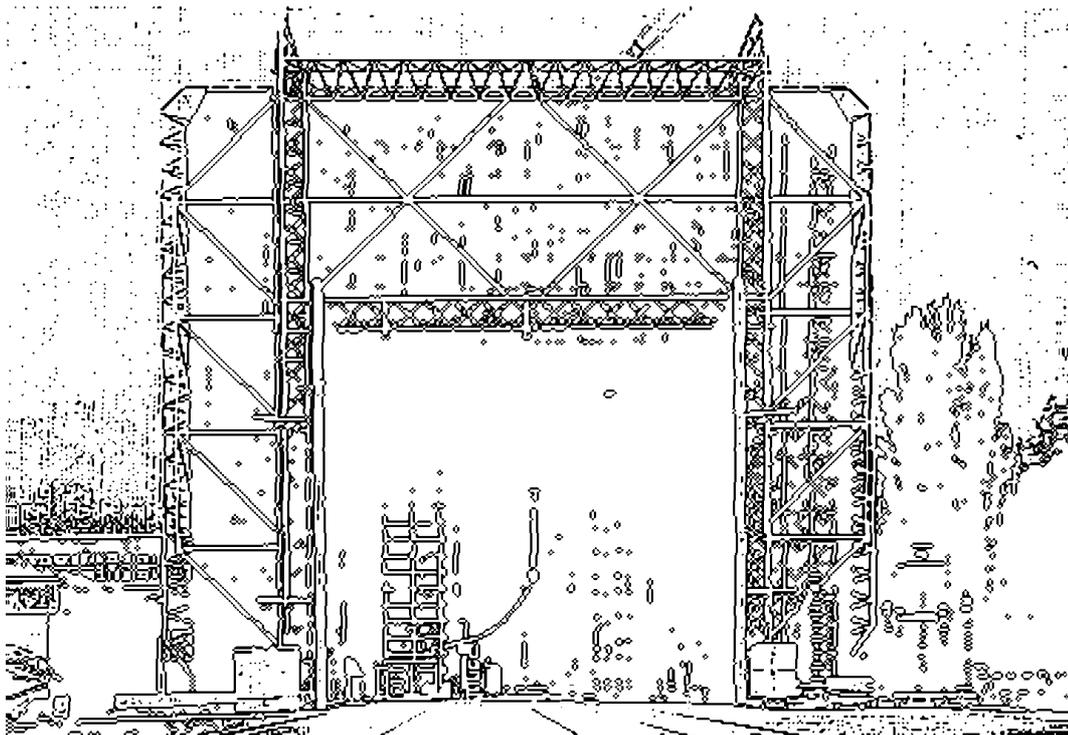


TECHNISCHE UNIVERSITÄT GRAZ

DISSERTATION



INSTITUT FÜR HOCHSPANNUNGSTECHNIK
UND SYSTEMMANAGEMENT

Alterung von Zellulosematerialien des Öl-Papier-Isolationssystems von Leistungstransformatoren

**Aging of the cellulose materials in oil-paper insulation systems
of large power transformers**

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

„Doktor der technischen Wissenschaften“

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Christoph KUEN

Innsbruck

genehmigt von der

Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik

an der

Technischen Universität Graz



1. Begutachter: O.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Dr.h.c. Vizerektor Hans Michael MUHR

2. Begutachter: Prof. Dr.-Ing. Ernst GOCKENBACH, Hannover

Graz, März 2010

Vorwort

Die vorliegende Dissertation entstand in den Jahren 2008 bis 2010 während meiner Tätigkeit als Entwicklungsingenieur im Bereich R&D von Leistungstransformatoren bei der Firma Siemens Transformers Austria GmbH & Co KG in Weiz.

Mein aufrichtiger Dank gilt Herrn O.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Dr.h.c. Vizerektor Hans Michael MUHR, dem Vorstand des Institutes für Hochspannungstechnik und Systemmanagement, der mich stets gefördert und mich bei dieser Arbeit eifrig unterstützt hat. Die zahlreichen fachlichen und auch privaten Diskussionen und das konstruktive Feedback, zumeist am Sonntagvormittag, waren für mich immer sehr motivierend!

Herrn Prof. Dr.-Ing. Ernst GOCKENBACH, dem Leiter des Schering-Institutes der Leibniz Universität Hannover, danke ich für die kritische Durchsicht der Arbeit sowie für die Begutachtung der Dissertation.

Kollegialer Dank gebührt Herrn Dipl.-Ing. Mario SCALA, der mich als fachlicher Diskussionspartner, Mentor und Arbeitskollege während dieser Arbeit begleitete und viele Anregungen und Ideen einbrachte. Durch den persönlichen Einsatz von Herrn Dr. Alois GERSTL, Entwicklungsleiter der Firma Siemens Transformers Austria GmbH & Co KG in Weiz, wurde diese Dissertation überhaupt erst möglich. Herrn Univ.-Doz. Dipl.-Ing. Dr.techn. Christof SUMEREDER danke ich für die Unterstützung bei der Literaturbeschaffung.

Schließlich möchte ich auch meiner Familie und meinen Freunden danken, die mir während der Zeit des Schreibens an der Dissertation immer wieder das Leben außerhalb der Arbeit zeigten, mich motivierten und unterstützten, allen voran Dipl.-Ing. Florian SENN, Sabine ABLINGER, Klaus ERHART und Dipl.-Ing. Werner BRANDAUER.

DANKE!

Meiner Freundin Sabine gewidmet.

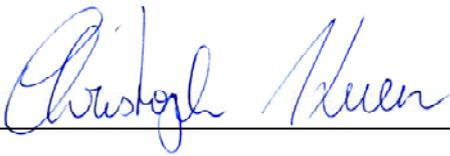
Graz, im März 2010

Christoph KUEN

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

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

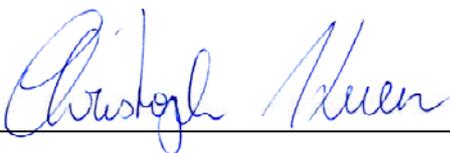
Graz, am 10. April 2010



STATUTORY DECLARATION

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

April 10, 2010



Kurzfassung

Das Ende der Lebensdauer eines Transformators mit Öl-Zellulose-Isolierung ist letztendlich abhängig vom Alterungszustand der Zellulose. Während das Isolieröl aufbereitet oder erneuert werden kann, ist die Alterung von Zellulose ein irreversibler Vorgang. Der aktuelle Alterungszustand der Zellulose wird mit dem DP-Wert (degree of polymerization) beschrieben. Das Isolierpapier hat im Neuzustand einen DP-Wert von ca. 1000 bis 1200. Dieser Wert sinkt durch Alterungsprozesse wie Hydrolyse, Pyrolyse und Oxidation im Laufe der Zeit ab. Ein DP-Wert unter 200 gilt als „End-of-Life“ des Papiers.

Die in den Normen definierten Alterungsmodelle beziehen sich nur auf Temperatur und Zeit als Einflussfaktoren auf die Zellulosealterung. Einflussgrößen wie Feuchtigkeit (Wasser), Zellulosequalität (Kraftpapier / thermostabilisiertes Papier), Sauerstoff (Luft) und konstante oder zyklische Alterung werden bei diesen Modellen jedoch nicht berücksichtigt. Speziell das bei der Alterung entstehende Wasser spaltet wiederum die Zelluloseketten der Feststoffisolierung weiter auf. Es hat somit die negative Eigenschaft, dass es den Alterungsvorgang der Zellulose immer mehr beschleunigt.

Im Zuge dieser Dissertation wurde ein Alterungsmodell mit alterungsabhängigem Feuchtigkeitseinfluss für Transformatoren mit Öl-Zellulose-Isolierung entwickelt. Dieses Modell basiert auf einem differentiellen Ansatz. Die Zellulosequalität geht in diesem Fall indirekt ein. Bei thermostabilisiertem Papier wird somit auch die reduzierte Wasserproduktion berücksichtigt.

In der Literatur fehlen meist Alterungsverläufe (DP-Zeit-Verläufe) mit realen Feuchtestartwerten (0,5 % Zellulosefeuchte) und vor allem Berücksichtigung der Feuchteänderung während der Alterung. Deswegen war ein Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit die Konzeption sowie Durchführung umfangreicher Alterungsversuche von Zellulosematerialien in Mineralöl. Dabei erfolgte die Alterung von über 170 Proben in Trockenöfen bei drei verschiedenen Temperaturen (100 °C, 120 °C und 140 °C). Weiters kamen unterschiedliche Alterungsvarianten zum Einsatz: offenes und geschlossenes System, Kraftpapier und thermostabilisiertes Papier, mit und ohne Temperaturzyklus. Wichtige Messgrößen für diese Arbeit waren DP-Wert und Zellulosefeuchte in Prozent.

Die Auswertung der DP-Werte in Abhängigkeit von Temperatur, Zellulosequalität, Sauerstoff (Luft) und konstante oder zyklische Alterung liefert Aussagen über den Einfluss des jeweiligen Parameters auf die Zellulosealterung.

Schlüsselwörter

- Transformator
- Zellulose
- Alterung
- Depolymerisationsgrad
- Feuchtigkeit

Abstract

The lifespan of a transformer with oil-cellulose-insulation is, in the end, dependent upon the aging of the cellulose. While the insulating oil can be reprocessed or renewed, the aging of the cellulose is an irreversible process. The current condition of aged cellulose is described by the degree of polymerization (DP). When it is new, the insulating paper has a DP-value in the range of between 1000 and 1200. This value decreases over the course of time due to aging processes such as hydrolyses, pyrolysis and oxidation. A degree of polymerization below 200 is regarded as the “end-of-life” of the paper.

Aging models defined by engineering standards only refer to temperature and time as factors which impact the aging of cellulose. On the other hand, influential variables such as moisture (water), cellulose quality (kraft paper / thermally upgraded paper), oxygen (air) and constant or cyclic loading are, as yet, not considered in these models. The water, in particular, accrued as part of the aging process cracks the cellulose chains of the solid insulation. The water content thus acts to continuously accelerate the aging process.

In the course of this doctoral thesis, an aging model was developed which includes an aging-dependent effect of moisture for transformers with oil-cellulose-insulation. This model is based on a differential formulation. In this case, cellulose quality is indirectly integrated. Therefore, for thermally upgraded paper reduced water production is considered.

In literature, both aging trends (DP-time-trends) with real moisture start values (0.5 % moisture content in cellulose) and the consideration of the change of moisture during aging are usually absent. For that reason, this work focuses on the conception and practical application of extensive aging tests with cellulose materials in mineral oil. Here, the aging of over 170 samples took place in drying cabinets at three different temperatures (100 °C, 120 °C and 140 °C). Furthermore, different aging variants were deployed: an open and sealed system, kraft paper and thermally upgraded paper, with and without temperature cycle. Significant measurement parameters for this work were the degree of polymerization and the moisture content in cellulose in percent.

The interpretation of the degree of polymerization results, depending on temperature, cellulose quality, oxygen (air) and constant or cyclic aging affords conclusions on the effect of the respective parameter on the cellulose aging.

Keywords

- transformer
- cellulose
- aging
- degree of polymerization
- moisture

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	1
2	TRANSFORMATOREN UND ISOLIERSYSTEME	5
2.1	ALLGEMEINES ÜBER TRANSFORMATOREN.....	5
2.1.1	Transformatoren mit Öl-Zellulose-Isolierung	6
2.1.2	Trockentransformatoren	8
2.1.3	Gasisolierte Transformatoren.....	8
2.1.4	Supraleitende Transformatoren	9
2.1.5	Kabeltransformatoren.....	9
2.2	ÖL-ZELLULOSE-ISOLIERUNG.....	9
2.2.1	Allgemeines.....	9
2.2.2	Öl.....	9
2.2.3	Zelluloseaufbau.....	12
2.2.4	Zellulosematerialien im Transformator.....	14
3	EINFLUSSGRÖßEN AUF DIE ÖL-ZELLULOSE-ISOLIERUNG	17
3.1	ALLGEMEINES ÜBER EINFLUSSGRÖßEN.....	17
3.2	TEMPERATUR UND ZEIT	17
3.3	FEUCHTIGKEIT	17
3.4	ZELLULOSEQUALITÄT	19
3.4.1	Kraftpapier.....	19
3.4.2	Thermostabilisiertes Papier.....	19
3.4.3	Kombination – Kraftpapier und Thermostabilisiertes Papier	20
3.5	SAUERSTOFF.....	20
3.6	KONSTANTE ODER ZYKLISCHE ALTERUNG.....	22
3.7	SONSTIGE EINFLUSSGRÖßEN	22
3.7.1	Elektrisches Feld.....	22
3.7.2	Kurzschlussdauer.....	23
4	ALTERUNG VON TRANSFORMATOREN.....	24
4.1	GRUNDSÄTZLICHES	24
4.2	ALTERUNGSARTEN	24
4.2.1	Thermische Alterung	26
4.2.2	Elektrische Alterung	28
4.2.3	Mechanische Alterung.....	28
4.2.4	Umgebungsbedingte Alterung.....	29
4.2.5	Multifaktor-Alterung	29
4.3	ALTERUNGSPROZESSE BEI ZELLULOSE.....	30
4.3.1	Hydrolyse	32
4.3.2	Oxidation	33
4.3.3	Pyrolyse	35

