dies müsste bei Mikrovaristorpulver einen deutlich größeren Einfluss haben als bei Blockvaristoren, da die einzelnen Partikel hier von Gas umgeben sind und der Diffusionsweg sehr viel kürzer ist.

Wenn der Sauerstoffanteil des umgebenden Gases verringert werden soll, muss Sauerstoff durch ein anderes Gas ersetzt werden. Luft besteht zu circa 21 % aus Sauerstoff, zu circa 78 % aus Stickstoff und zu weniger als 1 % aus anderen Gasen. In dieser Arbeit wurde deshalb als Ersatzgas Stickstoff verwendet.

4.5.7.1 Versuchsaufbau

Zur Untersuchung des Einflusses unterschiedlicher umgebender Gaszusammensetzungen wurde ein Versuchsaufbau benötigt, mit dem sich die das Versuchsobjekt umgebende Gasatmosphäre einstellen ließ.

Als gasdichter Versuchskessel zur Aufnahme der Platte-Platte-Anordnung wurde ein T-Stück einer gasisolierten Schaltanlage (GIS) verwendet (Abbildung 4.29). Im Deckel auf der rechten Seite wurden die elektrischen Durchführungen und ein Anschluss zur Befüllung mit dem gewünschten Gas installiert. Zusätzlich wurden auch Durchführungen für Temperierwasser vorgesehen, die in den hier vorgestellten Untersuchungen jedoch nicht zum Einsatz kamen. Die Gas- und Wasserdurchführungen konnten mit Kugelhähnen verschlossen werden. Auf dem Kessel wurden ein Manometer und eine selbstdichtende Verschraubung angebracht. Die Vakuumpumpe wurde an der selbstdichtenden Verschraubung angeschlossen. Auf der Innenseite der Verschraubung wurde ein Filter angebracht, um die Vakuumpumpe vor eventuell aufgewirbeltem Mikrovaristorpulver zu schützen.



Abbildung 4.29: Versuchskessel für die Untersuchung von Mikrovaristormaterialien in unterschiedlichen Gasen

4.5.7.2 Gasaustausch im Versuchsgefäß

Die Untersuchung des Einflusses von unterschiedlichen Gasen erfordert die Einstellung der Gasparameter um die Platte-Platte-Anordnung herum und besonders in der Pulverschicht in der Anordnung. Dies wurde durch Evakuieren und neu Befüllen erreicht:

Der Versuchskessel wurde evakuiert und dann Stickstoff oder Sauerstoff eingeleitet, bis wieder Umgebungsdruck erreicht war. Unter der Annahme, dass die Pulverschüttung gasdurchlässig ist, wurde das Gas in der Pulverschüttung vollständig ersetzt. Die entstehende Gasströmung könnte jedoch die Anordnung der Pulverpartikel und die Dichte der Pulverschüttung und damit die elektrischen Eigenschaften verändern. Es musste also geklärt werden, ob Mikrovaristorpulver ausreichend gasdurchlässig ist und ob die Dichte der Pulverschüttung durch Evakuieren und neu Befüllen beeinflusst wird.

Gasdurchlässigkeit von Mikrovaristorpulver

Ein Gasaustausch innerhalb der Pulverschicht kann nur stattfinden, wenn die Pulverschicht einen gewissen Gasfluss zulässt. Die Pulverschicht in der Platte-Platte-Anordnung war 2 mm dick, 107 mm breit und circa 112 mm hoch. Die Prüfanordnung war unten und an den Seiten geschlossen, sodass der wesentliche Gasaustausch nur über die obere Seite erfolgen konnte.

Als Modellanordnung zur Untersuchung der Gasdurchlässigkeit wurde ein Kunststoffschlauch in einem Reagenzglas verwendet. Das Ende des Schlauchs war mit einem Papierfilter verschlossen, um ein Ansaugen von Pulver zu verhindern (Abbildung 4.30). Der Außendurchmesser des Schlauchs betrug 12 mm, der Innendurchmesser des Reagenzglases 14,5 mm. Der Spalt zwischen Schlauch und Glas war damit im Mittel 1,25 mm breit. In diesen Spalt wurde Mikrovaristorpulver gefüllt und mit 100 Schlägen auf die Unterseite des Reagenzglases verdichtet (Abbildung 4.31).

Für den Versuch wurde der Schlauch über einen Kugelhahn mit einem Druckbehälter mit 5,82 l Inhalt verbunden. Dieser Behälter wurde evakuiert. Dann wurde das Ventil geöffnet und Luft konnte durch die Anordnung aus Schlauch und Reagenzglas in den Druckbehälter strömen. Der Druckanstieg im Behälter wurde beobachtet und bei bestimmten Druckwerten die verstrichene Zeit seit dem Öffnen des Kugelhahns notiert. Mit der Kenntnis des Behältervolumens wurde dann für jeden Abschnitt zwischen zwei Druckstufen die mittlere Flussrate berechnet. Die Flussrate ist abhängig von der Druckdifferenz zwischen Schlauch und umgebender Luft.

Zuerst wurde der Versuch ohne Pulver durchgeführt, um einen Referenzwert für den Strömungswiderstand der Versuchsanordnung zu bestimmen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.1 dargestellt. Bis zum Erreichen von 0,1 MPa absolut im Behälter, das heißt, bis zum Druckausgleich mit der Umgebung, vergingen 90 Sekunden. Die berechneten mittleren Druckflussraten lagen zwischen 5,5 l/min und 3,2 l/min.

Im Versuch mit Mikrovaristorpulver dauerte es über 45 Minuten, bis der Druck im Behälter 0,1 MPa absolut erreichte (Tabelle 4.2). Die berechnete mittlere Flussrate lag zwischen 0,29 l/min und 0,05 l/min. Diese Flussrate war sehr viel kleiner als die Flussrate der Anordnung ohne Mikrovaristorpulver. Der Strömungswiderstand der Anordnung konnte also vernachlässigt werden.

Die Ergebnisse zeigen, dass Mikrovaristorpulver einen erheblichen Widerstand für durchströmendes Gas darstellt, jedoch nicht gasdicht ist.

Der Querschnitt der Pulverschicht, sowohl im Reagenzglas als auch in der Platte-Platte-Anordnung, ist über der gesamten Höhe konstant. Unter der Annahme, dass der Gasfluss bei einer Evakuierung und Neubefüllung des Versuchsgefäßes parallel in der Pulverschicht stattfindet, hat der tatsächliche Querschnitt keinen Einfluss auf den Gasaustausch. Wenn sich der Querschnitt verdoppelt, kann doppelt so viel Gas bei sonst gleichen Bedingungen durch die Pulverschicht strömen. Das Volumen der Pulverschicht verdoppelt sich aber auch und damit ist die Zeit, die der Gasaustausch benötigt, nur von der Höhe der Pulverschicht abhängig.

Die Höhe der Pulverschicht in der Platte-Platte-Anordnung betrug 112 mm, im Reagenzglas circa 100 mm. Der Spalt zwischen Reagenzglas und Schlauch war 1,25 mm breit und hatte einen Querschnitt von 52 mm². Bei einem absoluten Druck im Druckbehälter zwischen 0,09 MPa und 0,095 MPa, also einer Druckdifferenz zur Umgebung von 0,01 MPa bis 0,005 MPa, wurde eine Durchflussrate von 0,05 l/min errechnet.

Im Reagenzglas war ein Pulvervolumen von etwa 0,0052 l enthalten. Dieses Volumen enthielt sowohl Gas als auch Pulverpartikel, sodass das auszutauschende Gasvolumen noch deutlich kleiner war. Der Vergleich des Gasvolumens mit der berechneten Durchflussrate zeigte, dass selbst bei sehr kleinen Druckdifferenzen die mögliche Durchflussrate im Pulver ausreicht, um einen Gasaustausch und Druckausgleich innerhalb sehr kurzer Zeit zu ermöglichen.

| Absoluter Druck in MPa | Zeit in s | Mittlere berechnete Flussrate in l/min |
|---------------------------|--------------|---|
| 0 | 0 | |
| 0,03 | 19 | 5,5 |
| 0,05 | 34 | 4,6 |
| 0,06 | 42 | 4,4 |
| 0,07 | 50 | 4,4 |
| 0,08 | 60 | 3,5 |
| 0,09 | 71 | 3,2 |

| Absoluter Druck in MPa | Zeit in s | Mittlere berechnete Flussrate in l/min |
|---------------------------|--------------|---|
| 0 | 0 | |
| 0,01 | 120 | 0,29 |
| 0,02 | 290 | 0,21 |
| 0,03 | 460 | 0,21 |
| 0,04 | 645 | 0,19 |
| 0,05 | 855 | 0,17 |
| 0,06 | 1090 | 0,15 |
| 0,07 | 1360 | 0,13 |
| 0,08 | 1710 | 0,1 |
| 0,09 | 2230 | 0,07 |
| 0,1 | 2595 | 0,05 |

Tabelle 4.1: Absoluter Druck im Druckbehälter und zugehöriger Zeitpunkt nach dem Öffnen des Kugelhahns sowie die für alle Zeitabschnitte berechnete mittlere Flussrate in der Versuchsanordnung zur Bestimmung des Strömungswiderstandes von Mikrovaristorpulver mit Schlauch und Reagenzglas ohne Pulver

Tabelle 4.2: Absoluter Druck im Druckbehälter und zugehöriger Zeitpunkt nach dem Öffnen des Kugelhahns sowie die für alle Zeitabschnitte berechnete mittlere Flussrate in der Versuchsanordnung zur Bestimmung des Strömungswiderstandes von Mikrovaristorpulver mit Schlauch und Reagenzglas, gefüllt mit verdichtetem Mikrovaristorpulver



Abbildung 4.30: Papierfilter am Ende des Kunststoffschlauchs

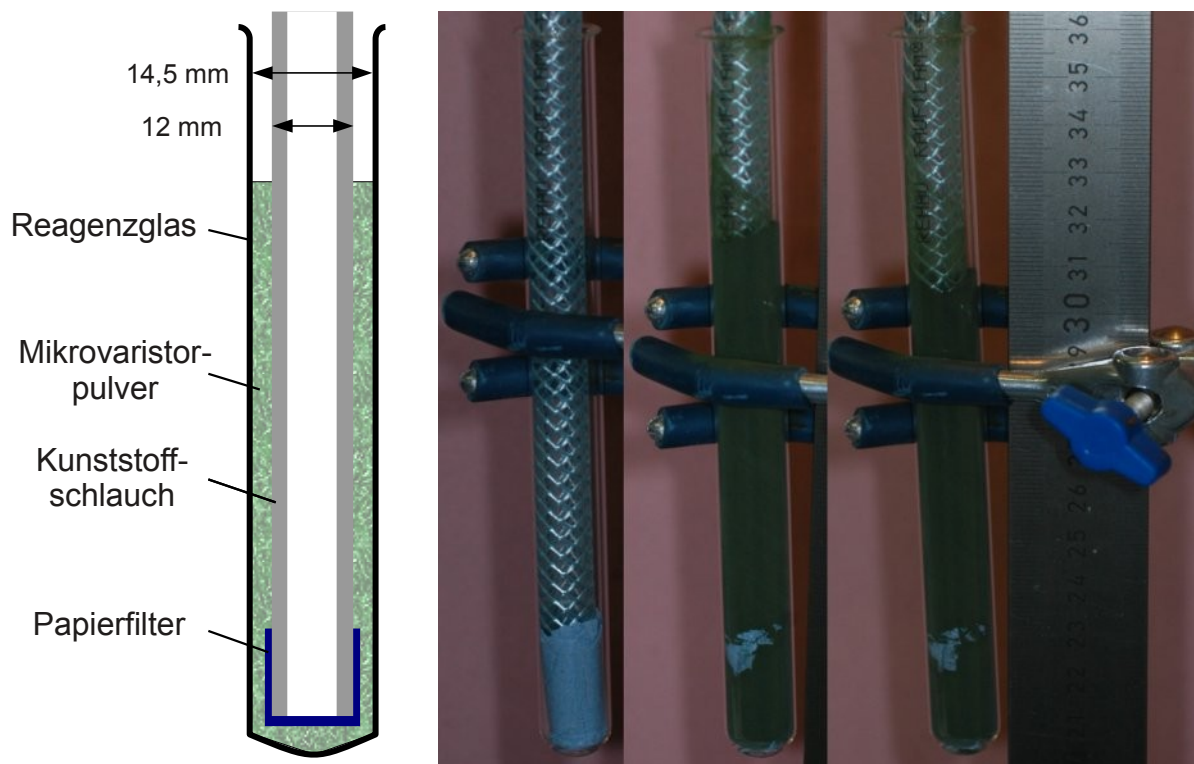


Abbildung 4.31: Versuchsanordnung zur Untersuchung der Gasdurchlässigkeit von Mikrovaristorpulver. Von links nach rechts: Prinzipzeichnung, Versuchsaufbau ohne Pulver, Pulver lose eingefüllt, verdichtetes Pulver

Einfluss des Evakuierungsvorgangs auf das untersuchte Mikrovaristorpulver

Im vorigen Abschnitt konnte nachgewiesen werden, dass Mikrovaristorpulver gasdurchlässig ist, jedoch einen erheblichen Strömungswiderstand für Gas aufweist. Nachdem die Anordnung der Partikel in der Pulverschicht nicht fixiert ist, kann ein zu starker Gasstrom die Partikel in der Pulverschicht bewegen und damit auch den Verdichtungsgrad und damit die elektrischen Eigenschaften beeinflussen. Um den Einfluss der Evakuierungs- und Belüftungsgeschwindigkeit des Versuchskessels auf die Pulverschicht zu untersuchen, wurde folgendes Experiment durchgeführt:

Mikrovaristorpulver wurde zuerst lose in einen 50 ml fassenden Messzylinder gefüllt (Abbildung 4.32). Dieser wurde in ein transparentes Druckgefäß gestellt. Der Messzylinder war nur oben offen, das heißt, ein Gasaustausch konnte nur über die Oberfläche stattfinden. Die Anordnung ist damit grundsätzlich mit der Platte-Platte-Anordnung vergleichbar. Während der Evakuierung des Druckbehälters strömt Gas nach oben aus dem Pulver, beim Belüften nach unten ins Pulver.

Bild a in Abbildung 4.32 zeigt das Pulver direkt nach dem losen Einfüllen. Der Druckbehälter wurde dann langsam über einen Zeitraum von circa fünf Minuten evakuiert. Das Pulver veränderte sich optisch nicht (b). Dann wurde der Druckbehälter langsam in circa zwei Minuten belüftet (c). Mit dem bloßen Auge war keine Veränderung festzustellen. Der Vergleich der Fotos am Bildschirm zeigte jedoch eine Kompression von wenigen Zehntelmillimetern. Im nächsten Schritt wurde der Behälter so schnell wie möglich evakuiert. Nach 30 Sekunden war ein Druck von circa 0,01 MPa erreicht und nach einer Minute war der Evakuierungsvorgang abgeschlossen. Während des Evakuierens waren regelrechte Pulverauswürfe an der Pulveroberfläche zu sehen, was bedeutet, dass ausströmendes Gas Pulverpartikel mitgerissen hat. Das Pulver im Messzylinder hatte sich deutlich sichtbar verändert (d).

Während der nachfolgenden schnellen Belüftung des Druckbehälters in circa zehn Sekunden wurde das Pulver sichtbar zusammengedrückt (e).

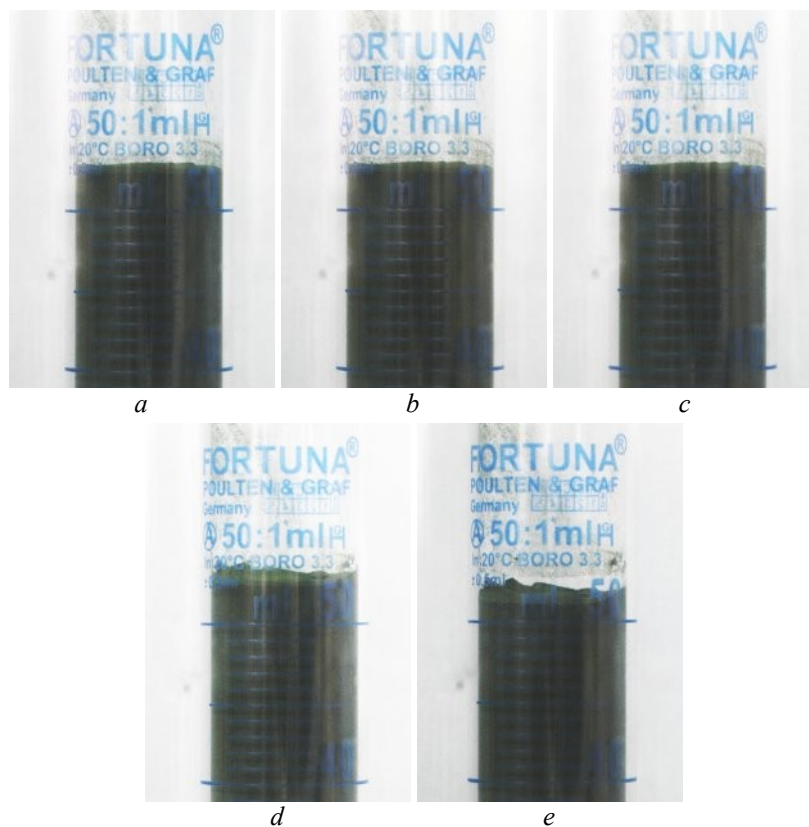


Abbildung 4.32: Mikrovaristorpulver in einem 50-ml-Messzylinder in einem transparenten Druckbehälter: lose eingefülltes Pulver (a), nach langsamer Evakuierung des Druckbehälters (circa 5 min, b), nach langsamer Belüftung (circa 2 min, c), nach schneller Evakuierung (circa 1 min, d), nach schneller Belüftung (circa 10 s, e)

Im nächsten Schritt wurde erneut loses Pulver in den Messzylinder eingefüllt und mit 100 Stößen analog zur Messung in der Platte-Platte-Anordnung verdichtet.

Bild a in Abbildung 4.33 zeigt das Pulver direkt nach der Verdichtung. Der Druckbehälter wurde dann langsam in circa sieben Minuten (b) evakuiert und schnell in circa zehn Sekunden wieder belüftet (c). Es konnte keine sichtbare Veränderung des Pulvers beobachtet werden. Bei einem anschließenden schnellen Evakuieren (circa eine Minute) traten eine deutliche Volumenzunahme und die vorher beschriebenen Pulverauswürfe auf (d). Weiter bildeten sich durch die Pulverauswürfe Hohlräume, die in Abbildung 4.34 zu sehen sind.

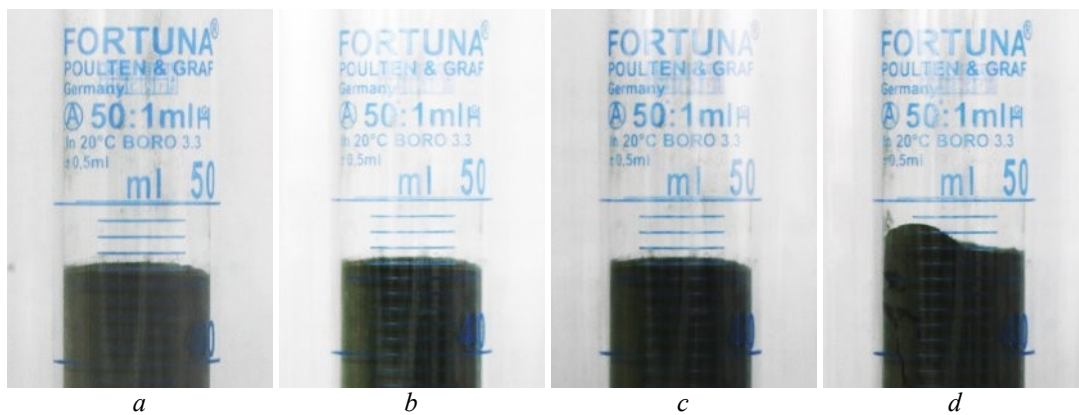


Abbildung 4.33: Mikrovaristorpulver in einem 50-ml-Messzylinder in einem transparenten Druckbehälter, verdichtet mit 100 Stößen: Pulver direkt nach der Verdichtung (a), nach langsamem Evakuieren (circa 7 min, b), nach schneller Belüftung (circa 10 s, c), nach schnellem Evakuieren (circa 1 min, d)



Abbildung 4.34: Mikrovaristorpulver in einem 50-ml-Messzylinder in einem transparenten Druckbehälter. Beide Aufnahmen zeigen Hohlräume im Pulver nach schnellem Evakuieren (circa 1 min).

Schlussfolgerung

Mikrovaristorpulver ist nicht gasdicht, stellt aber einen relativ hohen Strömungswiderstand für durchströmende Gase dar. Wird der Versuchskessel zu schnell evakuiert und wieder befüllt, kann der Gasstrom Pulverpartikel mitreißen und so die Pulveranordnung in der Platte-Platte-Anordnung beeinflussen. Im Versuch konnte bei einer sieben Minuten dauernden Evakuierung keine Veränderung im Pulver festgestellt werden. Für die eigentlichen Untersuchungen wurde eine Evakuierungs- und Befüllzeit des Versuchskessels von 30 Minuten verwendet. Auf diese Weise ist der Vorgang langsam genug, um Veränderungen der Pulverschicht zu vermeiden. Ein vollständiger Gasaustausch ist ebenfalls gewährleistet.

4.5.7.3 Messung der E-j-Kennlinie in unterschiedlichen Gasen

Der maximale Strom während dieser Messungen wurde auf 5 mA begrenzt, um einen Einfluss der Kennlinienmessung auf die elektrischen Eigenschaften des Prüflings zu minimieren.

Die erste E-j-Kennlinienmessung an Mikrovaristorpulverprüfling #1058 wurde ohne Veränderungen der im Kessel vorhandenen Luft durchgeführt (Nr. 1, rot in Abbildung 4.35). Nun wurde der Kessel evakuiert, wieder mit Umgebungsluft befüllt (je circa 30 Minuten) und im Anschluss die E-j-Kennlinie Nr. 2 (grün) gemessen. Der steile Teil der Kennlinie war leicht in Richtung kleinerer Feldstärken verschoben und bei sehr kleinen Feldstärken konnte ein signifikant kleinerer Leckstrom festgestellt werden.

Die Anordnung wurde ohne Veränderungen bis zum nächsten Tag so belassen um eventuelle Erholungseffekte erkennen zu können. Dann wurde Kennlinie Nr. 3 (dunkelblau) gemessen. Der steile Teil der Kennlinie wurde etwas weiter in Richtung kleinerer Feldstärken verschoben. Der Leckstrom im flachen Teil der Kennlinie überschritt den Wert der ersten Messung größtenteils.

Um einen Einfluss der Evakuierung auf die Kennlinie zu untersuchen, wurde der Versuchskessel wieder evakuiert, mit Umgebungsluft befüllt und Kennlinie Nr. 4 (hellblau) gemessen. Der steile Teil der Kennlinie blieb unverändert, während der Leckstrom wieder auf den Wert nach der ersten Evakuierung abfiel.

Nach einer Stunde Wartezeit wurde Kennlinie Nr. 5 (schwarz) gemessen. Der steile Teil der Kennlinie blieb ebenfalls unverändert, der Leckstrom nahm wieder zu.

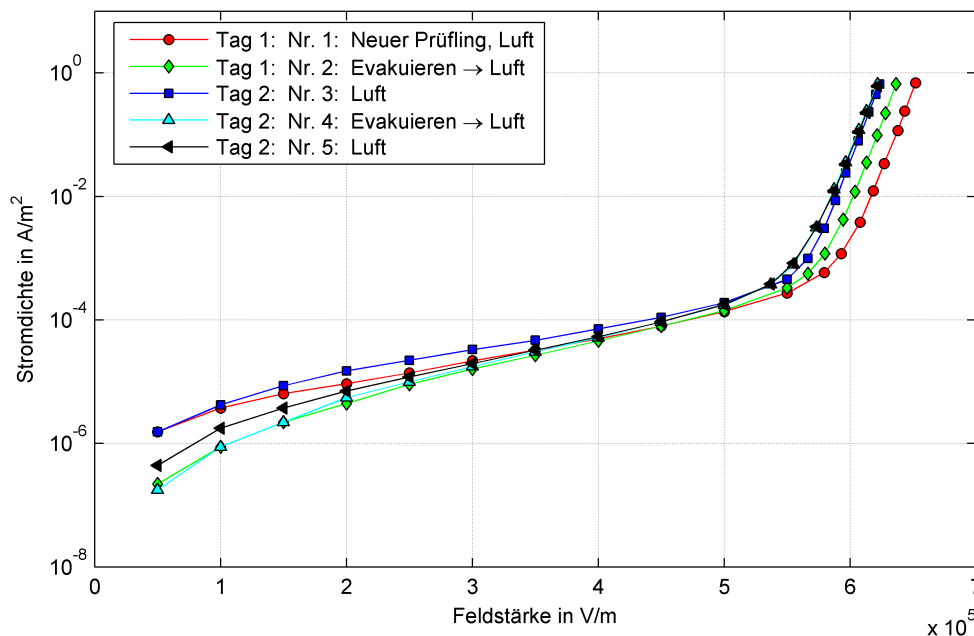


Abbildung 4.35: E-j-Kennlinien von Mikrovaristorpulverprüfling #1058 im Versuchskessel, wiederholte Messungen bei Raumtemperatur. Der Kessel wurde vor den Messungen Nr. 2 und Nr. 4 evakuiert und wieder mit Luft befüllt.

Für die ersten fünf Kennlinienmessungen wurde der Kessel nur mit Umgebungsluft befüllt. Der Leckstrom nahm nach einer Evakuierung ab und nach einer gewissen Wartezeit wieder zu. Möglicherweise wurde diese Veränderung von der Evakuierung verursacht. So könnte durch den niedrigeren Druck Sauerstoff aus dem Material ausdiffundiert sein und das Pulver im Vakuum getrocknet worden sein. Eine Absorption von Luftfeuchte nach einer Evaku-

ierung benötigt einige Zeit, was mit der verzögerten Wiederzunahme des Leckstroms übereinstimmen würde.

Nachdem der Einfluss der Evakuierung bekannt war, wurde im nächsten Schritt am Tag 2 der Kessel wieder evakuiert und mit reinem Stickstoff befüllt (Nr. 6, grün in Abbildung 4.36). Der Leckstrom reduzierte sich wieder etwa so weit wie nach den ersten beiden Evakuierungen. Am Tag 3 (Nr. 7, dunkelblau) und am Tag 8 (Nr. 8, hellblau) wurde jeweils eine E-j-Kennlinie gemessen. Ansonsten wurden während dieser sechs Tage keine Veränderungen an der Anordnung vorgenommen. Während dieser Zeit traten keine nennenswerten Veränderungen auf.

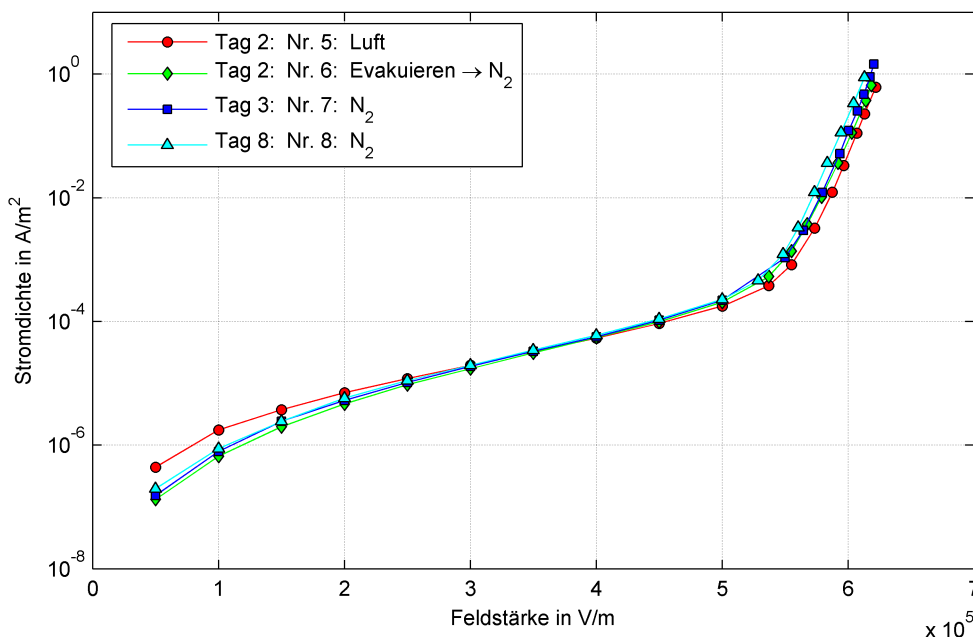


Abbildung 4.36: E-j-Kennlinien von Mikrovaristorpulverprüfung #1058 im Versuchskessel, wiederholte Messungen bei Raumtemperatur. Der Kessel wurde vor Messung Nr. 6 evakuiert und mit Stickstoff befüllt.

Anschließend wurde der Prüfling für eine Stunde mit 1,5 mA im Fünf-Minuten-Konstantstromzyklus (siehe Kapitel 4.5.4.2) beansprucht und wieder die E-j-Kennlinie gemessen (Nr. 9, grün in Abbildung 4.37). Der Leckstrom wurde dadurch wieder reduziert. Der Knick in der Kennlinie wurde nach der Beanspruchung etwas weniger scharf und damit auch die Steigung des Durchbruchbereichs etwas flacher. Eine wiederholte Beanspruchung mit 1,5 mA für eine Stunde brachte keine weitere Veränderung der Kennlinie (Nr. 10, dunkelblau).

Der Kessel wurde wieder evakuiert und mit Umgebungsluft mit etwa 20 % r. F. befüllt (Nr. 11, hellblau in Abbildung 4.38). Der Leckstrom nahm wieder auf den Wert vor der Beanspruchung zu, während der steile Teil der Kennlinie stabil blieb. Nach zwei weiteren Tagen (Nr. 12, schwarz) hatte der Leckstrom weiter zugenommen und der steile Teil der Kennlinie entsprach in Position und Steigung der Kennlinie vor der Beanspruchung. Nach dieser Kennlinienmessung wurde der Prüfling aus der Anordnung entnommen.

Durch Evakuieren des Versuchskessels wurde offenbar das Mikrovaristorpulver getrocknet und dadurch der Leckstrom reduziert. Durch elektrische Beanspruchung nahm der Leckstrom weiter ab und die Steilheit der Kennlinie wurde reduziert. Nach einer gewissen Zeit in Luft nahm der Leckstrom wieder zu und die Kennlinie war wieder so steil wie vor der Beanspruchung.

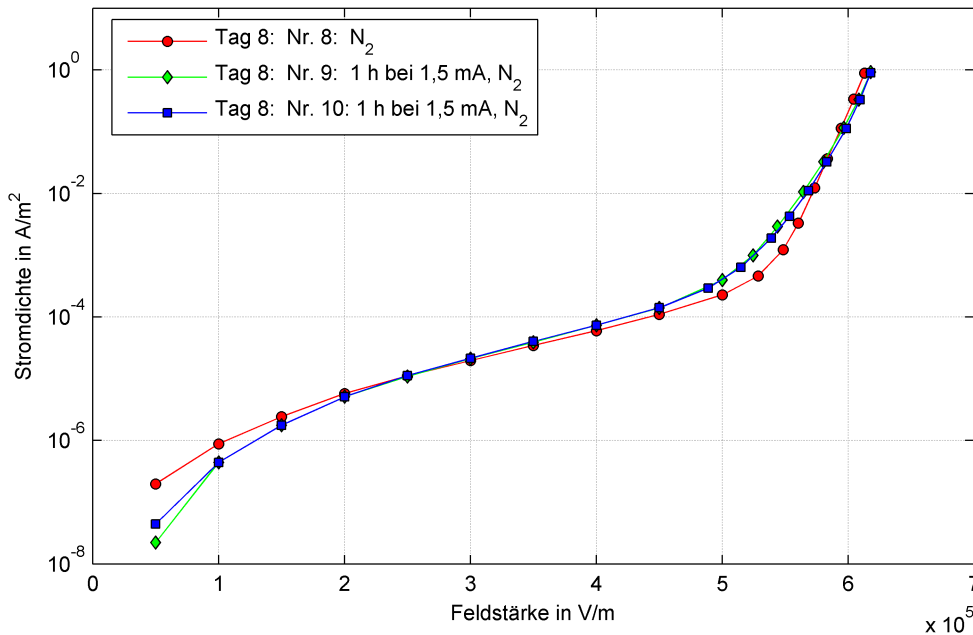


Abbildung 4.37: E-j-Kennlinien von Mikrovaristorpulverprüfling #1058 im Versuchskessel, wiederholte Messungen bei Raumtemperatur. Der Prüfling wurde vor den Messungen Nr. 9 und Nr. 10 jeweils für eine Stunde mit einem konstanten Strom von 1,5 mA beansprucht.

