

MODERNE PHYSIKALISCH-CHEMISCHE UNTERSUCHUNGSMETHODEN

AN ELEKTROISOLIERSTOFFEN

Dr. H.J.Knab, Dr.J.Weis

ABB Baden/Mannheim

1. Einleitung

Für Untersuchungen an Elektroisolierstoffen und Isoliersystemen steht eine ganze Reihe von physikalischen Prüfmethoden bereit, deren Anwendung auch durch entsprechende Normen abgesichert ist.

In den letzten Jahren treten verstärkt Prüfverfahren in den Vordergrund, die auf der Messung physikalisch-chemischer Eigenschaften beruhen. An Beispielen von Untersuchungen an ölgefüllten Transformatoren sowie an Generatorisoliermaterialien sollen die diagnostischen Möglichkeiten chromatographischer Verfahren (Gaschromatographie, Hochdruckflüssigkeitschromatographie) und thermoanalytischer Verfahren (Differentialthermoanalyse, Dilatometrie) dargestellt werden.

2. Betriebsüberwachung ölisolierter Geräte

Bei der Betriebsüberwachung von ölisolierten Geräten (Transformatoren, Wandler, Durchführungen) kommt den Untersuchungen des Isolieröls eine wichtige Bedeutung zu. War es bis vor kurzem hauptsächlich die gaschromatographische Zersetzungsgasanalyse des Isolieröls, aus der wichtige Rückschlüsse über den elektrischen Zustand eines Gerätes gezogen werden konnten, so erhält man heute aus flüssig-chromatographischen Untersuchungen ("HPLC") des Isolieröls wertvolle Zusatzinformationen über den Zustand der Feststoff- bzw. der Papierisolation.

Der Vorteil derartiger Untersuchungen liegt darin, dass bei regelmässiger Kontrolle latente Schwachstellen rechtzeitig erkannt werden können, was in den meisten Fällen geeignete Vorkehrungen ermöglicht. Zudem können die Probenahmen für diese Untersuchungen in der Regel am laufenden Gerät durchgeführt werden. Es kommt somit zu keiner Beeinträchtigung des Normalbetriebes.

Die Grundidee dieser Art der Zustandsdiagnose liegt darin begründet, dass elektrische Fehleinwirkungen eine Zersetzung des Isolieröls bewirken; von den langen Kohlenwasserstoffketten der Ölmoleküle werden Bruchstücke abgespalten. Bei diesen Bruchstücken handelt es sich vornehmlich um Gase wie Wasserstoff, Methen, Äthan, Äthylen, Acetylen und andere mehr. Bis zu einem gewissen Grad bleiben diese Verbindungen im Öl gelöst und werden zur Analyse extrahiert. Art, Menge und Verhältnisse der Gase untereinander erlauben dann Aussagen über den Zustand des betreffenden Gerätes.

Während z.B. bei thermischer Ölzerersetzung im tiefen Temperaturbereich $< 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ überwiegend gesättigte Kohlenwasserstoffe (CH_4 , C_2H_6) gebildet werden, entstehen bei höheren Temperaturen $> 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ vermehrt ungesättigte Kohlenwasserstoffe wie Äthylen (C_2H_4) und mit weiter steigender Temperatur zunehmend auch Acetylen (C_2H_2).

Im Gegensatz dazu produzieren stromschwache Teilentladungen mit niedriger Energiedichte -wie sie in Gaseinschlüssen der Feststoffisolation auftreten- praktisch nur Wasserstoff (H_2) und sehr wenig an gesättigten Kohlenwasserstoffen (CH_4 , C_2H_6), während die ungesättigten Kohlenwasserstoffe dabei nicht gebildet werden.

In Einzelfällen ermöglicht die Zersetzungsgasanalyse auch Aussagen über einen Angriff der Feststoffisolation d.h. des Isolierpapiers.

Beim Abbau von Cellulosematerial, welches eine generell andere chemische Zusammensetzung als das Isolieröl hat, werden u.a. die Kohlenoxide CO_2 und CO gebildet. Im Falle einer natürlichen Papieralterung ist deren Mengenverhältnis etwa 7:1 oder grösser. Bei thermischer Papierzerersetzung werden dagegen wesentlich kleinere CO_2/CO -Verhältnisse beobachtet.