4.3.4	Quellung.....	35
4.3.5	Verhornung	35
4.4	ALTERUNGSPROZESSE BEI MINERALÖL.....	36
4.5	VORHANDENE ALTERUNGSMODELLE IN DER LITERATUR	37
4.5.1	Alterungsmodelle für Leistungstransformatoren in den Normen.....	38
4.5.2	Einzelfaktor-Alterungsmodelle	39
4.5.3	Multifaktor-Alterungsmodelle.....	43
4.6	ALTERUNGSPRODUKTE UND IHRE ZUSAMMENHÄNGE	50
4.6.1	Zusammenhänge	50
4.6.2	Alterungsprodukte und Alterungszwischenprodukte	51
5	ALTERUNGSBERECHNUNGEN	58
5.1	ALLGEMEINES	58
5.2	KINETISCHES MODELL DER ZELLULOSEALTERUNG	58
5.3	EINFLUSS DER KONSTANTE A UND DER AKTIVIERUNGSENERGIE E	60
5.4	ANALYSE VON DP-ZEIT-VERLÄUFEN IN DER LITERATUR	61
5.4.1	Alterungsuntersuchungen von Emsley.....	61
5.4.2	Alterungsuntersuchungen von Lundgaard	62
5.4.3	Vergleich der Untersuchungen von Emsley, Lundgaard und Kuen	64
5.4.4	Firmeninterne Alterungsuntersuchungen	67
5.4.5	Weitere Alterungsuntersuchungen.....	70
5.5	GEMESSENE PRODUKTION VON WASSER DURCH DIE ALTERUNG.....	72
5.6	DIFFERENTIELLER ANSATZ	74
5.6.1	Differentieller Ansatz von Emsley	74
5.6.2	Differentieller Ansatz von Kuen.....	74
5.6.3	Feuchteberechnung nach Emsley.....	77
5.6.4	Einbeziehen von Feuchtestartwert und externem Feuchteeinfluss.....	78
5.7	ALTERUNGSMODELL MIT FEUCHTIGKEITSEINFLUSS.....	79
5.7.1	Kombination von differentielltem Ansatz und Gesamtwassergehalt	80
5.7.2	Vergleich mit gemessenen Alterungsverläufen aus der Literatur.....	83
5.8	ALTERUNGSBERECHNUNGEN – RESÜMEE	86
6	ALTERUNGSUNTERSUCHUNGEN VON ZELLULOSEMATERIALIEN	89
6.1	ALLGEMEINES	89
6.2	VORUNTERSUCHUNGEN ZU DEN ALTERUNGSVERSUCHEN	89
6.2.1	Papierproben.....	89
6.2.2	Ablauf der Probenvorbereitung	90
6.2.3	Ergebnisse	92
6.2.4	Resümee aus den Voruntersuchungen.....	92
6.3	VORBEREITUNG UND AUSWAHL DER MESSPROBEN	93
6.3.1	Verwendete Materialien für die Alterungsversuche.....	93
6.3.2	Vorbereitung der Proben.....	96
6.3.3	Messproben	100
6.4	ALTERUNGSABLAUF	101
6.4.1	Position der Proben im Ofen	101

6.4.2	Realisierung der zyklischen Alterung	101
6.4.3	Messpunkte	102
6.5	DURCHGEFÜHRTE MESSUNGEN	103
6.5.1	Messungen im Öl	103
6.5.2	Messungen im Papier	103
6.6	MESSERGEBNISSE	104
6.6.1	DP-Werte	104
6.6.2	Zellulosefeuchte	107
7	DISKUSSION DER MESSERGEBNISSE UND FOLGERUNGEN	110
7.1	ALLGEMEINES	110
7.2	ALTERUNGSVERLÄUFE	111
7.3	FEUCHTEGEHALT IM PAPIER IN PROZENT	117
7.4	FEUCHTEGEHALT IM PAPIER IN ABHÄNGIGKEIT VOM DP-WERT	120
7.5	PRODUKTION VON 2-FAL WÄHREND DER ALTERUNG	121
8	RESÜMEE	122
8.1	RESÜMEE – ALTERUNGSUNTERSUCHUNGEN.....	122
8.2	RESÜMEE – ALTERUNGSMODELL	124
9	WEITERFÜHRENDE UNTERSUCHUNGEN	127
10	ZUSAMMENFASSUNG	128
11	LITERATURVERZEICHNIS	129

1 Einleitung

Megatrend Urbanisierung – Megacities

Im Jahr 2007 hat die Menschheit einen demographischen Wendepunkt erreicht: Zum ersten Mal in ihrer Geschichte lebten laut einer Prognose der UNO mehr Menschen in Städten als auf dem Land. Bis zum Jahr 2030 wird dieser Anteil auf über 60 % steigen, d. h. von heute drei auf dann fünf Milliarden Stadtbewohner. Besonders schnell wachsen dabei die so genannten Megacities, also Städte mit mehr als 10 Millionen Einwohnern. Diejenigen Städte, die laut UNO zu dieser Kategorie zählen, haben bereits jetzt eine Gesamtbevölkerung von ca. 280 Millionen. Sie werden zunehmend zu den Motoren des Wirtschaftswachstums ihrer Länder (Tokio erwirtschaftet 40 % des BIP von Japan, Paris 30 % des BIP von Frankreich). Doch mit dem Wachstum dieser Städte und Wirtschaftssysteme mehren sich auch die Herausforderungen. Ein Kernthema ist dabei die Belastung der städtischen Infrastrukturen [SIE-09].

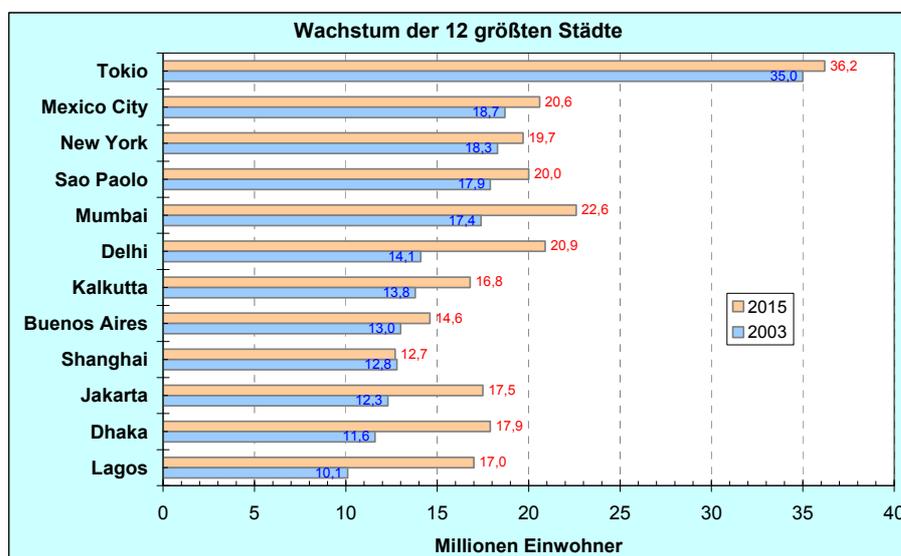


Bild 1-1: Wachstum der zwölf größten Städte bis 2015 nach [SIE-09]

In Bild 1-1 ist eine Prognose für das Wachstum der zwölf größten Städte der Welt bis 2015 dargestellt. Das durchschnittliche Wachstum der Weltbevölkerung wird mit 1 % pro Jahr angegeben. Im Vergleich dazu wächst die Stadtbevölkerung im Durchschnitt um 1,8 % pro Jahr.

Steigender Energiebedarf

Bei Überlegungen zur Energieinfrastruktur muss allerdings der schnell steigende weltweite Energiebedarf berücksichtigt werden. Sowie die wachsenden Städte zusätzliche Energie zum Leben brauchen, benötigen Volkswirtschaften Energie für ihr weiteres Wachstum. Von 1972 bis 2002 stieg das Welt-BIP um jährlich 3,3 %. Der Stromverbrauch stieg im gleichen Zeitraum sogar noch etwas schneller um 3,6 %. Laut Internationaler Energieagentur (IEA) wird sich von 2002 bis 2030 der weltweite Energiebedarf verdoppeln, sogar bei Berücksichtigung der zu erwartenden Effizienzsteigerungen [SIE-09].

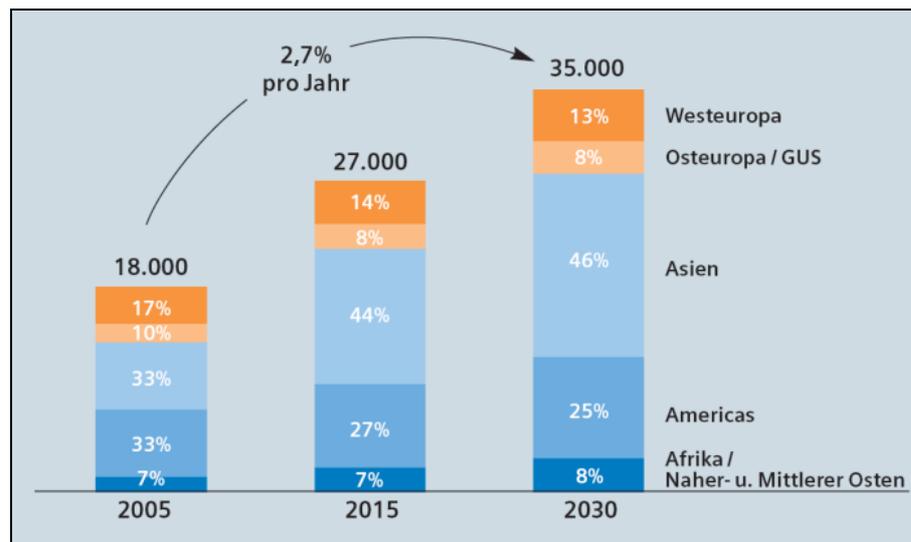


Bild 1-2: Entwicklung des Strombedarfs nach Regionen in Mrd. kWh [SIE-08]

Diesen Anstieg verursachen hauptsächlich die Entwicklungsländer, insbesondere die schnell wachsenden Volkswirtschaften Indiens und Chinas. Bild 1-2 zeigt den prognostizierten Stromverbrauch nach Regionen bis 2030. Während in Europa und Amerika der Strombedarf durch Effizienzsteigerungen prozentuell sinkt, steigt dieser in Asien stark an. Der Strombedarf wird bis 2030 pro Jahr um ca. 2,7 % steigen.

Transformatoren in elektrischen Energieversorgungsnetzen

Dieser ständig wachsende Energiebedarf und die Liberalisierung des Strommarktes stellen bezüglich der Zuverlässigkeit, Qualität und Kenntnis der noch verbleibenden Lebensdauer der Betriebsmittel in elektrischen Energieversorgungsnetzen zunehmend hohe Anforderungen. Die Gebiete Monitoring und Diagnostik elektrischer Betriebsmittel haben sich daher im Laufe der vergangenen Jahre stark entwickelt. In Energieversorgungsnetzen werden überall Transformatoren eingesetzt und diese stellen unverzichtbare und sehr teure Betriebsmittel dar (Bild 1-3). Es ist daher von hohem Interesse, über ihren aktuellen Alterungszustand und ihre Betriebssicherheit Bescheid zu wissen [HAY-03].

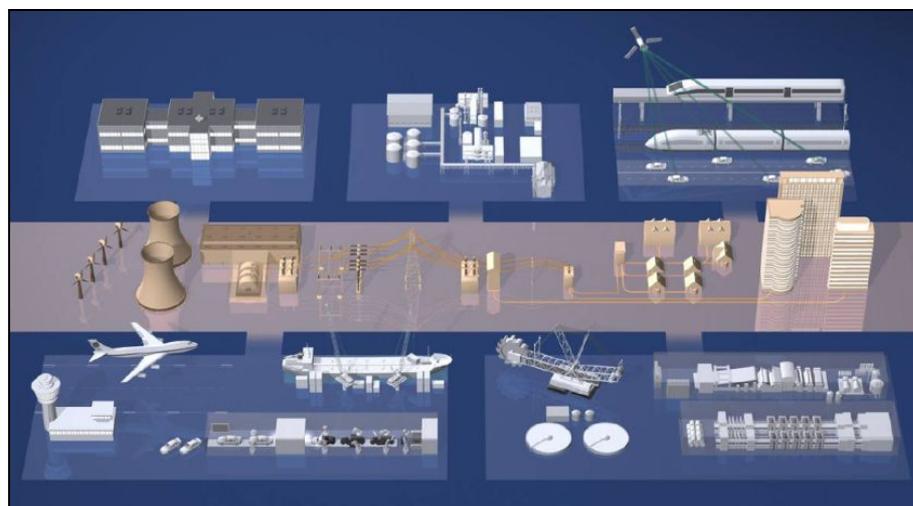


Bild 1-3: Elektrisches Energieversorgungsnetz (Quelle: Siemens AG)

Feuchtigkeit im Transformator

Feuchtigkeit in Leistungstransformatoren mit Öl-Papier-Isolierung entwickelt sich zu einem häufig diskutierten und für die Betreiber sehr wichtigen Thema. Wasser ist ein Alterungsprodukt und spaltet wiederum die Zelluloseketten der Feststoffisolierung weiter auf. Dadurch kann die Kraftwirkung äußerer Kurzschlussströme bei gesunkener mechanischer Festigkeit zum inneren dielektrischen Fehler führen. Dieser zieht den Totalausfall des Transformators als teuerstes Betriebsmittel in der Energieübertragungskette nach sich [KOC-06]. Neben der Zellulosealterung hat Feuchtigkeit im Transformator noch weitere negative Effekte: Es reduziert die Durchschlagsspannung des Isolieröls und es begünstigt die Entstehung von Gasbläschen, auch als „Bubble Effekt“ bezeichnet [KOC-08].

Es gibt drei Möglichkeiten für das Vorhandensein von Wasser im Transformator:

- Restfeuchte nach der Produktion
- Feuchtezutritt über die Atmosphäre
- Alterung der Zellulose und des Isolieröls

Ein neuer Transformator hat beim Verlassen des Werks einen Feuchtegehalt in der Zellulose von ca. 0,5 %. Während des Betriebs steigt die gesamte Feuchte um ca. 0,1 % pro Jahr. Dies ergibt für einen 30 Jahre alten Transformator einen typischen Wert von 3 %.

Beschleunigte Alterung der Zellulose

Der Abbau der Zellulose erfolgt durch Hydrolyse, Pyrolyse und Oxidation, wobei Hydrolyse der dominierende Alterungsprozess ist, da dieser bei Betriebstemperatur stattfindet. Bei der Hydrolyse brechen die langen Zelluloseketten in kleinere Stücke. Dabei reduziert sich der *DP*-Wert (Degree of polymerization) von 1200 bis 1000 auf 400 bis 200 am Ende der Lebensdauer. In Bild 1-4 ist die Lebenserwartung von Papier bei Annahme eines Start-*DP*-Werts von 1000 und End-*DP*-Werts von 200 dargestellt. Eine Temperaturerhöhung von 6 K bis 8 K halbiert die Lebenserwartung, wobei Feuchtigkeit zusätzlich verstärkend wirkt [KOC-08].