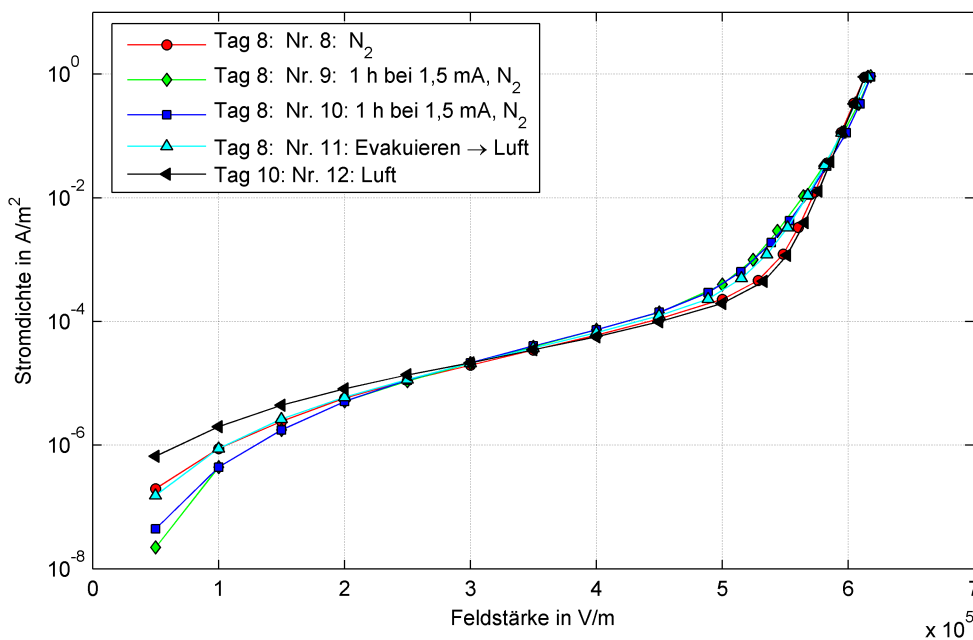


Abbildung 4.38: E-j-Kennlinien von Mikrovaristorpulverprüfling #1058 im Versuchskessel, wiederholte Messungen bei Raumtemperatur. Der Prüfling wurde vor den Messungen Nr. 9 und Nr. 10 jeweils für eine Stunde mit einem konstanten Strom von 1,5 mA beansprucht. Der Kessel wurde vor Nr. 11 evakuiert und wieder mit Umgebungsluft gefüllt.

Ein zweiter Mikrovaristorpulverprüfling (#1060) wurde wie zuvor Prüfling #1058 im Versuchskessel installiert und eine erste E-j-Kennlinie (Nr. 1 in Abbildung 4.39) gemessen, gefolgt von einer Evakuierung und Befüllung des Kessels mit Stickstoff (Nr. 2, grün). Verglichen mit der ersten Messung reduzierte sich der Leckstrom, während der steile Teil der Kennlinie unverändert blieb. Der Prüfling wurde nun für eine Stunde mit 1,5 mA mit dem Fünf-Minuten-Konstantstromzyklus beansprucht (Kapitel 4.5.4.2). Der Leckstrom wurde

nochmals kleiner und die Steigung des Durchbruchbereichs flacher (Nr. 3, dunkelblau). Der Prüfling blieb nun für fünf Tage in Stickstoff. Anschließend zeigte der Leckstrom leicht höhere Werte und der steile Teil der Kennlinie war in Richtung niedrigerer Feldstärken verschoben (Nr. 4, hellblau).

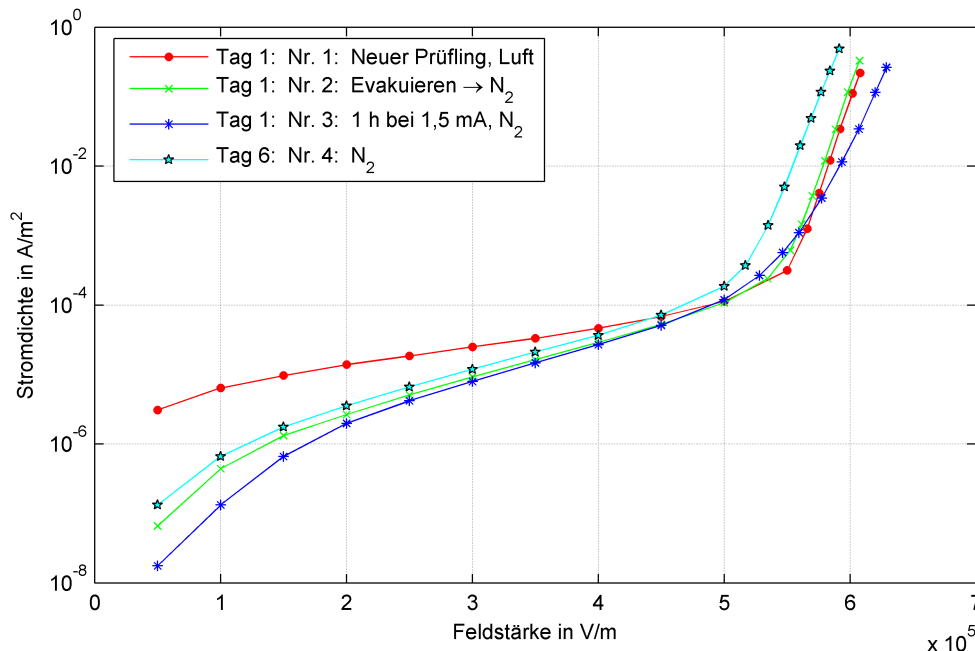


Abbildung 4.39: E-j-Kennlinien von Mikrovaristorpulverprüfling #1060 im Versuchskessel, wiederholte Messungen bei Raumtemperatur. Der Kessel wurde vor Nr. 2 evakuiert und mit Stickstoff gefüllt. Der Prüfling wurde vor Nr. 3 für eine Stunde mit einem konstanten Strom von 1,5 mA beansprucht.

Sollten die Veränderungen durch das Fehlen von Sauerstoff verursacht worden und reversibel sein, müssten sie durch reinen Sauerstoff rückgängig gemacht werden können. Im nächsten Schritt wurde deshalb der Kessel evakuiert und mit Sauerstoff gefüllt. In diesem Fall wurde reiner Sauerstoff statt Luft verwendet, um einen möglichen Einfluss von Feuchtigkeit auszuschließen. Der Leckstrom der dann gemessenen E-j-Kennlinie (Nr. 5, magenta gestrichelt in Abbildung 4.40) zeigte keine Veränderung, die Steigung der Kennlinie bei hohen Feldstärken nahm leicht zu. Nun wurde der Prüfling wieder für eine Stunde mit 1,5 mA beansprucht. Die E-j-Kennlinie (Nr. 6, magenta durchgezogen) war danach praktisch identisch mit der Kennlinie nach der ersten Beanspruchung in Stickstoff (Nr. 3).

Der Prüfling wurde für drei Tage in Sauerstoff belassen, damit möglicherweise notwendige Diffusionsprozesse ablaufen konnten (Nr. 7, schwarz gestrichelt in Abbildung 4.41). Der Leckstrom war danach wieder so groß wie nach der fünftägigen Lagerung in Stickstoff (Nr. 4 und Nr. 5). Der Durchbruchbereich wurde wieder in Richtung niedrigerer Feldstärken verschoben. Nach der darauf folgenden Beanspruchungsphase (eine Stunde bei 1,5 mA) wies die Kennlinie den gleichen Verlauf auf wie nach den anderen Beanspruchungen (Nr. 3 und Nr. 6).

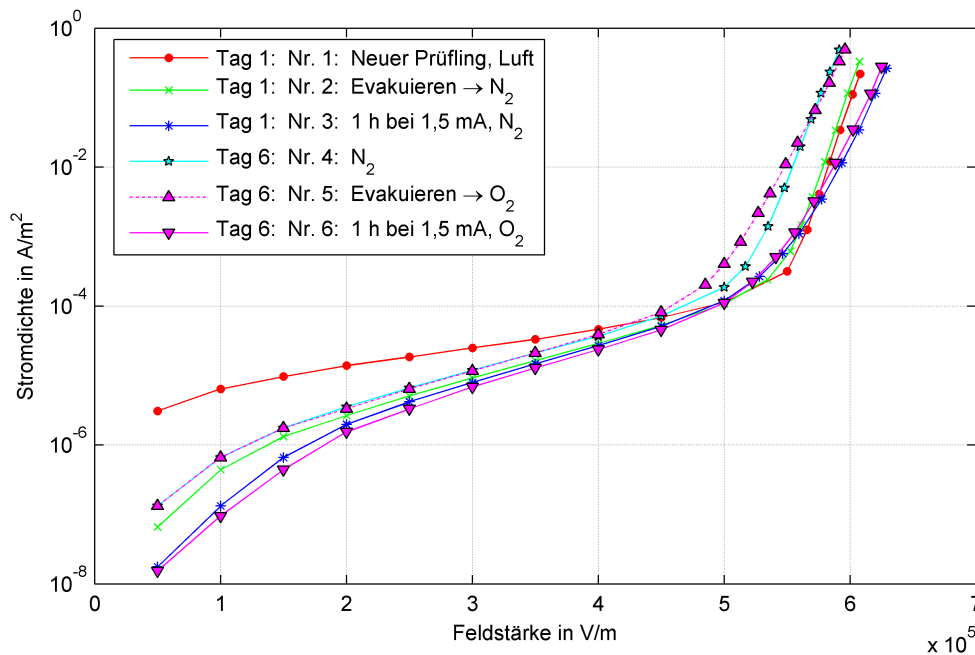


Abbildung 4.40: E-j-Kennlinien von Mikrovaristorpulverprüfling #1060 im Versuchskessel, wiederholte Messungen bei Raumtemperatur. Der Kessel wurde vor Nr. 2 evakuiert und mit Stickstoff befüllt sowie vor Nr. 5 evakuiert und mit Sauerstoff befüllt. Der Prüfling wurde vor Nr. 3 und Nr. 6 jeweils für eine Stunde mit einem konstanten Strom von 1,5 mA beansprucht.

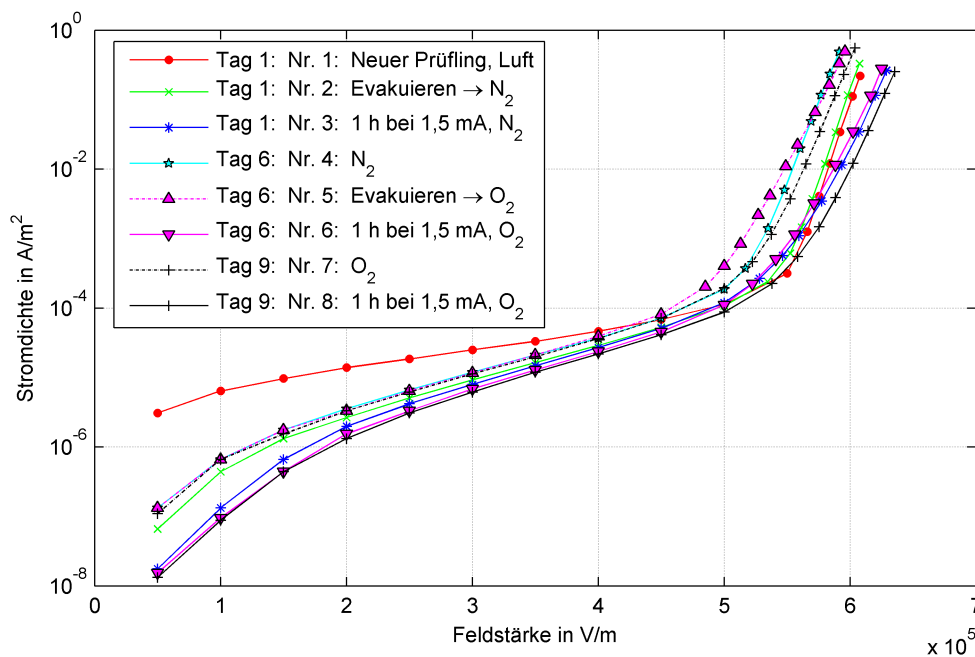


Abbildung 4.41: E-j-Kennlinien von Mikrovaristorpulverprüfling #1060 im Versuchskessel, wiederholte Messungen bei Raumtemperatur. Der Kessel wurde vor Nr. 2 evakuiert und mit Stickstoff befüllt sowie vor Nr. 5 evakuiert und mit Sauerstoff befüllt. Der Prüfling wurde vor Nr. 3, Nr. 6 und Nr. 8 jeweils für eine Stunde mit einem konstanten Strom von 1,5 mA beansprucht.

Der Prüfling wurde für weitere sechs Tage unverändert in Sauerstoff belassen. Während der Wartezeit verschob sich die Kennlinie wieder in Richtung höherer Stromdichten im Vordurchbruchbereich und niedrigerer Feldstärken im Durchbruchbereich, wie nach den zuvor beschriebenen Wartezeiten auch (Nr. 9 in Abbildung 4.42). Eine anschließende

Beanspruchung für eine Stunde mit 1,5 mA verschob die Kennlinie wiederum in Richtung höherer Feldstärken und niedrigerer Stromdichten (Nr. 10).

Eine Veränderung der Steigung, wie im ersten Experiment bei Prüfling #1058 in Luft, konnte nicht beobachtet werden. Es ist daher anzunehmen, dass die Steigungsveränderung nicht von Sauerstoff, sondern von einer anderen Substanz in der Luft verursacht wurde, da sie mit reinem Sauerstoff an Prüfling #1060 nicht reproduziert werden konnte. Um dies zu überprüfen, wurde der Kessel wieder evakuiert und mit Umgebungsluft (circa 19 % r. F.) befüllt. Die dann gemessene E-j-Kennlinie (Nr. 11) zeigte einen Leckstrom bei niedrigen Feldstärken wie nach längeren Wartezeiten in Stickstoff oder Sauerstoff.

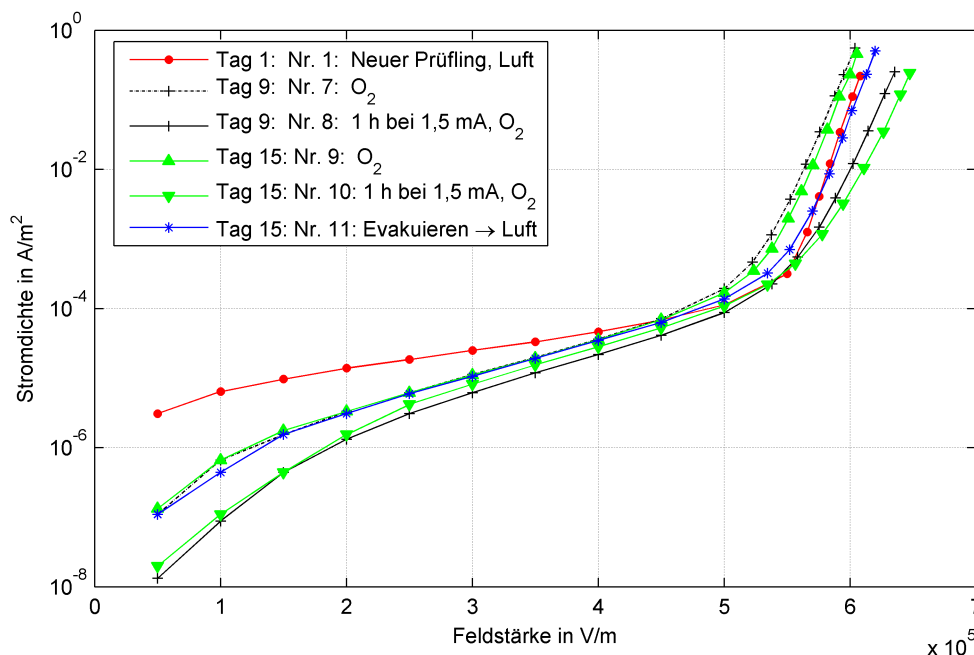


Abbildung 4.42: E-j-Kennlinien von Mikrovaristorpulverprüfling #1060 im Versuchskessel, wiederholte Messungen bei Raumtemperatur. Der Kessel wurde vor Nr. 11 evakuiert und wieder mit Umgebungsluft (circa 19 % r. F.) befüllt. Der Prüfling wurde vor Nr. 8 und Nr. 10 jeweils für eine Stunde mit einem konstanten Strom von 1,5 mA beansprucht.

Der Prüfling wurde wieder für sechs Tage in Luft belassen. Der steile Teil der Kennlinie (Nr. 12 in Abbildung 4.43) befand sich danach in einer Position, die vergleichbar war mit anderen Kennlinien nach längeren Wartezeiten. Der Leckstrom wies ähnlich hohe Werte wie bei der ersten Messung des Prüflings auf.

Nach der letzten Beanspruchung mit 1,5 mA Konstantstrom für eine Stunde wurde der Leckstrom wieder ähnlich klein wie nach längeren Wartezeiten in Stickstoff oder Sauerstoff, aber nicht so klein wie direkt nach Beanspruchungen in Stickstoff oder Sauerstoff.

Der steile Teil der Kennlinie war wieder in Richtung höherer Feldstärken verschoben und die Steigung nahm leicht zu. Der Knick war jedoch nicht so scharf wie bei neuem Mikrovaristorpulver.

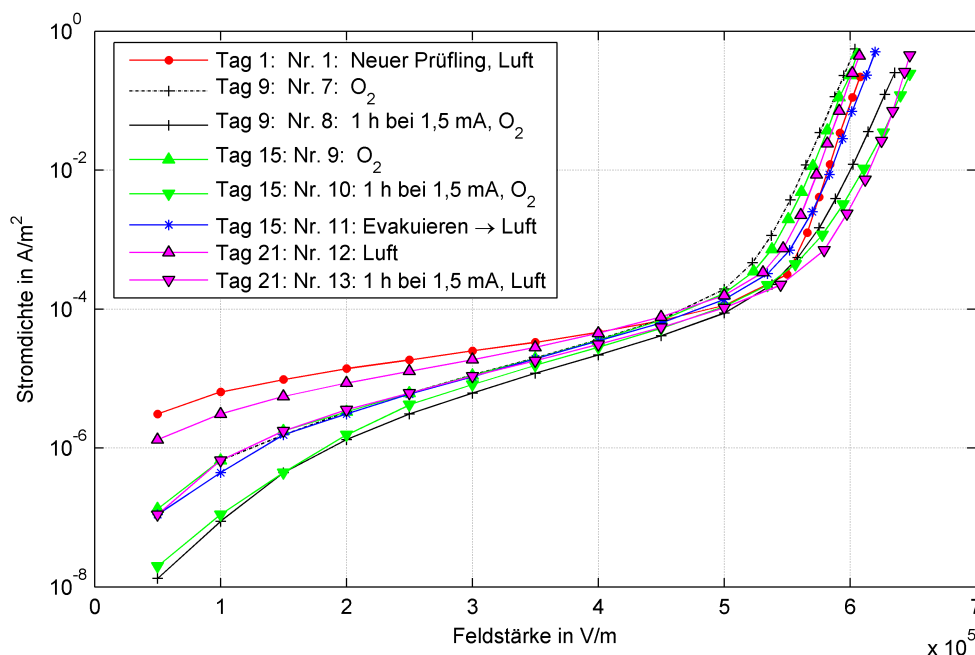


Abbildung 4.43: E-j-Kennlinien von Mikrovaristorpulverprüfling #1060 im Versuchskessel, wiederholte Messungen bei Raumtemperatur. Der Kessel wurde vor Nr. 11 evakuiert und wieder mit Umgebungsluft befüllt. Der Prüfling wurde vor Nr. 8, Nr. 10 und Nr. 13 jeweils für eine Stunde mit einem konstanten Strom von 1,5 mA beansprucht.

Ergebnisse der Untersuchungen in unterschiedlichen umgebenden Gasen

Die Ergebnisse der beiden durchgeführten Experimente stimmen nicht in allen beobachteten Punkten überein. Im Gegensatz zum ersten Experiment trat im zweiten Experiment eine Verschiebung der Kennlinie in Richtung niedrigerer Feldstärken während der Wartezeiten ohne elektrische Beanspruchung auf.

Nach dem Evakuieren und Belüften des Versuchskessels mit Luft wurde der Leckstrom reduziert und erholte sich nach einer gewissen Wartezeit wieder. Wenn der Kessel nach dem Evakuieren mit Stickstoff oder Sauerstoff befüllt wurde, trat dieser Erholungseffekt nicht auf. Nachdem Stickstoff und Sauerstoff nahezu keine Feuchtigkeit enthielten und die umgebende Luft circa 19 % r. F., ist dieser Unterschied wahrscheinlich auf Feuchtigkeit zurückzuführen. Während der Luftdruck beim Evakuieren und Befüllen über gewisse Zeiträume deutlich niedriger war, konnte Wasser von der Oberfläche der Pulverpartikel verdunsten. Nach der Trocknung durch den Evakuierungsvorgang dauerte es eine gewisse Zeit, bis die Feuchtigkeit auf den Pulverpartikeln wieder gleich groß wie vor dem Evakuieren war. Die Reduktion des Leckstroms mit abnehmender Feuchtigkeit deckt sich auch mit den Erkenntnissen aus Kapitel 4.5.6. Eine elektrische Beanspruchung in Stickstoff oder Sauerstoff führte zu einer weiteren Verringerung des Leckstroms. Nach einer gewissen Wartezeit erreichte der Leckstrom wieder Werte wie vor der Beanspruchung.

Der steile Teil der Kennlinie war ebenfalls Veränderungen unterworfen. Bei einer Beanspruchung der Prüflinge in Stickstoff nahm die Steigung ab. Als der erste Prüfling wieder in Luft untersucht wurde, war die Kennlinie wieder steiler. Die Kennlinie des zweiten Prüflings wurde ebenfalls wieder steiler, als der Prüfling am Ende des Experiments wieder in Luft untersucht wurde, während zwischen der Untersuchung in Stickstoff und Sauerstoff kein Unterschied festgestellt werden konnte.

Diese Untersuchungen führen zu dem Schluss, dass der Sauerstoffgehalt des umgebenden Gases nicht oder zumindest nicht allein für die beobachteten Veränderungen der E-j-Kenn-

linie des untersuchten Mikrovaristorpulvers verantwortlich ist. Es scheint, dass vor allem die in der Umgebungsluft vorhandene Feuchtigkeit, die in Stickstoff und Sauerstoff aus der Druckflasche nicht vorhanden ist, die beobachteten Veränderungen hervorruft. Eine Veränderung des Mikrovaristorpulvers durch unterschiedliche Sauerstoffkonzentrationen im umgebenden Gas konnte zumindest in den betrachteten Zeiträumen von einigen Tagen nicht sicher festgestellt werden. Der in der Literatur beschriebene Einfluss des Sauerstoffgehalts in der Umgebung (Kapitel 2.1.3.4) hat also auf Mikrovaristorpulver bei Raumtemperatur keinen wesentlichen Einfluss. Damit ist auch bei mikrovaristorgefüllten Kunststoffen kein unmittelbarer Einfluss durch das Fehlen von gasförmigem Sauerstoff zu erwarten. Die Untersuchungen bestätigen nochmals, dass Feuchtigkeit einen erheblichen Einfluss auf die gemessene Kennlinie hat.

4.6 Untersuchung von mikrovaristorgefüllten Polymeren

4.6.1 Verwendete Materialien

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei unterschiedliche, mit Mikrovaristorpulver gefüllte Polymere untersucht, die im Folgenden näher beschrieben werden.

4.6.1.1 Mikrovaristorgefülltes PE-Copolymer

Das als *PE-Compound* bezeichnete Material ist ein PE-Copolymer, das mit 76,5 Gewichtsprozent Mikrovaristorpulver gefüllt ist. Dieses Material wird unter anderem durch Mehrschichtextrusion zu feldsteuernden Elementen verarbeitet. Als Ausgangsmaterial werden Pellets verwendet, in denen Matrixpolymer und Mikrovaristorpulver bereits vermischt sind (siehe Abbildung 4.44). Aus diesem Material wurden in einer beheizten Pressform zwei unterschiedliche Sorten plattenförmiger Prüflinge gepresst.



Abbildung 4.44: Mikrovaristorpellets;
*PE-Copolymer gefüllt mit
Mikrovaristorpulver*

In einem Fall wurden die Pellets ohne weitere Behandlung in der Pressform zu Platten gepresst. Diese Prüflinge wurden mit *PE_Press* bezeichnet. Auf der Plattenoberfläche waren deutliche Flecken erkennbar, die von den einzelnen Pellets stammten (Abbildung 4.45). In den Ecken des Prüflings waren diese Flecken deutlich schwächer ausgeprägt, da das Material während des Pressvorgangs in Richtung der Ecken gedrückt und dadurch vermischt wurde.



Abbildung 4.45: Plattenförmiger mikrovaristorgefüllter Polymerprüfling
PE_Press, direkt aus Pellets gepresst

Zur Herstellung der mit *PE_Mix* bezeichneten Prüflinge wurden die Pellets vor dem Pressvorgang in einem Laborwalzenmischer durchgeknetet. Diese Plattenprüflinge hatten eine homogene Oberfläche ohne jegliche Flecken (Abbildung 4.46).



Abbildung 4.46: Plattenförmiger mikrovaristorgefüllter Polymerprüfling *PE_Mix*. Die Kunststoffpellets wurden vor dem Pressvorgang in einem Laborwalzenmischer durchgeknetet.

Die mit *PE_TRIAL4* bezeichneten Prüflinge hatten die gleiche Zusammensetzung wie *PE-Compound*. Das Matrixpolymer wurde in einem Versuchslabor hergestellt und im selben Arbeitsschritt auch das Mikrovaristorpulver dazugemischt. Aus dieser Mischung wurden direkt die Prüflingsplatten gepresst. Der Anteil an Mikrovaristorpulver betrug auch hier 76,5 Gewichtsprozent. Die Oberfläche war ebenso homogen wie im bei *PE_Mix*.

Die Abmessungen der Presslinge *PE_Press*, *PE_Mix* und *PE_TRIAL4* betragen jeweils 150 mm mal 150 mm mal 2 mm.

4.6.1.2 Mikrovaristorgefüllter Butylkautschuk

Butyl-Compound ist ein mikrovaristorgefüllter Butylkautschuk. Das Material ist sehr weich und klebrig. Es wird in circa 1 mm dicken Streifen hergestellt und in Kabelmuffen als feldsteuerndes Element verwendet. Geliefert werden die Streifen mit einer Schutzfolie auf beiden Seiten. Dadurch wird das pastöse Material gut handhabbar und lässt sich in die gewünschte Größe schneiden. Durch die Klebrigkeit des Materials hafteten die Prüflinge stark an den Elektroden und wurden so beim Öffnen größtenteils zerstört. Abbildung 4.47 zeigt einen Prüfling nach dem Öffnen der Platte-Platte-Anordnung, in der er untersucht wurde.



Abbildung 4.47: Butyl-Compound-Prüfling. Dieser wurde beim Öffnen der Prüfanordnung teilweise zerstört, da er an den Elektroden haftete.

4.6.2 Einflüsse auf die gemessene E-j-Kennlinie

4.6.2.1 Oberflächenbehandlung der Polymerprüflinge

Die Untersuchung der elektrischen Eigenschaften von mikrovaristorgefüllten Kunststoffen erfordert eine verlässliche Kontaktierung. Die bestmögliche Vergleichbarkeit zwischen Pulver und Polymerprüflingen scheint bei Verwendung derselben Prüfanordnung gegeben. Die verwendete Platte-Platte-Anordnung wurde deshalb so ausgelegt, dass sie vertikal zur Untersuchung von Pulver und horizontal zur Untersuchung von Polymerprüflingen verwendet werden konnte.

In einer Mikrovaristorpulverschüttung haben die einzelnen Pulverpartikel jeweils direkten Kontakt zueinander und gegebenenfalls zur Elektrode, sind gleichzeitig frei beweglich und können sich an die Form der Elektrode anpassen.

In einer Polymermatrix sind die einzelnen Mikrovaristorpartikel mehr oder weniger fest fixiert. Dies gilt auch für die Oberfläche eines Prüflings. Unter der Annahme, dass Prüflingsoberfläche und Plattenelektrode perfekt eben sind und die Mikrovaristorpartikel die Oberfläche berühren, wäre es ausreichend, den Prüfling auf die Elektrode zu legen, da dann alle Oberflächenpartikel Kontakt mit der Elektrode hätten.

Falls die Mikrovaristorpartikel jedoch unterschiedlich hoch über die Oberfläche herausstehen, würde das höchste Partikel die Position der Elektrode bestimmen und tiefer gelegene Partikel würden nicht kontaktiert. Dies würde theoretisch zu nur sehr wenigen kontaktierten Mikrovaristorpartikeln führen.

Es wurden verschiedene Herangehensweisen untersucht, die in den folgenden Abschnitten beschrieben werden.

Keine Oberflächenbehandlung

Die Prüflinge wurden mit Isopropanol abgewischt und ohne weitere spezielle Oberflächenbehandlung in die Platte-Platte-Anordnung eingelegt. Wie zuvor beschrieben wurde vermutet, dass die Kontaktierung auf diese Weise nicht optimal ist. Indem die Elektroden zusammengedrückt werden, kann eine Kontaktkraft auf den Prüfling aufgebracht werden und damit der Prüfling leicht verformt werden. Partikel, die über die Oberfläche heraus stehen, könnten in

das Material gedrückt werden und auf diese Weise mehr Partikel mit der Elektrode in Kontakt kommen. Eine zu große Kontaktkraft könnte jedoch zu einer starken Verformung des Materials und damit zu einer Veränderung der gemessenen elektrischen Eigenschaften führen.

Beschichtung mit leitfähigen Materialien

Einer schlechten Kontaktierung durch eine unregelmäßig geformte Prüflingsoberfläche könnte auch mit einer Beschichtung aus leitfähigem Material begegnet werden. Die Beschichtung könnte der Prüflingsoberfläche sehr genau folgen und alle Mikrovaristorpartikel an der Oberfläche kontaktieren. So wird eine leichte Unebenheit des Prüflings ausgeglichen. Selbst wenn die Elektrode nur teilweise Kontakt zur Oberfläche hätte, wäre die gesamte Prüflingsoberfläche durch die Beschichtung kontaktiert.

Es wurden zwei Arten von Beschichtungen betrachtet: Lackierung mit leitfähigem Graphitlack und Beklebung mit einer selbstklebenden Kupferfolie mit leitfähigem Kleber.

In einer Schutzringanordnung ist das Anbringen einer Beschichtung relativ kompliziert, da für die korrekte Funktion des Schutzrings keine direkte leitfähige Verbindung zur Messelektrode bestehen darf. Metallfolien müssten genau in die Form der Mess- und Schutzringelektrode geschnitten werden. Das Lackieren müsste mit einer Maske geschehen, die den Bereich zwischen Mess- und Schutzringelektrode frei lässt. Die Prüflinge müssten dann sehr exakt in die Prüfanordnung eingelegt werden.

Ein direkter Anschluss der Beschichtung mit Drähten und ohne Prüfanordnung wäre ebenfalls möglich, jedoch mit größerem Aufwand verbunden. Auch könnte dann die Wärmekapazität der Elektroden nicht gleichmäßig auf die Prüflingstemperatur wirken.

Durch eine Beschichtung wird die gesamte Prüflingsoberfläche bedeckt. Dies könnte ein wesentlicher Nachteil bei der Untersuchung des Materialversagens sein, da eine optische Untersuchung der Fehlerstelle nicht möglich wäre.

Schleifen der Prüflingsoberfläche

Die Mikrovaristorpartikel an der Oberfläche könnten von einem dünnen Polymerfilm bedeckt sein. Durch Schleifen könnte möglicherweise eine bessere Kontaktierung erreicht werden.

Vergleich der Oberflächenbehandlungen

Um die am besten geeignete Oberflächenbehandlung auszuwählen, wurden mehrere *PE-Compound*-Prüflinge mit unterschiedlichen Oberflächenbehandlungen untersucht. Die Platte-Platte-Anordnung wurde in horizontaler Anordnung verwendet. Um eine gewisse Kontaktkraft aufzubringen, wurde ein 2,1 kg schweres Gewicht auf die Hochspannungselektrode gelegt. Die Prüflinge waren circa 30 mm mal 30 mm groß. Die tatsächliche Größe wurde gemessen und zur Berechnung der Stromdichte verwendet. Die Prüflinge waren einheitlich 2 mm dick.

Die roten E-j-Kennlinien in Abbildung 4.48 wurden von Prüflingen aufgenommen, die mit Isopropanol gereinigt, sonst jedoch nicht verändert worden waren. Die Prüflinge von welchen die schwarzen Kurven stammen, wurden mit Graphitleitlack 33 der Firma Kontakt Chemie beschichtet. Blau in Abbildung 4.48 steht für die Kennlinien von mit Kupferfolie mit leitfähigem Kleber beklebten Prüflingen und Grün für die Kennlinie eines mit feinem Schleifpapier abgeschliffenen Prüflings.

Die E-j-Kennlinien von unbehandelten und mit Graphitlack beschichteten Prüflingen sind mit einer gewissen Streuung sehr ähnlich.

Im Bereich niedriger Feldstärken zeigten die mit Kupferfolie beklebten Prüflinge eine ähnlich große Stromdichte wie unbeschichtete oder lackierte Prüflinge. Mit zunehmender Feldstärke

nahm die Stromdichte weniger stark zu, das heißt, die gemessene E-j-Kennlinie der mit Kupferfolie beklebten Prüflinge ist flacher. Der zusätzliche Widerstand des Klebers könnte dies verursachen. Bei kleinen Feldstärken und damit kleinen Stromdichten fiel dann sehr wenig Spannung über der Klebstoffschicht ab. Bei größeren Feldstärken und überproportional größeren Stromdichten würde der Spannungsfall über der Klebstoffschicht mehr ins Gewicht fallen und die flachere Steigung der Kennlinie verursachen.

Der geschliffene Prüfling zeigte über den gesamten Bereich eine Stromdichte, die mindestens um eine Größenordnung unter allen anderen Kennlinien lag. Durch das Schleifen wurde der Kontakt also nicht verbessert, sondern deutlich verschlechtert.