Bei einer Beurteilung sind allerdings zahlreiche mögliche Störfaktoren zu beachten. So nimmt der normale $\text{CO}-\text{CO}_2$ -Pegel z.B. selbst in fehlerfreien Transformatoren im Laufe der Betriebszeit recht hohe Werte an, so dass auf mögliche Fehler hindeutende Veränderungen nicht immer eindeutig oder aber erst sehr spät zu erkennen sind. Zudem kommt es gelegentlich zu oxidativen Zersetzungen des Isolieröls unter Bildung von Kohlenoxiden, da zum einen im Isolieröl immer viel Sauerstoff gelöst ist und zum anderen in einem Transformator genügend aktive Metalloberflächen für die Initiierung katalytischer Oxidationsreaktionen vorhanden sind.

Zur Absicherung der Beurteilungen erschien es daher sinnvoll, weitere Parameter heranzuziehen, um den Zustand der Papierisolation zu charakterisieren. Als signifikante Indikatoren zum Nachweis des Celluloseabbaus eignen sich insbesondere Furan (Abb. 1) und seine Derivate. Sämtliche Furanderivate basieren auf dem heterocyclischen Ring $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$. /1/

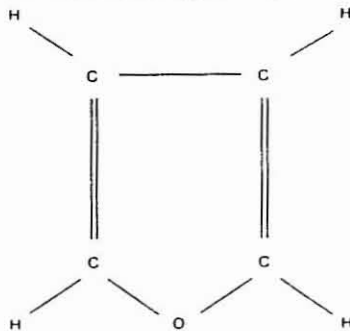


Abb.1: Chemischer Aufbau von

Furan $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$

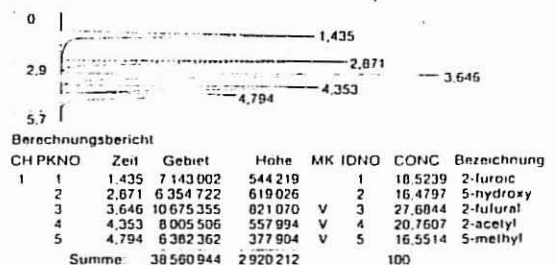


Abb.2: Typisches HPLC-Chromato-

gramm von Furanen

Die genannten Furane sowie die davon abgeleiteten Verbindungen

- Furan-2-carbonsäure
- 5(Hydroxymethyl)-furan-2-carbaldehyd
- Furfurol
- 2-Furfurylmethyl-ke-ton
- 5-Methylfuran-2-carbaldehyd
- Furfurylalkohol

werden nicht durch die Zersetzung des Isolieröls gebildet, sondern -auf Grund der differierenden chemischen Zusammensetzung- durch Celluloseabbau. Findet man diese Verbindungen im Isolieröl, dann ist immer Vorsicht geboten.

Als die Nachweismethode der Wahl bietet sich für die Furane die "Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC)" an. An dieser Stelle soll jedoch nicht auf Details der Isolieröl-Furan-Analytik eingegangen werden. Eine detaillierte Beschreibung der Messmethode wurde von der IEC-Arbeitsgruppe des TC 10 (Flüssigkeiten für elektrotechnische Anwendungen) erarbeitet und liegt unter der Bezeichnung IEC 10(Sec)295 vor. Dieses Papier wurde auch als DIN IEC 10(Sec)295 unter dem Titel "Analyse von Furanderivaten in Isolierölen auf Mineralölbasis" als Übersetzung veröffentlicht.

Offizielle Empfehlungen und Kriterien seitens IEC -in etwa vergleichbar mit dem Standard 599, der die Interpretation der Zersetzungsgasanalysen regelt- gibt es derzeit noch nicht. Dazu ist das Kapitel "Furane in Isolierölen" noch zu jung. Es fehlen bislang die grossangelegten, systematischen Untersuchungen an ölisolierten elektrischen Geräten, die schon seit mehreren Jahren in Betrieb sind. Es sollte eigentlich im Interesse der stromproduzierenden Industrie sein, diese Bemühungen zu unterstützen, indem sie ihre in Frage kommenden Anlagen diesbezüglich untersucht oder untersuchen lässt und die Resultate zur Auswertung den entsprechenden Institutionen zur Verfügung stellt.

3. Charakterisierung von Generatorisoliermaterialien

Auch für den Bereich der festen Generatorisoliermaterialien steht eine ganze Reihe von Untersuchungsmethoden bereit. Während beispielsweise zur chemischen Charakterisierung von Polymerwerkstoffen überwiegend die Infrarotspektroskopie eingesetzt wird, liefern insbesondere die thermoanalytischen Methoden Informationen über physikalische Daten und Eigenschaften.