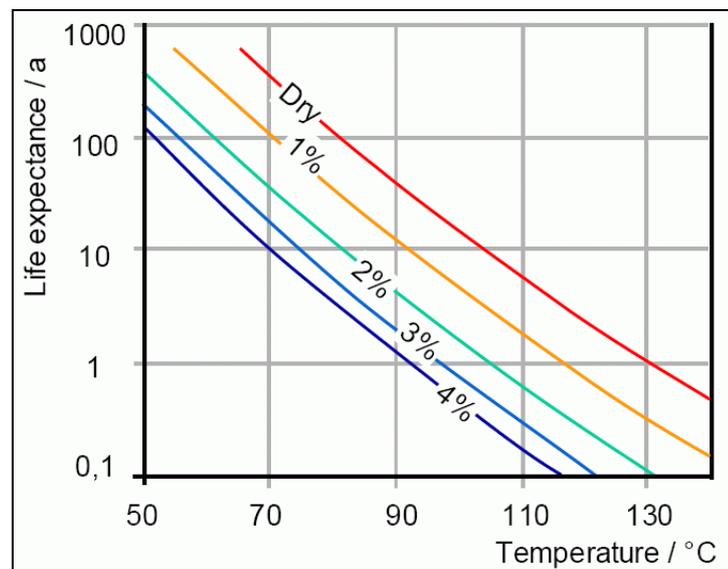


Bild 1-4: Lebenserwartung des Papiers in Abhängigkeit von Temperatur und Feuchtegehalt [KOC-08]

Ziel der Arbeit

Da sich die Normen (IEC und ANSI) bei der Alterung von Transformatoren mit Öl-Zellulose-Isolierung nur auf die Temperatur und Zeit als Einflussgrößen beziehen, wurde der Wunsch nach einem verbesserten Alterungsmodell (mit Feuchtigkeitseinfluss) immer lauter. In der Literatur gab es zwar grobe Modelle für unterschiedliche (und für einen Transformator unrealistische) Feuchtestartwerte, allerdings berücksichtigten diese keine Feuchteänderung während der Alterung.

Ziel der Arbeit war die Entwicklung eines Alterungsmodells mit alterungsabhängigem Feuchtigkeitseinfluss für Transformatoren mit Öl-Zellulose-Isolierung, welches die Berechnung des *DP*-Werts der Zellulose-Isolierung ermöglicht.

Schwerpunkte der vorliegenden Dissertation waren:

- Definition weiterer Einflussgrößen neben Temperatur und Zeit
- Beschreibung der Alterungsprozesse bei Zellulose
- Übersicht und Vergleich der bekannten Alterungsmodelle (Normen, Literatur)
- Studium der Alterungszusammenhänge und Alterungsprodukte
- Analyse und Vergleich der vorhandenen *DP*-Zeit-Verläufe aus der Literatur
- Entwicklung des Alterungsmodells basierend auf einem differentiellen Ansatz
- Konzeption und Durchführung umfangreicher Alterungsversuche von Zellulosematerialien in Mineralöl
- Datenauswertung und Folgerungen aus den durchgeführten Untersuchungen

Struktur der Arbeit

In Kapitel 2 wird nach einer allgemeinen Beschreibung von Transformatoren und deren Isoliersysteme auf die Öl-Zellulose-Isolierung näher eingegangen. Neben Zelluloseaufbau werden die in Transformatoren verwendeten Zellulosematerialien beschrieben.

Kapitel 3 definiert die Einflussgrößen auf die Öl-Zellulose-Isolierung: Temperatur, Zeit, Feuchtigkeit, Zellulosequalität, Sauerstoff, konstante oder zyklische Alterung und sonstige Einflussgrößen wie elektrisches Feld und Kurzschlussdauer.

Kapitel 4 befasst sich mit der Alterung von Transformatoren. Zuerst werden die Alterungsbeanspruchungen (TEAM) erläutert. Anschließend werden die Alterungsprozesse bei Zellulose und Mineralöl erklärt. Danach folgt eine Zusammenfassung der vorhandenen Alterungsmodelle aus der Literatur. Zum Schluss werden Alterungsprodukte und ihre Zusammenhänge behandelt.

In Kapitel 5 finden sich die umfangreichen Alterungsberechnungen. Einleitend wird das kinetische Modell der Zellulosealterung vorgestellt. Die Erkenntnisse aus der Analyse von *DP*-Zeit-Verläufen aus der Literatur dienen der Entwicklung des Alterungsmodells mit alterungsabhängigem Feuchtigkeitseinfluss.

Kapitel 6 beschreibt die aufwändigen Alterungsversuche von Zellulosematerialien in Mineralöl mit insgesamt 170 Proben. Es werden die verwendeten Materialien, Vorbereitung der Messproben und der Alterungsablauf erläutert. Im Weiteren sind die durchgeführten Messungen und Messergebnisse zusammengefasst.

In Kapitel 7 werden die Messergebnisse graphisch dargestellt und diskutiert.

2 Transformatoren und Isoliersysteme

In diesem Kapitel wird nach einer allgemeinen Beschreibung von Transformatoren und deren Isoliersysteme auf die Öl-Zellulose-Isolierung näher eingegangen. Neben Zelluloseaufbau werden die in Transformatoren verwendeten Zellulosematerialien beschrieben.

2.1 Allgemeines über Transformatoren

Transformatoren ermöglichen die Umwandlung von der Spannungsebene u_1 auf beliebige Spannungsebenen u_i . Mit Hilfe von Transformatoren können Spannungen so transformiert werden, dass Energie wirtschaftlich über längere Strecken transportiert werden kann. Des Weiteren können mit Transformatoren Netze voneinander getrennt werden, so dass durch die magnetische Kopplung Energie potentialfrei, d. h. ohne leitende Verbindung, übertragen werden kann. Ein Leistungstransformator besteht im Wesentlichen aus einem Eisenkern, Ober- und Unterspannungs-Wicklungen und einem Kessel, der als Ummantelung dient. Meistens ist der Kessel zur Isolation und Kühlung mit Öl gefüllt. Es gibt zwar auch Transformatoren ohne Ölolation (z. B. Trockentransformatoren), diese werden jedoch ab einer Leistung von 20 MVA selten eingesetzt. Für eine stufenweise Anpassung an die Netzspannung haben die Kupferwicklungen Anzapfungen und Stufenschalter. Außerdem sind die Kupferwicklungen mit Isolierpapier umwickelt [SCH-04], [KUE-08].

Kernaufbau

Die gestuften Blechpakete werden durch Bandagen z. B. aus Glasfaser zu einem kompakten Querschnitt zusammengepresst. Ferner kann eine Verkeilung mit dem zylindrischen Wicklungsträger erfolgen. Bei großen Leistungen wird im Bereich des unteren Jochs zusätzlich eine kräftige Presskonstruktion angebracht. Um Zusatzverluste zu reduzieren, sind weitestgehend Pressungen mit Bolzen quer durch das Eisen zu vermeiden.

Konstruktionstypen

Man unterscheidet zwischen zwei Bauformen von Einphasentransformatoren:

- Kerntyp (core type transformer)
- Manteltyp (shell form transformer)

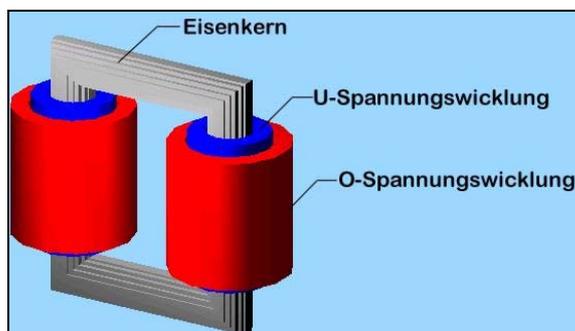


Bild 2-1: Aufbau eines Kerntransformators
(Quelle: HTL St. Pölten)

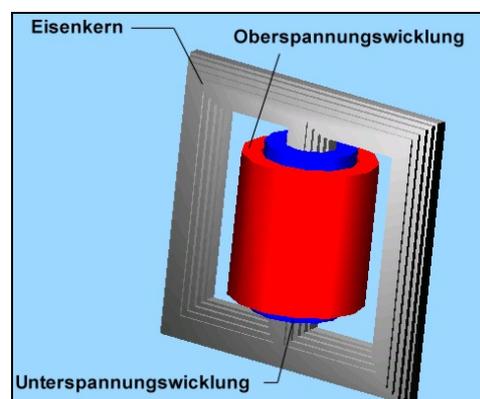


Bild 2-2: Aufbau eines Manteltransformators
(Quelle: HTL St. Pölten)

Allgemein bezeichnet man den von der Wicklung umschlossenen Teil des Eisenweges als Schenkel und den äußeren Rückschluss als Joch. Beim Einphasen-Kerntransformator ist auf jedem Schenkel die halbe Windungszahl untergebracht und der Eisenquerschnitt überall gleich. Der Einphasen-Manteltransformator trägt die gesamte Wicklung auf einem Mittelschenkel und spart durch die Aufteilung des Rückschlusses an Bauhöhe, da jede Jochhälfte nur den halben Fluss führt.



Bild 2-3: Leistungstransformator (Quelle: ETG)

Die Spannungsbeanspruchungen in den Wicklungen, zwischen den Wicklungen sowie gegen Kern und Gehäuse bestimmen den Aufbau der Isolierung. Aus den Isolationsabständen und Spaltweiten zwischen Wicklungen, Lagen und Windungen ergeben sich Streuinduktivität und Gewicht eines Transformators. Von Vorteil ist eine möglichst enge, aber sichere Auslegung des Isolationssystems [KÜC-05], [KUE-08].

2.1.1 Transformatoren mit Öl-Zellulose-Isolierung

Im Folgenden werden nun kurz Transformatoren mit Öl-Zellulose-Isolierung und deren Isoliermaterialien beschrieben. Im Hochspannungsbereich ist die Öl-Zellulose-Isolierung immer noch dominierend und ist Hauptgegenstand der Untersuchungen in dieser Arbeit.

Die Isolierung von ölsolierten Hochspannungstransformatoren besteht meist aus einer Kombination von niederviskosen Isolierflüssigkeiten (z. B. Mineralöl) und imprägnierten Faserstoffen (Pressspan, Board bzw. Transformerboard auf der Grundlage von Zellulose) [KÜC-05], [KUE-08]. Hartpapier (Transformerboard) dient bei den meisten Leistungstransformatoren gegen mechanisch-elektrische Beanspruchungen und Weichpapier gegen elektrische Beanspruchungen. Die Drahtisolierung besteht aus verdichtetem Kabelpapier und ist meist an den Wicklungsenden verstärkt.

Die Isolation der Oberspannungsseite gegen die Unterspannungsseite stellt die Hauptisolation dar und besteht meist aus einer Kombination von Ölstrecke und festem Isoliermaterial. Gleiches gilt für die Endisolation zwischen Eisenteilen und Wicklung [SCH-04], [KUE-08]. Die Abstützteile sind aus Pressspan oder Holz (Bild 2-4).

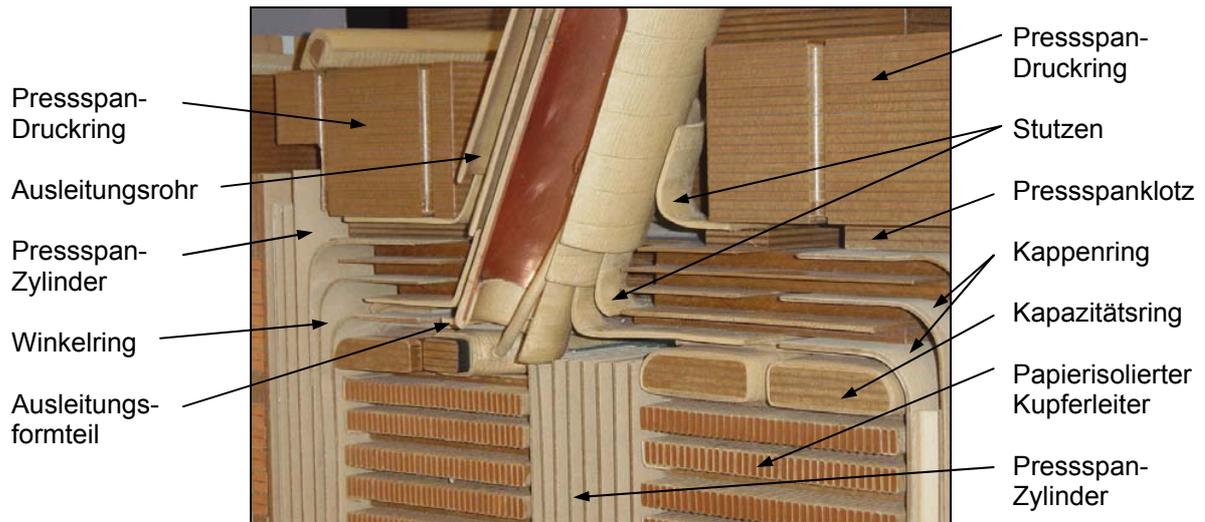


Bild 2-4: Isolationsaufbau eines Leistungstransformators [Cigré 323]

Die Vorteile dieser Öl-Zellulose-Isolierung sind eine gute Wärmeabfuhr durch Konvektion, eine hohe Wärmekapazität bei kurzzeitiger Überlast und eine hochwertige Isolation aus Feststoffbarrieren und Ölkanälen [KÜC-05], [KUE-08].

Isolieröl

Die wichtigsten Aufgaben des Isolieröls sind neben der elektrischen Isolation das Ausfüllen von Hohlräumen in festen Isolierstoffen sowie der Abtransport von Verlustwärme. Die Anwendung von Öl als Isolierstoff geschieht praktisch ausschließlich in der Kombination mit Papier oder Pressspan. Ölpapier ist als elektrisch hochfestes und im Dauereinsatz erprobtes Mischdielektrikum ein wichtiger hochspannungstechnischer Isolierstoff [MUH-02]. Neben dem Einsatz bei Transformatoren werden Isolieröle auch zur Imprägnierung von Ölkabeln, Kondensatoren, Wandlern und Durchführungen gebraucht [KÜC-05], [KUE-08].