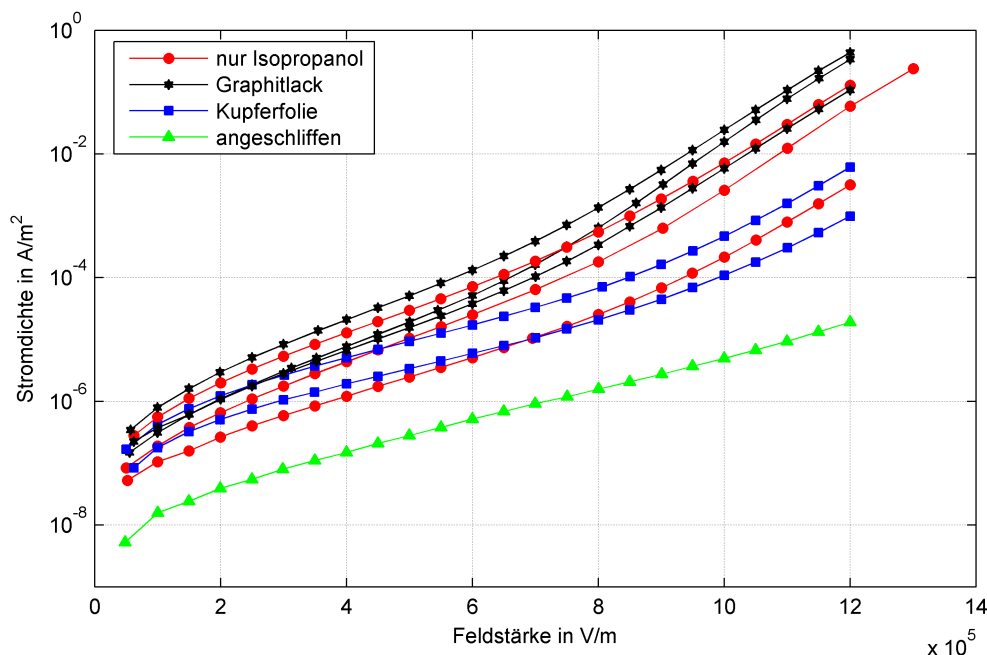


Abbildung 4.48: Gemessene E-j-Kennlinien von mikrovaristorgefülltem PE-Compound mit unterschiedlicher Oberflächenbehandlung: mit Isopropanol gereinigt (rot), Graphitlack (schwarz), Kupferfolie (blau) und angeschliffen (grün)

4.6.2.2 Einfluss wiederholter Messungen

Die Untersuchungen von Mikrovaristorpulver haben gezeigt, dass bereits die Messung einer E-j-Kennlinie selbige signifikant verändern kann. Der Leckstrom bei kleinen Feldstärken wurde dadurch stark reduziert. Vor weiteren Untersuchungen musste deshalb geprüft werden, ob bei mikrovaristorgefüllten Polymeren dieser Einfluss ebenfalls zu berücksichtigen ist. Dazu wurden mehrere PE-Compound-Prüflinge (Abmessungen: 30 mm mal 30 mm mal 2 mm) mit Isopropanol gereinigt und dann wiederholt die E-j-Kennlinie gemessen.

Abbildung 4.49 zeigt exemplarisch vier gemessene E-j-Kennlinien eines Prüflings. Bei kleinen Feldstärken zeigte sich keine Veränderung. Bei größeren Feldstärken nahm die Stromdichte zwischen der ersten (rot) und zweiten (grün) sowie zwischen der dritten (dunkelblau) und vierten (hellblau) Kennlinienmessung leicht zu. Im Vergleich zu den Untersuchungen von Mikrovaristorpulver, bei denen stets starke Streuungen auftraten, war diese Veränderung jedoch sehr klein und wurde als nicht wesentlich für weitergehende Untersuchungen angesehen.

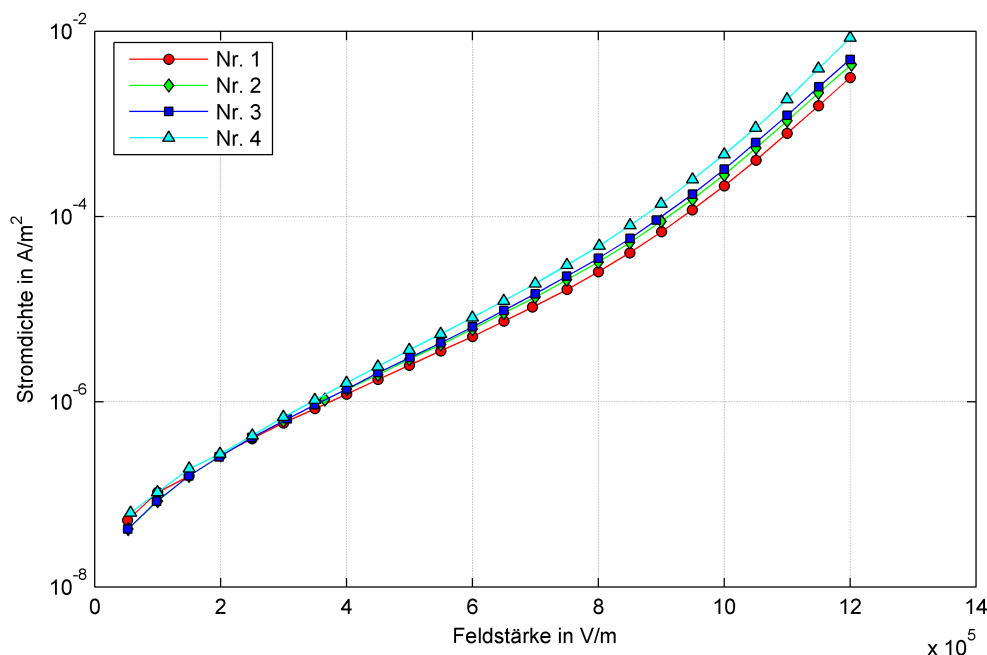


Abbildung 4.49: Wiederholte E-j-Kennlinienmessung eines PE-Compound-Prüflings, mit Isopropanol gereinigt, 30 mm x 30 mm x 2 mm, ein Gewicht (2,1 kg)

4.6.2.3 Einfluss der Kontaktkraft

Neben der Oberflächenbehandlung kann auch die Kraft, mit der die Elektroden auf den Prüfling drücken, die gemessenen elektrischen Eigenschaften des Prüflings beeinflussen. Zur Untersuchung dieses möglichen Einflusses wurde ein PE-Compound-Prüfling (Abmessungen 30 mm mal 30 mm mal 2 mm) mit Isopropanol gereinigt, in die Platte-Platte-Anordnung eingelegt und ein Gewicht von 2,1 kg auf die obere Hochspannungselektrode gelegt. In dieser Konfiguration wurden zwei E-j-Kennlinien gemessen (Abbildung 4.50). Die Kontaktkraft wurde dann schrittweise erhöht, indem drei, fünf und sieben Gewichte mit je 2,1 kg aufgelegt wurden. Nach jeder Änderung des Gewichts wurde eine E-j-Kennlinie gemessen. Bei kleinen Feldstärken war kein Unterschied zwischen den einzelnen Kennlinien zu erkennen. Bei größeren Feldstärken nahm die Stromdichte mit zunehmender Kontaktkraft leicht zu.

Im weiteren Verlauf wurde die Anzahl der Gewichte auf fünf, drei und eins reduziert. Vor der letzten Messung mit ebenfalls einem Gewicht wurde der Prüfling aus der Anordnung entnommen und wieder eingebaut. Abbildung 4.51 zeigt diese Kennlinien sowie die erste und letzte Kennlinie aus Abbildung 4.50 mit einem und sieben Gewichten.

Die Abnahme der Kontaktkraft bewirkte eine leichte Abnahme der Stromdichte. Die Stromdichte blieb dann jedoch größer, als sie bei der ersten Messung mit einem Gewicht gewesen war. Auch ein erneutes Einbauen des Prüflings brachte keine wesentliche Veränderung.

Die Veränderung des Prüflings durch die aufgebrachte Kontaktkraft scheint teils elastisch und teils plastisch zu sein. Nachdem eine hohe Kraft gewirkt hat, ist die Stromdichte bei gleicher Kontaktkraft größer als vor dem Einwirken der hohen Kraft.

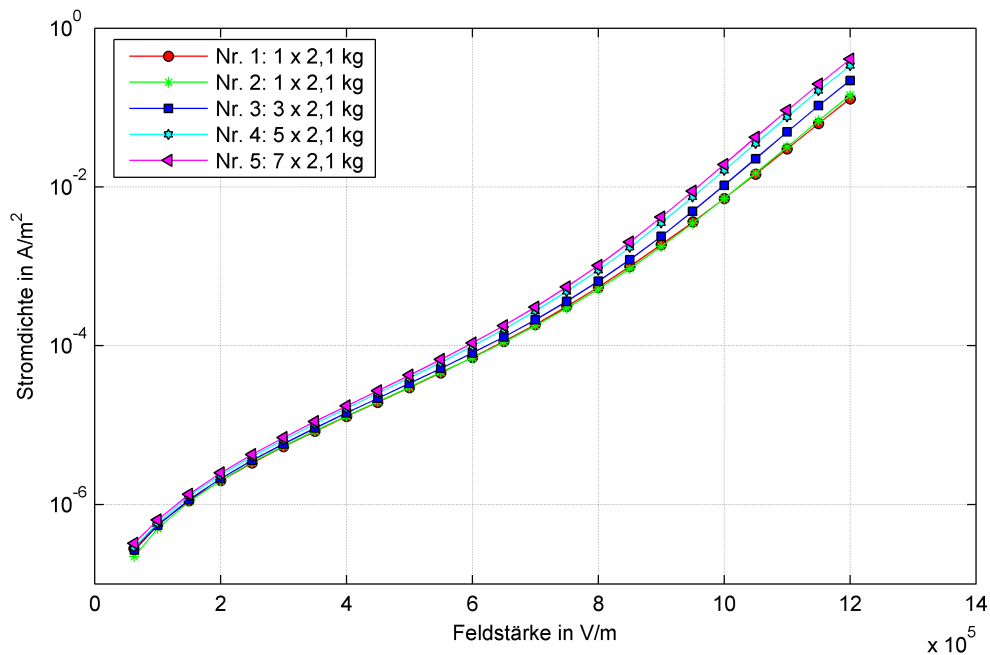


Abbildung 4.50: Gemessene E-j-Kennlinien eines PE-Compound-Prüflings, mit Isopropanol gereinigt, 30 mm x 30 mm x 2 mm, mit einem, einem, drei, fünf und sieben Gewicht(en) mit je 2,1 kg

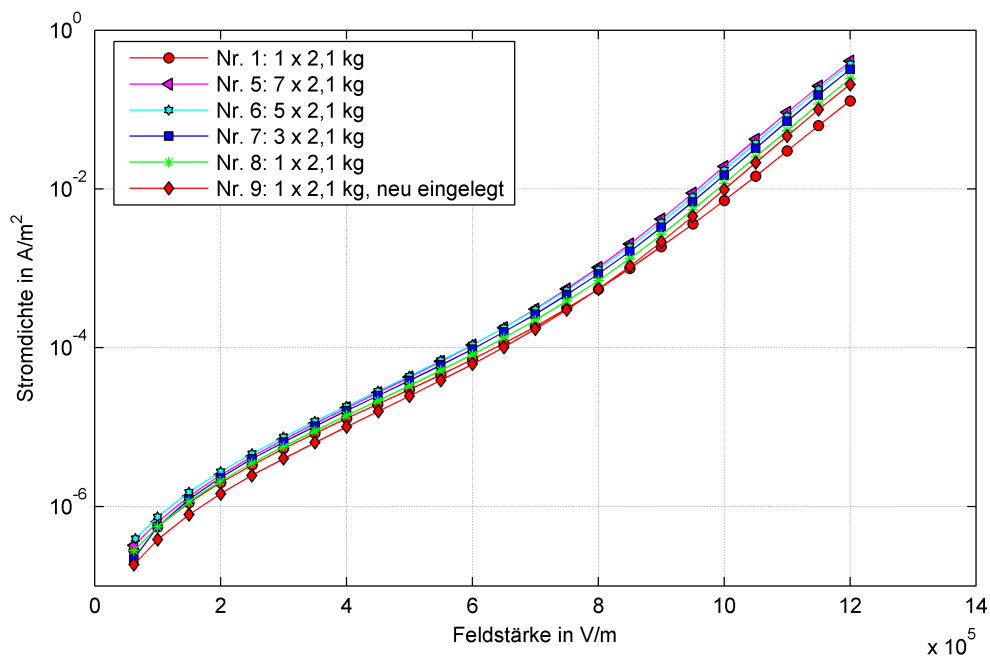


Abbildung 4.51: Fortgesetzte E-j-Kennlinienmessungen eines PE-Compound-Prüflings (siehe Abbildung 4.50), mit Isopropanol gereinigt, 30 mm x 30 mm x 2 mm, mit einem, sieben, fünf, drei und einem Gewicht(en) mit je 2,1 kg. Vor der letzten Messung mit einem Gewicht wurde der Prüfling aus der Anordnung entnommen und wieder eingebaut.

Ein mit Graphitlack beschichteter Prüfling wurde ebenfalls bei unterschiedlich großer Kontaktkraft untersucht. Abbildung 4.52 zeigt die E-j-Kennlinien, die mit unterschiedlichen Gewichten in der angegebenen Reihenfolge gemessen wurden. Mit Ausnahme der zweiten Kennlinie, die ein Ausreißer zu sein scheint, stimmen die Kurven sehr gut überein. Die gemessene E-j-Kennlinie des mit Graphitlack beschichteten Prüflings zeigte also keine Abhängigkeit von der Kontaktkraft.

Der verwendete Graphitlack war vor dem Trocknen sehr dünnflüssig und konnte daher der Prüflingsoberfläche genau folgen und alle an der Oberfläche liegenden Mikrovaristorpartikel kontaktieren. Durch die hohe Leitfähigkeit des Lacks wurden diese dann leitend mit den Elektroden verbunden. Eine größere Kontaktkraft konnte daher den Kontakt mit den Elektroden nicht mehr wesentlich verbessern und die gemessene E-j-Kennlinie ist unabhängig von der aufgetragenen Kontaktkraft.

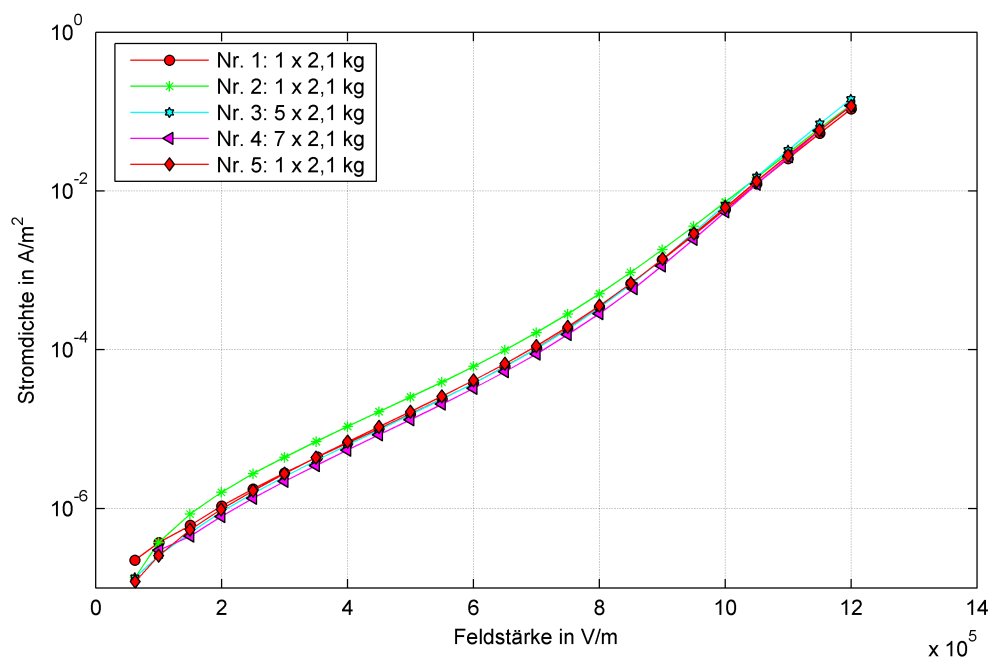


Abbildung 4.52: Gemessene E-j-Kennlinien eines PE-Compound-Prüflings, 30 mm x 30 mm x 2 mm, beschichtet mit Graphitlack, mit einem, einem, fünf und sieben Gewicht(en) mit je 2,1 kg

Abbildung 4.53 zeigt die gemessenen E-j-Kennlinien eines mit Kupferfolie beklebten Prüflings mit einem, drei, fünf, sieben, fünf, drei und einem Gewicht mit je 2,1 kg. Vor der letzten Messung mit einem Gewicht wurde der Prüfling aus der Anordnung entnommen und wieder eingebaut. Mit zunehmender Anzahl der Gewichte wurde eine leichte Erhöhung der Stromdichte festgestellt. Mit weiter zunehmender und wieder abnehmender Kraft blieben die Kennlinien unverändert. Die aufgebrachte Kraft hat offenbar den leitfähigen Kleber plastisch verformt und zu einer besseren Kontaktierung geführt, die auch bei kleinerer Kraft bestehen blieb.

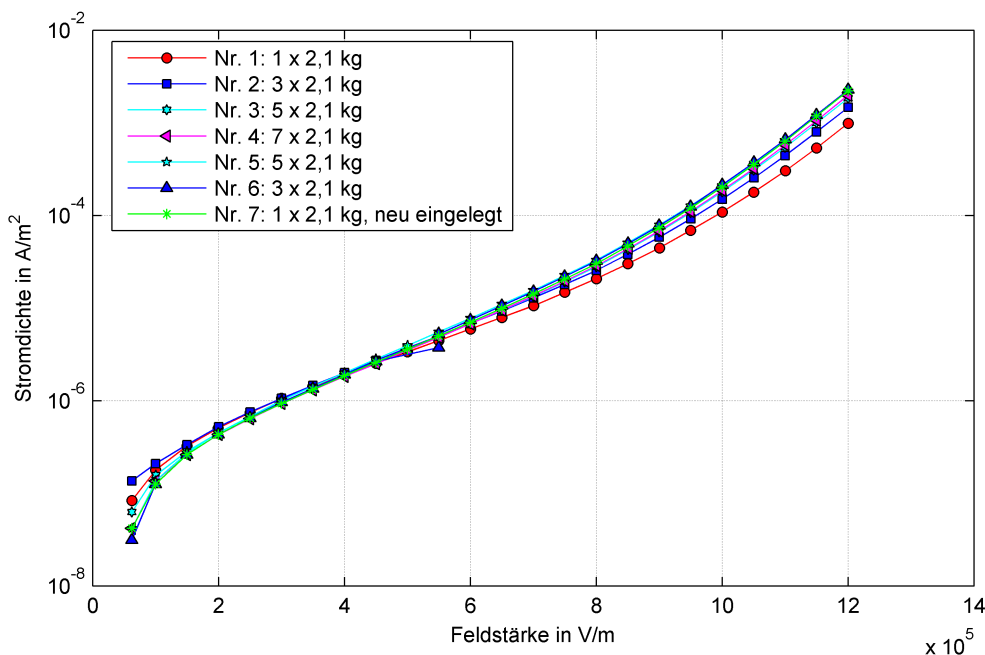


Abbildung 4.53: Gemessene E-j-Kennlinien eines PE-Compound-Prüflings, 30 mm x 30 mm x 2 mm, beschichtet mit Kupferfolie, mit einem, drei, fünf, sieben, drei und einem Gewicht(en) mit je 2,1 kg. Vor der letzten Messung mit einem Gewicht wurde der Prüfling aus der Anordnung entnommen und wieder eingebaut.

4.6.2.4 Einfluss der Prüflingsabmessungen

Alle bisher beschriebenen Untersuchungen an mikrovaristorgefüllten Polymeren wurden mit circa 30 mm mal 30 mm großen, plattenförmigen Prüflingen durchgeführt. Diese Prüflinge waren kleiner als die runde Messelektrode der Prüfanordnung mit 75 mm Durchmesser. Das heißt, der Schutzring der Anordnung hatte keinen Einfluss auf die Messung. Um den möglichen Einfluss des Schutzrings und der Prüflingsgröße zu identifizieren, wurden zwei weitere Prüflingsgrößen untersucht.

Die größeren Prüflinge wurden etwa 10 mm größer als die Messelektrode zugeschnitten. Die kleineren Prüflinge waren 10 mm mal 10 mm groß. Um eine vergleichbare Flächenpressung wie bei den 30 mm mal 30 mm großen Prüflingen zu erreichen, wurden die großen Prüflinge mit sechs Gewichten (je 2,1 kg) auf der Hochspannungselektrode vermessen. Bei den 10 mm mal 10 mm großen Prüflingen erzeugte nur das Gewicht der Hochspannungselektrode die erforderliche Kontaktkraft. Die Prüflingsoberflächen waren unbehandelt.

Abbildung 4.54 zeigt die gemessenen E-j-Kennlinien von je drei Prüflingen jeder Größe in jeweils einer Farbe. Die Messergebnisse zeigen eine deutliche Streuung. Neben dieser Streuung konnte kein signifikanter Unterschied zwischen den drei unterschiedlichen

Prüflingsgrößen und damit auch kein Einfluss der Prüflingsgröße oder des Schutzrings festgestellt werden.

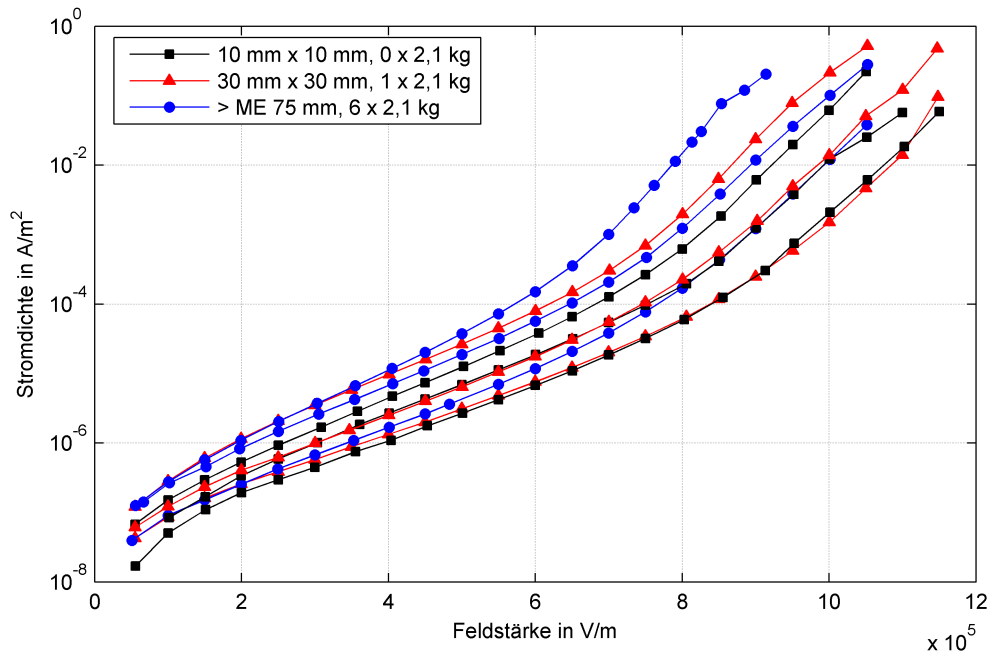


Abbildung 4.54: Gemessene E - j -Kennlinien von PE-Compound-Prüflingen von je 2 mm Dicke in drei unterschiedlichen Größen: circa 10 mm x 10 mm (schwarz), circa 30 mm x 30 mm (rot) und größer als die runde Messelektrode von 75 mm Durchmesser (blau)

4.6.2.5 Auswahl von Prüflingsabmessungen, Oberflächenbehandlung und Kontaktkraft für weitergehende Untersuchungen

Die zuvor beschriebenen Untersuchungen in Bezug auf die Oberflächenbehandlung von Polymerprüflingen haben gezeigt, dass die größten Stromdichten und damit die beste Kontaktierung durch Beschichtung mit Graphitlack erzielt wurden. Prüflinge ohne Oberflächenbehandlung zeigten jedoch ähnlich große Stromdichten. Bekleben mit Kupferfolie und Schleifen führte zu kleineren Stromdichten und wurde deshalb nicht weiter in Betracht gezogen.

Für die Erforschung der Versagensmechanismen des Materials sollte die Oberfläche der Polymerprüflinge optisch untersucht werden. Bei einer Beschichtung mit Graphit ist die Oberfläche nicht sichtbar, beziehungsweise müsste vor der Untersuchung freigelegt werden, was wiederum Einfluss auf das Erscheinungsbild haben könnte. Aus diesen Gründen wurde für alle weiteren Untersuchungen auf eine spezielle Oberflächenbehandlung der Prüflinge verzichtet, abgesehen von der Reinigung mit Isopropanol vor den Untersuchungen.

Die Prüflingsgröße und der Einsatz des Schutzrings hatten keinen erkennbaren Einfluss auf die Messergebnisse. Für die weiteren Untersuchungen wurde eine Größe von 30 mm mal 30 mm gewählt, da solche Prüflinge besser handhabbar sind als die 10 mm mal 10 mm großen. Im Vergleich zu den großen Prüflingen konnten so auch sehr viel mehr Prüflinge aus den verfügbaren Materialproben gewonnen werden.

Bei unbehandelten Prüflingen konnte ein leichter Einfluss der Kontaktkraft festgestellt werden. Für die weiteren Untersuchungen wurde ein Gewicht von 2,1 kg verwendet, um auf der einen Seite eine ausreichende Kontaktkraft zu erzeugen und auf der anderen Seite eine Verformung durch zu große Kraft zu vermeiden.

4.6.2.6 Einfluss von Feuchtigkeit auf PE-Copolymerprüflinge

In Kapitel 4.5.6 wurde der Einfluss von Feuchtigkeit auf die elektrischen Eigenschaften von Mikrovaristorpulver beschrieben. In Fortsetzung dieser Untersuchungen wurde die Wasseraufnahme beziehungsweise -abgabe von Mikrovaristormaterialien gemessen. Zwei Proben Mikrovaristorpulver (je circa 100 g) und eine Platte mikrovaristorgefülltes PE-Copolymer (*PE_Mix*) wurden in einer relativen Feuchtigkeit von 77 % über gesättigter NaCl-Lösung bei Raumtemperatur gelagert. In einem weiteren Exsikkator wurden zwei Pulverproben und eine gefüllte Polymerplatte bei 0 % r. F. gelagert. Dieser Exsikkator wurde kontinuierlich mit Trockenluft gespült.

Die Prüflinge wurden vor und mehrmals während der Lagerung gewogen und das relative Gewicht, bezogen auf das Gewicht zu Beginn über der Lagerzeit aufgetragen (Abbildung 4.55).

Die in 77 % r. F. gelagerten Prüflinge und Pulverproben zeigten keine wesentliche Gewichtsänderung. Die beobachtete Gewichtsänderung war bei den fünf Proben sehr ähnlich und wohl eher auf Messunsicherheiten oder andere Einflüsse als auf eine Änderung des Wassergehalts zurückzuführen.

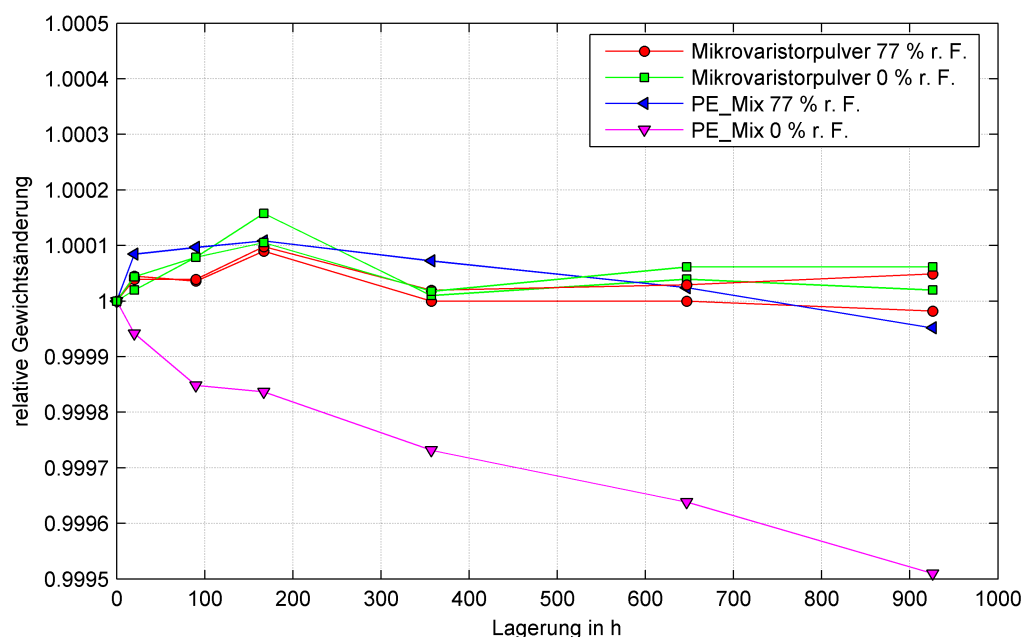


Abbildung 4.55: Relative Masse von Mikrovaristorpulver und gefüllten PE-Copolymer-Proben (*PE_Mix*), gelagert in 0 % und 77 % relativer Feuchte

Der trocken gelagerte Polymerprüfling wurde kontinuierlich leichter. Die Gewichtsänderung war jedoch nur sehr klein und betrug nach circa 650 Stunden etwa $3,5 \cdot 10^{-4}$. Um den Trocknungsprozess etwas zu beschleunigen, wurden Polymerprüflinge für 24 und 46 Stunden bei 50 °C im Ofen getrocknet. Tabelle 4.3 zeigt die prozentuale Gewichtsabnahme.

Nach der Trocknung wurden die Prüflinge auf Raumtemperatur abgekühlt und die E-j-Kennlinien gemessen. In Abbildung 4.56 sind diese rot dargestellt. Schwarz sind die Extremkennlinien der nicht getrockneten Prüflinge gleichen Typs dargestellt. Extremkennlinien bedeutet, dass alle anderen Kennlinien, die bei gleichen Bedingungen gemessen wurden, zwischen diesen beiden liegen. Die Kennlinien der *PE_TRIAL4*-Prüflinge liegen im Bereich anderer nicht getrockneter *PE_TRIAL4*-Prüflinge.

Der 24 Stunden lang getrocknete Prüfling zeigte eine höhere Stromdichte als der 46 Stunden lang getrocknete Prüfling. Da beide Kennlinien jedoch im Bereich der nicht getrockneten Prüflinge liegen, kann keine eindeutige Aussage getroffen werden, ob der Wassergehalt Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften und insbesondere auf den Leckstrom hat.

| Prüfling | Trocknungszeit bei 50 °C | Gewichtsabnahme |
|----------------|--------------------------|-----------------|
| PE_Mix, 24 h | 24 h | 0,06 % |
| PE_Mix, 46 h | 46 h | 0,08 % |
| PE_TRIAL, 24 h | 24 h | 0,09 % |
| PE_TRIAL, 46 h | 46 h | 0,14 % |

Tabelle 4.3: Relative Gewichtsabnahme von vier mikrovaristorgefüllten PE-Copolymer-Prüflingen bei Trocknung bei 50 °C

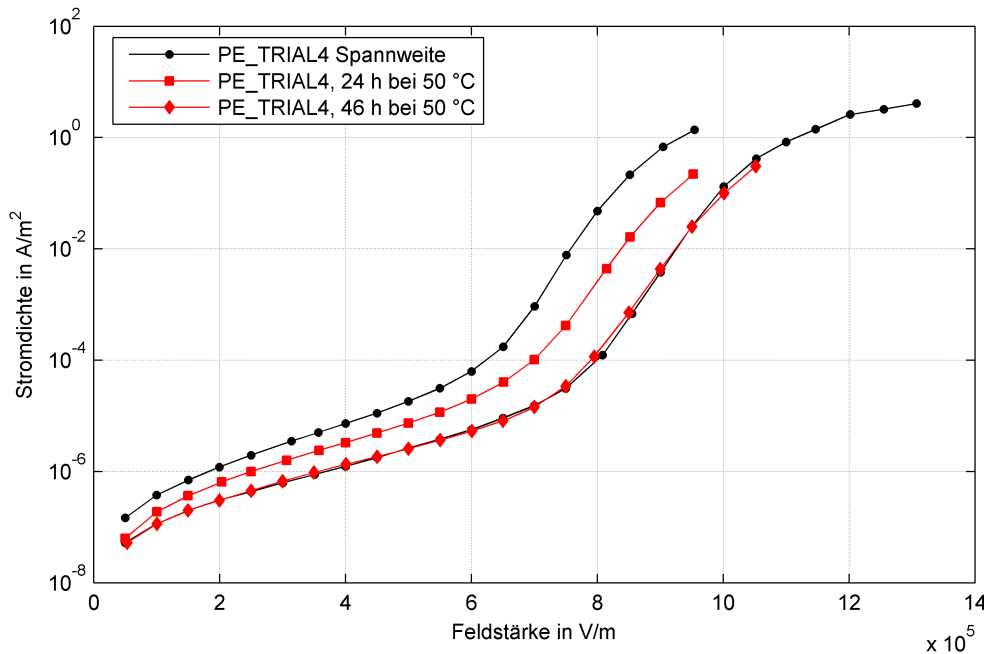


Abbildung 4.56: Gemessene E-j-Kennlinien von mikrovaristorgefüllten PE-Copolymer-Prüflingen, die für 24 oder 46 Stunden bei 50 °C getrocknet wurden (rot). Die schwarzen Kurven zeigen die Spannwerte der unter gleichen Bedingungen vermessenen Prüflinge des gleichen Typs, die nicht getrocknet wurden.