Nach DIN 51005 ist Thermoanalyse der Oberbegriff für Methoden, bei denen physikalische und chemische Eigenschaften einer Substanz, eines Substanzgemisches und/oder von Reaktionsgemischen als Funktion der Temperatur oder der Zeit gemessen werden, wobei die Probe einem kontrollierten Temperaturprogramm unterworfen wird.

Das thermische Verhalten der Materialien wird im Prinzip charakterisiert durch das Messen der Änderungen von Enthalpie, Gewicht und mechanischen Eigenschaften wie z.B. Ausdehnungskoeffizienten und Schubmodul.

In Tabelle 1 sind einige typische Messparameter von thermoanalytischen Methoden und ihre Applikationen zusammengestellt.

Tabelle 1 : Anwendung thermoanalytischer Methoden auf

Polymerwerkstoffe /2/

Methode	Parameter	Applikation
Differential-Thermo-Analyse (DTA)	Temperatur-differenz Probe/Referenz	Schmelzpunkt, Glaspunkt, Kristallinität, Phasenumwandlungen, Aushärtegrade, Vernetzungsenthalpie, Reaktionsenthalpie, Reaktionskinetik, spez. Wärme
Dynamische Differenz-Kalorimetrie (DDK, engl. DSC)	Messung Wärmestrom Probe/Referenz	
Thermogravimetrie (TG)	Massenänderung	Thermische Stabilität, Zersetzungen, Lösungsmittelgehalte, Zusammensetzung von Kautschukrezepturen
Thermo-Mechanische Analyse (TMA)		
a) Dilatometrie	Ausdehnung	Ausdehnungskoeffizient, Glaspunkt
b) Penetration	Eindringtiefe eines Stempels	Glaspunkt
Dynamisch-Mechanische Verfahren (DMA)	Frequenz, mechanische Kraft bei periodischer Zug-, Biege-Torsions- oder Penetrationsbeanspruchung	Glaspunkt, mechanische Daten wie E-Modul, G-Modul, Verlustfaktor

Aus den genannten Applikationsbeispielen kann man schon erkennen, dass die Thermoanalyse eine sehr breite Palette an Einsatzmöglichkeiten bietet, die sowohl in der Qualitätssicherung bei der Verarbeitung als auch bei der Schadensanalyse bzw. in der Zustandsdiagnostik von Kunststoffbauteilen und Isoliermaterialien eingesetzt werden.

Während für die Messung der mechanischen Eigenschaften der Polymerwerkstoffe ganz spezielle Probenkörper hergestellt werden müssen, genügen für die DTA- bzw. DSC-Messungen Probemengen von etwa 20 mg. Diese geringe Probemenge lässt sich auch von Originalbauteilen abnehmen, ohne sie signifikant zu schädigen; diese Methoden sind damit als quasi zerstörungsfrei anzusehen.

Der Einsatz der thermoanalytischen Methoden zur Prüfung von elektrischen Isolierstoffen findet derzeit verstärkt Berücksichtigung in der nationalen und internationalen Normungsarbeit. So beschreibt der Standard IEC 1006 die Prüfverfahren zur Bestimmung von Glasübergangstemperaturen von Elektroisolierstoffen, im Standard IEC 1074 wird die Bestimmung von Schmelzwärmen und Kristallinitäten von Isoliermaterialien mittels DSC-Verfahren definiert. Beide Normen werden als DIN-IEC 1006 bzw. 1074 in deutscher Übersetzungen erscheinen.

Insbesondere die DTA/DSC-Verfahren liefern sehr viele Hinweise und Informationen über den Zustand von Isoliermaterialien, ihre thermische Vorgeschichte, Verarbeitungsbedingungen, Stabilität und evtl. Abbaureaktionen durch die Bestimmung physikalischer Daten wie Glasübergangstemperatur, Schmelzpunkt, Aushärtegrad, Kristallinität und Zersetzungsverhalten.

Ergänzend zu den DTA/DSC-Verfahren werden bei speziellen Materialien wie den Schichtpressstoffen oft Dilatometermessungen zusätzlich zur Werkstoffcharakterisierung herangezogen.