Papier

Papier für elektrotechnische Zwecke wird hauptsächlich aus Holzzellstoff der langsam wachsenden Fichte oder Kiefer hergestellt. Papier ist sehr hygroskopisch und nimmt bei Lagerung in normal feuchter Atmosphäre 5 % bis 10 % Wasser auf. Da die Alterung von Papier wesentlich durch Wasser und Wärme beeinflusst wird, ist auf eine gute Trocknung besonderer Wert zu legen. Auch sind der Verlustfaktor und die Dielektrizitätszahl von der Temperatur abhängig.

Die Anwendung von Papier geschieht in Form von Hartpapier, Weichpapier oder Pressspan. Hartpapier entsteht durch Verpressen mit Epoxid- oder Phenolharz und wird für Abstützungen, Isolierschirme usw. verwendet. Weichpapier oder Pressspan kommen ölprägniert in Transformatoren, Wandlern, Durchführungen, Kondensatoren und Ölkabeln zum Einsatz [MUH-02], [KUE-08].

2.1.2 Trockentransformatoren

Im Mittelspannungsbereich werden gießharzummantelte oder harzverklebte Wicklungen für so genannte Trockentransformatoren eingesetzt (Bild 2-5). Die Isolierung der Wicklungen erfolgt dabei durch Kunststofffolien oder Fasermaterialien. Aufgrund der Lufteinschlüsse zwischen den Lagen können hohe Feldstärken im Allgemeinen nicht zugelassen werden. Im Vergleich zur konvektiven Wärmeabfuhr in einem ölisierten Transformator ist die Wärmeabfuhr durch Wärmeleitung aufgrund der Gießharzummantelung wesentlich schlechter. Deswegen ergeben sich Leistungsbegrenzungen und oft auch hohe Temperaturen. Mit vertikalen Kühlkanälen zwischen Kern, Wicklungen oder innerhalb der Wicklungen selbst kann die Wärmeabfuhr verbessert werden.

Bei Trockentransformatoren verwendet man keine hygroskopischen Werkstoffe und deswegen müssen bei der Fertigung keine aufwändigen Trocknungsprozesse, wie sie bei pressspanisolierten Aktivteilen vorkommen, durchgeführt werden. Ein weiterer Vorteil ist die Möglichkeit der offenen Bauweise ohne Kessel, sowie durch den ölfreien Aufbau die wesentlich geringeren Gefahren für die Umgebung (z. B. Brandgefahr, Grundwasserverunreinigung, etc.). Trockentransformatoren werden häufig als Mittelspannungsverteilteransformatoren eingesetzt [KÜC-05], [KUE-08].

2.1.3 Gasisolierte Transformatoren

Für den Hochspannungsbereich können Trockentransformatoren in einem Druckgaskessel unter Schwefelhexafluorid SF_6 mit Folienisolierung realisiert werden. Der ölfreie Aufbau von gasisolierten Transformatoren ist vor allem in gasisolierten Schaltanlagen vorteilhaft, in denen SF_6 bereits vorhanden ist. SF_6 ist unter Normalbedingungen ein farb- und geruchloses, ungiftiges Gas, das unbrennbar ist und sich äußerst reaktionsträge, ähnlich wie Stickstoff, verhält. Gasisolierte Transformatoren gibt es seit den 1960er Jahren vor allem in Japan. Heute werden gasisolierte Transformatoren bis 275 kV und 300 MVA ausgeliefert.



Bild 2-5: Gießharztransformator (Quelle: Siemens AG)

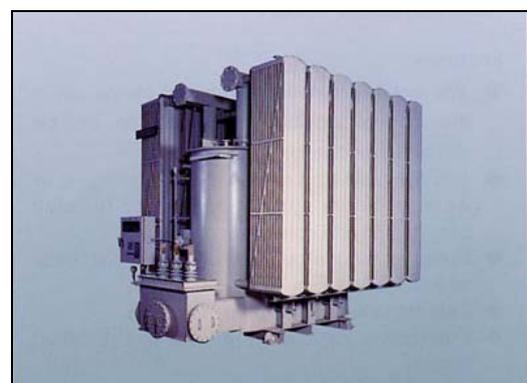


Bild 2-6: Gasisolierter Transformator mit SF_6 (Quelle: Japan AE Power Systems Corporation)

In Bild 2-5 ist ein Gießharztransformator dargestellt. Bild 2-6 zeigt einen gasisolierten Transformator mit SF_6 .

2.1.4 Supraleitende Transformatoren

Supraleitende Transformatoren werden bis zu einer Leistung von rund 1 MVA gefertigt und werden häufig im Schienenverkehr eingesetzt. Im Gegensatz zu herkömmlichen Transformatoren zeichnen sich supraleitende Transformatoren durch einen sehr hohen Wirkungsgrad aus. Ein konventioneller Bahntransformator hat einen Wirkungsgrad zwischen 90 % und 95 %. Supraleitende Transformatoren weisen einen Wirkungsgrad von rund 99 % auf, wobei hier der Energieaufwand für die Kühlung bereits berücksichtigt ist. Ein supraleitender Transformator hat genauso einen Eisenkern wie konventionelle Transformatoren, allerdings bestehen die Wicklungen aus supraleitenden Drähten, welche mit flüssigem Stickstoff auf Temperaturen zwischen 65 K und 77 K gekühlt werden. Der Transformator befindet sich in einem inneren Kessel, welcher ebenfalls mit LN_2 gefüllt ist. Diese Anordnung ist von einem äußeren Kessel umgeben, wobei der Bereich zwischen innerem und äußerem Kessel wie bei einer Thermoskanne zur thermischen Isolation evakuiert ist.

2.1.5 Kabeltransformatoren

Weiters gibt es auch Kabeltransformatoren, so genannte „Dryformer“. Grundlage dieser Technologie ist ein trockenes Polymerkabel mit zylindrischem Leiterquerschnitt und halbleitender äußerer Leitschicht. Im Unterschied zu dem bei Öltransformatoren verwendeten rechteckigen Leiterquerschnitt ergibt sich so eine gleichmäßigere Feldverteilung. Allerdings führen die allseitig für die volle Spannung isolierten Leiter zu einem relativ großen Wicklungsquerschnitt. Abhilfe schaffen hier eine geringere Windungszahl und ein erhöhter magnetischer Fluss, d. h. ein vergrößerter Eisenkern. Somit steigen jedoch die Leerlauf- und Teillastverluste an. Die Kurzschlussverluste sind aufgrund der großen Leiterquerschnitte vergleichsweise niedrig. Zwischen den Windungen befinden sich Kühlluftkanäle. Deshalb ergeben sich relativ geringe thermische Zeitkonstanten und eine geringere Überlastfähigkeit, vor allem bei kurzzeitigen sehr hohen Überlastungen [KÜC-05].

2.2 Öl-Zellulose-Isolierung

2.2.1 Allgemeines

Da sich die vorliegende Arbeit mit der Alterung von Transformatoren mit Öl-Zellulose-Isolierung beschäftigt, wird im Folgenden auf die beiden Isolierstoffe (Öl und Zellulose) sowie deren Struktur und Eigenschaften näher eingegangen.

2.2.2 Öl

Grundsätzlich unterscheidet man bei Isolierölen zwischen Mineralölen und synthetischen Isolierflüssigkeiten (Silikon- und Esterflüssigkeiten). Es gibt seit vielen Jahren Transformatoren, die mit Midel 7131 (synthetischer Ester) gefüllt sind, allerdings werden in Hochspannungstransformatoren zurzeit hauptsächlich Mineralöle verwendet. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich ausschließlich mit Mineralölen.

Mineralöl

Mineralöle sind die am häufigsten eingesetzten Isolieröle. Hauptsächlich werden sie zur Füllung von Transformatoren verwendet, deswegen werden sie auch oft als „Transformatoröle“ bezeichnet. Mineralöl wird durch fraktionierte Destillation aus Erdöl nach Entgasung, Entwässerung und Entsalzung des Rohproduktes gewonnen. Da sich die elektrischen Eigenschaften von Isolieröl mit zunehmendem Wasser- und Gasgehalt verschlechtern, muss es vor dem Einsatz behandelt werden. Dies geschieht in Aufbereitungsanlagen zur Entgasung und Entfeuchtung [MAN-03], [KUE-08].

Das Mineralöl hat folgende dielektrische Eigenschaften:

- Durchgangswiderstand ρ : $\approx 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ bei 25 °C
- Dielektrizitätszahl ϵ_r : 2,2 bei 25 °C (technische Frequenzen bis 1 MHz)
- Verlustfaktor (1 MHz) $\tan \delta$: 10^{-3} bei 25 °C (trockenes Öl)

Neu aufbereitetes Mineralöl soll nach [IEC 60156] eine Durchschlagsspannung von 50 kV bis 60 kV für die genormte Schlagweite von 2,5 mm bei kalottenförmiger Elektrodenform aufweisen [MAN-03], [KUE-08].

Grundbestandteile des Mineralöls:

- Paraffine (Kettenmoleküle ohne Doppelbindungen), Iso-Paraffine (mit Verzweigungen)
- Naphthene (ringförmige Kohlenwasserstoffe ohne Doppelbindungen)
- Aromate (Kohlenwasserstoffe mit Benzolringen)
- Olefine (ketten- oder ringförmige Moleküle mit Doppelbindungen)

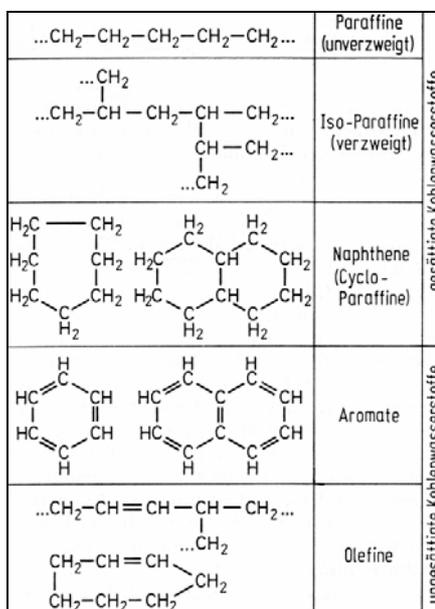


Bild 2-7: Molekülstrukturen der Kohlenwasserstoffe in Mineralölen [PUK-08]

Die langkettigen Paraffine verhindern das Fließen des Öls bei tiefen Temperaturen. Isolieröle für tiefe Temperaturen haben einen hohen Anteil an Naphthenen. Die Alterungsstabilität des Öls wird durch Olefine stark herabgesetzt, da diese durch die ungesättigten Doppelbindungen chemisch angreifbar sind.

Bei Zutritt von Sauerstoff und Licht führen Aromate ebenfalls zu einer beschleunigten Alterung. Aufgrund des Luftzutritts, der hohen Temperaturen sowie der katalytischen Wirkung von Leitermaterialien in Transformatoren bevorzugt man alterungsstabile Öle [KÜC-05].

Isolieröl ist durch die Aufnahme von Feuchtigkeit, Gaslösung, Verunreinigungen und insbesondere durch Oxidation alterungsgefährdet. Unter der gemeinsamen Einwirkung von Sauerstoff und Wärme, Strahlung oder Teilentladungen erfolgen verschiedene Oxidationsvorgänge. Kupfer wirkt katalytisch beschleunigend. Es bilden sich Säuren und unlöslicher Schlamm. Durch Vernetzungen über Sauerstoffbrücken verharzt das Isolieröl. Als Kondensationsprodukt entsteht Wasser, welches die elektrische Festigkeit herabsetzt.

Unter dem Einfluss von elektrischen Entladungen zersetzt sich Öl unter Gasbildung. Im Lichtbogen kommt es zur thermischen Zersetzung des Öls unter Bildung von Wasserstoff, Gasen und Kohlenwasserstoffen. Von den thermischen Eigenschaften sind die spezifische Wärme und die Dauerwärmebeständigkeit des Öls von besonderer Bedeutung [KÜC-05].

Inhibierte und passivierte Isolieröle

Inhibierte Isolieröle enthalten synthetische Zusätze, die in geringen Mengen zugegeben werden, um bestimmte Eigenschaften zu verbessern. Diese Zusätze in Form von phenolischen oder aminischen Verbindungen verzögern als Oxidationsinhibitoren den Alterungsprozess durch Blockierung reaktionsfähiger Radikale. Häufig verwendet man 2,6-Ditertiär-butyl-phenol (DBP) und 2,6-Ditertiär-butyl-phenol-para-cresol (DBPC), wie in Bild 2-8 und Bild 2-9 dargestellt.

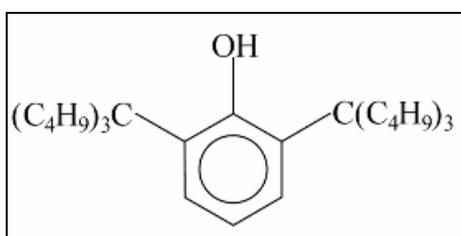


Bild 2-8: Oxidationsinhibitor DBP [PUK-08]

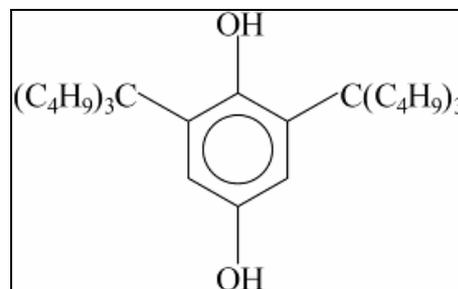


Bild 2-9: Oxidationsinhibitor DBPC [PUK-08]

Metalle, insbesondere Kupfer, beschleunigen die Ölalterung katalytisch. Durch Zugabe von Passivatoren wird die katalytische Wirkung von Kupferoberflächen durch Anlegen eines Schutzfilms verringert und die gelösten Anteile werden als Komplex gebunden. Der Einsatz von Passivatoren wird in Kombination mit Inhibitoren empfohlen [PUK-08].