4.6.3 Untersuchung von mikrovaristorgefülltem Butylkautschuk

Wegen seiner sehr weichen Konsistenz konnte das mikrovaristorgefüllte *Butyl-Compound* nicht exakt so wie *PE-Compound* untersucht werden. Das etwa 1 mm dicke Material wurde in 30 mm mal 30 mm große Quadrate geschnitten (*Butyl_1x*-Prüflinge). Um die Messergebnisse möglichst gut mit denen von *PE-Compound* vergleichen zu können, sollten auch hier 2 mm dicke Prüflinge vermessen werden. Dazu wurde auf einen 30 mm mal 30 mm großen Prüfling, der bereits auf der Messelektrode haftete, ein zweiter aufgeklebt. Wegen der Klebrigkeit des Materials war kein Klebstoff notwendig. Diese Prüflinge wurden als *Butyl_2x*-Prüflinge bezeichnet.

Eine gleich große Kontaktkraft wie bei *PE-Compound* konnte hier nicht aufgebracht werden, da die Prüflinge sonst deutlich verformt und damit dünner geworden wären. Die wirkende Kontaktkraft wurde hier nur vom Gewicht der Hochspannungselektrode ohne weitere aufgelegte Gewichte erzeugt. Eine Dickenmessung des Prüflings in der Platte-Platte-Anordnung durch die Messung der äußeren Abmessungen der Prüfanordnung hat sich als ungenau erwiesen.

Um trotzdem auch Prüflinge mit einer möglichst genau bekannten Dicke vermessen zu können, wurden auch Stapel aus drei 30 mm mal 30 mm mal 1 mm großen Platten in die Prüfanordnung eingebracht. Zusätzlich wurde der 2 mm-Abstandshalter, der auch bei den Pulvermessungen verwendet wurde, zwischen die Elektroden gelegt. Die Elektroden wurden nun mit Schraubzwingen so weit zusammengepresst, bis sie auf dem Abstandshalter auflagen. So wurde das weiche *Butyl-Compound* auf 2 mm Dicke zusammengepresst. Durch das Zusammendrücken wurde die Fläche der Prüflinge größer. Die Größe wurde nach dem Öffnen der Platte-Platte-Anordnung im Anschluss an die Messung bestimmt. Diese Prüflinge wurden als *Butyl_3x_2mm*-Prüflinge bezeichnet.

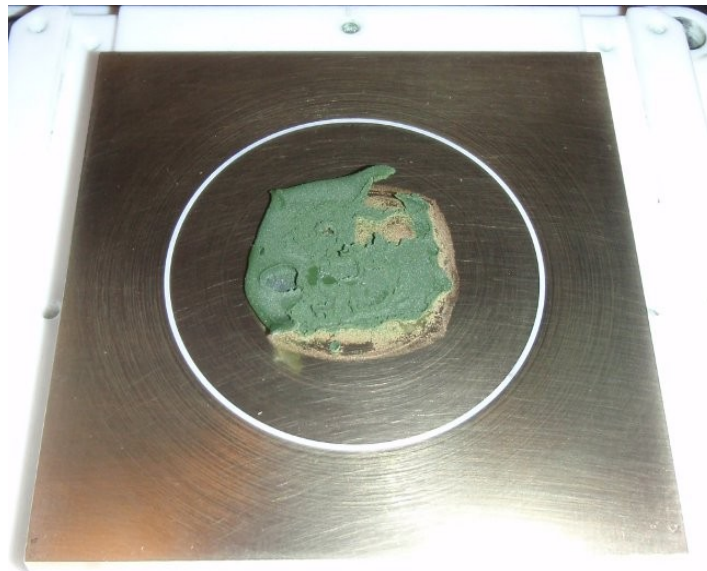


Abbildung 4.57: Mikrovaristorgefüllter Butylkautschuk-Prüfling, Dicke 2 mm, bestehend aus drei 30 mm x 30 mm x 1 mm großen Platten, die in der Prüfanordnung auf 2 mm zusammengedrückt wurden. Das Foto wurde nach dem Öffnen der Anordnung aufgenommen.

Von fünf *Butyl_1x*-Prüflingen mit etwa 1 mm Dicke wurden die E-j-Kennlinien gemessen (Abbildung 4.58). Die Messungen der Kennlinien wurden so lange fortgesetzt, bis die Prüflinge versagten. Dieses Versagen äußerte sich in einer starken Stromzunahme und damit dem Abschalten der Prüfspannungsquelle. In vier Fällen kam es gegen Ende der Kennlinienmessung vor dem Versagen zu Stromfluktuationen. Das heißt, der Strom schwankte mit einer Periodendauer von einigen wenigen Sekunden. In diesen Fällen wurden jeweils die maximalen und minimalen beobachteten Stromwerte in der Kennlinie eingezeichnet.

Die E-j-Kennlinien von *Butyl-Compound* zeigen eine ähnliche Nichtlinearität wie *PE-Compound*. Bei niedrigen Feldstärken bis etwa 700 V/m bildet die Kurve im halblogarithmischen Plot eine nahezu gerade Linie, der ein leichter Knick nach oben folgt. Bei Stromdichten von etwa 10 mA/m² knickt die Kennlinie wieder leicht nach unten. Das heißt, sie wird weniger nichtlinear, bevor das Material schließlich versagt. Das deutet darauf hin, dass viele Mikrova-

ristorpfade bereits leitfähig geworden sind und der Stromfluss zunehmend vom ohmschen Widerstand der Partikel bestimmt wurde, als der Hochstrombereich erreicht wurde (vergleiche Kapitel 2.1). Zwischen den einzelnen Prüflingen war eine deutliche Streuung zu erkennen. Eine Untersuchung der Versagensstellen war nicht möglich, da der Prüfling beim Öffnen der Anordnung an den Elektroden kleben blieb und so zerstört wurde.

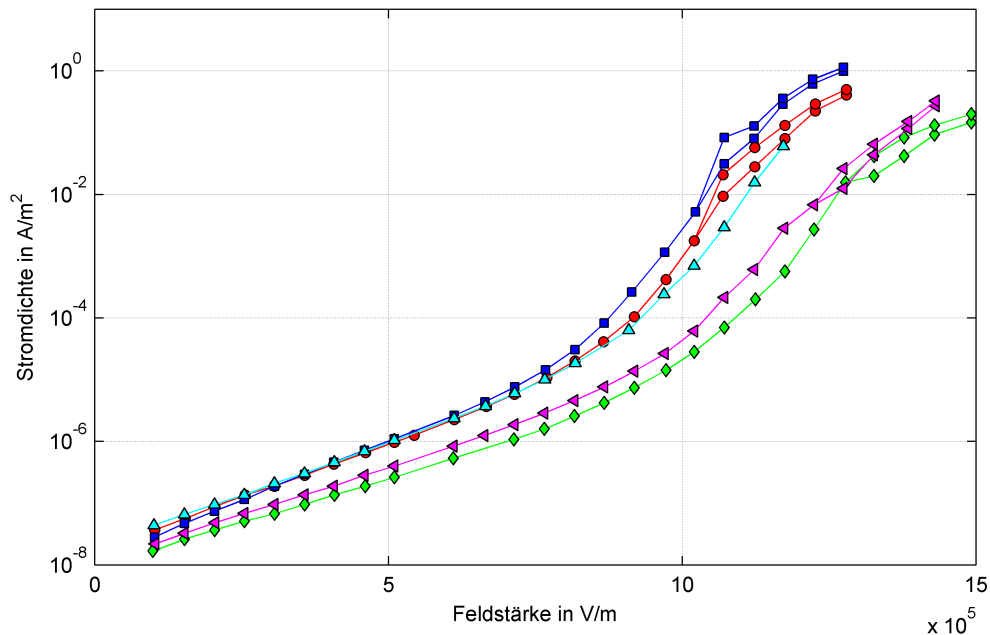


Abbildung 4.58: Gemessene E - j -Kennlinien von fünf mikrovaristorgefüllten *Butyl_1x*-Prüflingen, 30 mm x 30 mm, etwa 1 mm dick. Wenn bei hohen Feldstärken Stromschwankungen auftraten, sind jeweils der maximale und minimale Strom bei einer Feldstärke in der gleichen Farbe eingezeichnet.

Die Kennlinien der fünf aus zwei Platten zusammengeklebten Prüflinge (*Butyl_2x*) sind denen der 1 mm-Prüflinge (*Butyl_1x*) sehr ähnlich (Abbildung 4.59). Die Streuung ist jedoch deutlich geringer. Bei allen fünf Prüflingen traten Stromfluktuationen auf.

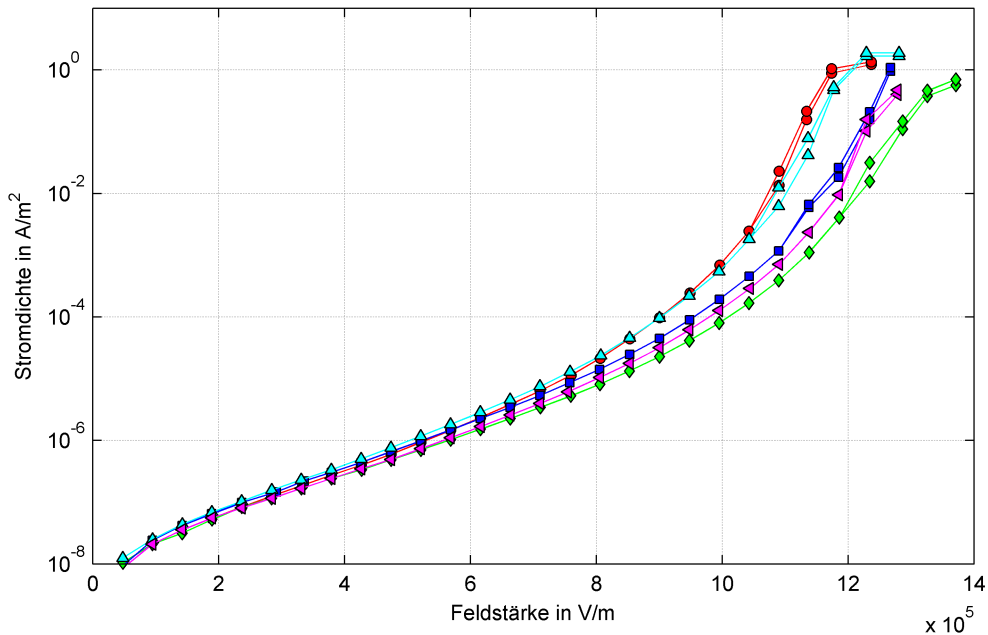


Abbildung 4.59: Gemessene E-j-Kennlinien von fünf mikrovaristorgefüllten Butyl_2x-Prüflingen, 30 mm x 30 mm, etwa 2 mm dick, bestehend aus zwei 1-mm-Platten. Wenn bei hohen Feldstärken Stromschwankungen auftraten, sind jeweils der maximale und minimale Strom bei einer Feldstärke in der gleichen Farbe eingezeichnet.

Es wurden ebenfalls fünf jeweils aus drei 30 mm mal 30 mm mal 1 mm großen Platten bestehende Prüflinge untersucht, die in der Prüfanordnung auf 2 mm zusammengedrückt wurden (Butyl_3x_2mm, Abbildung 4.60). Die Kennlinien zeigen praktisch keine Abweichungen. Auch konnte keine Abflachung der Kurve kurz vor dem Versagen des Prüflings beobachtet werden.

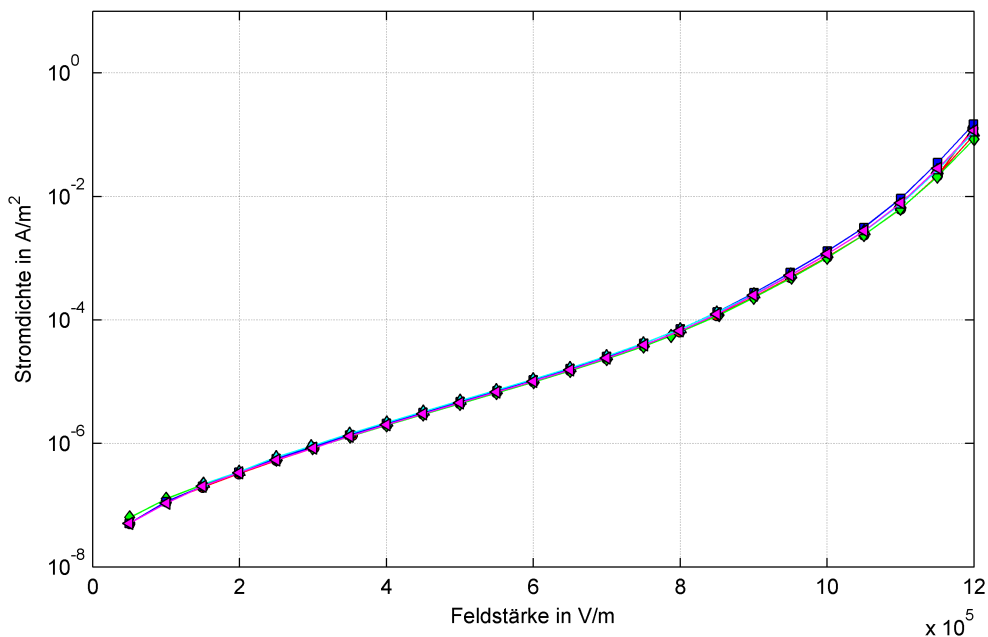


Abbildung 4.60: Gemessene E-j-Kennlinien von fünf mikrovaristorgefüllten Butyl_3x_2mm-Prüflingen, 30 mm x 30 mm, 2 mm dick, bestehend aus drei 1-mm-Platten, die auf 2 mm zusammengepresst wurden. Wenn bei hohen Feldstärken Stromschwankungen auftraten, sind jeweils der maximale und minimale Strom bei einer Feldstärke in der gleichen Farbe eingezeichnet.

Zum Vergleich der E-j-Kennlinien der unterschiedlichen *Butyl-Compound*-Prüflinge untereinander und mit gefülltem PE-Copolymer wurden jeweils die Extremkennlinien jeder Messreihe in Abbildung 4.61 gezeichnet. Die aus einer Schicht bestehenden *Butyl_1x*-Prüflinge (etwa 1 mm dick) sind rot, die aus zwei Schichten bestehenden (*Butyl_2x*, etwa 2 mm dick) grün, und die aus drei Schichten bestehenden *Butyl_3x_2mm*-Prüflinge, welche auf 2 mm zusammengedrückt wurden, sind blau gezeichnet. Schwarz sind zum Vergleich Extremkennlinien von *PE_Mix*-Prüflingen dargestellt.

Die verschiedenen *Butyl-Compound*-Prüflinge unterscheiden sich in mehreren Punkten: Die größte Streuung zwischen Prüflingen gleichen Typs trat bei *Butyl_1x*-Prüflingen auf, während *Butyl_3x_2mm*-Prüflinge praktisch keine Streuung aufwiesen. Durch das Zusammenpressen der dreischichtigen Prüflinge wurde das Material an den Elektroden verschmiert und so möglicherweise eine bessere Kontaktierung erreicht. Auch wirken sich Inhomogenitäten wie zum Beispiel einzelne größere Partikel in dicken Prüflingen weniger stark aus als in dünnen.

Eine Abflachung der Kurve bei hohen Feldstärken, die bei einschichtigen Prüflingen sehr deutlich zu erkennen war, bei zweischichtigen etwas weniger, trat bei dreischichtigen Prüflingen nicht auf, die jedoch auch tendenziell bei geringeren Feldstärken versagten.

Die Form und Lage der E-j-Kennlinien von dreischichtigen *Butyl-Compound*-Prüflingen (blau) entsprechen praktisch denen von *PE_Mix* (schwarz), während die ein- und zweischichtigen Prüflinge bei kleinen Feldstärken eine niedrigere Stromdichte und bei hohen Feldstärken einen steileren Kennlinienverlauf aufweisen. Dies entspricht einer stärker nichtlinearen Kennlinie.

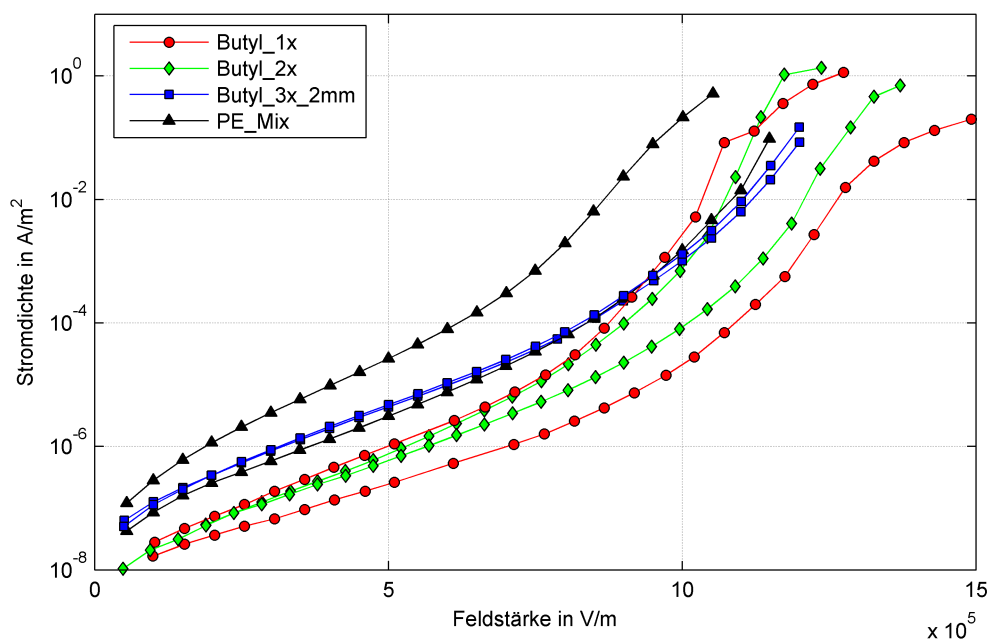


Abbildung 4.61: Gemessene E-j-Kennlinien von Butylkautschuk-Prüflingen, bestehend aus einer 1-mm-Platte (rot), zwei 1-mm-Platten (grün) und drei 1-mm-Platten, die auf 2 mm zusammengedrückt wurden (blau), sowie von gefüllten PE-Copolymer-Prüflingen (*PE_Mix*, schwarz). Die beiden Kurven einer Farbe stellen die Extremkennlinien dieses Prüflingstyps dar, das heißt, alle nicht gezeichneten liegen dazwischen.

4.6.4 Mikrovaristorgefülltes PE-Copolymer

Abbildung 4.62 zeigt die Extremkennlinien unterschiedlicher Arten von *PE-Compound*-Prüflingen. Die schwarzen Kennlinien stammen von Prüflingen aus industriell gefertigten mikrovaristorgefüllten Kunststoffpellets, die vor dem Pressen zu Platten in einem Walzenmischer im Labor nochmals gemischt wurden (*PE_Mix*). Platten, die ohne diesen Mischvorgang gepresst wurden (*PE_Press*), zeigen deutliche Flecken auf der Oberfläche, die am Rand und in den Ecken nicht so stark ausgeprägt waren (siehe Kapitel 4.6.1.1). Prüflinge aus der Mitte der Platte mit deutlichen Flecken wurden als *PE_Press_Mitte* bezeichnet (blau), Prüflinge vom Rand beziehungsweise aus den Ecken als *PE_Press_Rand* (rot). Die grünen Kennlinien stellen das Material *PE_TRIAL4* dar, das vollständig im Labormischer hergestellt wurde.

Die grundsätzliche Form der Kennlinien ist ähnlich, es können jedoch auch Unterschiede festgestellt werden: Bei kleinen Feldstärken weist *PE_Press_Mitte* die kleinsten Leckströme auf. *PE_Mix*, *PE_TRIAL4* und *PE_Press_Rand* zeigen einen deutlich höheren Leckstrom. Dieser Unterschied könnte durch die unterschiedlichen Mischgrade der Materialien erklärt werden. Bei *PE_Press_Mitte* wurden die Pellets nur zusammengedrückt. In den Randbereichen wurde das Material von der Mitte der Form an den Rand gedrückt, wodurch Scherkräfte im Material auftraten, die eine stärkere Durchmischung des Materials verursachen. *PE_TRIAL4* und *PE_Mix* wurden vor dem Pressen im Labormischer gemischt.

Im Durchbruchbereich bei hohen Feldstärken zeigt *PE_Mix*, das sehr intensiv gemischt wurde, einen deutlich flacheren Kennlinienverlauf als die anderen Materialien, das heißt eine weniger nichtlineare Kennlinie.

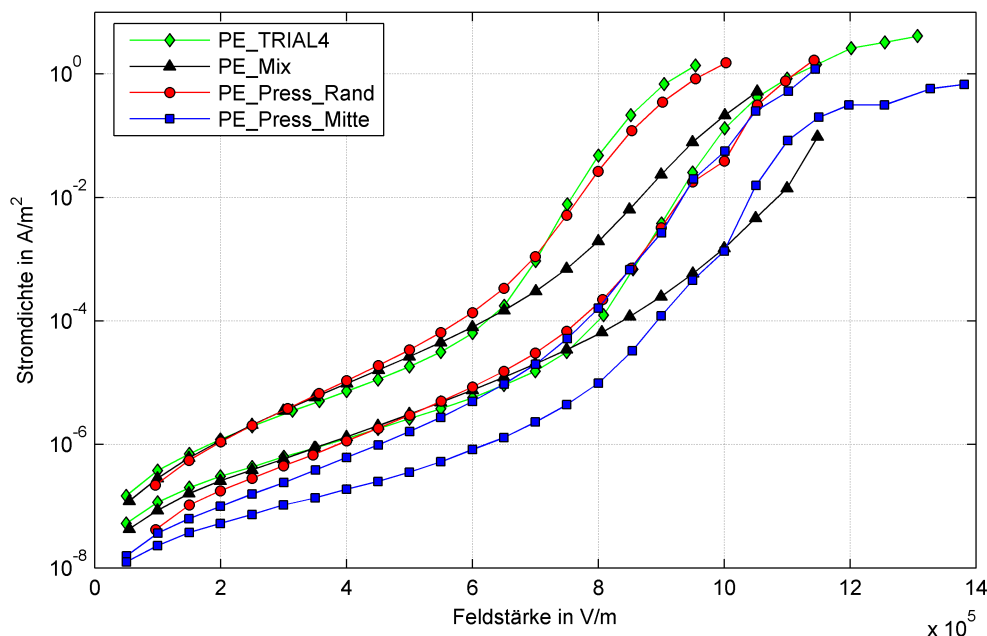


Abbildung 4.62: Gemessene *E-j*-Kennlinien von mikrovaristorgefüllten *PE-Copolymer*-Prüflingen (30 mm x 30 mm x 2 mm). *PE_TRIAL4* (grün): Vergleichsmaterial, hergestellt im Labormaßstab; *PE_Mix* (schwarz): industriell hergestellte *PE-Compound*-Pellets, vor dem Pressen zu Platten im Labormischer vorgemischt; *PE_Press*: Platten aus Pellets ohne Vormischen gepresst; *PE_Press_Rand* (rot): geschnitten aus den Randbereichen der Ursprungsplatte, wenige Flecken an der Oberfläche sichtbar; *PE_Press_Mitte* (blau): aus der Mitte der Ursprungsplatte geschnitten, deutliche Flecken sichtbar. Die beiden Kurven jeder Prüflingsart stellen Extremkennlinien dar, alle anderen gemessenen Kennlinien liegen dazwischen.

Diese Beobachtungen decken sich auch mit den Ergebnissen der *Butyl-Compound*-Prüflinge (Kapitel 4.6.3). Die gute Übereinstimmung im Verhalten von *PE-Compound* und *Butyl-Compound* legt den Schluss nahe, dass der Vermischungsgrad des mikrovaristorgefüllten Materials einen relativ großen Einfluss auf die E-j-Kennlinie hat. Eine intensivere Vermischung scheint zu einem höheren Leckstrom bei kleinen Feldstärken und zu einer flacheren und damit weniger nichtlinearen Kennlinie zu führen.

4.7 Vergleich von Mikrovaristorpulver und damit gefüllten Polymeren

Mikrovaristorpulver und mit Mikrovaristorpulver gefüllte Polymere weisen nichtlineare E-j-Kennlinien auf, die sich in Form und Lage jedoch unterscheiden. Zum besseren Vergleich sind in Abbildung 4.63 E-j-Kennlinien von reinem Mikrovaristorpulver (grün), damit gefülltem PE-Copolymer (schwarz) und mikrovaristorgefülltem Butylkautschuk (rot) dargestellt.

Bei kleinen Feldstärken im Vordurchbruchbereich hat die E-j-Kennlinie von Mikrovaristorpulver einen nahezu ohmschen Verlauf. Im halblogarithmischen Plot wird eine ohmsche Kennlinie als monoton steigende, aber konstant flacher werdende Kurve abgebildet. Bei einer Feldstärke von etwa 0,6 kV/mm folgt ein scharfer Knick. Der folgende Kennlinienteil, der Durchbruchbereich, ist sehr steil. Bis zur maximalen Strombelastbarkeit der Prüfspannungsquelle trat kein regelmäßiges Versagen des Pulvers auf.

Im Vergleich dazu ist die Stromdichte der gefüllten Polymere bei kleinen Feldstärken um mehr als eine Größenordnung kleiner. Im Vordurchbruchbereich ist die Steigung größer, im Durchbruchbereich kleiner als die von Mikrovaristorpulver. Die Kennlinie der Polymere zeigt also über den gesamten Bereich nichtohmsches Verhalten, die Nichtlinearität im Durchbruchbereich ist aber weniger stark ausgeprägt.

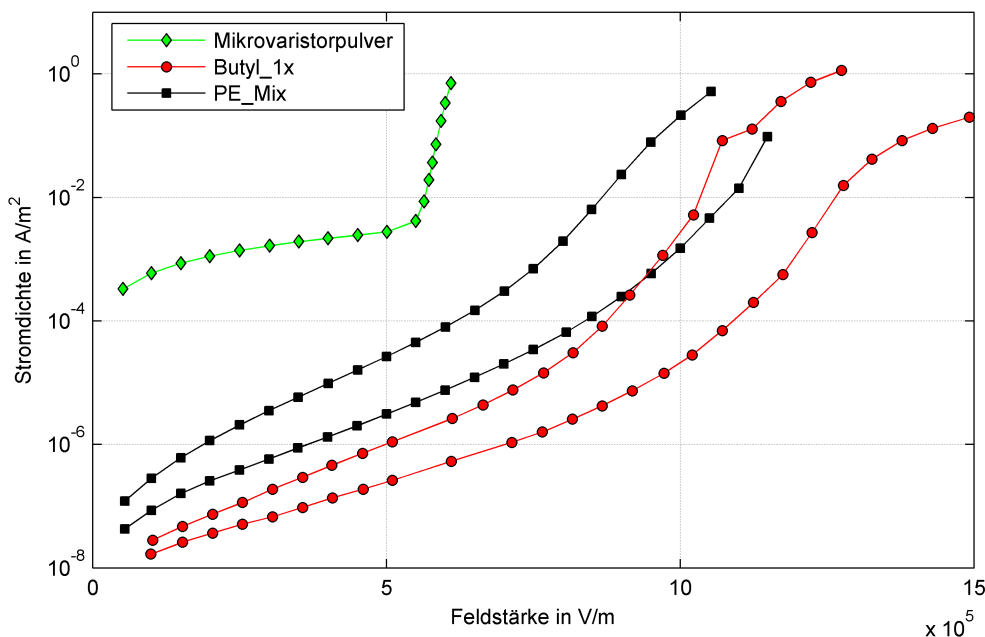


Abbildung 4.63: Gemessene E-j-Kennlinien von Mikrovaristorpulver (grün), damit gefülltem Butylkautschuk (rot) und mikrovaristorgefülltem PE-Copolymer (schwarz). Die Kurven gleicher Farbe stellen Extremkurven dar. Alle anderen Kennlinien des gleichen Prüflingstyps liegen dazwischen.

4.8 Versagen mikrovaristorgefüllter Polymerprüflinge

Reines Mikrovaristorpulver konnte mit der in dieser Arbeit verwendeten Versuchstechnik nicht regelmäßig bis über die Belastungsgrenzen hinaus beansprucht werden. In den meisten Fällen war der maximale Strom der Prüfspannungsquelle vor einem Prüflingsversagen erreicht. Die untersuchten mikrovaristorgefüllten Polymere zeigten eine deutlich niedrigere Stromdichte, sodass die Messung der E-j-Kennlinie bis zu deutlich höheren Feldstärken durchgeführt werden konnte, bei denen die Polymerprüflinge dann versagten, ohne dass vorher der maximal mögliche Strom erreicht wurde.

4.8.1 Maximale Feldstärke vor dem Versagen

Für die Messung der E-j-Kennlinie wurde die Spannung in Schritten von 100 V erhöht. Ein Teil der Prüflinge zeigte ab einer gewissen Feldstärke relativ starke, schnelle Stromschwankungen (zum Beispiel 30 μA bis 130 μA). Die Zeitdauer zwischen minimalem und maximalem Strom betrug ungefähr eine Sekunde. Mit weiter steigender Feldstärke setzten sich diese Schwankungen fort, bis der Prüfling schließlich versagte. Bei den restlichen Prüflingen blieb der Strom bis kurz vor dem Versagen bei konstanter Feldstärke im Wesentlichen konstant.

Das eigentliche Versagen des Materials äußerte sich durch einen sehr schnellen starken Stromanstieg, der den Überstromschutz der Prüfspannungsquelle ansprechen ließ. Wenn nun versucht wurde, wieder Spannung an den Prüfling anzulegen, wurde der maximale Strom von 10 mA bereits bei sehr kleinen Spannungen beziehungsweise Feldstärken erreicht. Das heißt, beim Versagen entstand ein im Vergleich zum intakten Material sehr hoch leitfähiger Kanal.

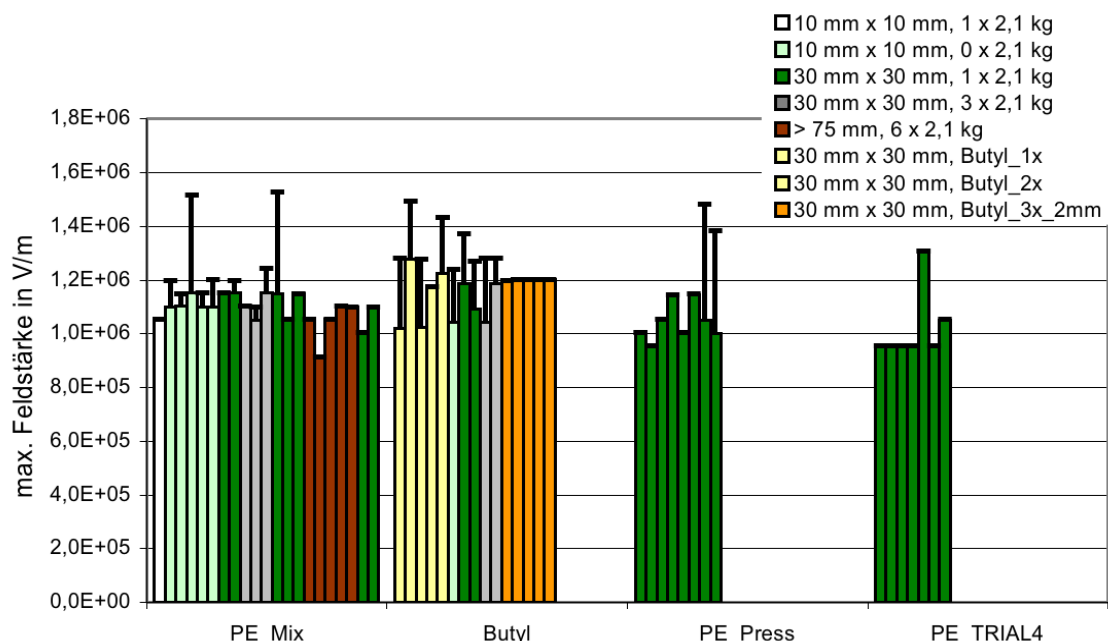


Abbildung 4.64: Maximale Feldstärke, die während der E-j-Kennlinienmessung an verschiedene mikrovaristorgefüllte Polymerprüflinge angelegt wurde und unter der der Strom während einer Spannungsstufe stabil blieb und der Prüfling nicht ausfiel. Die schwarzen Markierungen zeigen die höchste Feldstärke, bevor der Prüfling ausfiel.

In Abbildung 4.64 sind durch die farbigen Balken die maximalen Feldstärken dargestellt, bis zu denen die untersuchten Prüflinge ein stabiles Verhalten aufwiesen. Das heißt, bis zu diesen Feldstärken traten weder Stromschwankungen auf noch versagte der Prüfling. Die schwarzen

Markierungen zeigen die maximale Feldstärke, die für eine Minute angelegt werden konnte, ohne dass der Prüfling ausfiel. Haben die schwarze Markierung und der farbige Balken denselben Wert, traten keine Stromschwankungen auf.

Das Diagramm zeigt die Werte aller Polymerprüflinge, die bis zum Versagen beansprucht wurden. Die maximale Feldstärke, unter der die untersuchten mikrovaristorgefüllten Materialien stabil blieben, lag bei etwa 1 kV/mm, streute jedoch im Bereich zwischen etwa 0,9 kV/mm und 1,2 kV/mm. Die *Butyl_3x_2mm*-Prüflinge, die aus drei Platten zusammengesetzt und auf 2 mm zusammengespreßt wurden, zeigten keine Streuung in der maximalen Feldstärke. Die E-j-Kennlinien dieser Prüflinge stimmen ebenfalls sehr gut überein (siehe auch Kapitel 4.6.3).