Beispiele für Glaspunkt- und Kristallinitätsbestimmungen sind in den Abb. 3 und 4 dargestellt. /3/

Abb.3 : Glaspunktbestimmung mittels DSC

 Sample : TG100 Tg_of_epoxy (100) 24.158 mg Heating rate: 10.00 K/min
 Program: DYN100 dynamisch 50 - 150 C Step: 1 Gas atm.: air
 Pan : 55 S_m_closed_pan Operator: MCD 68-83-10 16:22
 METZSCH GERATEBAU GMBH - (MITAS V.3.7)

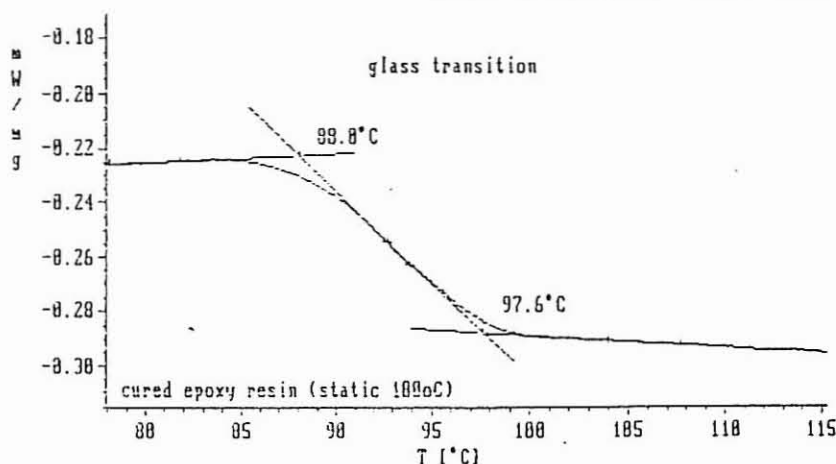
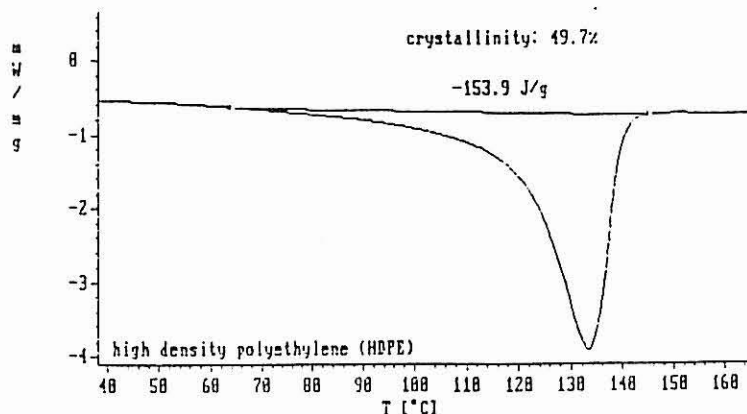


Abb.4 : Bestimmung von Schmelzpunkt und Kristallinität

mittels DSC-Verfahren

Sample : 8818981 HDPE 15.188 mg Heating rate: 28.88 K/min
Program: 88181 -150...500oC Step: 1 Gas atm.: He
Pan : 553 5_mm_closed_pan_He Operator: IR 89-82-21 10:04
METZSCH GERÄTEBAU GMBH - (MITAS V.3.7)



4. Zusammenfassung

Zur Betriebsüberwachung von ölgefüllten elektrischen Geräten wie Transformatoren, Wandlern und Durchführungen bietet die Zersetzungsgasanalyse mittels chromatographischer Verfahren eine gute Diagnosemöglichkeit, um Schwachstellen zu erkennen und gezielte Vorsorgemaßnahmen zu treffen.

Als Ergänzung hierzu wird derzeit in verstärktem Umfang die Furananalyse mittels HPLC herangezogen, um gezieltere Aussagen zum Zustand der Feststoffisolation bezüglich normalem und anormalem Abbau treffen zu können.

Zustandsbeurteilungen an festen Elektroisolierstoffen sind insbesondere mit thermoanalytischen Verfahren möglich. Durch die Bestimmung physikalischer Daten wie Glastemperatur, Schmelzpunkt, Aushärtegrad, Kristallinität und Zersetzungsverhalten können Aussagen über den Zustand der Isoliermaterialien getroffen werden.

Sowohl die chromatographischen Verfahren für die Öluntersuchungen als auch die Thermoanalyse für die festen Isolierstoffe bieten gute Möglichkeiten zur Zustandsdiagnose und damit letztendlich auch zur Schadensverhütung.

5. Literatur

- /1/ H.J.Knab : Die Anwendung der Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) zur Betriebsüberwachung von Transformatoren, VGB Kraftwerkstechnik 71 (1991) H.6 S. 594-597
- /2/ H.Möhler : Thermische Analyse in der Qualitätssicherung für den Kunststoffverarbeiter und -anwender Kunststoffe 75 (1985) S. 281-285
- /3/ Netzsch Thermische Analyse; Applications DSC 200