Synthetische Isolierflüssigkeiten

Neben den Mineralölen gibt es noch synthetische Isolierflüssigkeiten, deren Einsatz in den letzten Jahren immer mehr gestiegen ist. Vor allem Esterflüssigkeiten haben sich bereits in Verteiltransformatoren bewährt. Synthetische Isolierflüssigkeiten kann man einteilen in Silikonflüssigkeiten und Esterflüssigkeiten, wobei man zwischen natürlichem Ester und synthetischem Ester unterscheiden muss.

Silikonflüssigkeiten zeichnen sich durch einen hohen Flammpunkt und Brennpunkt aus. Diese Werte liegen etwa doppelt so hoch wie bei Mineralölen. Außerdem sind sie chemisch stabil und somit alterungsbeständig. Nachteilig für den Einsatz in Hochspannungstransformatoren ist die geringere elektrische Festigkeit bei großen Ölstrecken. Silikonöle werden wegen des hohen Preises nur dann eingesetzt, wenn dies aufgrund der thermischen Belastung oder aus Gründen des Brandschutzes erforderlich ist.

Esterflüssigkeiten haben ein hohes Wasseraufnahmevermögen (2700 ppm bei 20 °C). Die Werte für Flammpunkt und Brennpunkt liegen, wie bei den Silikonflüssigkeiten, ebenfalls fast doppelt so hoch wie bei typischen Mineralölen [KÜC-05].

2.2.3 Zelluloseaufbau

Um die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Zellulose besser verstehen zu können, muss neben der chemischen Beschaffenheit des Moleküls auch die Morphologie und Struktur im festen Körper betrachtet werden [SAG-03].

Molekulare Struktur der Zellulose

Unter Zellulose versteht man ein Kohlehydrat mit der allgemeinen Formel $C_6H_{10}O_5$. Dieses setzt sich aus 44 % bis 45 % Kohlenstoff, 6 % bis 6,5 % Wasserstoff und die restliche Menge Sauerstoff zusammen. Die molekulare Struktur der Zellulose besteht aus β -(1,4)-glykosidisch verknüpften D-Glucosemoleküle, mit β -Cellobiose als kleinster Wiederholeinheit. Somit ergibt sich eine lineare, unverzweigte Molekülkette, deren Endgruppen sich unterschiedlich verhalten. Das Kettenende mit der Hydroxylgruppe am C-1 Kohlenstoffatom nach Umlagerung in eine Aldehydgruppe verfügt über reduzierende Eigenschaften. Die Endgruppe mit der alkoholischen Hydroxylgruppe an der C-4 Position weist nicht-reduzierende Eigenschaften auf [SAG-03].

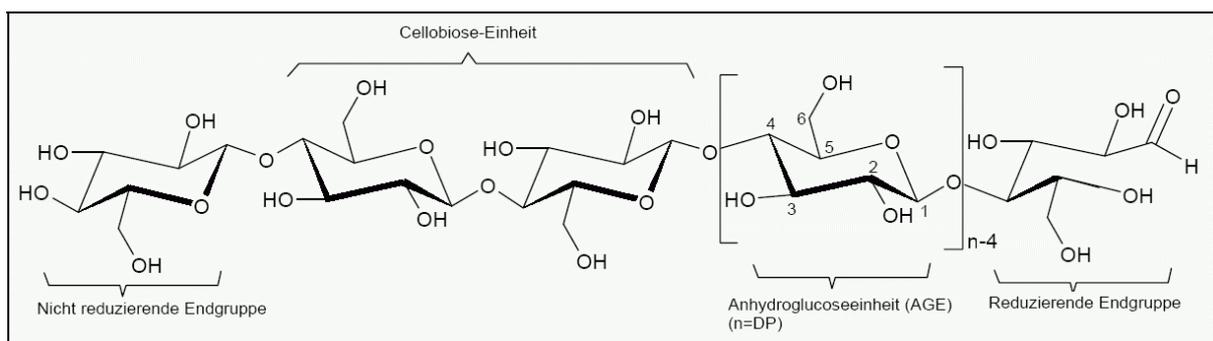


Bild 2-10: Chemischer Aufbau der Zellulose [KLO-OJ]

Die einzelnen Pyranoseringe entlang der Zellulosekette, die so genannten Anhydroglucoseeinheiten (AGE), sind abwechselnd um 180° gedreht und liegen dabei in der energetisch günstigen 4C_1 -Sesselkonformation¹ vor [PET-04].

¹ 4C_1 bedeutet, dass sich das Atom C-4 oberhalb, das Atom C-1 unterhalb der Ringebene befindet.

Die Molekülgröße der Zellulose wird mit dem durchschnittlichen Polymerisationsgrad beschrieben (engl.: *degree of polymerization, DP*). Dieser gibt die mittlere Anzahl der in einem Makromolekül enthaltenen Anhydroglucoseeinheiten an. In natürlichen Fasern werden Polymerisationsgrade von 1000 bis 15000 erreicht. Bei der Verarbeitung der Zellulosefasern wird die Kettenlänge meist drastisch verkürzt [SAG-03].

Die Anzahl der Kettenspaltungen η ergibt sich aus dem Polymerisationsgrad im Neuzustand (DP_{new}) und dem mittleren Polymerisationsgrad nach der Alterung (DP_{old}).

$$\eta = \frac{DP_{new}}{DP_{old}} - 1 \quad (2.1)$$

Die Zellulosemoleküle sind zu Elementarfibrillen zusammengelagert. In der Zellulose bilden sich Bereiche kristalliner Ordnung durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen. Innerhalb dieser Elementarfibrillen gibt es Bereiche hoher und geringer Ordnung. Die Elementarfibrillen fügen sich zu Mikrofibrillen zusammen. Aus diesen entstehen dann Fibrillen und schlussendlich dann Fasern. Bild 2-11 zeigt die Strukturhierarchie in der Holzfaser [WEI-99], [KUE-08].

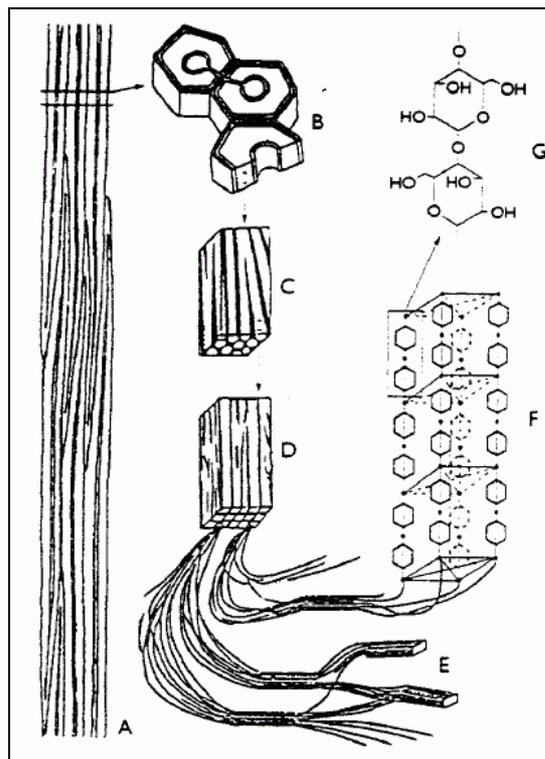


Bild 2-11: Strukturhierarchie der Holzfaser (A Faser, B Faserquerschnitt, C Fibrille, D Mikrofibrille, E Elementarfibrille, F Elementarzelle, G Zelluloseeinheit) [WEI-99]

Übermolekulare Struktur der Zellulose

Durch die drei Hydroxylgruppen (OH) im Anhydroglucosering sowie die beiden Brückensauerstoffe (O) entstehen stabile übermolekulare Ordnungszustände (0,5 nm bis 50 nm). Es kommt zur Ausbildung langer, flacher, bandartiger Ketten, welche durch ein System von intra- und intermolekularen Wasserstoffbrücken (H) verknüpft sind (Bild 2-12). Die Wasserstoffbrücken-Bindung $O(6)H - O(3)$ ist intermolekular (rot). Die zwei intramolekularen Verbindungen $O(2)H - O(6)$ und $O(3)H - O(5)$ sind in blau eingezeichnet.

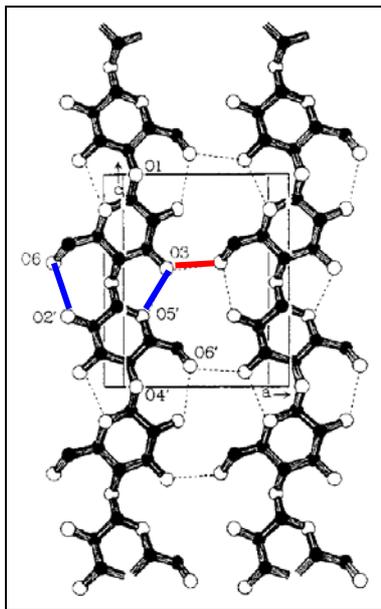
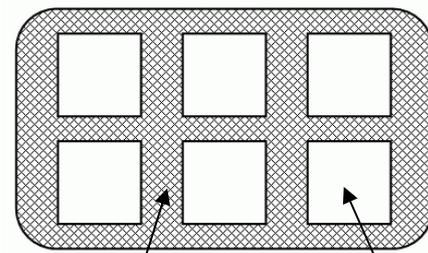


Bild 2-12: Wasserstoffbrücken zwischen zwei Zelluloseketten nach [SAG-03]



amorphe Bereiche

kristalline Bereiche

Bild 2-13: Schematische Darstellung der Sekundärwand einer Faser [KUE-08]

Somit entsteht ein Faserverband mit kristallinen und amorphen Bereichen, wie in Bild 2-13 dargestellt [SAG-03].

2.2.4 Zellulosematerialien im Transformator

Im Transformatorenbau verwendet man Zelluloseprodukte in der Form von Papier bzw. Transformerboard als feste Isolierstoffe. Transformerboard stellt ein dickes Isolierpapier höchster Qualität dar. Papier und auch Transformerboard werden beide aus ungebleichter Sulfatzellulose hergestellt. Vorzugsweise wird der Zellstoff aus nordischen (z. B. skandinavischen und kanadischen) Nadelhölzern (z. B. Fichten und Kiefern) gewonnen. Diese liefern aufgrund ihrer langsam und dicht gewachsenen Fasern den Rohstoff für Materialien für hohe mechanische Beanspruchungen [MOS-79], [KUE-08].

Kraftpapier (nicht thermostabilisiertes Papier)

Für die Papierherstellung benötigt man Alpha-Zellulose, ein aus Glucoseeinheiten bestehendes, kettenförmiges, hochpolymeres Kohlehydrat mit einem Polymerisationsgrad von rund 2000. Eine zweite wichtige Komponente der pflanzlichen Rohstoffe ist die Hemi-Zellulose mit einem Polymerisationsgrad kleiner als 200 [MOS-79], [KUE-08].

Diese erleichtert die Bildung von Wasserstoffbrücken und erhöht dadurch die Festigkeit der Fasern, wenn ihr Anteil unter 10 % bleibt. Der Anteil an Zellulosefasern im Holz liegt zwischen 40 % und 80 %. Im Holz sind noch verschiedene andere Substanzen enthalten, wie z. B. Lignin, welche die Fasern fest miteinander verkitten. Lignin und sonstige Verunreinigungen werden durch verschiedene chemische Prozesse von der einzelnen Faser getrennt. Anschließend ist ein sorgfältiges Auswaschen erforderlich. Die Zellulose selbst darf bei diesen Prozessen und der anschließenden Weiterverarbeitung zu Papier und Transformerboard nicht angegriffen werden [MOS-79], [KUE-08].

Als Kraftpapier bezeichnet man Papier mit besonderer mechanischer Widerstandsfähigkeit, vor allem mit hohen Festigkeitsmerkmalen (Bruchkraft, Bruchdehnung, Arbeitsaufnahmevermögen). Es besteht überwiegend aus Kraftzellstoff (ungebleichter Natron- oder Sulfat-Zellstoff, meist aus langfaserigem Nadelholz), der nach einem alkalischen Aufschlussverfahren hergestellt wird [KUE-08].

Thermostabilisiertes Papier

Der Zweck, Isolierpapier thermisch zu stabilisieren, ist die Neutralisation der Säureproduktion durch Hydrolyse des Stoffes über die Lebensdauer des Transformators [IEC 60076-7].

Alterungseffekte werden entweder durch partielle Neutralisation von wassererzeugenden Stoffen (Melamin, Dicyandiamid, Polyacrylamid) oder durch Blockierung der Wasserentstehung durch Verwendung von Stabilisatoren (Cyanethylierung) reduziert. Die letztere Methode erfordert eine Modifizierung der Zellulose im Zellstoffstadium und ist daher ein komplizierter Prozess und wird nicht mehr angewendet.

Alle Prozesse ergeben einen erhöhten Stickstoffgehalt in der festen Isolierung (Dicyandiamid und Melamin haben beide einen sehr hohen Stickstoffgehalt von 67 %), jedoch ist die Trocknung nicht standardisiert und die Konzentration der Additive kann variieren [Cigré 323].