Die maximale Feldstärke, die angelegt werden konnte, bevor die einzelnen Prüflinge endgültig versagten, war mit bis zu 1,5 kV/mm noch deutlich größer. Hier traten jedoch die zuvor beschriebenen Stromschwankungen auf. Diese Schwankungen könnten möglicherweise durch folgenden Vorgang verursacht worden sein: Einzelne Mikrovaristorpfade werden leitfähig, was einen hohen Strom, eine starke Erwärmung und dadurch eine Ausdehnung des Polymers zwischen einzelnen Mikrovaristorpartikeln zur Folge hat. Dadurch könnten einzelne Partikel auseinandergedrückt werden, wodurch der Stromfluss in diesem Pfad wieder abreißt und sich die Stelle wieder abkühlen kann. Auch wäre das Entstehen und anschließende Verlöschen kleiner Lichtbögen denkbar. Sowohl eine starke Erwärmung als auch die Entstehung von Lichtbögen kann nicht mehr als stabiler Betrieb bezeichnet werden. Das Auftreten solcher Stromschwankungen zeigt also eine Überlastung des Materials an.

4.8.2 Optische Untersuchung der ausgefallenen Polymerprüflinge

Eine optische Untersuchung der mikrovaristorgefüllten Butylkautschuk-Prüflinge war nicht möglich, da die Prüflinge wegen ihrer weichen Konsistenz und Klebrigkeit beim Öffnen der Prüfanordnung zerstört wurden (vgl. Kapitel 4.6.1.2).

Nach dem Ausfall der mikrovaristorgefüllten PE-Copolymer-Prüflinge war in den meisten Fällen die Fehlerstelle auf der Oberfläche sichtbar. Bereits mit dem bloßen Auge war ein kleiner schwarzer Fleck zu sehen. Dieser Fleck war in allen Fällen mehrere Millimeter vom Rand entfernt. Ein Einfluss der Schnittkante auf das Versagen kann daher ausgeschlossen werden.

Mittels optischer Mikroskopie wurden die dunklen Flecken untersucht. Die Abbildungen 4.65 und 4.66 zeigen exemplarische Aufnahmen von drei Prüflingen. Die oberen und unteren Bilder zeigen jeweils die beiden Oberflächen des Prüflings. Die mittlere Aufnahme zeigt einen Schnitt durch die Fehlerstelle.

Teilweise waren an der Fehlerstelle offenbar geschmolzene graue Bereiche sichtbar (Abbildung 4.65, links oben). Im Falle von Abbildung 4.66 waren diese so stark ausgeprägt, dass Mikrovaristorpartikel komplett freigelegt wurden. Diese extreme Ausprägung war aber bei den untersuchten Prüflingen einzigartig. In den meisten Fällen war auf mindestens einer Seite nur ein kleiner schwarzer Punkt zu sehen.

Nach der Untersuchung der Oberfläche wurden alle Prüflinge an der Fehlerstelle mit einer scharfen Klinge durchgeschnitten. Diese Schnitte zeigten, dass in allen Fällen an der Fehlerstelle ein Loch vorhanden war oder während des Versagens dort entstanden ist.

Die dunkle Färbung deutet auf Kohlenstoff hin, der bei der Zersetzung von Polyethylen frei werden kann. Dies deckt sich auch mit der hohen Leitfähigkeit des Prüflings nach dem

Versagen. Der hohe Strom im Versagensmoment führte wohl zu hohen Temperaturen und/oder der Entstehung eines Lichtbogens, der das Polymermaterial zersetzte.

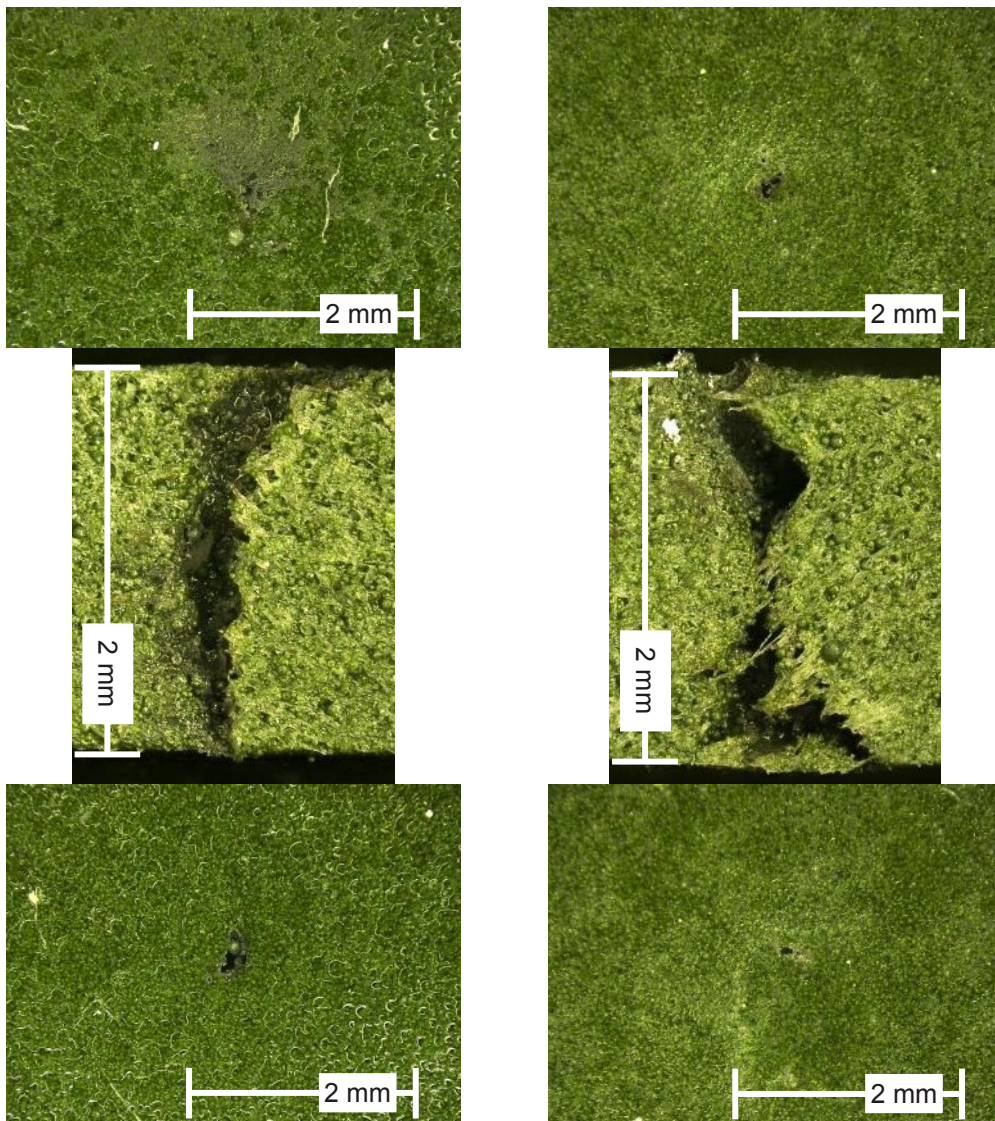


Abbildung 4.65: Versagensstelle von mikrovaristorgefüllten PE_Mix-Prüflingen. Die oberen und unteren Bilder zeigen die Oberflächen des Prüflings, die mittleren Bilder einen Schnitt durch die Fehlerstelle.

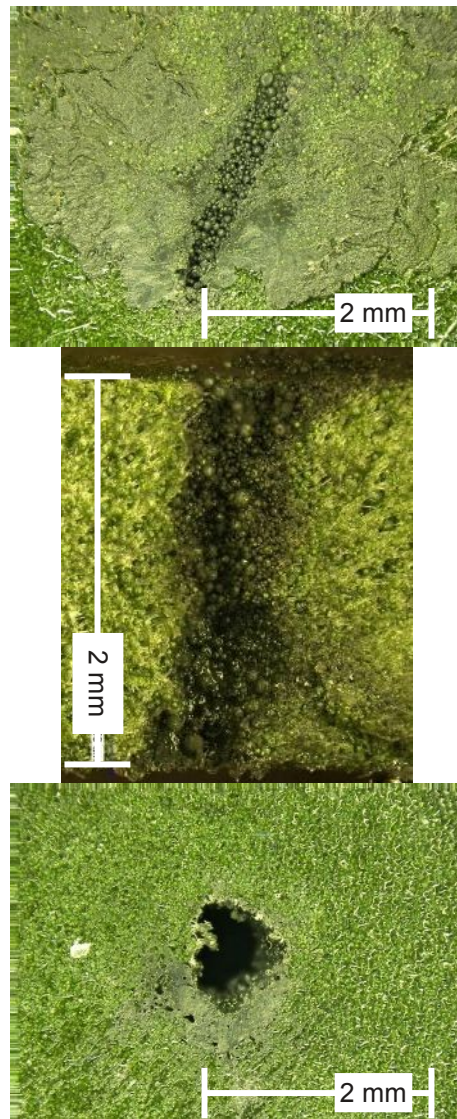


Abbildung 4.66: Versagensstelle eines mikrovaristorgefüllten PE Mix-Prüflings. Das obere und untere Bild zeigt jeweils eine Oberfläche des Prüflings, das mittlere Bild einen Schnitt durch die Fehlerstelle.

4.8.3 Nicht leitfähig gefüllte Polymerprüflinge

Die untersuchten mikrovaristorgefüllten Polymerprüflinge zeigten eine deutlich schwächer ausgeprägte Nichtlinearität als Mikrovaristorpulver. Auch versagten die Polymerprüflinge regelmäßig bei Stromdichten, bei denen Mikrovaristorpulver stabil blieb.

Um zu klären, ob das Versagen der Polymerprüflinge tatsächlich wie vermutet vom Mikrovaristorfüllstoff verursacht wird oder ob womöglich das Polymer selbst oder die Polymer-Füllstoff-Grenzfläche dafür verantwortlich sind, wurden vier unterschiedliche Polymerplatten aus PE-Copolymer von 2 mm Dicke hergestellt (Abbildung 4.67):

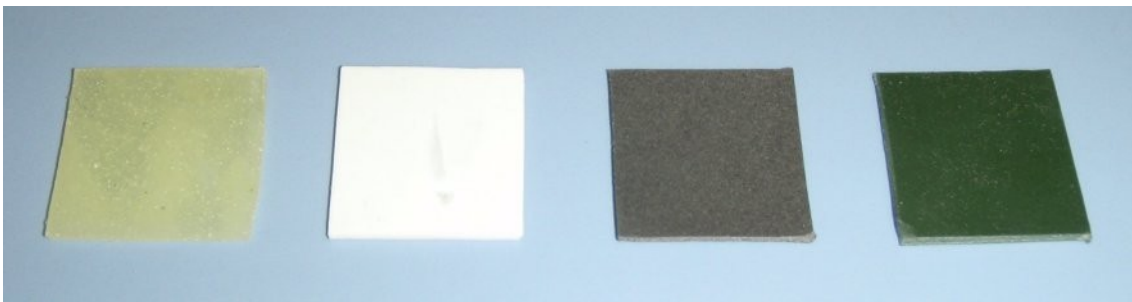


Abbildung 4.67: Unterschiedliche PE-Copolymerprüflinge. Von links nach rechts: PE_TRIAL1: ungefüllt, PE_TRIAL2: gefüllt mit Keramikkügelchen, PE_TRIAL3: gefüllt mit Flugasche, PE_TRIAL4: gefüllt mit Mikrovaristorpulver

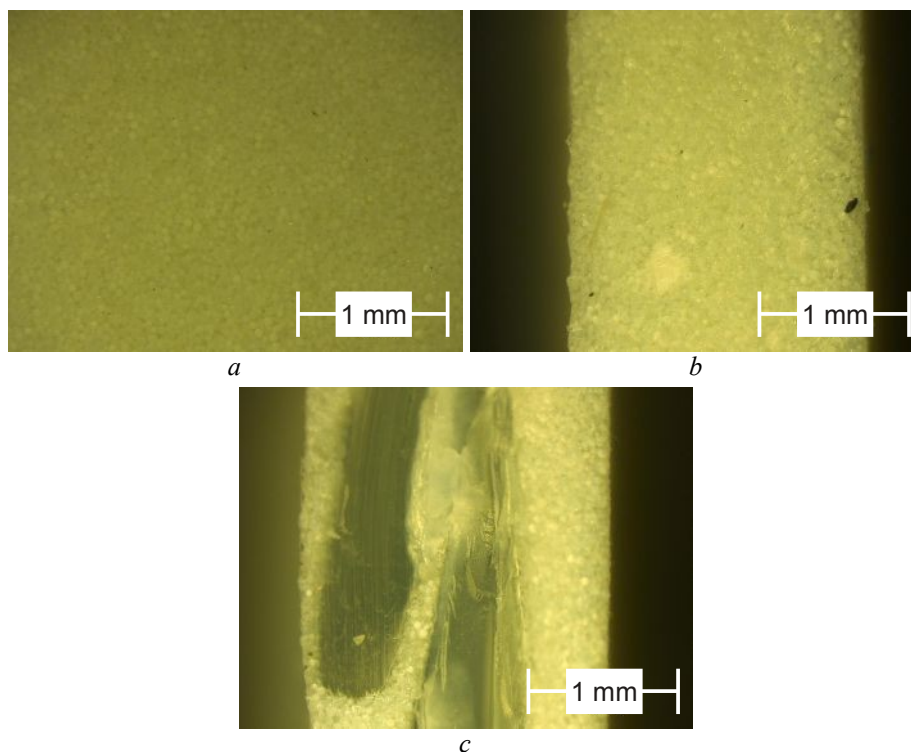


Abbildung 4.68: PE_TRIAL2, mit Keramikperlen gefülltes PE-Copolymer: Oberfläche (a), Schnitt durch den plattenförmigen Prüfling ohne (b) und mit (c) ungefüllten Fehlstellen

PE_TRIAL1 besteht aus PE-Copolymer in der gleichen Formulierung wie PE-Compound, jedoch ohne Füllstoff.

PE_TRIAL2 besteht aus dem gleichen PE-Copolymer, das mit 76,5 Gewichtsprozent nicht leitfähigen Keramikperlen gefüllt ist. Diese Keramikperlen werden normalerweise als Strahlmittel eingesetzt. Wenn man diese Platten gegen das Licht betrachtete, konnte man teilweise

Flecken erkennen. Der Schnitt durch solch eine Platte in Abbildung 4.68 zeigt, dass dort teilweise ungefüllte Bereiche im Material vorkamen. Die Untersuchungen wurden mit Prüflingen mit und ohne solche sichtbaren Fehlstellen durchgeführt.

PE_TRIAL3 (Abbildung 4.70) ist mit 76,5 Gewichtsprozent nicht leitfähiger Flugasche (Abbildung 4.69) gefüllt, die sonst ebenfalls als Strahlmittel eingesetzt wird.

PE_TRIAL4 wurde als Kontrollmaterial mit 76,5 Gewichtsprozent Mikrovaristorpulver als Füllstoff hergestellt.

Für alle vier Materialien wurde das Matrixpolymer in einem Versuchslabor hergestellt und gegebenenfalls der Füllstoff im selben Arbeitsschritt hinzugemischt. Diese Mischungen wurden dann direkt zu 150 mm x 150 mm x 2 mm großen Platten gepresst.

Von diesen vier Materialien wurden jeweils von 30 mm mal 30 mm mal 2 mm großen Prüflingen die E-j-Kennlinien gemessen. Es wurde die Platte-Platte-Anordnung in horizontaler Ausrichtung mit einem Gewicht von 2,1 kg auf der Hochspannungselektrode verwendet.

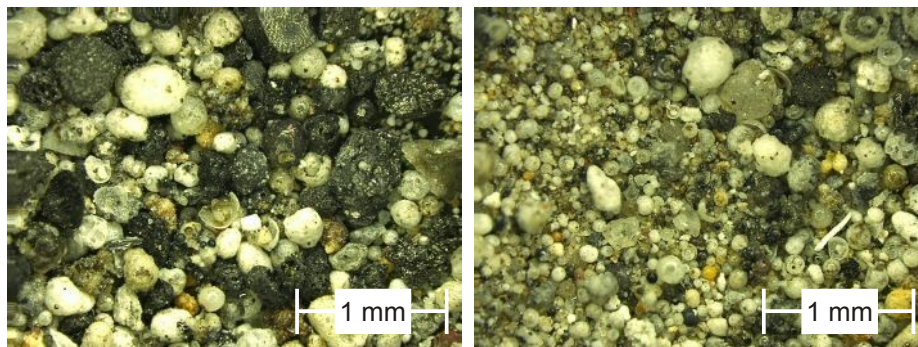


Abbildung 4.69: Mikroskopische Aufnahmen der als Füllstoff verwendeten Flugasche

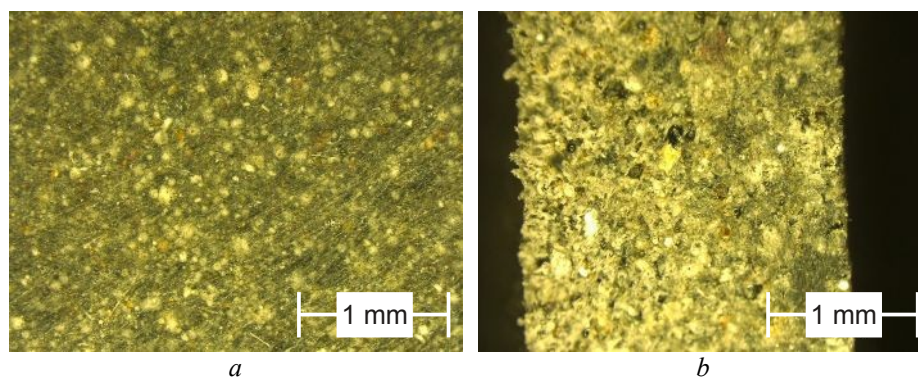


Abbildung 4.70: *PE_TRIAL3*, mit Flugasche gefülltes PE-Copolymer: Oberfläche (a), Schnitt durch den plattenförmigen Prüfling (b)

4.8.3.1 Ungefülltes Polymer

Abbildung 4.71 zeigt die E-j-Kennlinien von drei ungefüllten *PE_TRIAL1*-Prüflingen. Der Widerstand ist nahezu ohmsch. Die Kurvenform der Kennlinie wird durch die halblogarithmische Darstellung verursacht. Die maximale Ausgangsspannung von 3,6 kV (1,8 kV/mm) der Prüfspannungsquelle wurde erreicht, bevor die elektrische Festigkeit der Prüflinge überschritten wurde. Ein Durchschlag fand nicht statt.

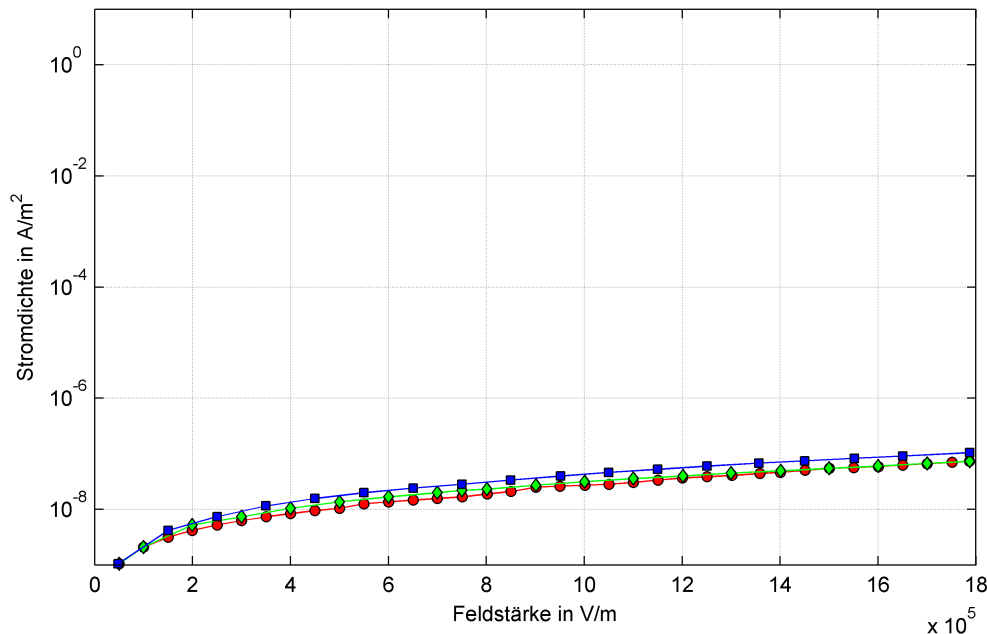


Abbildung 4.71: Gemessene E-j-Kennlinien von drei ungefüllten *PE_TRIAL1*-Prüflingen

4.8.3.2 PE-Copolymer, gefüllt mit Keramikperlen und Flugasche

Die roten Kurven in Abbildung 4.72 zeigen die E-j-Kennlinien der mit Keramikperlen gefüllten *PE_TRIAL2*-Prüflinge ohne Fehlstellen, die blauen Kurven, diejenigen mit ungefüllten Fehlstellen. Die E-j-Kennlinien der mit Flugasche gefüllten *PE_TRIAL3*-Prüflinge sind schwarz gezeichnet. Die Kennlinien zeigen einen ohmschen Verlauf. Ein wesentlicher Unterschied konnte nicht festgestellt werden. Auch hier trat bis 3,6 kV kein Versagen der Prüflinge auf.

Neben den E-j-Kennlinien der gefüllten Polymerprüflinge wurden auch die E-j-Kennlinien der Füllstoffe untersucht. Für die Herstellung der Prüflinge waren jedoch fast alle zur Verfügung stehenden Keramikperlen verbraucht worden, sodass für eine Messung der reinen Perlen nicht mehr genügend vorhanden waren. Stattdessen wurden vorhandene Glasperlen vermessen, die bereits als Strahlmittel verwendet wurden und so fremde Partikel enthalten konnten. Eine mikroskopische Untersuchung zeigte jedoch nur wenige fremde Partikel und so wurde davon ausgegangen, dass die Ergebnisse in etwa vergleichbar sind. Flugasche stand in ausreichender Menge zur Verfügung. Abbildung 4.73 zeigt in grün die E-j-Kennlinie von Flugasche, in rot die der Glasperlen und in blau eine E-j-Kennlinie von Mikrovaristorpulver.

Bei 500 V/mm versagte die Flugasche und bildete eine hoch leitfähige Verbindung zwischen den Elektroden. Die Glasperlen konnten bis zu einer Feldstärke von 1,5 kV/mm vermessen werden.

Beide Materialien zeigten eine ohmsche Kennlinie, die im halblogarithmischen Plot als Kurve erscheint. Die Leitfähigkeit beider Materialien bei kleinen Feldstärken war deutlich größer als die von Mikrovaristorpulver.

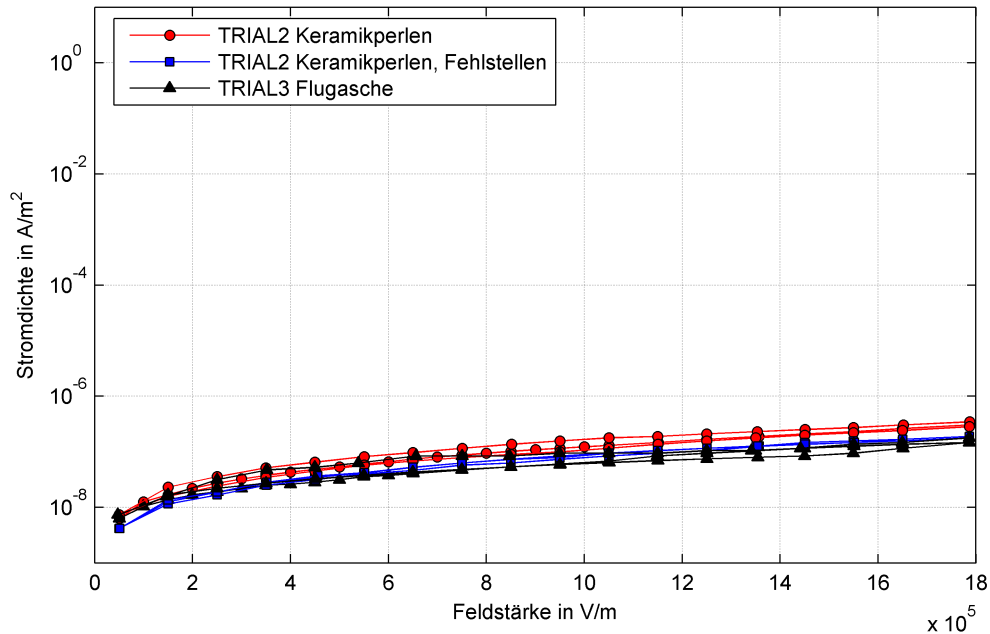


Abbildung 4.72: Gemessene E-j-Kennlinien von PE-Copolymer, gefüllt mit Keramikperlen (PE_TRIAL2) mit (blau) und ohne (rot) sichtbare ungefüllte Fehlstellen; sowie von PE-Copolymer, gefüllt mit Flugasche (PE_TRIAL3, schwarz)

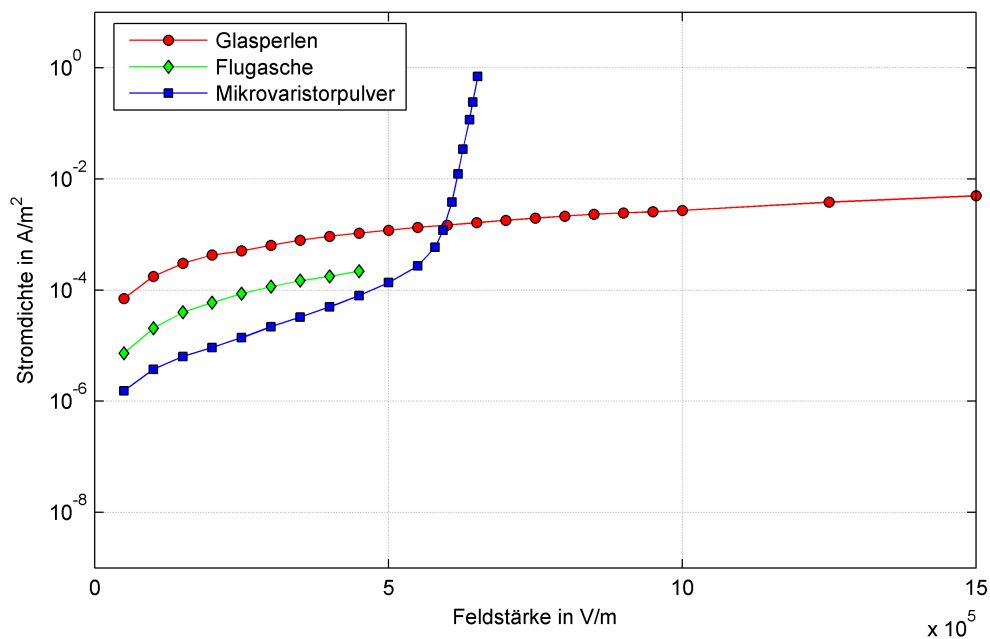


Abbildung 4.73: Gemessene E-j-Kennlinien von Glasperlen (rot), Flugasche (grün) und Mikrovaristorpulver (blau)

4.8.4 Vergleich von Matrixpolymer und PE-Copolymer, gefüllt mit Mikrovaristorpulver und nicht leitfähigen Füllstoffen

In Abbildung 4.74 sind die Extremkennlinien von PE_TRIAL1 , PE_TRIAL2 , PE_TRIAL3 , PE_TRIAL4 sowie der PE_Mix -Prüflinge dargestellt. Das Ziel der Untersuchungen mit unterschiedlichen Füllstoffen war herauszufinden, ob der Mikrovaristorfüllstoff, das Polymer oder möglicherweise die Grenzschicht zwischen Polymer und Füllstoff die elektrischen Eigenschaften und das Versagensverhalten bestimmen.

Die ungefüllten (PE_TRIAL1 , rot), mit Keramikperlen (PE_TRIAL2 , dunkelblau) und mit Flugasche (PE_TRIAL3 , hellblau) gefüllten Prüflinge haben sehr ähnliche E-j-Kennlinien. Ein Versagen konnte bis zu Feldstärken von 1,8 kV/mm (maximale Prüfspannung) nicht beobachtet werden.

Die beiden mikrovaristorgefüllten Materialien PE_TRIAL4 (grün) und PE_Mix (schwarz) zeigen beide die schon bekannten nichtlinearen Kennlinien, die eine bei kleinen Feldstärken um etwa eine Größenordnung, bei großen Feldstärken eine um etwa sieben Größenordnungen höhere Stromdichte aufwies.

Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass die wesentlichen nichtlinearen Eigenschaften und das Versagensverhalten wie vermutet vom Füllstoff Mikrovaristorpulver bestimmt werden.

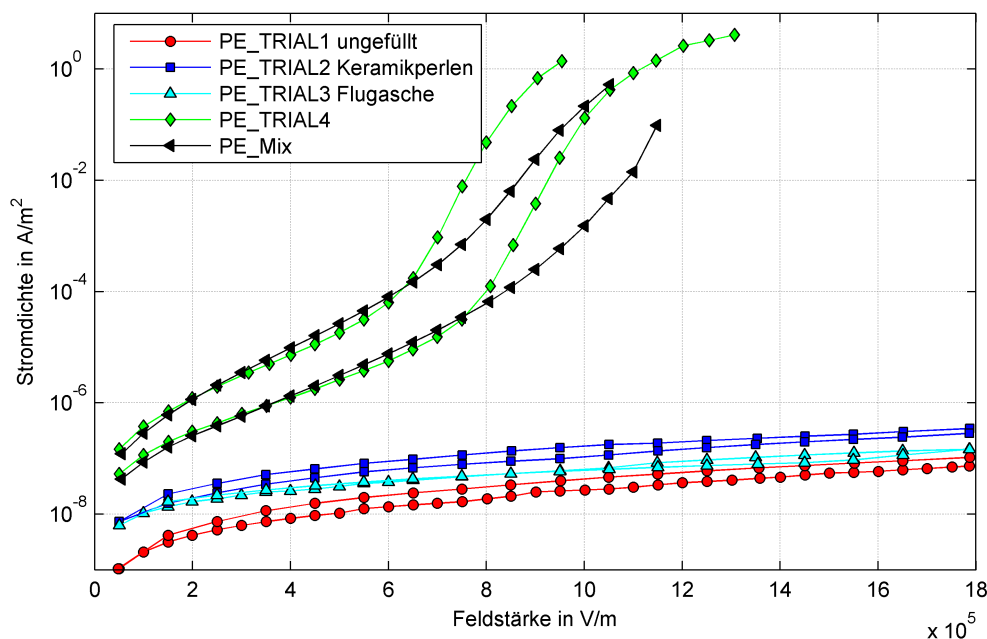


Abbildung 4.74: Gemessene E-j-Kennlinien unterschiedlicher PE-Copolymer-Prüflinge: ungefüllt (rot); gefüllt mit Keramikperlen (dunkelblau); gefüllt mit Flugasche (hellblau); Vergleichsmaterial gefüllt mit Mikrovaristorpulver (grün); PE_Mix (schwarz). Die beiden Kurven jeder Prüflingsart stellen Extremkennlinien dar, alle anderen gemessenen Kennlinien liegen dazwischen.

5 Simulation von Mikrovaristormaterialien

Die elektrischen Eigenschaften von Mikrovaristormaterialien werden durch das Netzwerk aus allen im Material vorhandenen Elementarvaristoren bestimmt. Jedes (hohle) Mikrovaristorpartikel besteht an der Oberfläche aus einzelnen ZnO-Körnern, deren Grenzflächen den nicht-linearen Varistoreffekt aufweisen. Diese Mikrovaristorpartikel stehen in einer Pulverschüttung oder in einem gefüllten Polymer in Kontakt und bilden so ein Netzwerk. In den in Kapitel 4 beschriebenen Untersuchungen wurde dieses Netzwerk durch die Messelektroden an einer Vielzahl von Mikrovaristorpartikeln kontaktiert. Die möglichen Strompfade von einer Elektrode zur anderen kann man sich wie Perlenketten von Mikrovaristorpartikeln vorstellen, wobei Strompfade mit einer geringeren Anzahl an Elementarvaristoren bereits bei kleineren Spannungen nennenswerteren Strom führen als solche mit einer größeren Anzahl an Elementarvaristoren.

Die realen Mikrovaristorpartikel sind nicht alle gleich groß. Die im Einsatz verwendete Korngrößenverteilung kann das elektrische Verhalten des Gesamtnetzwerkes möglicherweise erheblich beeinflussen. Auf diesem Weg könnten Mikrovaristormaterialien auf gewünschte Eigenschaften im Einsatz hin optimiert werden. Eine praktische Untersuchung verschiedener Korngrößenverteilungen zur Optimierung des Materials ist möglich, jedoch mit sehr hohem Aufwand verbunden. Die Möglichkeit zur Simulation kann praktische Versuche zwar nicht ersetzen, der Optimierungsprozess könnte aber deutlich effizienter durchgeführt werden. Mit diesem Ziel wurde das im Folgenden beschriebene Simulationsmodell entwickelt.

5.1 Aufbau einer Pulverschicht

Für die Simulation der elektrischen Eigenschaften von Mikrovaristormaterialien auf der Basis einzelner Partikel muss eine Annahme über die Anordnung der Partikel im Material getroffen werden. Von dieser Anordnung ausgehend können dann mögliche Strompfade durch das Material berechnet werden.