Folgende Chemikalien werden zur Thermostabilisierung eingesetzt:

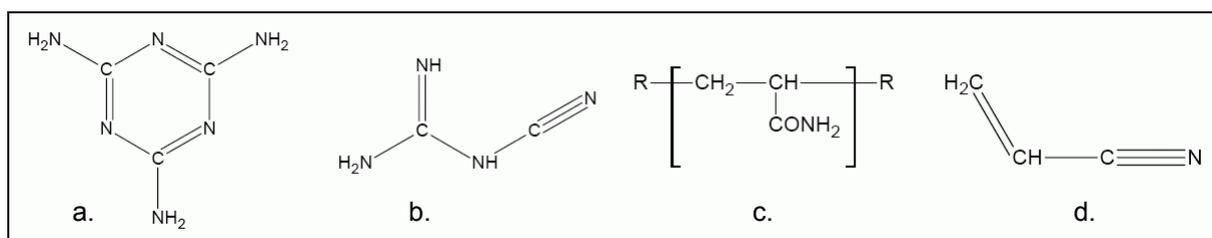


Bild 2-14: Chemikalien zur Thermostabilisierung: Melamin (a), Dicyandiamid (b), Polyacrylamid (c) und Acrylnitril (d) [Cigré 323]

Die Wirkungsweise dieser Additive ist die folgende:

- Die Additive sind leicht basisch. Sie neutralisieren die durch die Alterung von Öl und Zellulose entstehenden Säuren. Durch die Elimination der Säuren aus dem System entfällt deren beschleunigende Wirkung auf die Alterung der Zellulose.
- In einem sauren Umfeld reagieren die Substanzen mit Wasser (unter Bildung von Kohlendioxid CO₂ und Ammoniak NH₃). Der Wasserentzug wirkt sich wiederum positiv auf die Alterung der Zellulose aus.

Ein wesentlicher Vorteil von thermostabilisiertem Papier ist die bessere Resistenz gegen den Verlust der physikalischen Festigkeit im Betrieb, d. h. es behält einen viel höheren Prozentsatz seiner Zug- und Reißfestigkeit wenn es erhöhten Temperaturen ausgesetzt ist [IEC 60076-7].

Häufig wird der Ausdruck „55 °C-rise paper“ für normales (nicht thermostabilisiertes) Papier und „65 °C-rise paper“ für thermostabilisiertes Papier verwendet. Die Werte beziehen sich auf die mittlere Ölerwärmung und weisen darauf hin, dass die ausgelegte Hotspot-Temperatur mit thermostabilisiertem Papier höher ist als mit unbehandeltem Papier.

Es hat sich in Versuchen und auch in der Praxis gezeigt, dass qualitativ hochwertiges thermostabilisiertes Papier bei gleicher Beanspruchung eine längere Lebensdauer erreicht als normales Kraftpapier. Dies erlaubt einen erhöhten dauerhaften Lastbetrieb des Transformators [Cigré 323].

Pressspan

Pressspan ist eine vornehmlich aus hochwertigen Zellulosefasern bestehende, schichtweise aufgebaute, gepresste Feinpappe nach [IEC 60641]. Bei Flächengewichten größer 225 g/m² spricht man von Pappe. Der Pressspan wird mit Polyesterkleber (nicht wässriges Polyesterharz) verklebt.

Tabelle 2-1: Pressspantypen

<i>Type</i>	<i>Beschreibung</i>
PSP 3050	Kalandrierter Standard-Pressspan
PSP 3051 (TIII B 4.1)	Formbarer Pressspan
PSP 3052 (TIV B 3.1)	Harter, formstabiler, vorverdichteter Pressspan

Eine detaillierte Beschreibung der einzelnen Pressspantypen sowie ihre Herstellung und Eigenschaften werden in [MOS-79] näher beschrieben.

Schichtholz

Kunstharz-Pressholz ist gemäß [IEC 61061-1] (früher [DIN 7707 Teil 2]) ein Schichtholzpressstoff, der aus Rotbuchen-Furnieren (*Fagus silvatica*) und härtbarem Kunstharz, unter Einwirkung von Temperatur und Druck, hergestellt ist. Dieser Produktionsprozess verleiht dem Kunstharz-Pressholz besondere Eigenschaften. Beim C4R (KP 20224) sind die Furniere (Faserrichtung) kreuzweise geschichtet. Mindestanzahl der Furniere pro cm Dicke = 7, nach [IEC 61061-1].

3 Einflussgrößen auf die Öl-Zellulose-Isolierung

3.1 Allgemeines über Einflussgrößen

Die Zellulose und das Öl bilden das untrennbare Isolationssystem im Transformator. Die auf die Öl-Zellulose-Isolierung einwirkende Temperatur ist der einflussreichste Alterungs-Parameter für die Änderung der elektrischen und mechanischen Stoffeigenschaften. Weitere wichtige Einflussgrößen auf die Alterung der festen und flüssigen Isolierung sind neben hohen Temperaturen und Zeit auch das Vorhandensein von Wasser und Sauerstoff im Isoliersystem.

Weiters wirken sich Zellulosequalität (Kraftzellulose oder thermostabilisierte Zellulose), Art des Luftabschlusses am Transformator (offenes / geschlossenes System) sowie die Art der Alterung (konstante Temperatur oder Temperaturzyklen) auf die Alterung aus.

Zusammenfassend können folgende Einflussgrößen definiert werden:

- Temperatur und Zeit
- Feuchtigkeit
- Zellulosequalität
- Sauerstoff (Art des Luftabschlusses am Transformator)
- Konstante oder zyklische Alterung (mit / ohne Temperaturzyklen)
- Sonstige (Elektrisches Feld und Kurzschlussdauer)

3.2 Temperatur und Zeit

Die Spaltvorgänge der Zellulose-Makromoleküle bei der Pyrolyse (thermo-kinetischer Abbau) werden dadurch hervorgerufen, dass sich die durch die Wärme zugeführte Schwingungsenergie vieler Atome und Atomgruppen zeitweise auf einzelne C-H-, C-O und C-C-Bindungen konzentriert und diese aufbricht. Die dabei entstehenden Spaltprodukte sind Kohlenmonoxid (CO), Kohlendioxid (CO₂), Wasser (H₂O), Wasserstoff (H₂) und sehr geringe Mengen Methan (CH₄).

Das gesamte letzte Molekül am Ende einer Kette kann ebenfalls abgetrennt werden und zusammen mit den Ölkomponenten in andere Substanzen, wie Säuren oder Schlamm umgewandelt werden, worauf in Kapitel 4.6.2 näher eingegangen wird.

Die Ölalterung unter hoher thermischer Belastung ist ähnlich jener der Zellulose durch chemische Reaktionen gekennzeichnet. Wesentlich für die Stabilität der Ölmoleküle ist die Bindungsenergie der C-H- und C-C-Einfach- und -Doppelbindungen [MOS-87].

3.3 Feuchtigkeit

Neben der Temperatur ist die Feuchtigkeit ein weiterer bedeutender Parameter bei der Alterung des Öl-Zellulose-Isoliersystems. Hauptsächlich wirkt Wasser auf die Alterung der Zellulose (Hydrolyse). Aufgrund der hygroskopischen Wirkung des Molekül- und Faseraufbaus (Kapillaren) können sich Wassermoleküle an die Zelluloseketten hängen und begünstigen so deren thermo-hydrolytischen Abbau.

Wasser entsteht einerseits beim thermo-kinetischen Abbau der Zellulose und andererseits durch die Ölalterung. Die zu Beginn der Alterung bereits vorhandene Feuchtigkeit und das durch die Abbaureaktionen der Zellulose und des Öls gebildete Wasser führen neben dem thermo-kinetischen Abbau zusätzlich zur Zersetzung der Kettenmoleküle.

Wasser entsteht als Reaktionsprodukt beim Abbau und wird gleichzeitig zum Abbau der Zellulose benötigt. Es hat somit die negative Eigenschaft, dass es dauernd den Alterungsvorgang der Zellulose beschleunigt (Bild 3-1). Die Ölalterung wird im Gegensatz zur Zellulosealterung kaum beeinflusst [MOS-87].

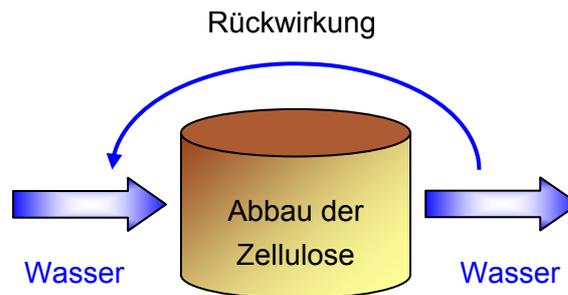


Bild 3-1: Wasser ist Einflussgröße und gleichzeitig Alterungsprodukt

Wechselwirkung im Öl-Zellulose-Isoliersystem

Im Neuzustand haben Leistungstransformatoren einen Feuchtegehalt in der Zellulose von 0,5 %. Im Laufe der Zeit steigt dieser Feuchtegehalt vor allem in Abhängigkeit von der Wärmebeanspruchung auf mehrere Prozent an. Am Anfang ist dieser erhöhte Feuchtegehalt noch unproblematisch, bei Erreichen höherer Feuchtwerte kann es jedoch zu verstärkten Teilentladungsaktivitäten kommen. Vor allem bewirkt Wasser im Papier eine Aufspaltung der Zellulosemoleküle (Depolymerisation), worauf in Kapitel 4.3.1 und Kapitel 4.6 eingegangen wird [BUE-05].

Temperaturschwankungen führen zu einer Verschiebung des Feuchteanteils zwischen Öl und Papier. Mit steigender Temperatur geht die Feuchtigkeit vom Papier in das Isolieröl über. Mit sinkender Temperatur wandert die Feuchtigkeit wieder vom Öl in das Papier zurück. Dieses Zusammenspiel im Feuchteverhalten der beiden Komponenten Öl und Papier wirkt sich positiv auf die Dauerbeständigkeit und Zuverlässigkeit im praktischen Einsatz aus. Die Einstellung eines neuen Feuchtigkeitsgleichgewichts geht nicht schlagartig sondern benötigt einige Zeit. Rasche Temperaturschwankungen führen zu unzulässigen Feuchteverhältnissen im Papier bzw. Isolieröl und sollten vermieden werden [KUE-08].

Der Gleichgewichtszustand in einem Öl-Papier-Isoliersystem eines Transformators ist dann erreicht, wenn der Teilchendichtestrom gleich Null ist. Ein Quasi-Gleichgewichtszustand liegt bei einem konstanten Teilchendichtestrom vor. Partialdruckunterschiede innerhalb des Isolierverbundes, welche durch Wärme- und/oder Konzentrationsverteilungen entstehen, verursachen diesen Teilchendichtestrom [BUE-05], [KUE-08].

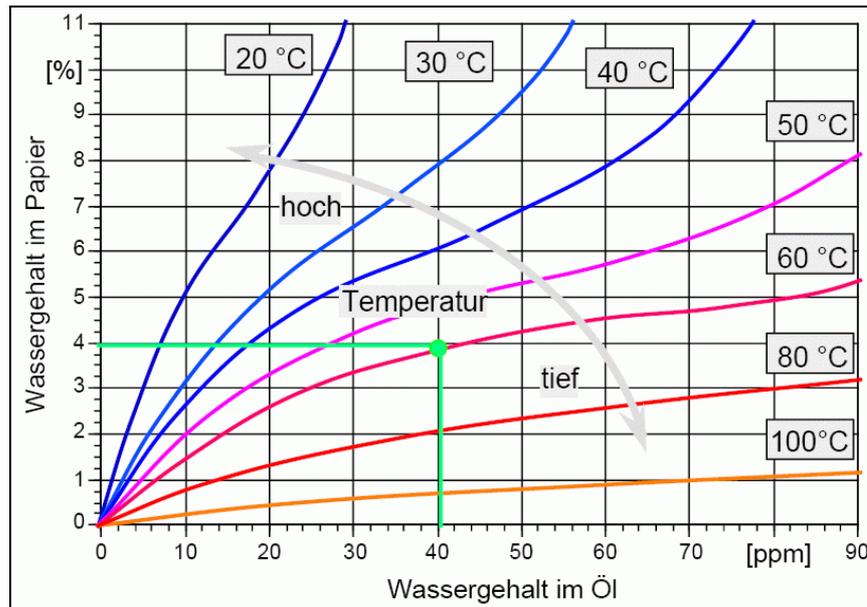


Bild 3-2: Feuchtigkeitsgleichgewicht Öl-Zellulose (Quelle: IEH Hannover, Jahresbericht 2000)

In der Literatur findet man einige Gleichgewichtskurven, auch Nielsen-Diagramm oder Piper-Chart genannt, welche den Zusammenhang von Isolierölfeuchte in ppm und Papierfeuchte in Prozent darstellen (Bild 3-2).

3.4 Zellulosequalität

Eine weitere wichtige Einflussgröße auf die Alterung von Transformatoren ist die Zellulosequalität. Wie bereits in Kapitel 2.2.4 beschrieben wurde, unterscheidet man bei Isolierpapieren zwischen Kraftpapier und thermostabilisiertem Papier. Im Weiteren wird nun der Einfluss von Kraftpapier und thermostabilisiertem Papier bei einzelner (Kapitel 3.4.1 und 3.4.2) sowie gemeinsamer Anwendung (Kapitel 3.4.3) auf die Alterung beschrieben.

3.4.1 Kraftpapier

Bei Kraftpapier verdoppelt sich die Alterungsrate für einen Temperaturanstieg von 6 K bis 8 K. Die Lebenserwartung ist umgekehrt proportional zum Wassergehalt und bei ungefähr 2 % reduziert sich die Lebensdauer um einen Faktor von 10. Das Vorhandensein von Sauerstoff verdoppelt die Alterungsrate von Kraftpapier. Außerdem nimmt der Feuchtegehalt pro Kettenspaltung η um 0,5 % zu.

3.4.2 Thermostabilisiertes Papier

Im Vergleich zu normalem Kraftpapier altert thermostabilisiertes Papier um den Faktor 1,5-mal bis 3-mal langsamer. Die alterungsbeschleunigende Wirkung von Wasser, wie sie in Kapitel 3.3 erläutert wurde, ist bei thermostabilisiertem Papier stark reduziert. Alterungsuntersuchungen haben gezeigt, dass thermostabilisiertes Papier mehr Säuren erzeugt als normales Kraftpapier. Während bei der Alterung von Kraftpapier Wasser erzeugt wird, verbraucht thermostabilisiertes Papier dieses vielmehr [Cigré 323].

3.4.3 Kombination – Kraftpapier und Thermostabilisiertes Papier

In Kapitel 3.4.1 und Kapitel 3.4.2 wurde Kraftpapier und thermostabilisiertes Papier jeweils einzeln für sich betrachtet. Die im Transformator verwendeten Zellulosematerialien sind jedoch immer eine Kombination aus Kraftpapier und thermostabilisiertem Papier. Diese Kombination hat allerdings Auswirkungen auf das Alterungsverhalten der jeweiligen Materialien, wie in Bild 3-3 dargestellt.

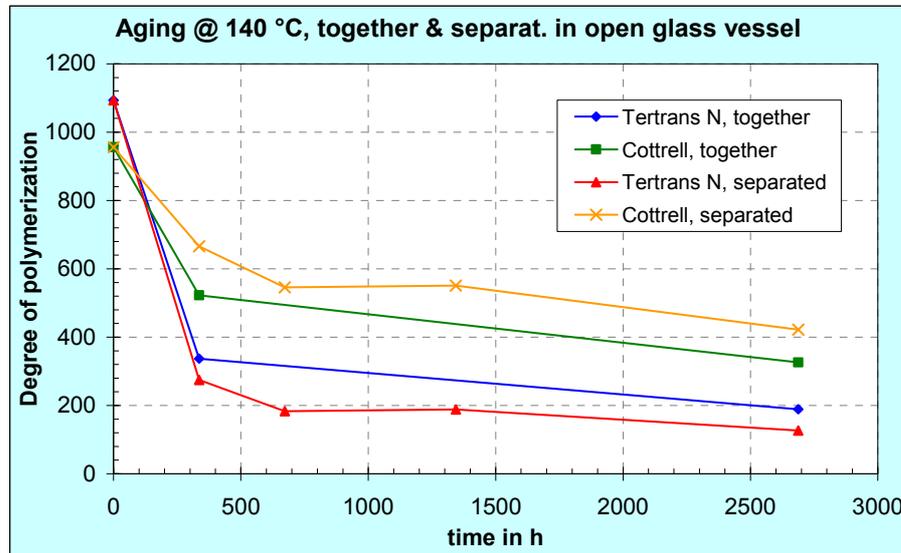


Bild 3-3: Alterung von Kraftpapier und thermostabilisiertem Papier – einzeln und gemeinsam

Kraftpapier (Tertrans N) alleine im Öl altert am schnellsten. Thermostabilisiertes Papier (Cottrell) im Öl zeigt den langsamsten Alterungsverlauf. Die gemeinsame Alterung der beiden Materialien im Öl zeigt jedoch eine gewisse Wechselwirkung. Die Differenz von Kraftpapier und thermostabilisiertem Papier wird kleiner. Offenbar wird Kraftpapier (Tertrans N) auf Kosten des thermostabilisierten Papiers (Cottrell) verbessert.

3.5 Sauerstoff

Die im Transformator befindliche Isolierflüssigkeit hat eine thermische Ausdehnung, welche kompensiert werden muss. Der Volumenausdehnungskoeffizient von Isolierflüssigkeiten beträgt ca. $7 \cdot 10^{-4}/K$ bis $10 \cdot 10^{-4}/K$. Bei einer Temperaturerhöhung von 100 K ergibt sich eine Volumenzunahme von 7 % bis 10 %.

Systeme zur Kompensation der thermischen Ausdehnung des Öls sind (Bild 3-4):

- Hermetisch geschlossenes Gehäuse mit rechteckigem Querschnitt (1)
- Hermetisch geschlossenes Gehäuse mit metallischen Dehnzellen oder Faltenbalg (2)
- Hermetisch geschlossenes Gehäuse mit Gaspolster (3)
- Offenes Gehäuse mit Ausgleichsgefäß und Trocknungsvorlage (4)

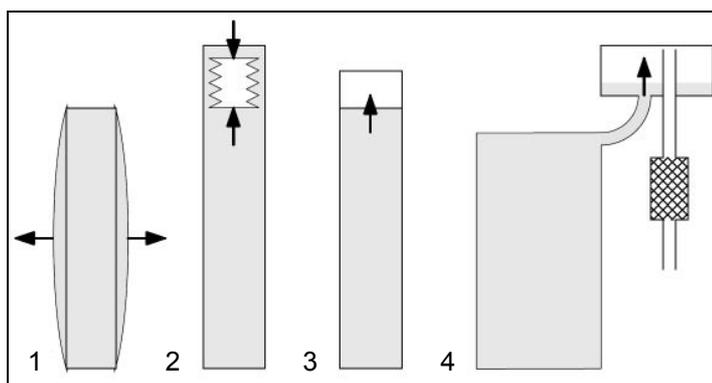


Bild 3-4: Kompensation der thermischen Ausdehnung des Öls [KÜC-05]

Je nach Art des Gehäuses (offenes / geschlossenes) ergibt sich ein Sauerstoff- und (trotz Trocknungsvorlage) ein gewisser Feuchtigkeitszugang für das Öl-Zellulose-Isoliersystem, was sich wiederum negativ auf die Alterung auswirkt.

Bei einem offenen Expansionssystem gibt es einen permanenten Austausch mit der Umgebung, was vor allem bei Temperaturunterschieden zwischen innen und außen auftritt. Dadurch ist eine ständige Sauerstoffzufuhr (über den Silicagel-Luftentfeuchter) möglich, wobei jedoch zu beachten ist, dass das Öl während der Alterung mit Zersetzungsprodukten (z. B. CO, CO₂) sowie mit Stickstoff aus der Luft angereichert oder sogar gesättigt wird, sodass eine weitere Sauerstoffaufnahme behindert wird. Vor allem am Beginn der Alterung reagiert der Sauerstoff mit den reichlich vorhandenen, leicht oxidierbaren Komponenten.

In den hermetisch geschlossenen Gehäusen dagegen ist jeglicher Gasaustausch mit der Umgebung unterbunden. Der Alterungsvorgang des Öl-Zellulose-Isoliersystems ist von außen aufgrund des fehlenden Sauerstoffzutritts unbeeinflussbar [MOS-87].

Untersuchungen in [MOS-87] haben gezeigt, dass der *DP*-Wert, welcher den Alterungszustand der Zellulose charakterisiert, im geschlossenen System weniger stark abnimmt als im offenen System. Außerdem steigt der Wassergehalt in der Zellulose im geschlossenen System geringfügig stärker an als im offenen, im Gegensatz zum Feuchtigkeitsgehalt im Öl, welcher im offenen System wesentlich höher ist.

Hierfür gibt es zwei Effekte, die verschieden stark in Erscheinung treten:

- Im offenen System herrschen Feuchtigkeitsgleichgewichtszustände zwischen Zellulose, dem Öl und der das Öl kontaktierenden Luft. Bei fortgeschrittener Alterung wird Wasser aus dem System über das Luftpolster entfernt.
- Ein höherer Feuchtigkeitsgehalt im offenen System kann dadurch entstehen, dass vermehrte Reaktionen des Sauerstoffs mit den Ölmolekülen unter Wasserbildung stattfinden.

Die Säureproduktion ist bei sehr hoher thermischer Beanspruchung primär auf den thermo-kinetisch bedingten Abbau der Zellulose und weniger auf den Einfluss des Sauerstoffs auf die Ölmoleküle zurückzuführen. Dies zeigt sich im unwesentlich tieferen Säuregehalt im Öl bei geschlossenen Systemen.

3.6 Konstante oder zyklische Alterung

Eine weitere wichtige Einflussgröße ist die Belastung des Transformators. Eine permanente konstante Belastung (und auch konstante Temperatur) wirkt sich anders auf das Öl-Zellulose-Isoliersystem aus, als ständige Lastwechsel und damit verbundene Temperaturzyklen. Konstante Betriebstemperaturen über eine längere Zeitdauer sind im Transformator unwahrscheinlich (Ausnahme: Kraftwerke für Dauerlast). Eine kurzzeitige Überbelastung (erhöhte Temperatur) ergibt eine schnellere Alterungsrate, welche in Kapitel 4.2.1 ausführlicher beschrieben wird. Messungen in [MOS-87] haben ergeben, dass bei konstanter Temperatur der DP -Wert stärker abnimmt als bei zyklisch ändernder Temperatur. Grund hierfür ist hauptsächlich die sehr viel höhere Wasserkonzentration in der Zellulose, welche den thermo-hydrolytischen Abbau der Zellulose beschleunigt. Der wesentlich geringere Wassergehalt in der Zellulose und gleichzeitig höhere Wassergehalt im Öl bei zyklisch ändernder Temperatur im Gegensatz zur konstanten Temperatur ist mit den Ausgleichs- und Austauschvorgängen zu begründen. Durch die Temperaturzyklen kommt es zu einem regelmäßigen Austausch zwischen Zellulose und Öl sowie zwischen Öl und Luft.

Viel wichtiger ist jedoch, dass die Temperaturschwankungen zu einer ständigen Verschiebung des Feuchtigkeitsanteils zwischen Öl und Papier führen (Kapitel 3.3). Bei konstanten Temperaturen sind diese Austauschvorgänge nicht möglich. Temperaturzyklen aktivieren im Allgemeinen die Austauschvorgänge zwischen Zellulose und Öl (und Luft bei offenen Systemen) hinsichtlich Feuchte- und Gasgehalt im System. Tendenziell wird in das System mit Temperaturzyklen mehr Sauerstoff eingebracht als bei konstanter Temperatur und dadurch kommt es zu einer beschleunigten Ölalterung.

Laut [POT-08] ist die Alterung bei Feuchtigkeitsänderungen während der Alterung stärker als bei konstanten Bedingungen. Die Gründe liegen wahrscheinlich im mechanischen Stress, der durch Quellung / Dequellung induziert wird. Der Vorgang der Quellung wird in Kapitel 4.3.4 ausführlich beschrieben. Für praxisnahe Alterungsversuche am Öl-Zellulose-Isoliersystem müssen Temperaturzyklen, welche den Alterungsprozess sowohl von Zellulose als auch von Öl beeinflussen, unbedingt beachtet werden.

3.7 Sonstige Einflussgrößen

3.7.1 Elektrisches Feld

Die durch das elektrische Feld (im Transformator: $E < 5 \text{ kV/mm}$) eingebrachte Energie reicht nicht aus, um die Bindungen der Zellulose- und Ölmoleküle durch beschleunigte Ladungsträger zu spalten. Es ist jedoch möglich, dass die elektrische Feldstärke die durch Zufuhr thermischer Energie gebildeten Ionen trennt und so ihre Rekombination behindert. Dadurch erhöht sich der Verlustfaktor im homogenen Feld. Dieser Effekt ist jedoch nur am Beginn der Alterung erkennbar, wo die Produktionsrate gasförmiger und ionischer Zersetzungsprodukte groß ist. Die elektrische Feldstärke könnte somit den Alterungsprozess des Öl-Zellulose-Isoliersystems schwach beeinflussen. Die elektrische Alterung und elektrisch-thermisch kombinierte Alterung eines Öl-Feststoff-Isoliersystems wurden in [MOS-87] genauer untersucht.

3.7.2 Kurzschlussdauer

In diesem Kapitel wird der Einfluss eines Kurzschlusses auf den Lebensdauerverbrauch eines Transformators infolge thermischer Alterung der Zelluloseisolierung analysiert. Somit ist die Kurzschlussdauer keine direkte Einflussgröße auf das Öl-Zellulose-Isoliersystem, sondern bewirkt eine thermische Alterung durch den Temperaturverlauf in der Fehler- und Nachfehlerphase.

Das thermische Verhalten eines Transformators wird durch das in Bild 3-5 dargestellte Ersatzschaltbild beschrieben.

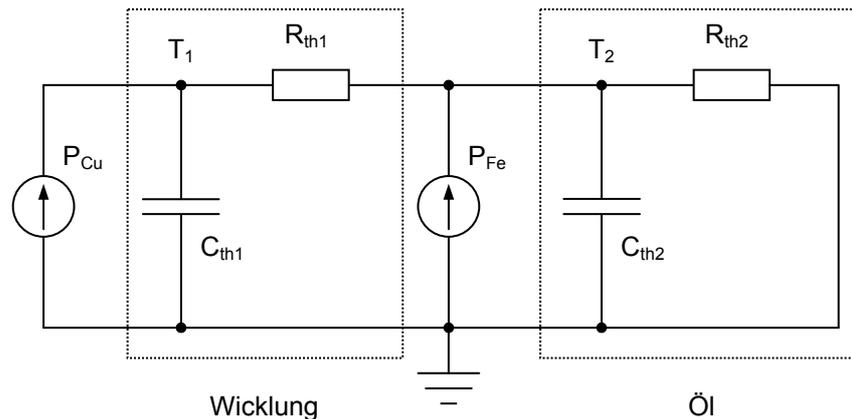


Bild 3-5: Das thermische Ersatzschaltbild eines Transformators im normalen Betrieb [HAY-03]

- P_{Cu} ... Kupferverluste in W
- P_{Fe} ... Eisenverluste in W
- C_{th1} ... Wärmekapazität der Wicklung in J/K
- C_{th2} ... Wärmekapazität des Kühllöls, des Eisenkerns und der Konstruktionsteile in J/K
- R_{th1} ... Wärmewiderstand der Wicklungsisolierung in K/W
- R_{th2} ... Äußerer Wärmewiderstand in K/W

Die Berechnungen in [HAY-03] am Beispiel eines realen 340 MVA Transformators haben ergeben, dass die thermische Alterung infolge eines Kurzschlusses nicht bedeutend ist. Die maximalen Fehlerabschaltzeiten in Mittel- und Hochspannungsnetzen liegen normalerweise weit unter 5 Sekunden (150 ms bis 1 s). Deswegen kann aus thermischer Sicht der Einfluss eines Kurzschlussstroms auf eine vorzeitige Alterung der Zelluloseisolierung vernachlässigt werden.

4 Alterung von Transformatoren

4.1 Grundsätzliches

In Leistungstransformatoren bildet die Feststoffisolierung, bestehend aus Transformerboard gemeinsam mit Öl als Isolier- und Kühlflüssigkeit die Hauptisolierung. Transformerboard wird verwendet, um die spannungsführenden Teile eines Transformators gegen die geerdeten Teile zu isolieren. Bei der Auslegung des Öl-Zellulose-Isolationssystems nutzt man das Prinzip des Barriereeffektes [MOS-79].