Mit nur einer Partikelgröße könnten mögliche regelmäßige Anordnungen der Partikel berechnet werden. Mit zunehmender Anzahl unterschiedlicher Partikelgrößen würde diese Berechnung jedoch sehr schnell sehr kompliziert und man müsste sich auf wenige Partikelgrößen beschränken. Das Mikrovaristorpulver besitzt jedoch eine kontinuierliche Partikelgrößenverteilung. Um mit der Simulation die Realität möglichst gut abzubilden, wurde hier ein statistischer Ansatz zum Aufbau einer Pulverschicht gewählt.

Eine einfache, zufällige Verteilung der Partikel ist jedoch nicht ausreichend, da sie sich zwar berühren müssen, aber nicht überlappen dürfen.

Das Pulver in der Prüfanordnung wurde bei den Untersuchungen zwischen die Elektroden geschüttet. Der Bereich zwischen den Elektroden wurde hier *Prüflingsbereich* genannt. Für die Simulation wurde ein ähnlicher Weg gewählt.

Hierzu wird der Prüflingsbereich virtuell nach oben erweitert (Abbildung 5.1). Die hell- und dunkelgrauen Balken stellen die Elektroden dar und begrenzen den Prüflingsbereich. Der Bereich darüber wird nun mit einer gewissen Anzahl Partikel einer bestimmten Partikelgrößenverteilung gefüllt. Um nun den Prüflingsbereich zu füllen, wird im ersten Schritt für das unterste Partikel „die Schwerkraft eingeschaltet“. Das heißt, das Partikel fällt nach unten, bis es die untere Elektrode berührt. Nun wird das zweite Partikel fallen gelassen, bis es entweder die Elektrode oder ein anderes Partikel berührt. Berührt es ein anderes Partikel, rollt es auf dessen Oberfläche ab, bis es von einem weiteren Partikel (oder einer Elektrode) gestoppt wird

oder sich direkt neben dem Partikel befindet, von dem es abrollte. Von hier aus fällt das Partikel dann weiter. Dieser Vorgang wird so lange wiederholt, bis der gesamte Prüflingsbereich mit Partikeln gefüllt ist.

Nun sind die Koordinaten aller Partikel sowie die Berührungspunkte untereinander und mit den Elektroden bekannt. Das entstehende Netzwerk, beziehungsweise mögliche Strompfade durch das Material, können berechnet werden.

Als Randbedingungen wurde angenommen, dass alle Mikrovaristorpartikel ideal rund sind, immer aufeinander abrollen oder gleiten und ideale Kontaktstellen bilden. Für diese Simulation können sowohl kontinuierliche als auch diskrete Partikelgrößenverteilungen oder nur eine einzelne Partikelgrößen verwendet werden. Das Modell wurde im Rahmen dieser Arbeit zweidimensional realisiert, würde jedoch auch dreidimensional funktionieren.

Die Partikelgrößenverteilung des untersuchten Mikrovaristorpulvers lässt sich in guter Näherung durch eine Lognormalverteilung mit einem Erwartungswert von $\mu = 57,8 \mu\text{m}$ und einer Standardabweichung von $\sigma = 0,43 \mu\text{m}$ annähern.

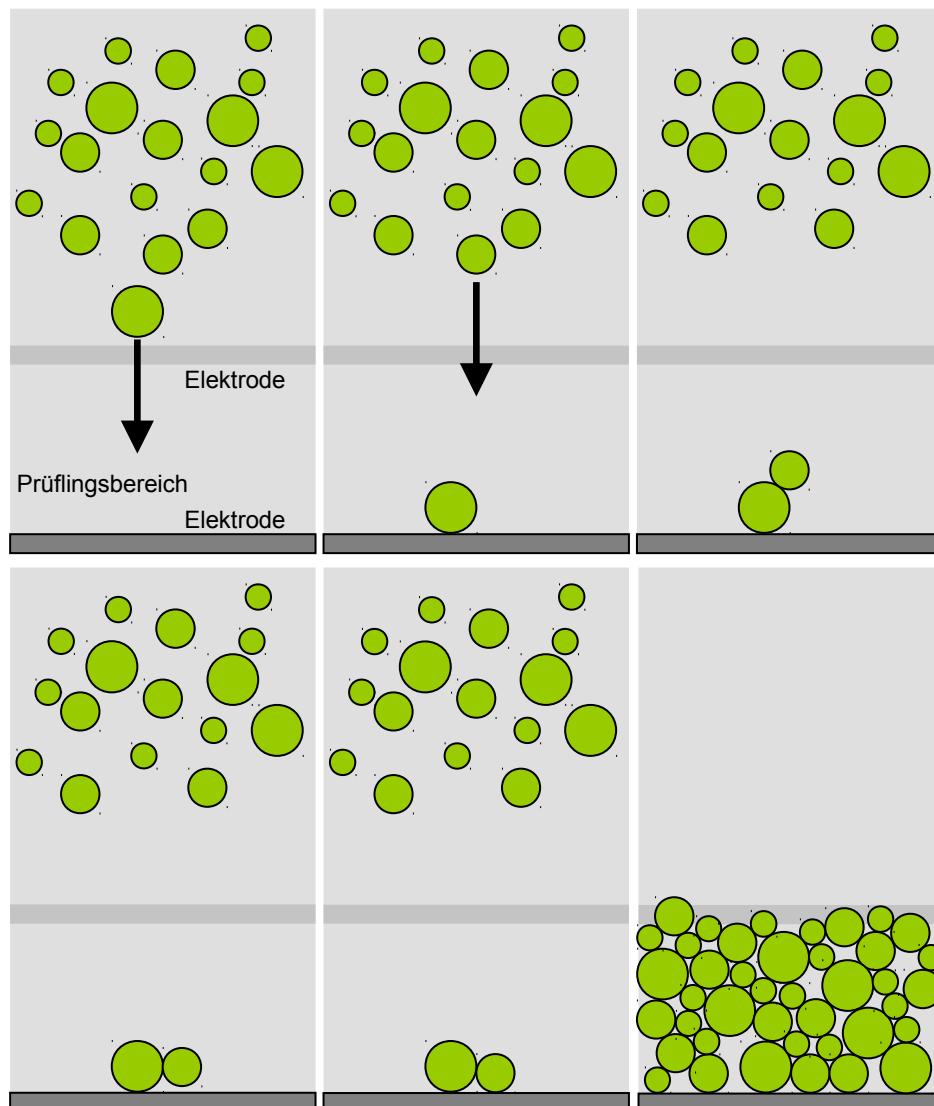


Abbildung 5.1: Vorgehen zum Anordnen einzelner Pulverpartikel zu einer Pulverschicht. Die zufällig über dem Prüflingsbereich verteilten Partikel werden einzeln fallen gelassen und rollen gegebenenfalls ab.

5.2 Modellierung des elektrischen Verhaltens von Varistormaterialien

Die stark nichtlineare U-I-Kennlinie eines Varistors knickt bei einer bestimmten Spannung steil nach oben ab, hat also unterhalb dieser Spannung einen sehr großen Widerstand, darüber einen sehr kleinen. Eine ideale Varistorkennlinie hat unterhalb dieser Spannung V_0 einen unendlich hohen Widerstand, darüber keinen. Dies entspricht einer idealen Funkenstrecke, die bei Erreichen ihrer Zündspannung V_0 durchzündet. Die Brennspannung, die an der Funkenstrecke im gezündeten Zustand anliegt, wird ebenfalls als V_0 angenommen. In einem Netzwerk aus solchen idealen Varistoren würde der Strompfad mit den wenigsten Varistoren zwischen den Elektroden als Erster leitfähig werden. Da der Widerstand dieses Pfades bis auf die konstante Brennspannung der Funkenstrecken unendlich klein wäre, könnte der Strom darüber unendlich groß werden, ohne dass die Spannung anstiege. So könnte kein anderer längerer Pfad zum Stromfluss beitragen.

Schaltet man der Funkenstrecke einen ohmschen Widerstand in Reihe, kann man so den Widerstand der Elementarvaristoren im durchgeschalteten Zustand nachbilden. Dieses Varistormodell wurde für das Simulationsmodell verwendet.

Abbildung 5.2 zeigt ein einfaches Netzwerk aus vier solchen Elementarvaristoren. Die U-I-Kennlinie dieses Netzwerks kann relativ einfach bestimmt werden: Unterhalb von $2V_0$ ist keine der Funkenstrecken leitfähig und es fließt kein Strom. Bei Erreichen von $2V_0$ schalten die Funkenstrecken FS₃ und FS₄ durch. Wird die Spannung weiter erhöht, schalten die Funkenstrecken FS₁ und FS₂ bei Erreichen von $4V_0$ durch. Die Steigung der Kennlinie in den einzelnen Bereichen berechnet sich dann aus der Verschaltung der Serienwiderstände, deren zugehörige Funkenstrecken durchgeschaltet haben. Die resultierende Kennlinie ist ebenfalls in Abbildung 5.2 dargestellt.

Dieses einfache Beispiel macht deutlich, dass es sowohl von der angelegten Spannung als auch vom fließenden Strom abhängt, welche Elemente zum Stromfluss beitragen. In anderen Worten: Die Topologie des elektrisch wirksamen Netzwerks ist strom- und spannungsabhängig.

Kommerzielle Netzwerkrechnungsprogramme können Netzwerke mit einzelnen nichtlinearen Elementen wie Überspannungsableitern berechnen. Die hier betrachteten Netzwerke bestehen jedoch nur aus Varistoren und damit einer so großen Anzahl an Nichtlinearitäten, dass diese Programme Konvergenzprobleme bekommen. Für die Nachbildung des elektrischen Verhaltens eines solchen Netzwerks wurde deshalb ein statistischer Ansatz gewählt.

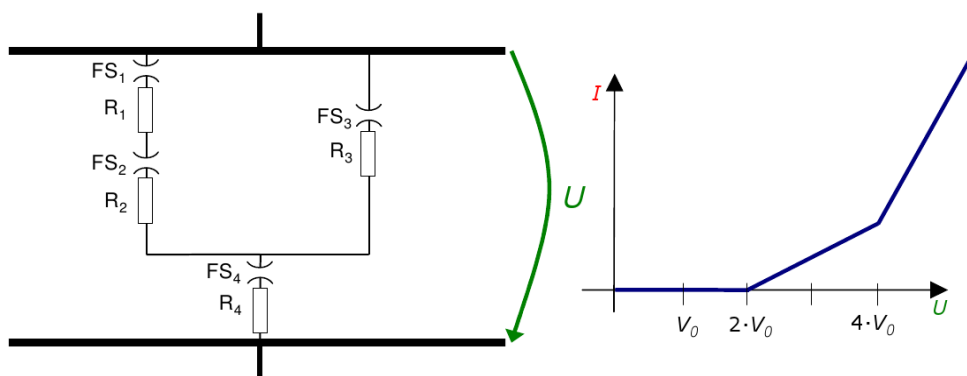


Abbildung 5.2: U-I-Kennlinie eines einfachen Netzwerks, bestehend aus modellierten Varistoren [Dschung2010]

5.3 Berechnung der U-I-Kennlinie von Mikrovaristormaterialien

Der gewählte Ansatz zur Berechnung einer U-I-Kennlinie von Mikrovaristormaterialien hat seinen Ursprung in statistischen Methoden, wie sie unter anderem zur Beschreibung thermodynamischer Systeme verwendet werden. In einer Mikrovaristorpulverschicht gibt es eine sehr große Anzahl möglicher Strompfade von einer Elektrode zur anderen. Diese verschiedenen Strompfade sind nicht voneinander isoliert. So kann es sein, dass über ein einzelnes Mikrovaristorpartikel mehrere Strompfade führen. Das ist der Grund für die zuvor beschriebene, sich mit der angelegten Spannung ändernden Netzwerktopologie.

Für diesen Berechnungsansatz werden alle möglichen Strompfade durch das Material einzeln betrachtet: Es wird angenommen, dass alle Strompfade zur makroskopischen Leitfähigkeit des Materials beitragen. Die Wahrscheinlichkeit für einen Leitfähigkeitsbeitrag ist aber nicht konstant, sondern hängt von der an die Elektroden angelegten Spannung U und von der Länge des Pfades L ab.

Mit diesem Ansatz wurde versucht, das makroskopische Verhalten von Mikrovaristormaterialien zu beschreiben. Eine Aussage über das mikroskopische Verhalten – wie den Stromfluss über einzelne Mikrovaristorpartikel – ist mit diesem Modell nicht möglich.

5.3.1 Wahrscheinlichkeit eines leitfähigen Pfades

Obwohl in thermodynamischen Systemen die einzelnen lokalen Zustände nicht zugänglich sind, können trotzdem Aussagen über das makroskopische Verhalten des Systems getroffen werden. Für thermodynamische Systeme ist beispielsweise die Temperatur ein Maß für deren äußere Anregung. Höhere Temperaturen bedeuten hier, dass das System energetisch ungünstigere Zustände annehmen kann beziehungsweise, dass diese Zustände wahrscheinlicher werden. Die Wahrscheinlichkeit für einen bestimmten Mikrozustand in einem thermodynamischen System wird von der Boltzmannverteilung beschrieben [Huang1987]:

$$p(E_s, T) \propto \exp\left(-\frac{E_s}{k_B T}\right) \quad (5.1)$$

E_s ist hier der betrachtete Energiezustand, k_B die Boltzmannkonstante und T die Temperatur.

Ein Strompfad führt über N Mikrovaristoren. Ob dieser Pfad zur Leitfähigkeit beiträgt, hängt ab von der Anzahl der Mikrovaristoren, multipliziert mit der Ansprechspannung V_0 . Diese Spannung kann als „Energiehürde“ interpretiert werden, die überwunden werden muss, damit der Pfad leitfähig wird, und entspricht damit E_s in der Boltzmannverteilung. Die Spannung stellt die äußere Anregung entsprechend der Temperatur im thermodynamischen System dar. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Pfad zur Leitfähigkeit beiträgt, könnte also wie folgt beschrieben werden:

$$p(N, U) \propto \exp\left(-\frac{N \cdot V_0}{U}\right) \quad (5.2)$$

Die Boltzmannverteilung beschreibt eine Wahrscheinlichkeit, die mit steigender angelegter Spannung zunimmt und mit größer werdender Pfadlänge kleiner wird. Die grundsätzliche Form der U-I-Kennlinie des Varistormaterials im Durchbruchbereich lässt sich mit der Boltzmannverteilung relativ gut nachbilden. Während der Untersuchungen hat sich jedoch heraus-

gestellt, dass die U-I-Kennlinien, die mithilfe der Boltzmannverteilung berechnet wurden, einen zu niedrigen Schwellenwert aufwiesen. Es musste also eine Verteilungsfunktion gefunden werden, die nicht nur die Anpassung der Steilheit der Kennlinie erlaubt, sondern auch der Lage des steilen Kennlinienteils und damit der minimalen Ansprechspannung der einzelnen Pfade.

Die Fermi-Dirac-Verteilung wird verwendet, um Leitungsvorgänge in Festkörpern zu beschreiben und weist die geforderten Eigenschaften auf. Sie gibt in der Thermodynamik die Wahrscheinlichkeit an, mit der ein bestimmter Zustand (ein Energieniveau) mit Elektronen besetzt ist [Huang1987]:

$$p(E, T) \propto \frac{1}{\exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right) + 1} \quad (5.3)$$

Hier ist E die Energie des betrachteten Zustands, E_F die Fermienergie, k_B die Boltzmannkonstante und T die Temperatur. Bei der Halbleiterproduktion kann E_F durch Dotieren beeinflusst werden. In diesem Modell ist die von außen angelegte Spannung der Faktor, der bestimmt, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein Pfad zur Leitfähigkeit beiträgt:

$$E_F \hat{=} U \quad (5.4)$$

Die kleinste Spannung, die notwendig ist, damit ein Pfad leitfähig wird, hängt von der Anzahl von Elementarvaristoren und deren Ansprechspannung ab. Dies entspricht hier dem Energieniveau E :

$$E \hat{=} N \cdot V_0 \quad (5.5)$$

Da E und E_F in der Fermi-Dirac-Verteilung jeweils die Einheit einer Energie haben und hier durch Spannungen ersetzt werden sollen, wurde eine Elementarladung e hinzugefügt, um wiederum einen dimensionslosen Term in der Klammer der Exponentialfunktion zu erhalten. Die Wahrscheinlichkeit $p(N, U)$ kann also wie folgt definiert werden:

$$p(N, U) \propto \frac{1}{\exp\left(\frac{(N V_0 - U) \cdot e}{k_B T}\right) + 1} \quad (5.6)$$

Die Anzahl der Varistorkörner in einem Pfad hängt von der Pfadlänge L und vom Durchmesser d_g eines Kornes ab. Die Ansprechspannung $V_{0, Pfad}$ eines Pfades kann also folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$V_{0, Pfad} = \frac{L}{d_g} V_0 \quad (5.7)$$

V_0 repräsentiert die Schaltspannung eines Elementarvaristors. Die Wahrscheinlichkeit, mit der ein Pfad zur Leitfähigkeit beiträgt, ergibt sich damit zu:

$$p(N, U) = p(L, U) \propto \frac{1}{\exp\left(\frac{\left(\frac{L}{d_g} V_0 - U\right) \cdot e}{k_B T}\right) + 1} \quad (5.8)$$

Die Summe der relativen Beitragswahrscheinlichkeiten aller Pfade muss immer eins ergeben. Um die Proportionalitätsbeziehung in eine Gleichung umzuwandeln, muss deshalb noch eine Proportionalitätskonstante A eingeführt werden:

$$p(L, U) = A \cdot \frac{1}{\exp\left(\frac{\left(\frac{L}{d_g} V_0 - U\right) \cdot e}{k_B T}\right) + 1} \quad (5.9)$$

Das Integral über alle Pfadlängen entspricht der Summe aller relativen Beitragswahrscheinlichkeiten und muss 1 ergeben. Die Proportionalitätskonstante A kann damit wie folgt berechnet werden:

$$\begin{aligned} 1 &= A \cdot \int_0^{\infty} \frac{1}{\exp\left(\frac{\left(\frac{L}{d_g} V_0 - U\right) \cdot e}{k_B T}\right) + 1} dL = \\ &= A \cdot \int_0^{\infty} \frac{\exp\left(-\frac{\left(\frac{L}{d_g} V_0 - U\right) \cdot e}{k_B T}\right)}{1 + \exp\left(-\frac{\left(\frac{L}{d_g} V_0 - U\right) \cdot e}{k_B T}\right)} dL = \\ &= -A \cdot \frac{k_B T}{e V_0} \left[\ln \left(1 + \exp\left(-\frac{\left(\frac{L}{d_g} V_0 - U\right) \cdot e}{k_B T}\right) \right) \right]_0^{\infty} = \\ &= A \cdot \frac{k_B T}{e V_0} \ln \left(1 + \exp\left(-\frac{U \cdot e}{k_B T}\right) \right) \\ &\Rightarrow A = \frac{e V_0}{k_B T} \frac{1}{\ln \left(1 + \exp\left(-\frac{U \cdot e}{k_B T}\right) \right)} \end{aligned} \quad (5.10)$$

Die Verteilung der Beitragswahrscheinlichkeit ergibt sich damit zu:

$$A \cdot p(L, U) = \frac{eV_0}{k_B T} \cdot \frac{1}{\ln\left(1 + \exp\left(\frac{-U \cdot e}{k_B T}\right)\right)} \cdot \frac{1}{\exp\left(\frac{\left(\frac{L}{d_g} V_0 - U\right) \cdot e}{k_B T}\right)} \quad (5.11)$$

Es ist an dieser Stelle wichtig zu betonen, dass die Fermi-Dirac-Verteilung hier verwendet wird, um das makroskopische Verhalten des Mikrovaristormaterials zu beschreiben. Sie wurde gewählt da ihre Form die oben genannten Anforderungen erfüllt. Sie spiegelt nicht die physikalischen Prozesse wider, die dieses Verhalten bestimmen.

5.3.2 Rechenverfahren zur Berechnung der U-I-Kennlinie

Für die Berechnung der U-I-Kennlinie muss der spannungsabhängige Widerstand beziehungsweise die Leitfähigkeit des Materials bekannt sein. Die Leitfähigkeit $1/R$, mit der ein Pfad zur Gesamtleitfähigkeit beiträgt, kann mit der Beitragswahrscheinlichkeit folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$\left\langle \frac{1}{R} \right\rangle = \frac{1}{N R_0} \cdot A \cdot p(N, U) = \frac{1}{\frac{L}{d_g} R_0} \cdot A \cdot p(L, U) \quad (5.12)$$

Hierbei ist R_0 der virtuelle Widerstand eines Varistorkorns. Dieser Widerstand entspricht nicht dem realen physikalischen Widerstand. In realen Materialien können mehrere Pfade über ein Varistorkorn führen und der Stromfluss erzeugt einen Spannungsabfall, der deutlich größer ist, als wenn nur der Strom eines Pfades über das betreffende Korn fließen würde. Hier werden jedoch alle möglichen Strompfade einzeln betrachtet. R_0 ist also ein Parameter der Simulation, der angepasst werden muss, um die Kennlinie des betrachteten Varistormaterials nachzubilden. $A \cdot p(L, U)$ ist die Beitragswahrscheinlichkeit des Pfades mit der oben beschriebenen Proportionalitätskonstante A , L die Pfadlänge, d_g der Durchmesser eines Kornes und U die angelegte Spannung.

In einer Pulverschicht können mehrere Pfade mit identischer Länge vorkommen. Der Zusammenhang zwischen Pfadlänge und Anzahl entsprechender Pfad kann beschrieben werden durch die Pfadlängenverteilung $g(L)$. Diese ist bestimmt durch die Struktur der Pulverschicht und darf nicht mit $p(L, U)$ verwechselt werden. Die Berechnung von $g(L)$ wird in Kapitel 5.3.4 erklärt. Die Leitfähigkeit der Pulverschicht kann damit wie folgt beschrieben werden:

$$\left\langle \frac{1}{R} \right\rangle = \sum_{\substack{\text{alle möglichen} \\ \text{Pfadlängen}}} g(L) \cdot \frac{1}{\frac{L}{d_g} R_0} \cdot A \cdot p(L, U) \quad (5.13)$$

Da die Ansprechspannung $V_0 = 3,2$ V, verglichen mit der angelegten Spannung U , sehr klein ist, kann die Summe auch als Integral geschrieben werden:

$$\left\langle \frac{1}{R} \right\rangle = \int_0^{\infty} g(L) \cdot \frac{1}{\frac{L}{d_g} R_0} \cdot A \cdot p(L, U) dL \quad (5.14)$$

Mit Kenntnis der Pfadlängenverteilung und

$$dI = \left\langle \frac{1}{R} \right\rangle dU \quad (5.15)$$

beziehungsweise

$$I = \int_0^U \left\langle \frac{1}{R} \right\rangle d\tilde{U} \quad (5.16)$$

kann die U-I-Kennlinie schließlich durch Lösen der folgenden Gleichung berechnet werden:

$$I = \int_0^U A \cdot \int_0^{\infty} g(L) \cdot \frac{1}{\frac{L}{d_g} R_0} \cdot p(L, U) dL d\tilde{U} \quad (5.17)$$

5.3.3 Berechnung möglicher Pfade

In einer Pulverschicht gibt es eine extrem große Anzahl verschiedener möglicher Strompfade. Von Bedeutung für die Simulation sind jedoch nur Pfade, die bestimmten Kriterien entsprechen:

- *Der Pfad beginnt an einem Startknoten:*
Ein Startknoten berührt die untere Begrenzung des Prüflingsbereichs, die eine der beiden Elektroden darstellt.
- *Der Pfad endet an einem Endknoten:*
Partikel, welche die gegenüberliegende Begrenzung des Prüflingsbereichs, also die andere Elektrode, berühren, sind Endknoten.
- *Pfade dürfen keine Maschen enthalten:*
Eine Masche in einem Strompfad ist nicht sinnvoll, da die Summe der Spannungen in einer geschlossenen Masche gleich null ist (zweites Kirchhoffsches Gesetz, Maschenregel) und so in einer geschlossenen Masche kein Strom fließen kann. Dieses Kriterium schließt auch ein, dass ein Pfad nur jeweils einen Start- und nur einen Endknoten enthalten darf, da alle Startknoten beziehungsweise alle Endknoten per Definition auf jeweils gleichem Potential liegen. Zusätzlich könnte der Pfadsuchalgorithmus in Endlosschleifen geraten, wenn geschlossene Maschen zulässig wären.

Die Berechnung der Pfade wurde schließlich mit folgendem Algorithmus realisiert:

Der erste Startknoten wird ausgewählt. Dann werden alle Partikel (Knoten) bestimmt, die diesen Startknoten berühren. Für jedes dieser berührenden Partikel werden wiederum alle Partikel bestimmt, die dieses berühren. Das wird so lange wiederholt, bis ein Endknoten erreicht ist. Wenn es keine weiteren berührenden Partikel gibt (Sackgasse), wird der Pfad

verworfen. Nach jedem Schritt wird überprüft, ob einzelne Partikel mehr als einmal im Pfad vorkommen. Falls ja, wird der Pfad ebenfalls verworfen (Keine-Maschen-Kriterium).

Die Anzahl der möglichen Pfade in einer Pulverschicht, welche die obigen Kriterien erfüllen, ist sehr groß und zu groß, um alle mit einem vertretbaren Aufwand an Rechenzeit und Arbeitsspeicher zu berechnen. Jedoch tragen auch nicht alle Pfade, die diese Kriterien erfüllen, wesentlich zur makroskopischen Leitfähigkeit bei.

Da die Schaltspannung eines Pfades proportional zu seiner Länge ist, tragen sehr lange Pfade erst bei sehr hohen Spannungen zur Leitfähigkeit bei. Hohe an das Material angelegte Spannungen über dem makroskopischen Schaltpunkt des Materials rufen sehr hohe Ströme hervor, die zum Versagen des Materials führen würden. Deshalb kann die Anzahl der möglichen Pfade eingeschränkt werden. Dies kann auf verschiedene Arten geschehen:

- *Beschränkung der erlaubten Korridorbreite für den Pfad:*
Der Startknoten definiert den Startpunkt des Pfades. Nun wird ein Korridor mit einer bestimmten Breite b_K symmetrisch um den Startknoten gelegt (markierter Bereich in Abbildung 5.3). Berührende Partikel werden nur innerhalb des Korridors gesucht. Mit dieser Einschränkung werden Pfade vermieden, die quer durch die Pulverschicht führen.
- *Beschränkung der maximalen Partikelanzahl pro Pfad (Pfadtiefe):*
Innerhalb des Korridors sind auch mäanderförmige Pfade möglich. Diese sind verglichen mit direkten Pfaden sehr lang. Wenn die maximale Anzahl Partikel N_{\max} erreicht wird, wird der Pfad verworfen. So werden sehr lange Pfade vermieden.

Diese Parameter können nicht von vornherein bestimmt werden, sondern müssen im Einzelfall von Hand angepasst werden, um auf der einen Seite eine ausreichend große Anzahl langer Pfade zu finden und auf der anderen Seite mit dem zur Verfügung stehenden Arbeitsspeicher des Rechners auszukommen.

Als weitere Beschränkung wäre es denkbar, nur vorwärts laufende Pfade zuzulassen. Hier stellt sich jedoch die Frage, wie definiert wird, wann ein Pfad vorwärts und wann rückwärts läuft. Da Pfade von einer Elektrode zur anderen, die unterwegs die Richtung ändern, auch zwangsläufig länger als direkt verlaufende Pfade sind, wurde auf die Implementierung dieser Beschränkung verzichtet.

Abbildung 5.3 zeigt ein Beispiel einer simulierten Mikrovaristorpulverschicht. Diese ist 2 mm hoch und 7,2 mm breit. Die Korngrößenverteilung entspricht der des praktisch untersuchten Mikrovaristorpulvers (Lognormalverteilung, $\mu = 57,8 \mu\text{m}$, $\sigma = 0,43 \mu\text{m}$). Die Korridorbreite zur Pfadberechnung betrug hier $b_K = 1,44 \text{ mm}$ und die Pfadtiefe $N_{\max} = 17$. Mit diesen Parametern wurden in dieser 7,2 mm breiten, simulierten Pulverschicht 1.148.223 Pfade gefunden.

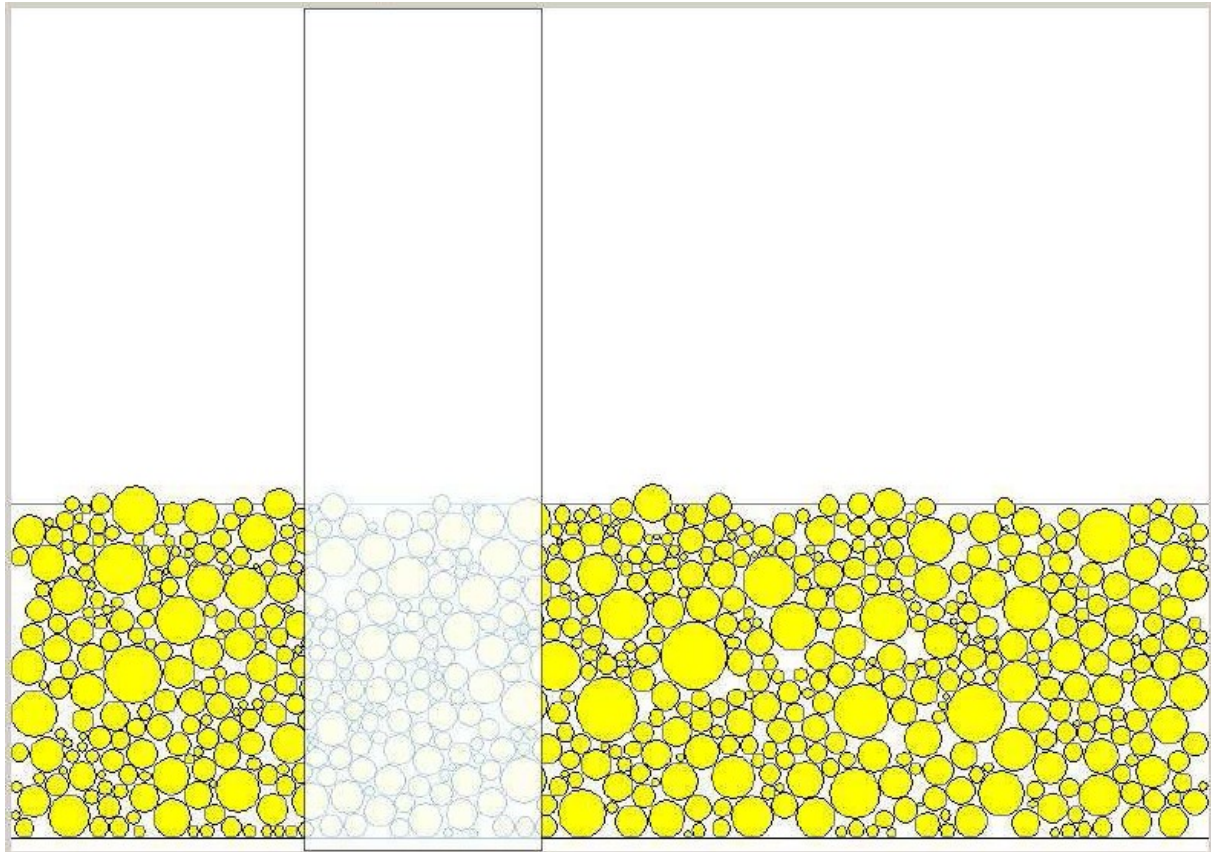


Abbildung 5.3: 2-D-Simulation einer Mikrovaristorpulverschicht, Höhe 2 mm, Breite 7,2 mm, Korridorbreite zur Pfadberechnung (halbtransparenter Bereich) $b_K = 1,44$ mm [Dschung2010]

5.3.4 Berechnung der Pfadlängenverteilung

Die Pfade, die im vorigen Kapitel berechnet wurden, enthalten die Information, welche Partikel der Pulverschicht zu welchem Pfad gehören. Für die Simulation muss nun berechnet werden, wie viele Korngrenzen oder Elementarvaristoren vorkommen. Unter der Annahme, dass alle Varistorkörner gleich groß sind, kann deren Anzahl aus der Pfadlänge entlang der Partikeloberfläche berechnet werden.

Von jedem Partikel sind die Koordinaten des Partikelmittelpunkts und der Partikelradius bekannt. Mithilfe von trigonometrischen Funktionen kann nun die Pfadlänge auf der Oberfläche zwischen den Berührungspunkten berechnet werden (Abbildung 5.4).

Mit der Länge b_i des Pfades auf der Oberfläche von Partikel i und einem konstanten Korndurchmesser d_g kann nun ein äquivalentes nichtlineares Element mit einer Schaltungsspannung \tilde{U}_0 und einem Serienwiderstand \tilde{R}_0 berechnet werden:

$$\tilde{V}_0 = \frac{b_i}{d_g} \cdot V_0 \quad (5.18)$$

$$\tilde{R}_0 = \frac{b_i}{d_g} \cdot R_0 \quad (5.19)$$

Die Addition der einzelnen Pfadelemente ergibt dann die Länge des gesamten Pfades. Auf diese Weise wird dann die Pfadlängenverteilung $g(L)$ berechnet, die die Länge aller gefundenen Pfade beinhaltet.

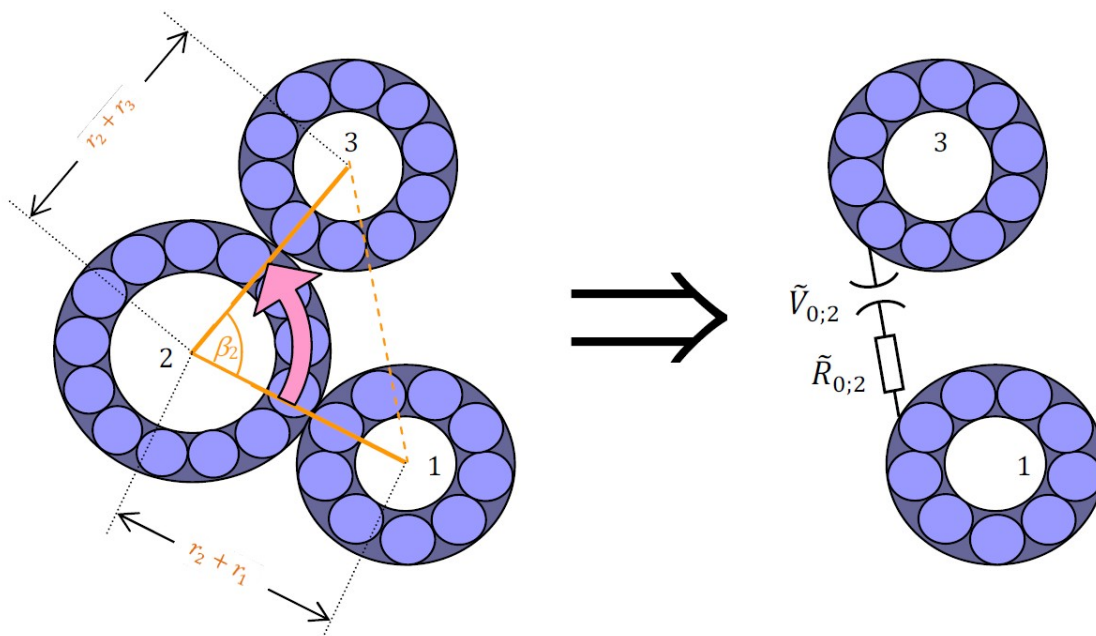


Abbildung 5.4: Berechnung der Pfadlänge entlang der Mikrovaristoroberfläche, Einführung eines äquivalenten nichtlinearen Widerstandselements [Dschung2010]

5.4 Simulation des verwendeten Mikrovaristorpulvers

Mit der beschriebenen Methodik wurde ein Mikrovaristormaterial mit der gleichen Korngrößenverteilung wie das reale Mikrovaristorpulver simuliert (Lognormalverteilung, $\mu = 57,8 \mu\text{m}$, $\sigma = 0,43 \mu\text{m}$). Eine Pulverschicht von 1 mm Höhe und 3,6 mm Breite mit 734 Partikeln wurde erzeugt (Abbildung 5.5).

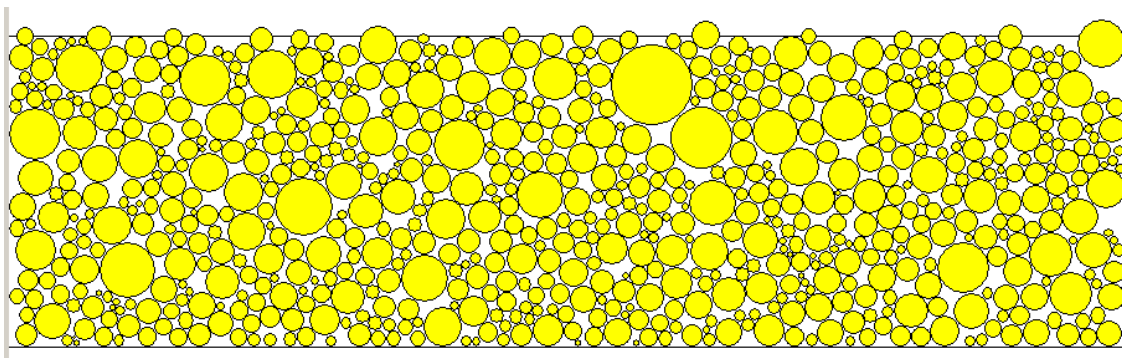


Abbildung 5.5: Zufällig generierte Mikrovaristorpulverschüttung (Höhe 1 mm, Breite 3,6 mm, $\mu = 57,8 \mu\text{m}$, $\sigma = 0,43 \mu\text{m}$, entspricht der lognormalverteilten Korngrößenverteilung des untersuchten Mikrovaristorpulvers) mit 734 Partikeln, [Dschung2010]

Die Anzahl der gefundenen Pfade hängt, wie schon beschrieben, von der erlaubten Anzahl Partikel pro Pfad N_{max} (Pfadtiefe) und der Breite des erlaubten Korridors b_K ab. Abbildung 5.6 zeigt die Anzahl der gefundenen Pfade in Abhängigkeit von Pfadtiefe und Korridorbreite. Durch die Struktur des Simulationsprogramms waren nur Beschränkungen auf ungerade maximale Pfadtiefen möglich. Die Anzahl der Pfade erhöht sich mit steigender Pfadtiefe

deutlich schneller als mit zunehmender Korridorbreite. Bei einer Korridorbreite von $b_K = 400 \mu\text{m}$ und einer Pfadtiefe von $N_{\text{max}} = 19$ war der Speicherbedarf bei der Berechnung der Pfade zu groß für die verwendeten Rechner.

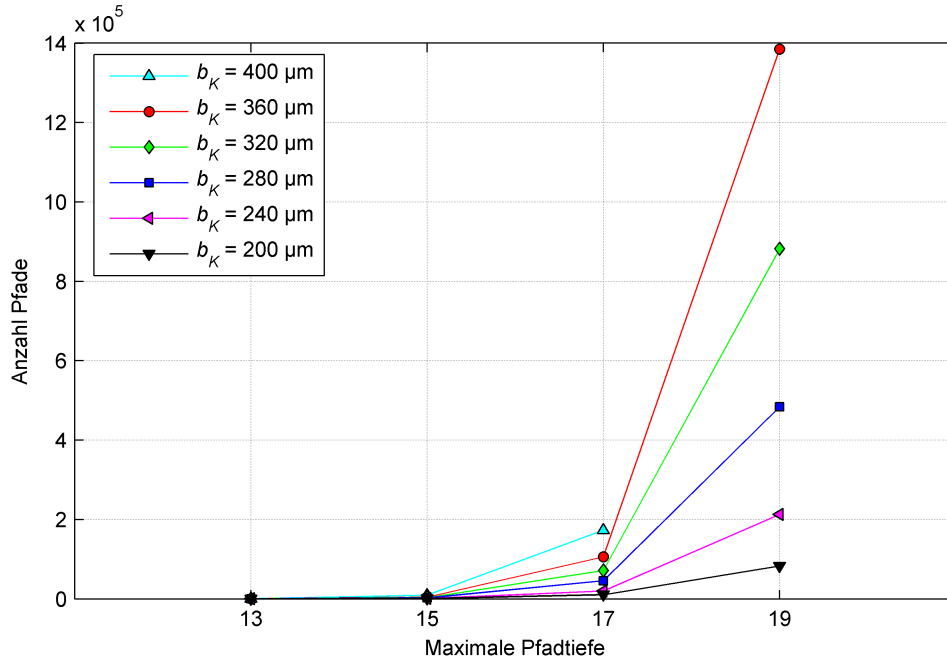


Abbildung 5.6: Anzahl möglicher Pfade durch die Pulverschüttung in Abhängigkeit von der Pfadtiefe N_{max} und Korridorbreite b_K

Die errechneten Pfadlängen wurden dann der Länge nach sortiert und in Intervalle von $50 \mu\text{m}$ Länge eingeteilt. Diese Einteilung ist notwendig, um eine kontinuierliche Kurve der Pfadlängenverteilung zu erhalten. Die Pfadlängen, die mit einer Pfadtiefe von $N_{\text{max}} = 19$ und unterschiedlichen Korridorbreiten berechnet wurden, sind in Abbildung 5.7 dargestellt.

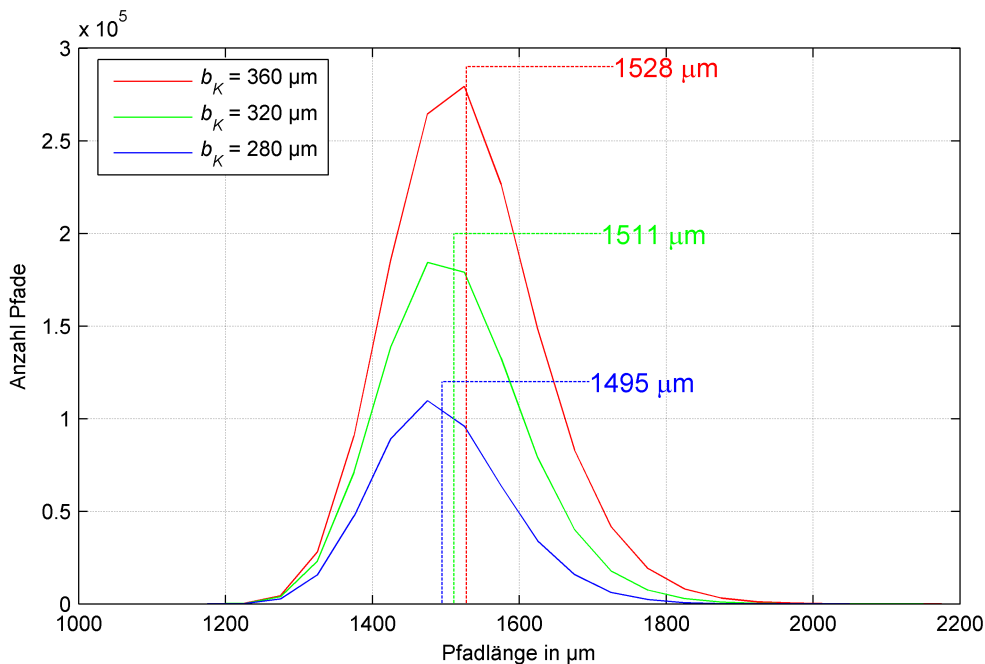


Abbildung 5.7: Absolute Pfadlängenverteilungen und deren Durchschnittswert, berechnet mit einer Pfadtiefe von $N_{\text{max}} = 19$ und einer Korridorbreite b_K von $280 \mu\text{m}$, $320 \mu\text{m}$ und $360 \mu\text{m}$

Mit zunehmender Korridorbreite wird eine größere Anzahl an Pfaden gefunden und die mittlere Länge der Pfade nimmt zu. Dies ist auch zu erwarten, da mit zunehmender Korridorbreite hauptsächlich zusätzliche längere Pfade gefunden werden. Kurze Pfade, die direkt von einer Elektrode zur anderen gehen, werden auch in einem schmalen Korridor gefunden.

Die relative Häufigkeitsfunktion der Pfadlängen wurde durch die Division der absoluten Pfadlängenhäufigkeitsverteilung durch die Anzahl der gefundenen Pfade berechnet (Abbildung 5.8). Für alle drei Korridorbreiten lässt sich feststellen, dass die Verteilungen nicht symmetrisch sind, sondern eine leichte Rechtsschiefe aufweisen. Für die Variation der maximalen Pfadtiefe gilt Ähnliches. Mit steigender maximaler Pfadtiefe verschiebt sich der Mittelwert in Richtung längerer Pfadlängen und das Maximum der relativen Pfadhäufigkeit nimmt ab, da alle kurzen Pfade auch mit höherer erlaubter Pfadtiefe gefunden werden, zusätzlich aber längere Pfade hinzukommen.

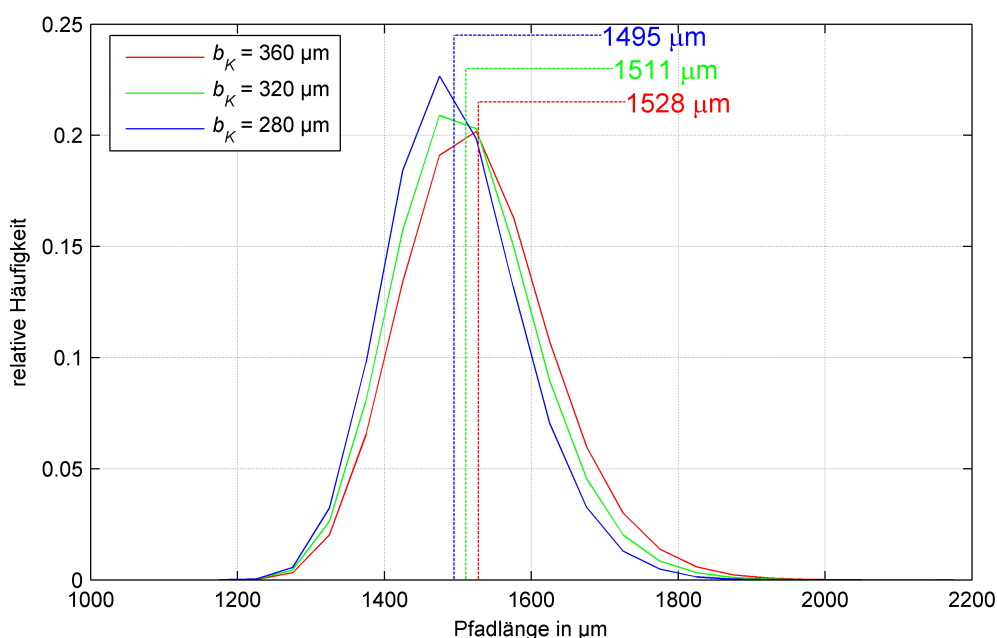


Abbildung 5.8: Relative Pfadlängenverteilungen und deren Durchschnittswert, berechnet mit einer Pfadtiefe von $N_{max} = 19$ und einer Korridorbreite b_K von $280 \mu\text{m}$, $320 \mu\text{m}$ und $360 \mu\text{m}$

Mit einer solchen relativen Pfadlängenhäufigkeitsverteilung wurde nun die U-I-Kennlinie der Pulverschicht berechnet.

Die Kurven in Abbildung 5.9 wurden mithilfe der Fermi-Dirac-Verteilung berechnet. Der Simulationsparameter R_0 wurde zwischen $0,1 \Omega$ und 10Ω variiert. Der Schwellenwert der Kennlinien ist etwa bei 450 V/mm , die Steigung variiert. Ein niedriges R_0 entspricht einer flachen Steigung. Dies stimmt mit der verwendeten Modellierung eines Varistors überein. Der Strom durch den Varistor führt zu einem Spannungsabfall am Serienwiderstand. Ein höherer Serienwiderstand bedeutet also ein langsames Ansteigen des Stroms mit steigender Spannung und damit eine flachere Kennlinie.

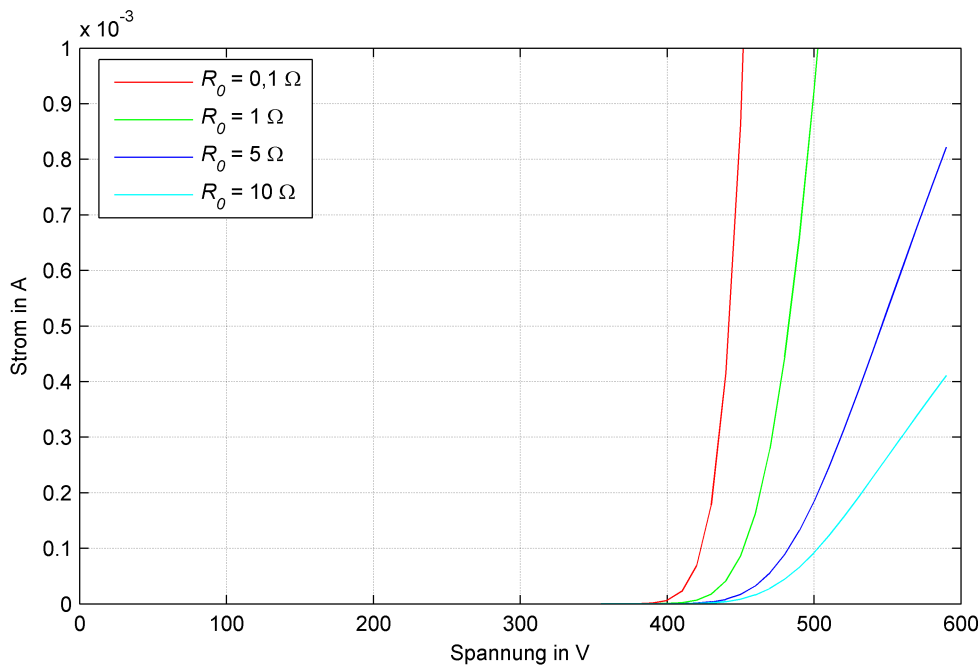


Abbildung 5.9: U-I-Kennlinien, berechnet mit Fermi-Dirac-verteilter Bewertungsfunktion $p(U,N)$, Variation des Simulationsparameters R_0

Abbildung 5.10 zeigt eine simulierte U-I-Kennlinie ($R_0 = 0,1 \Omega$, rot) und eine gemessene U-I-Kennlinie (grün). Die Höhe der berechneten Pulverschicht war 1 mm. Zum Vergleich mit der Messung an realen Materialien, die bei einer Schichtdicke von 2 mm vermessen wurden, mussten die Spannungswerte auf eine gemeinsame Schichtdicke normiert werden. Dafür wurden die Messwerte auf die simulierte Schichtdicke von 1 mm bezogen. Der Schaltpunkt der simulierten Kennlinie liegt bei etwa 430 V, der der gemessenen bei etwa 600 V. Der Schaltpunkt eines Strompfades wird von drei Parametern bestimmt: von der Länge des Pfades L , dem Durchmesser eines Varistorkorns d_g und dem Schaltpunkt eines einzelnen Elementarvaristors V_0 :

$$V_{0, Pfad} = \frac{L}{d_g} \cdot V_0 \quad (5.20)$$

Der Korndurchmesser wurde hier zu einem typischen Wert von $d_g = 10 \mu\text{m}$ angenommen. Ein größerer Durchmesser führt zu einer kleineren Anzahl an Kornübergängen und damit einer kleineren Schaltspannung. Die Schaltspannung eines Elementarvaristors wurde zu $V_0 = 3,2 \text{ V}$ angenommen. Ein abweichender Wert des realen Materials führt ebenfalls zu einer Verschiebung der Kennlinie.

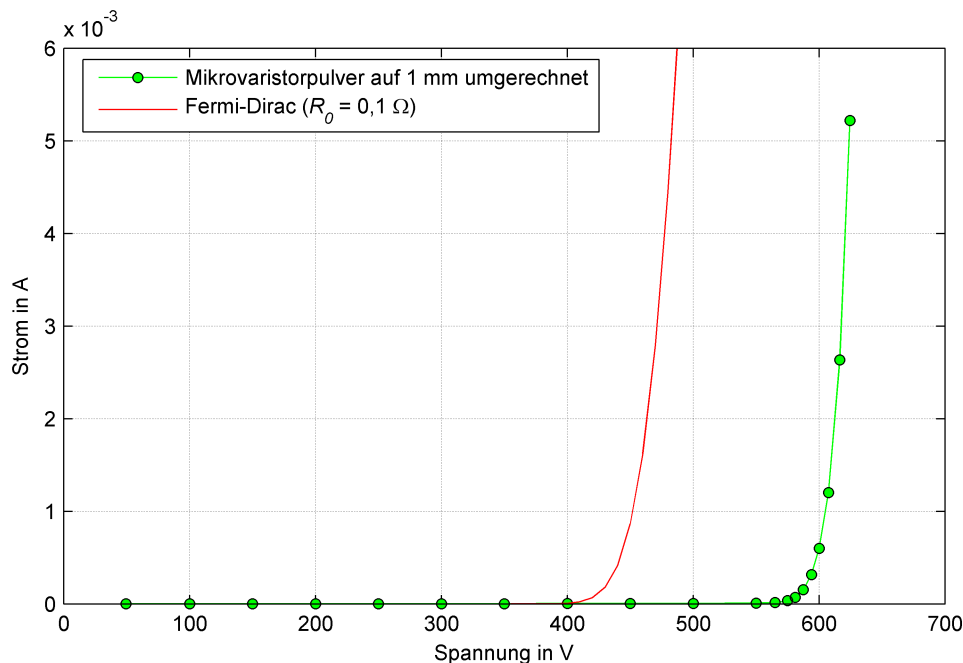


Abbildung 5.10: Simulierte U-I-Kennlinie mit $R_0 = 0,1 \Omega$ (rot) und eine auf 1 mm Schichtdicke normierte, gemessene U-I-Kennlinie von Mikrovaristorpulver (grün)

Der dritte Einflussfaktor ist die berechnete Pfadlänge. In der Simulation wurde eine zweidimensionale Pulverschüttung verwendet. Hier liegen alle Varistorkörner eines Partikels in einer Ebene (siehe auch Abbildung 5.11). Auf einem realen Mikrovaristorpartikel sind die einzelnen Körner über die Oberfläche verteilt und es ist zu erwarten, dass die Strompfade nicht auf geradem Weg über das Partikel verlaufen. Die Anzahl der Varistorkörner im realen Pfad ist also höher als berechnet, die Schaltspannung des realen Materials müsste also höher sein.

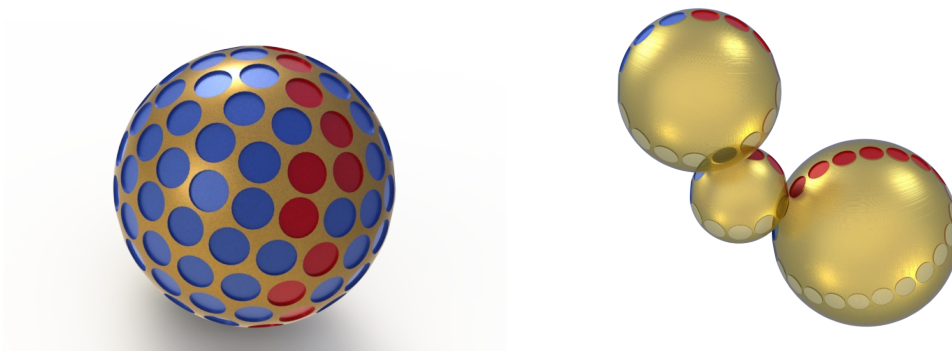


Abbildung 5.11: Links: Schematische Darstellung eines Mikrovaristorpartikels mit möglichem Strompfad (rot). Rechts: Strompfad in einer Ebene wie in der 2D-Simulation des Mikrovaristorpulvers [Dschung2010]

Da hier die exakten Werte der drei Einflussparameter nicht genau bekannt sind, ist die Anpassung eines Parameters alleine nicht sinnvoll. In der Formel 5.8 für die Beitragswahrscheinlichkeit eines Pfades kommen die drei Parameter in einem Bruch vor: $\frac{L}{d_g} \cdot V_0$. Die

Anpassung der Simulation an die Messung kann also durch die Einführung eines neuen Parameters δ erfolgen:

$$I = \int_0^U A \cdot \int_0^\infty g(L) \cdot \frac{1}{\frac{L}{d_g} R_0} \cdot \frac{1}{\exp\left(\frac{\left(\delta \cdot \frac{L}{d_g} \cdot V_0 - \tilde{U}\right) \cdot e}{k_B T}\right) + 1} dL d\tilde{U} \quad (5.21)$$

In Gleichung (5.12), die die Leitfähigkeit eines Pfades beschreibt, kommen L und d_g ebenfalls in einem Bruch vor: $\frac{L}{d_g} \cdot R_0$. Da R_0 ebenfalls ein Simulationsparameter ist, der nicht den realen Serienwiderstand eines Elementarvaristors darstellt, können Abweichungen von L und d_g durch die Anpassung von R_0 kompensiert werden. Die Einführung eines weiteren Parameters wie δ ist an dieser Stelle also nicht notwendig.

Abbildung 5.12 zeigt die simulierten Kennlinien für eine Variation von $1 \leq \delta \leq 1,5$. Eine Zunahme von δ entspricht einer Zunahme von L oder V_0 oder einer Abnahme von d_g und führt zu einer Zunahme der Schaltspannung und damit zu einer Verschiebung der Kennlinie in Richtung höherer Spannungen.

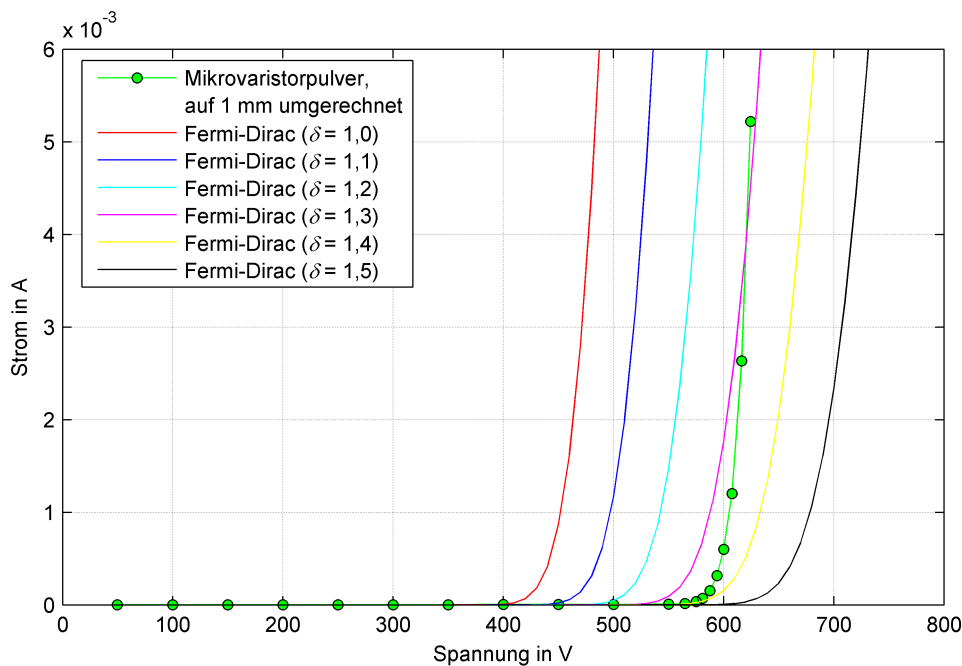


Abbildung 5.12: Simulierte U-I-Kennlinienschar mit Variation von δ , $R_0 = 0,1 \Omega$; gemessene U-I-Kennlinie von Mikrovaristorpulver, normiert auf 1 mm Schichtdicke (grün)

Durch Veränderung von δ kann die Position der Kennlinie und durch Veränderung von R_0 die Steigung beeinflusst und so die Simulation an die Messung angepasst werden.

In Abbildung 5.13 zeigt die rote Kurve das Ergebnis einer Simulation mit $\delta = 1$ und $R_0 = 0,1 \Omega$. Die grüne Kurve zeigt eine gemessene U-I-Kennlinie und die blaue Kurve eine simulierte Kennlinie, die mit $\delta = 1,5$ und $R_0 = 0,001 \Omega$ an die Messung angepasst wurde. Wie in Kapitel 2.1.2 erläutert, liegt der reale Schaltpunkt von Varistormaterialien im Bereich von 3,0 V bis 3,8 V und die Korngröße im Bereich von 5 μm bis 20 μm . Dies und die in Realität längeren Strompfade, verglichen mit der zweidimensionalen Simulation, machen einen Korrekturfaktor von $\delta = 1,5$ sehr plausibel. Die sehr gute Übereinstimmung der grünen und blauen Kennlinie schließlich zeigt, dass mit der entwickelten Methode eine Simulation des makroskopischen elektrischen Verhaltens von Mikrovaristormaterialien möglich ist.

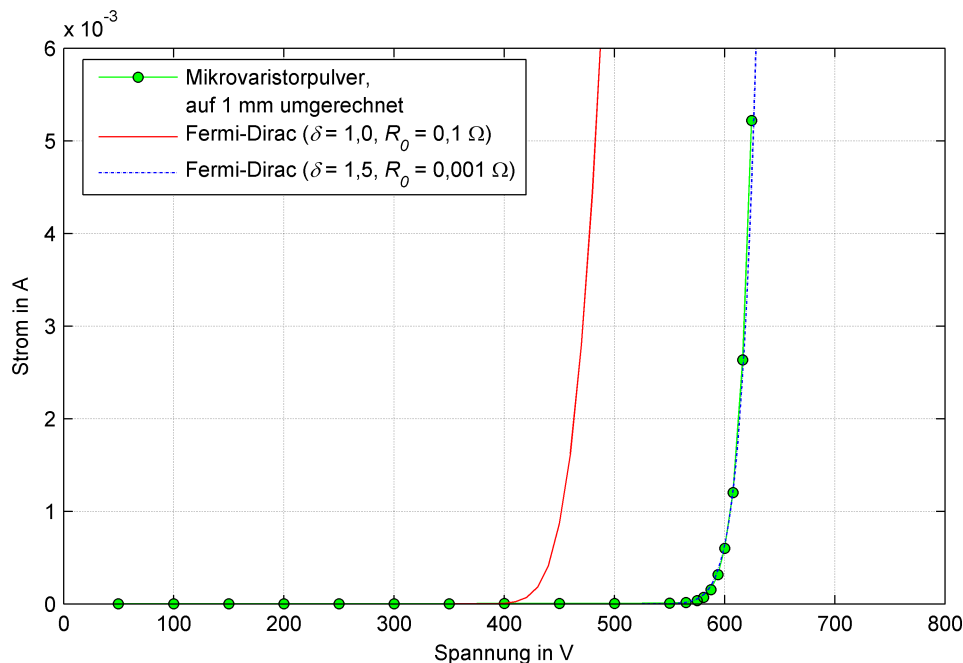


Abbildung 5.13: Simulierte U-I-Kennlinie mit $\delta = 1,0$ und $R_0 = 0,1 \Omega$ (rot). Gemessene U-I-Kennlinie von Mikrovaristorpulver, normiert auf 1 mm Schichtdicke (grün). An die Messung angepasste simulierte U-I-Kennlinie mit $\delta = 1,5$ und $R_0 = 0,001 \Omega$ (blau, gestrichelt)

5.5 Elektrisch inaktive Partikel in einer Mikrovaristorpulverschicht

Verglichen mit reinem Mikrovaristorpulver zeigten mikrovaristorgefüllte Polymere eine flachere E-j-Kennlinie, die bei gleicher maximaler Stromdichte bei höheren Feldstärken lag (Kapitel 4.7). In gefüllten Polymeren haben nicht alle Mikrovaristorpartikel direkten Kontakt zu ihren Nachbarn, sondern können auch durch Polymer voneinander getrennt sein. Je mehr theoretische Verbindungen durch Polymer isoliert sind, desto weniger und dafür längere Strompfade sind im Material vorhanden. Je geringer der Anteil an Mikrovaristorfüllstoff ist, desto weniger durchgehende Pfade existieren im Material.

Zur Simulation eines solchen Materials musste also eine Pulverschüttung generiert werden, in der nicht alle Partikel Kontakt zueinander haben. Die einfachste Methode auf Basis einer bestehenden Mikrovaristorpulverschüttung ist das Entfernen einzelner Partikel, während die anderen Partikel ihre Position beibehalten. Da aus einer realen Pulverschüttung, die zum Vergleich vermessen werden sollte, keine Partikel entfernt werden können, wurden diese durch nicht leitfähige Partikel ersetzt.

5.5.1 Simulation einer Mischung von Mikrovaristorpulver und nicht leitfähigen Partikeln

Zur Simulation einer Mischung von Mikrovaristorpulver und nicht leitfähigem Pulver wurden zufällige Pulverschüttungen von 1 mm Höhe und 7,2 mm Breite generiert. Dann wurde ein bestimmter Anteil der Partikel modifiziert, sodass sie nicht mehr für Strompfade zur Verfügung standen. So wurden Pulverschichten mit 10 %, 25 % und 50 % nicht leitfähigen

Partikeln simuliert. Die gelben Kreise in Abbildung 5.14 stellen Mikrovaristorpartikel dar, die grauen nicht leitfähige Partikel. Zusätzlich wurde auch reines Mikrovaristorpulver simuliert.

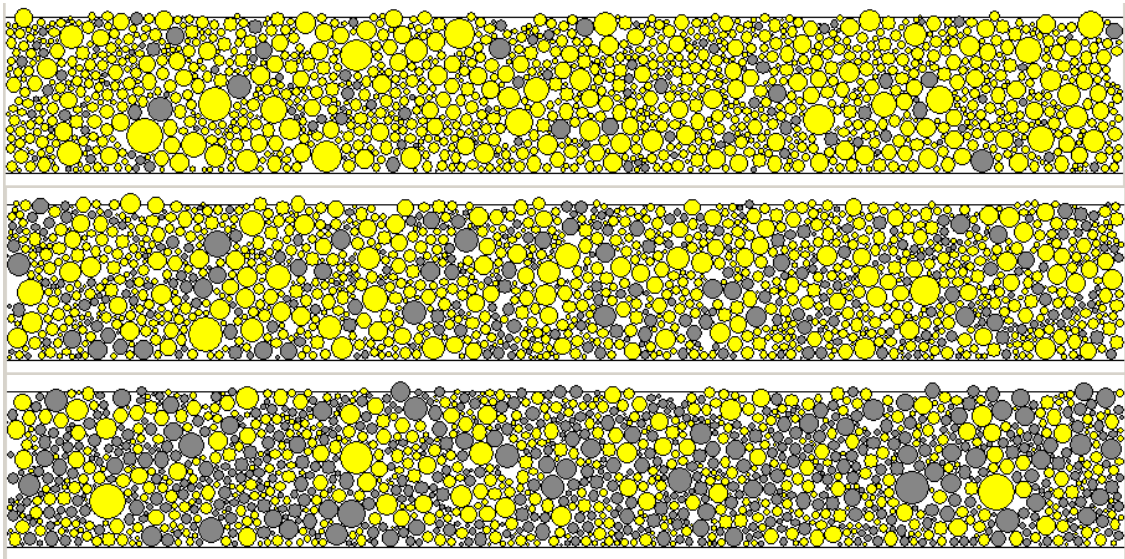


Abbildung 5.14: Simulierte Mikrovaristorpulverschüttungen mit unterschiedlichem Anteil an elektrisch inaktiven Partikeln (grau): 10 % (oben), 25 % (Mitte) und 50 % (unten). Aktive Mikrovaristorpartikel sind gelb dargestellt. Höhe der Pulverschicht 1 mm, Breite 7,2 mm [Dschung2010]

Für diese vier Pulverschichten wurde die Pfadlängenverteilung berechnet. Wie zu erwarten war, musste für jede Schicht die maximale Korridorbreite und maximale Pfadtiefe angepasst werden, da die nicht leitfähigen Partikel längere Strompfade erzwingen. Die verwendeten Parameter sind in Tabelle 5.1 aufgeführt:

| Anteil inaktiver Partikel in % | Korridorbreite in μm | Maximale Pfadtiefe |
|--------------------------------|---------------------------------|--------------------|
| 0 | 360 | 19 |
| 10 | 560 | 23 |
| 25 | 2400 | 53 |
| 50 | 2400 | 103 |

Tabelle 5.1: Maximale Korridorbreite und maximale Pfadtiefe, die bei der Simulation von Mikrovaristorpulver, gemischt mit nicht leitfähigen Partikeln, verwendet wurde

Die berechnete relative Pfadlängenverteilung ist in Abbildung 5.15 dargestellt. Die schwarze Kurve zeigt das reine Mikrovaristorpulver mit einer mittleren Pfadlänge von 1528 μm . Mit zunehmendem Anteil an nicht leitfähigen Partikeln verschiebt sich der Erwartungswert in Richtung längerer Pfadlängen bis 3802 μm bei 50 % nicht leitfähigen Partikeln (grüne Kurve). Die grüne Kurve zeigt außerdem zwei Maxima. Dies ist durch die zufällige Anordnung der Partikel bedingt. Andere, mit den gleichen Parametern zufällig erzeugte Schüttungen, zeigten hier auch andere Kurvenformen. Ein größerer Anteil an nicht leitfähigen Partikeln als 50 % konnte nicht simuliert werden, da dann keine durchgängigen Strompfade mehr gefunden wurden.

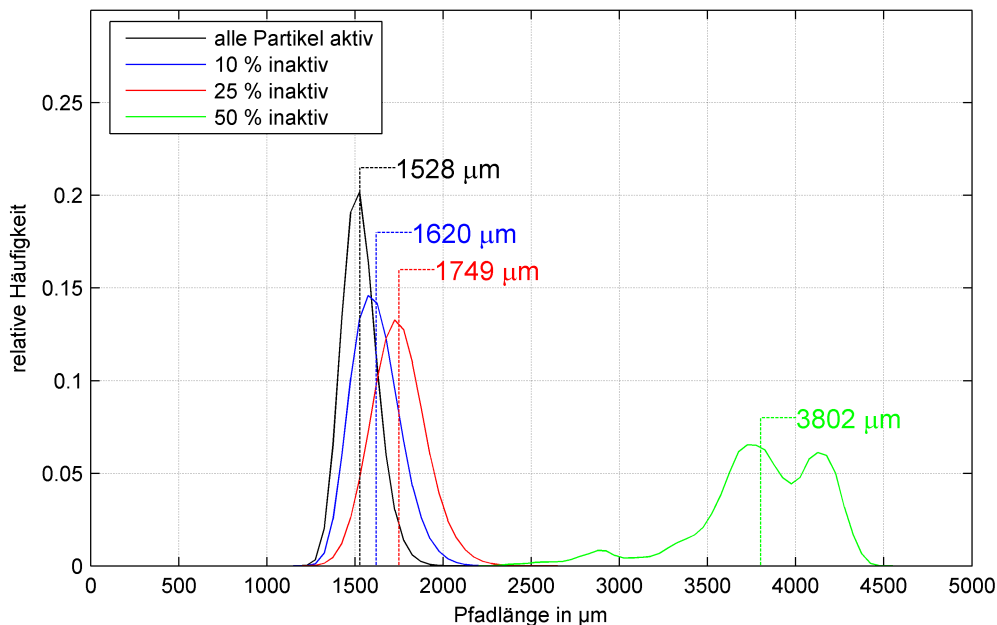


Abbildung 5.15: Relative Pfadlängenverteilung von simuliertem Mikrovaristorpulver mit unterschiedlichem Anteil an elektrisch inaktiven Partikeln: 0 % (schwarz), 10 % (blau), 25 % (rot) und 50 % (grün)

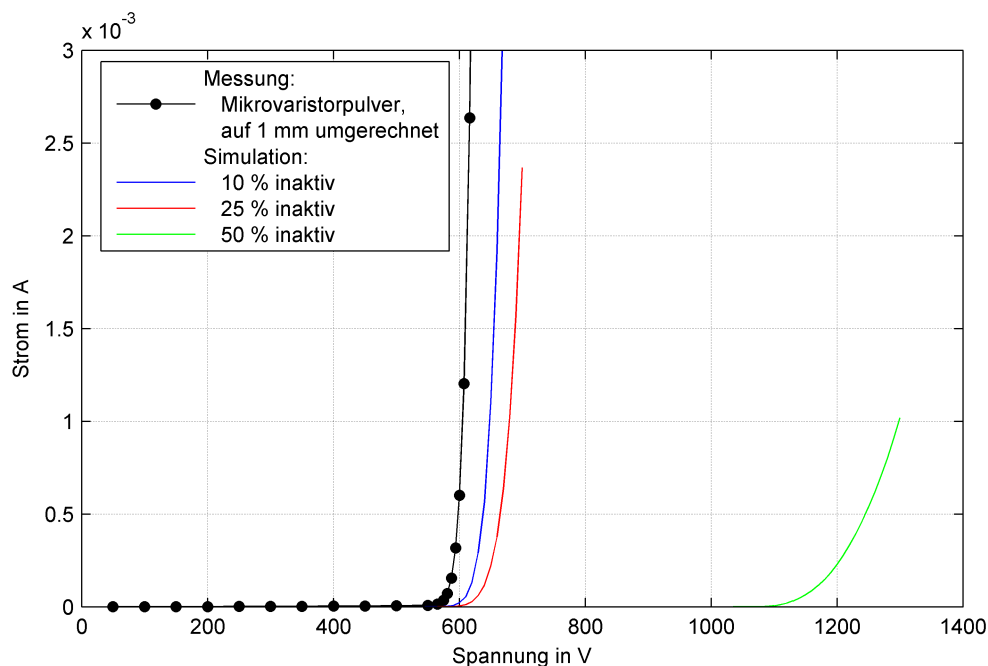


Abbildung 5.16: Gemessene U-I-Kennlinie von Mikrovaristorpulver, normiert auf 1 mm Schichtdicke (schwarz); simulierte U-I-Kennlinie von Mikrovaristorschüttungen mit einem Anteil an elektrisch inaktiven Partikeln von 10 % (blau), 25 % (rot) und 50 % (grün)

Die aus diesen Pfadlängenverteilungen berechneten U-I-Kennlinien sind in Abbildung 5.16 dargestellt. Die schwarze Kurve zeigt eine gemessene Kennlinie von reinem Mikrovaristorpulver, die gut mit der Simulation ($\delta = 1,5$, $R_0 = 0,001 \Omega$) übereinstimmt. Die Schüttungen mit unterschiedlichem Anteil nicht leitfähiger Partikel wurden mit den gleichen Parametern $\delta = 1,5$ und $R_0 = 0,001 \Omega$ berechnet. Mit zunehmendem Anteil an nicht leitfähigen Partikeln verschiebt sich der Knick in der U-I-Kennlinie in Richtung höherer Spannungen und die Steilheit der Kurve nimmt ab. Dies deckt sich mit der Vermutung, dass in mikrovaristorge-

füllten Polymeren die Isolation einzelner Mikrovaristorpartikel gegeneinander die Kennlinie abflacht und die Schaltspannung ansteigt.

5.5.2 Messung der elektrischen Kennlinie einer Mischung von Mikrovaristorpulver und elektrisch linearem Füllstoff

Zur Überprüfung der Simulation von Mikrovaristorpulver, gemischt mit nicht leitfähigen Partikeln, wurde eine vergleichende Messung durchgeführt. Als Partikel standen Glasperlen und Flugasche zur Verfügung (siehe auch Kapitel 4.8.3.2). Diese wiesen eine relativ kleine, aber lineare elektrische Leitfähigkeit auf.

Eine Mischung aus Flugasche und Mikrovaristorpulver hat sich als nicht geeignet erwiesen, da diese bei sehr kleinen Feldstärken versagte (50 V/m bis 300 V/m), das heißt, weit unterhalb des Schaltpunktes.

Die Vergleichsmessungen wurden deshalb ausschließlich mit einer Mischung aus Mikrovaristorpulver und unterschiedlichen Anteilen an Glasperlen durchgeführt. Eine Verdichtung mit 100 Verdichtungsstößen konnte hier nicht durchgeführt werden. Mikrovaristorpulver und Glasperlen zeigten eine deutliche Tendenz zur Entmischung. Die Mischung wurde deshalb nur leicht mit weniger als zehn Stößen verdichtet.

Zu Mikrovaristorpulver wurden Volumenanteile von 25 %, 50 % und 75 % an Glasperlen zugemischt. In der realen (3-D-)Pulverschüttung existieren sehr viel mehr mögliche Strompfade als in der im vorangegangenen Kapitel 5.5.1 simulierten zweidimensionalen Schüttung, in der alle Partikel in einer Ebene lagen. Deshalb ist der prozentuale Anteil an nicht leitfähigen Partikeln in 2-D-Simulation und realer Messung nicht direkt vergleichbar. Eine genaue Korngrößenverteilung der Glasperlen lag nicht vor. Eine mikroskopische Untersuchung zeigte, dass die Glasperlen etwa so groß wie die größeren Mikrovaristorpartikel waren.

Abbildung 5.17 zeigt die gemessenen U-I-Kennlinien von Mikrovaristorpulver ohne (schwarz) sowie mit 25 %_{Vol} (blau), 50 %_{Vol} (rot) und 75 %_{Vol} Glasperlen (grün). Mit zunehmendem Glasperlenanteil zeigen die Kennlinien sowohl eine Abnahme der Steigung im Durchbruchbereich als auch eine Verschiebung in Richtung höherer Feldstärken. Dies stimmt sehr gut mit der Simulation überein und bestätigt, dass im Polymer isolierende Schichten zwischen einzelnen Mikrovaristorpartikeln die Anzahl der möglichen Strompfade reduzieren und so eine weniger ausgeprägte Nichtlinearität verursachen.

Die gute Übereinstimmung zwischen Messung und Simulation bestätigt auch, dass es mit dem entwickelten Simulationsmodell möglich ist, Veränderungen des elektrischen Verhaltens von Mikrovaristormaterialien vorauszusagen, wenn geometrische Parameter des Mikrovaristorpulvers verändert werden.

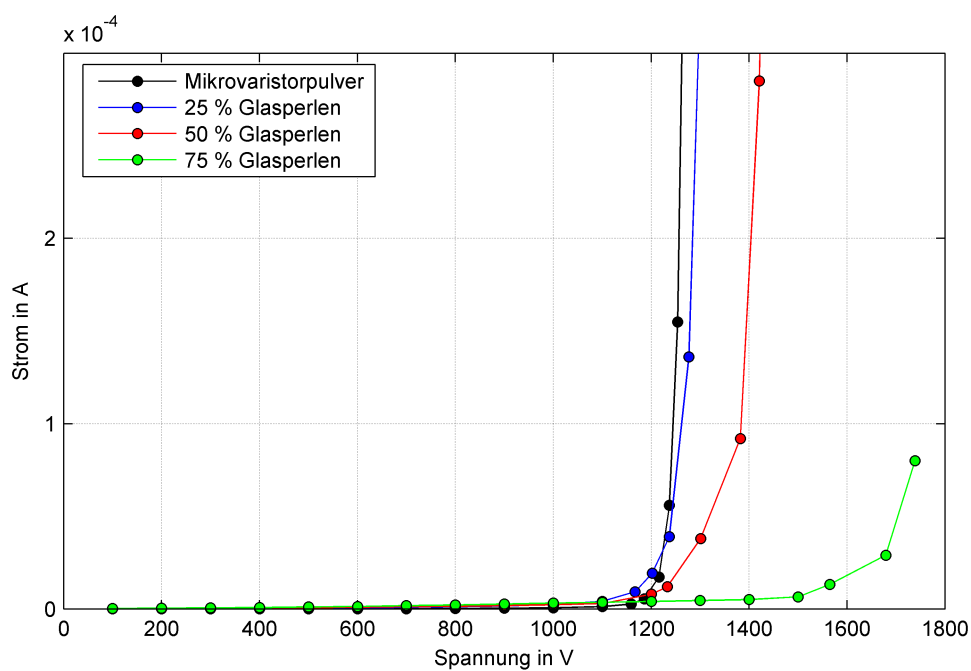


Abbildung 5.17: Gemessene U-I-Kennlinie von Mikrovaristorpulver, gemischt mit unterschiedlichen Anteilen von Glasperlen: 0 %_{vol} (reines Mikrovaristorpulver, schwarz), 25 %_{vol} (blau), 50 %_{vol} (rot), 75 %_{vol} (grün)

6 Zusammenfassung

Nach einer Einführung in die Grundlagen von ZnO-Varistoren und Mikrovaristoren beschäftigt sich diese Arbeit mit der Untersuchung von Mikrovaristormaterialien, im Speziellen mit reinem Mikrovaristorpulver und damit gefüllten Polymeren.

Zur Bewertung und zum leichteren Vergleich der stark nichtlinearen elektrischen Kennlinien von Mikrovaristorpulver wurde eine Methode zur quantitativen Beschreibung des Knickpunktes dieser Kennlinien entwickelt, die nicht von gewählten Referenzwerten oder gar der Skalierung der Kennlinie abhängt.

Es wurden eine Platte-Platte-Prüfanordnung und eine Messprozedur entwickelt und deren Eignung für die Untersuchung sowohl von reinem Mikrovaristorpulver als auch damit gefüllten Polymeren nachgewiesen.

Es hat sich gezeigt, dass Mikrovaristorpulver in der Prüfanordnung ausreichend verdichtet werden muss, da es sonst zum lokalen Versagen unter Ausbildung einer hohen Leitfähigkeit und Verkleben an dieser Versagensstelle neigt.

Bei der wiederholten Messung der Kennlinie wurde beobachtet, dass der Leckstrom mit zunehmender elektrischer Beanspruchung stark abnahm. Mittels gezielter Vorbeanspruchung konnte das Mikrovaristorpulver in einen Zustand gebracht werden, in dem die reine Kennliniennmessung keine weiteren Veränderungen der Kennlinie mehr hervorrief. Als Ursache für die starke Veränderung des Leckstroms wurde Feuchtigkeit identifiziert. Insbesondere bei Untersuchungen, die den Leckstrom von Mikrovaristorpulver betreffen, muss also in künftigen Untersuchungen besonderes Augenmerk auf die Feuchtigkeit des Pulvers gelegt werden. Bei gefüllten Polymeren konnte kein wesentlicher Einfluss der Feuchtigkeit festgestellt werden.

Von Varistoren ist bekannt, dass die Konzentration von Sauerstoff in den Korngrenzen die Kennlinie beeinflusst. In Mikrovaristorpulver könnte Sauerstoff sehr viel schneller ein- und ausdiffundieren, da die Pulverpartikel sehr viel kleiner sind. Zur Untersuchung dieses möglichen Einflusses wurde ein Versuchsaufbau entwickelt und nachgewiesen, dass eine Mikrovaristorpulverschüttung gasdurchlässig genug für einen vollständigen Gasaustausch ist.

Der dabei auftretende Gasstrom verursacht keine wesentliche mechanische Veränderung der Pulverschüttung, wenn der Austausch langsam genug vorgenommen wird. Es wurde Mikrovaristorpulver in Luft, reinem Stickstoff und reinem Sauerstoff untersucht. Eine Auswirkung der Sauerstoffkonzentration im umgebenden Gas auf die Kennlinie des Mikrovaristorpulvers wurde nicht festgestellt. Vielmehr wurde nochmals bestätigt, dass Feuchte die Kennlinien erheblich beeinflusst.

Für die Untersuchung von mikrovaristorgefüllten Polymeren wurde der Einfluss von Prüflingsgröße, Kontaktkraft und Oberflächenbeschichtungen untersucht. Die Prüflingsgröße hatte keinen wesentlichen Einfluss. Die Kraft, die von den Elektroden auf den Prüfling ausgeübt wurde, zeigte einen geringen Einfluss. Für die Untersuchungen wurde eine moderate Kontaktkraft als geeignet identifiziert. Außerdem wurden gefüllte Polymere ohne gesonderte Oberflächenbehandlung für weitere Untersuchungen ausgewählt, da so eine optische Begutachtung der Prüflingsoberfläche möglich blieb und eine leitfähige Beschichtung die Kontaktierung nur unwesentlich verbesserte. Ein Einfluss wiederholter Kennlinienmessungen auf den Leckstrom wie bei Mikrovaristorpulver wurde nicht festgestellt.

Damit konnte ein Verfahren zur Untersuchung verwendet werden, das einen zuverlässigen Vergleich unterschiedlicher Materialien zulässt. Es wurden gefüllte PE-Copolymere und ein gefüllter Butylkautschuk untersucht, die beide bereits in Serie eingesetzt werden. Grundsätzlich zeigten die Materialien eine nichtlineare Kennlinie wie Mikrovaristorpulver auch, der

Leckstrom war jedoch deutlich kleiner und der Knick in der Kennlinie schwächer ausgeprägt. Die Kennlinie von gefüllten Polymeren ist also deutlich schwächer nichtlinear, was auf die teilweise Isolation der Partikel untereinander durch das Polymer zurückzuführen ist.

Es zeigte sich, dass die Intensität, mit der das Material während der Herstellung durchmischt worden war, Einfluss auf die Kennlinie hatte. Je stärker das Material durchmischt worden war, desto größer war der Leckstrom. Gleichzeitig wurde die Kennlinie aber auch flacher, also weniger nichtlinear. Dieses Wissen erlaubt es, die Herstellung gefüllter Polymere zu optimieren, um die besten Eigenschaften für die Anwendung zu erhalten.

Die mikrovaristorgefüllten Polymere wurden auch auf ihr Versagen bei hohen Feldstärken hin untersucht. Die maximal angelegte Feldstärke, unter der das Material stabil blieb, betrug etwa 1 kV/mm. Wurde diese überschritten, versagte das Material oder es traten starke Stromschwankungen auf. Wurde die Feldstärke dann weiter erhöht, versagten schließlich alle Prüflinge. Um zu bestätigen, dass für das Versagen der Mikrovaristorfüllstoff und nicht das Polymer und/oder die Grenzfläche Polymer-Füllstoff verantwortlich ist, wurden auch Polymere, gefüllt mit nicht leitenden Füllstoffen, und ungefülltes Polymer untersucht. Dabei zeigte sich, dass das Versagen vom Mikrovaristorfüllstoff verursacht wird.

Der zweite große Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Entwicklung einer Simulation von Mikrovaristormaterialien. Es sollte das makroskopische elektrische Verhalten nachgebildet werden. Da eine Berechnung mit klassischen Netzwerkrechnungssystemen aufgrund der hohen Anzahl der zu simulierenden Nichtlinearitäten nicht möglich war, wurde ein statistischer Ansatz gewählt. Dazu wurden ein Verfahren zum Aufbau einer virtuellen Pulverschicht entworfen und mögliche Strompfade durch diese Schicht berechnet. Diese Strompfade wurden mit einer Wahrscheinlichkeit bewertet. Sie gibt an, wie wahrscheinlich ein Beitrag dieses Strompfades zur Gesamtleitfähigkeit ist. Daraus wurde schließlich eine U-I-Kennlinie berechnet. Diese Kennlinie wurde mit der gemessenen Kennlinie von reinem Mikrovaristorpulver verglichen. Anhand eines Versuchs, in dem Mikrovaristorpulver mit Glaskugeln gemischt wurde, konnte nachgewiesen werden, dass sich dieses Simulationsmodell gut zur Nachbildung der makroskopischen elektrischen Kennlinie von Mikrovaristormaterialien eignet.

Mit diesem Modell können Mikrovaristormaterialien in Zukunft mit deutlich weniger Aufwand als bisher weiterentwickelt werden. Es ist möglich, Auswirkungen von Veränderungen auf die Kennlinie vorauszusagen und so die Anzahl der Versuche zu minimieren und diese optimal zu planen.

7 Literaturverzeichnis

- [Amerpohl2002] Amerpohl, U.; Kirchner, M.; Böttcher, B.; Malin, G.: Dry Type Outdoor Termination with new Stress Control Management, Cigre Session, 2002
- [Babuder1993] Babuder, M.: Accelerated Ageing of High-Voltage Zinc Oxide Resistors by Repeated Application of High current Impulses, International Symposium on High Voltage Engineering, Yokohama, Japan, 1993
- [Bachmaier1999] Bachmaier, G.: Elektrisch nichtlineare Kompositkeramik auf der Basis von Zinkoxid als Füllstoff in einer Polymermatrix zum Steuern elektrischer Felder, Diplomarbeit, Fachhochschule München, Fachbereich Elektrotechnik, München, 1999
- [Baumgartner1983] Baumgartner I.: Gefügeausbildung in dotierter Zinkoxid-Keramik, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität, München, 1983
- [Blatter1986] Blatter, G.; Greuter, F.: Electrical Breakdown at Semiconducting Grain Boundaries, Physical Review Letters, B34, S. 8555 - 8572, 1986
- [Boettcher2001-1] Boettcher, B.; Malin, G.; Strobl, R.: Stresscontrol system for composite insulators based on ZnO-Technology, IEEE/PES: Transmission and Distribution Conference, Atlanta, 2001
- [Boettcher2001-2] Boettcher, B.; Malin, G.; Strobl, R.: Advanced Stress Control System Based on ZnO-Technology, International Symposium on High Voltage Engineering 2001, Bangalore, Indien, 2001
- [Bruchhaus1989] Bruchhaus, R.; Cramer, D.; Holubarsch, W.; Schröter, B.: Untersuchungen zum Einfluß der chemischen Zusammensetzung und bestimmter Herstellparameter auf das Alterungsverhalten von Hochleistungsvaristoren in verschiedenen Gasatmosphären, ETG-Fachbericht 29: Magnetische Werkstoffe, Varistoren und Supraleiter: Anwendungen und Entwicklungstendenzen, S. 113 - 117, VDE-Verlag, Berlin, Offenbach, 1989
- [Buchanan1991] Buchanan, R. C.: Ceramic Materials for Electronics – Processing, Properties and Applications: Levinson, L. M.; Philipp, H. R.: Application and Characterization of ZnO Varistors, Marcel Dekker Inc., New York, Basel, Hong Kong, 1991
- [Chi1994] Chi, H.: ZnO-Varistoren in Gleichspannungsnetzen, Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, Shaker Verlag, Aachen, 1994
- [Dengler1995] Dengler, K.: Pulse Degradation of MO-Arrestors, International Symposium on High Voltage Engineering, Graz, Österreich, 1995
- [Donzel2004] Donzel, L.; Christen, T.; Kessler, R.; Greuter, F.; Gramespacher, H.: Silicon Composites for HV Applications based on Microvaristors, 2004 International Conference on Solid Dielectrics, Toulouse, Frankreich, 2004

- [Donzel2007] Donzel, L.; Hagemeister, M.: Mikrovaristor-Silikon-Compounds für die nichtlineare elektrische Feldsteuerung, 1. Burghauser Isolierstoff Kolloquium, 2007
- [Eda1978] Eda, K. : Conduction Mechanism of Non-Ohmic Zinc Oxide Ceramics, Journal of Applied Physics, 49 (5), S. 2964 - 2972, 1978
- [Eda1989] Eda, K.: Zinc Oxide Varistors, IEEE Electrical Insulation Magazine, Vol. 5 (6), IEEE Dielectrics and Electrical Insulation Society, 1989
- [Einzinger1975] Einzinger, R.: Mikrokontaktmessungen an ZnO-Varistoren, Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft, 52 (7), S. 244 - 146, Bad Honnef, 1975
- [Einzinger1978] Einzinger, R.: Metal-oxide varistor action – a homojunction breakdown mechanism, Applied Surface Science, 1 (3), S. 329, 1978
- [Einzinger1982] Einzinger, R.: Nichtlineare elektrische Leitfähigkeit von dotierter Zinkoxid-Keramik, Dissertation, Technische Universität München, 1982
- [Göhler1989] Göhler, R.: Einfluß der Dimensionierung auf das stabile Betriebsverhalten von Metalloxidableitern, ETG Fachbericht Nr. 29: Magnetische Werkstoffe, Varistoren und Supraleiter; Anwendungen und Entwicklungstendenzen, VDE-Verlag Berlin, Offenbach, Deutschland, 1989
- [Gramespacher2003-1] Gramespacher, H.; Greuter, F.; Donzel, L.; Christen, T.: Mikrovaristoren für Feldstueerelemente in Kabelendverschlüssen, ETG-Fachbericht 93 – Werkstoffe für Kabelgarnituren, Isolatoren, Überspannungsableiter, Vorträge des ETG-Workshops am 20. März 2003 in Berlin, VDE-Verlag, 2003
- [Gramespacher2003-2] Gramespacher H.; Donzel, L.; Christen, T.; Greuter, F.: Microvaristor based field grading elements for HV terminations, Jicable '03 - 6th International Conference on Insulated Power Cables, Paris, Frankreich, 2003
- [Greuter1989] Greuter, F. et. al.: ABB Review 1. S. 35 - 42, 1989
- [Greuter1990] Greuter, F., Blatter, G.: Electrical properties of grain boundaries, Semiconductor Science and Technology (5), S. 111 - 137, 1990
- [Greuter2004] Greuter, F.; Siegrist, M.; Kluge-Weiss, P.; Kessler, R.; Donzel, L.; Loitzl, R.; Gramespacher, H.: Microvaristors: Functional Fillers for Novel Electroceramic Composites, Journal of Electroceramics, 13, S. 739 - 744, Kluwer Academic Publishers, Niederlande, 2004
- [Haverkamp2000] Haverkamp W.; Malin, G.; Strobl, R.: A Novel Heat-Shrinkable Termination System for Polymeric Distribution Cable based on Ceramic Stress-grading Technology, IEEE/ICC, Insulated Conductors Committee Fall Meeting, St. Petersburg Beach, FL, USA, 2000

- [Heinrich1998] Heinrich, C.: Degradation und Diagnose von Metalloxid-Ableitern in Hochspannungsnetzen, Dissertation, TU-Berlin, Shaker Verlag, Aachen, Berlin, 1998
- [Hozer1994] Hozer, L.: Semiconductor Ceramics – Grain Boundary Effects, Ellis Horwood Limited, Chichester, West Sussex, England, Warschau, Polen, 1994
- [Huang1987] Huang, K.: Statistical Mechanics, Second Edition, John Wiley & Sons, New York, USA, 1987
- [Ieda1987] Ieda, M. et al.: Conduction and Degradation Mechanisms of Zinc Oxide Varistors, Cigré Symposium, 30-01, Wien, Österreich, 1987
- [Kamata1994] Kamata, K.; Nishino, J.; Ohshio, S.; Maruyama, K.; Ohtuki, M.: Rapid formation of zinc oxide films by an atmospheric-pressure chemical vapor deposition method, Journal of the American Ceramic Society, 77 (2), S. 505 - 508, 1994
- [Kemenade1975] van Kemenade, J. T. C.; Eijnhoven, R. K.: Sintering of ZnO voltage dependent varistors, Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft, 52 (7), S. 243, Bad Honnef, 1975
- [Kemenade1978] van Kemenade, J. T. C.; Eijnhoven, R. K.: Direct determination of barrier voltage in ZnO varistors, Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft, 55 (6), S. 330, Bad Honnef, 1978
- [Kemenade1979] van Kemenade, J. T. C.; Eijnhoven, R. K.: Direct determination of barrier voltage in ZnO varistors, Journal of Applied Physics, 50 (2), S. 938, 1979
- [Knobloch1984] Knobloch, H.: Eigenschaftsveränderungen von Metalloxid-Varistoren durch Betriebseinflüsse, Dissertation, Technische Universität Carolo-Wilhelmina, Braunschweig, 1984
- [Levinson1988] Levinson, L. M.: Electronic Ceramics – Properties, Devices and Applications: Martzloff, F. D.; Levinson, L. M.: Surge-Protective Devices, Marcel Dekker Inc., New York, USA, Basel, Schweiz, 1988
- [Lutz2011] Lutz, B.: Einflussfaktoren auf die elektrische Feldverteilung in Isoliersystemen mit polymeren Isolierstoffen bei Gleichspannungsbelastung, Dissertation, Technische Universität München, 2011
- [Matsuoka1969] Matsuoka, M.; Masuyama, T.; Iida, Y.: Voltage nonlinearity of zinc oxide ceramics doped with alkali earth metal oxide, Japanese Journal of Applied Physics, 8 (10), S. 1275, 1969
- [Matsuoka1971] Matsuoka, M.: Nonohmic properties of zinc oxide ceramics, Nonohmic Properties of Zinc Oxide Ceramics, Japanese Journal of Applied Physics, 10 (6), S. 736 - 746, 1971
- [Mead1995] Mead, C.: Zinkoxidvaristoren in Schichtverbundtechnik, Fortschrittberichte VDI, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1995

- [Mukae1977] Mukae, K.; Tsuda, K.; Nagasawa, I.: Non-ohmic properties of ZnO-rare earth metal oxide-Co₃O₄ ceramics, Japanese Journal of Applied Physics, 16 (8), 1977
- [Ozawa1987] Ozawa, J.: Degradation of Zinc Oxide Elements by Lightning and Switching Surges, Cigré 33-87 (WG 06) 10 IWD, 1987
- [Philipp1983] Philipp, H. R.; Levinson, L. M.: Degradation Phenomena in Zinc Oxide Varistors: A Review, Advances in ceramics, 7, 1983
- [Salmon1980] Salmon, R.: Évolution de la caractéristique courant-tension des varistances à base d'oxyde de zinc avec la pression partielle d'oxygene de l'atmosphère de frittage, Solid State Communications, Volume 34, Issue 5, S. 301 - 303, 1980
- [Schwing1984] Schwing, U.: Ein experimentelles Modell zur Beschreibung des Varistorkontaktes in dotierter Zinkoxidkeramik, Dissertation, Universität Fridericana, Karlsruhe, 1984
- [Siemens1992] Siemens-Datenbuch, Siemens Matsushita Components GmbH & Co. KG: SIOV Metalloxid-Varistoren, Ausgabe 1992
- [Standler1989] Standler, R. B.: Protection of Electronic Circuits from Overvoltages, John Wiley & Sons, Inc., New York, USA, 1989
- [Stolz2009] Stolz, J.: Untersuchung der Einsatzbereiche und Einsatzmöglichkeiten mikrovaristorgefüllter Siliconelastomere im Bereich des Überspannungsschutzes für Niederspannungsanwendungen, Dissertation, Technische Universität Kaiserslautern, 2009
- [Strobl2001-1] Strobl, R.; Haverkamp, W.; Malin, G.; Fitzgerald, F.: Medium voltage terminations using an advanced stress control technology, IEEE/PES Transmission and Distribution Conference and Exposition, Atlanta, Georgia, USA, 2001
- [Strobl2001-2] Strobl, R.; Fitzgerald, F.; Haverkamp, W.; Malin, G.: Metal oxide matrix-cold applied elastomeric termination systems, Record of Conference Papers. IEEE incorporated Industry Applications Society, Forty-Eighth Annual Conference. 2001 Petroleum and Chemical Industry Technical Conference. Toronto, Kanada, 24. - 26. September 2001.
- [Strobl2001-3] Strobl, R.; Haverkamp, W.; Malin, G.; Fitzgerald, F.: Evolution of stress control systems in medium voltage cable accessories, 2001 IEEE/PES Transmission and Distribution Conference and Exposition, Atlanta, Georgia, USA, 2001
- [Stucki1990] Stucki F.; Greuter, F.: Key role of oxygen at zinc oxide varistor grain boundaries, Applied Physics Letters 57 (5), American Institute of Physics, 1990

- [VDE0303-4] Norm VDE 0303 Teil 4/12.69: Bestimmungen für elektrische Prüfungen von Isolierstoffen Teil 4: Bestimmung der dielektrischen Eigenschaften, VDE-Verlag GmbH, Berlin, 1969

Folgende studentische Arbeiten haben zum Gelingen des Forschungsprojektes beigetragen:

- [Dschung2010] Dschung, F.: Erstellung eines Berechnungsmodells für das elektrische Verhalten von Mikrovaristorpulver, Diplomarbeit, Lehrstuhl für Hochspannungs- und Anlagentechnik, Technische Universität München, internes Dokument, 2010
- [Hergert2010] Hergert, A.: Untersuchung von Einflüssen auf die elektrischen Eigenschaften von Mikrovaristorpulver, Studienarbeit, Lehrstuhl für Hochspannungs- und Anlagentechnik, Technische Universität München, internes Dokument, 2010
- [Vogl2010] Vogl, S.: Eigenschaften von mikrovaristorgefüllten Kunststoffen, Bachelorarbeit, Lehrstuhl für Hochspannungs- und Anlagentechnik, Technische Universität München, internes Dokument, 2010
- [Wei2009] Wei, J.: Measurement of the temperature dependent electrical characteristic of ZnO microvaristor powder, Masterarbeit, Lehrstuhl für Hochspannungs- und Anlagentechnik, Technische Universität München, internes Dokument, 2009
- [Zhao2009] Zhao, K.: Influence factors on the electrical characteristic of ZnO microvaristor materials, Masterarbeit, Lehrstuhl für Hochspannungs- und Anlagentechnik, Technische Universität München, internes Dokument, 2009