Die Aufgabe der Barrieren besteht vor allem darin, die Festigkeit der Ölspalte durch Unterteilung in engere Teilspalte zu steigern. Wird der Ölspalt durch Barrieren in engere Teilspalte unterteilt, erhöht sich die Festigkeit, so dass die gleiche Spannung auf einer kürzeren Strecke isoliert werden kann. Wegen der höheren Dielektrizitätszahl des Pressspans ($\epsilon_r = 5,1$ bis $6,1$) wird das Feld weitgehend aus den Barrieren in die Ölspalte ($\epsilon_r = 2,2$) gedrängt.

Den ersten Untersuchungen Montsingers [MON-30] zufolge ist die Temperatur der einflussreichste Parameter auf das Alterungsverhalten des Öl-Zellulose-Isolationssystems im Transformator. Der Alterungszustand von Transformatoren wird hauptsächlich durch die thermischen Alterungsbeanspruchungen im Betrieb bestimmt. Hinsichtlich der Betriebssicherheit und vor allem der Überlastbarkeit von Transformatoren werden immer größere Anforderungen an die flüssigen und festen Isolierkomponenten gestellt. Elektrizitätsversorgungsunternehmen (EVU) und auch Transformatorenhersteller benötigen Informationen über Höhe und Dauer der möglichen thermischen Überbeanspruchung einer Anlage. Daraus resultiert eine bessere Ausnützung bestehender elektrischer Anlagen sowie eine wirtschaftlichere Planung von Energiesystemen in Zukunft [MOS-79].

4.2 Alterungsarten

Unter Alterung versteht man eine irreversible Änderung von Eigenschaften eines elektrischen Isoliersystems als Folge der Einwirkung eines oder mehrerer Einflussfaktoren. Die auftretenden Einflussfaktoren, auch als Alterungsfaktoren bezeichnet, werden in so genannte „TEAM-Beanspruchungen“ unterteilt. TEAM steht hierbei für thermische, elektrische, ambiente und mechanische Beanspruchungen, die auf ein Isoliersystem wirken. Diese Alterungsfaktoren verursachen thermische, elektrische, ambiente und mechanische Alterungsmechanismen, die zum Versagen der Isolierung bis hin zum Ausfall führen können, wie in Bild 4-1 dargestellt [IEC 60505].

Die Alterungsmechanismen können unterteilt werden in:

- Thermische Alterung
- Elektrische Alterung
- Mechanische Alterung
- Umgebungsbedingte Alterung
- Multifaktor-Alterung

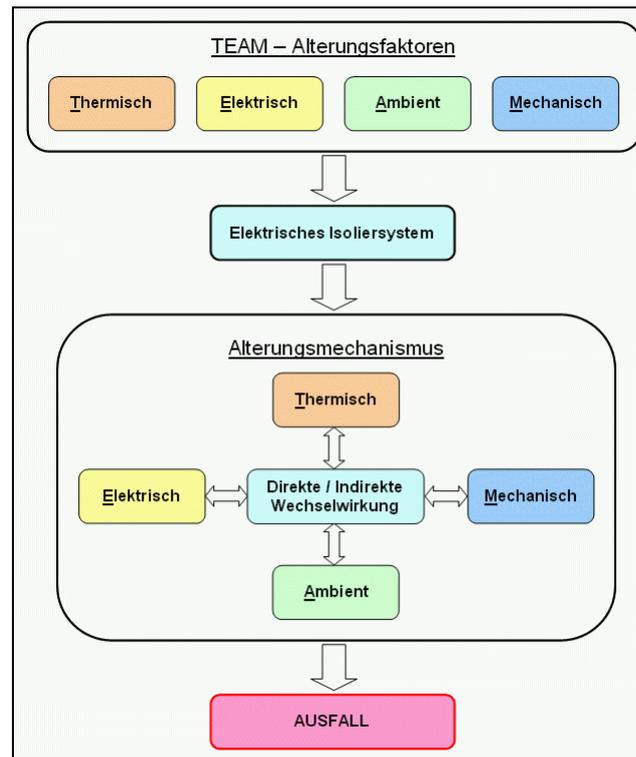


Bild 4-1: Schematischer Ablauf der Alterung eines elektrischen Isoliersystems nach [IEC 60505]

Alterungsbeanspruchungen, die anfangs nicht auf das Isoliersystem einwirken, können im Laufe der Alterung zu Alterungsfaktoren werden und damit die Geschwindigkeit der Alterung verändern. Wirkt nur ein einziger Alterungsfaktor auf die Alterung wird dies als Einzelfaktoralterung bezeichnet. Mehrfaktoralterung (Multifaktor-Alterung) ist das Einwirken mehrerer Alterungsfaktoren auf die Alterung. Zwischen den einzelnen Beanspruchungen treten meist Wechselwirkungen auf, die positiv oder negativ sein können [IEC 60505].

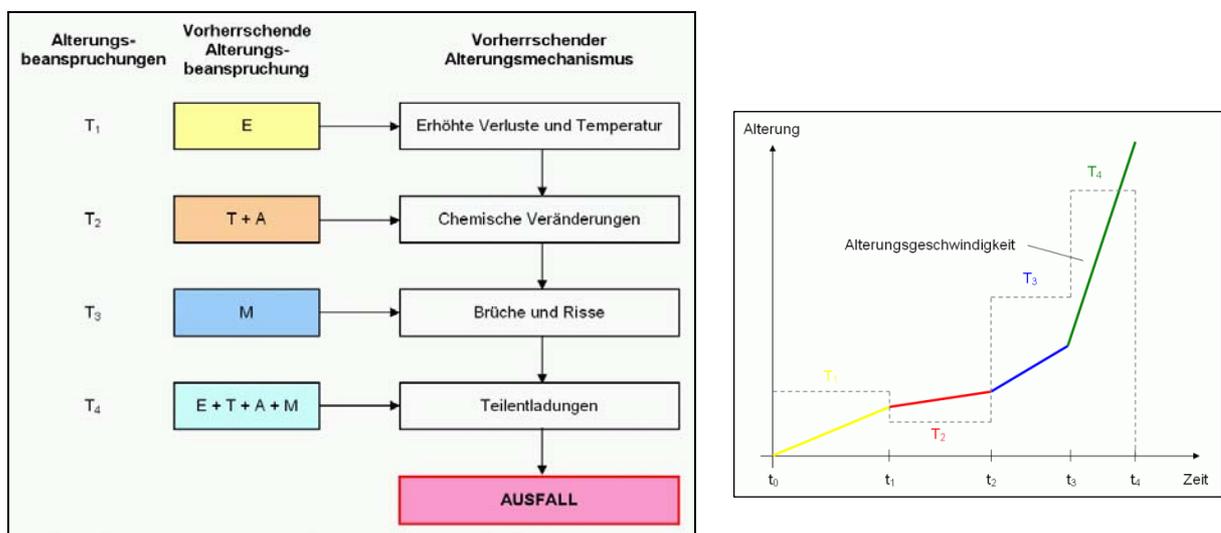


Bild 4-2: Beispiel möglicher Alterungsmechanismen als Funktion der Zeit nach [IEC 60505]

Ein Beispiel soll diese Vorgänge verdeutlichen (Bild 4-2). Auf das Isoliersystem wirken elektrische, thermische, mechanische und umgebungsbedingte Alterungsbeanspruchungen, wobei während T_1 und T_3 jeweils nur ein Einflussfaktor, während T_2 und T_4 mehrere Einflussfaktoren gleichzeitig auftreten.

Zunächst findet nur eine elektrische Alterung statt (T_1), wodurch die dielektrischen Verluste zunehmen. Dadurch erhöht sich die Temperatur und zusammen mit den herrschenden Umgebungsbedingungen finden chemische Veränderungen statt, die wiederum die dielektrischen Eigenschaften verschlechtern (T_2). Kommt es zusätzlich zu mechanischen Beanspruchungen (T_3) entstehen im Isoliersystem Risse und Brüche. Diese führen durch elektrische, thermische, ambiente und mechanische Alterungsfaktoren zu Teilentladungen und schlussendlich zum Ausfall des Isoliersystems (T_4).

Die Hauptbeanspruchungen eines Leistungstransformators, welche entweder einzeln oder gemeinsam auftreten, sind in Tabelle 4-1 zusammengefasst.

Tabelle 4-1: Beanspruchungen eines Leistungstransformators

Beanspruchung	Gründe für die Beanspruchung
thermisch	Erwärmung und lokale Überhitzung durch kurzzeitige Überlastströme, Streuflüsse, Belastung über Nennbetrieb oder durch Versagen des Kühlsystems
elektrisch	Netzüberspannungen, transiente Überspannungen oder durch interne Resonanzen innerhalb der Wicklung
mechanisch	Belastungen zwischen Stromleitern, Zuleitungen und Wicklungen aufgrund von kurzzeitigen Überlastströmen, Fehlerströme hauptsächlich hervorgerufen durch Netzkurzschlüsse oder durch Einschaltströme während dem Einschalten

4.2.1 Thermische Alterung

Thermische Alterung umfasst einerseits chemische und physikalische Veränderungen als Folge chemischer Abbaureaktionen, Polymerisation, Depolymerisation, Diffusion, und so weiter, andererseits thermomechanische Wirkungen durch Kräfte infolge thermischer Ausdehnung und/oder Kontraktion. Die bedeutendsten Ursachen thermischer Alterung sind die Zunahme der Geschwindigkeit chemischer und physikalischer Vorgänge in Richtung auf das thermodynamische Gleichgewicht. Viele einfache Alterungsprozesse (vor allem chemische Prozesse) innerhalb bestimmter Temperaturbereiche werden durch die exponentielle Arrhenius-Gleichung beschrieben (Gleichung 4.1).

$$L = A \cdot e^{\frac{-E}{k \cdot T}} \quad (4.1)$$

- L ... Lebensdauer
- A ... Konstante (pre-exponentieller Faktor)
- E ... Aktivierungsenergie
- k ... Boltzmann-Konstante
- T ... thermodynamische Temperatur

Die Alterung oder der Abbau der Isolierung ist eine zeitabhängige Funktion von Temperatur, Feuchtegehalt, Sauerstoffgehalt und Säuregehalt. Das in der [IEC 60076] dargestellte Modell beruht jedoch nur auf der Temperatur der Isolierung als maßgeblichen Alterungsfaktor.

Um die Lebensdauer bei einer bestimmten Temperatur zu bestimmen, müssen die logarithmischen Lebensdauerdaten über den Kehrwert der Temperatur aufgetragen werden (Arrhenius-Diagramm).

Die thermische Alterung der Wicklungsisolierung ist laut Literatur [MON-30], [FAB-60], [DAK-48] bestimmend für die Lebensdauererwartung. Dieser Zusammenhang wird durch das Montsinger-Gesetz beschrieben, wonach sich im Temperaturbereich zwischen 80 °C und 140 °C die Alterungsrate A jeweils verdoppelt, wenn die Hotspot-Temperatur T_h (Heißpunkttemperatur) um 6 K steigt (siehe auch [IEC 60354]).

Die Alterungsrate A wird deswegen auf die Hotspot-Temperatur T_h der Wicklung bezogen, da die Temperaturverteilung nicht gleichmäßig ist und der Isolierstoffbereich mit der höchsten Temperatur am stärksten abgebaut wird. Als Bezugstemperatur werden 98 °C eingesetzt [VOS-97].

$$A = 2^{\left(\frac{T_h - 98}{6}\right)} \quad (4.2) \quad \begin{array}{l} A \dots \text{ Alterungsrate} \\ T_h \dots \text{ Hotspot-Temperatur} \end{array}$$

Tabelle 4-2: Alterungsrate und Lebensdauererwartung in Abhängigkeit der Temperatur

Temperatur T in °C	Alterungsrate A	Lebensdauererwartung in Jahren
74	0,0625	400
80	0,125	200
86	0,25	100
92	0,5	50
98	1	25
104	2	12,5
110	4	6,25
116	8	3,125
122	16	1,563
128	32	0,781
134	64	0,391
140	128	0,195

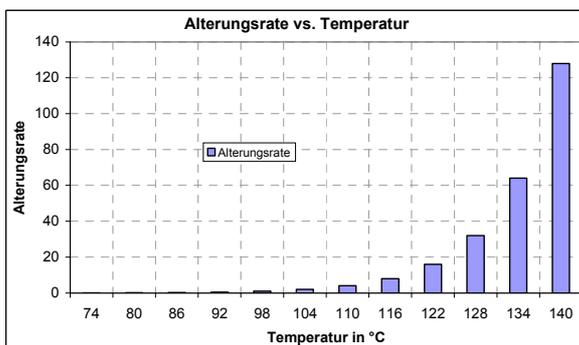


Bild 4-3: Alterungsrate vs. Temperatur

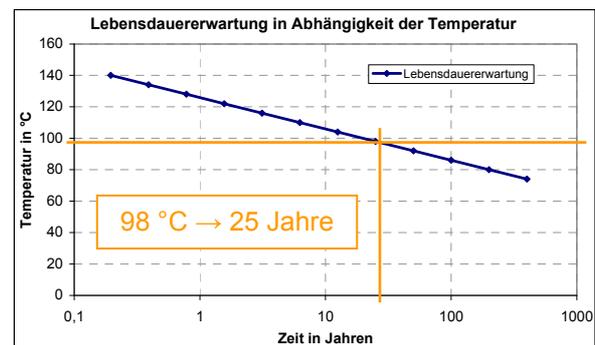


Bild 4-4: Lebensdauererwartung in Abhängigkeit der Temperatur

In Tabelle 4-2 sind die Alterungsrate und Lebensdauererwartung in Jahren bei verschiedenen Temperaturen zusammengefasst. In Bild 4-3 ist die berechnete Alterungsrate und in Bild 4-4 die Lebensdauererwartung in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt.

4.2.2 Elektrische Alterung

Elektrische Alterung (bei Wechsel-, Gleich- oder Stossspannung) umfasst nach [IEC 60505]:

- Teilentladungen
- Kriechströme
- Treeing
- Elektrolyse
- Erhöhte Temperaturen infolge hoher dielektrischer Verluste
- Raumladungen

Bei vielen elektrischen Isoliersystemen ist der elektrische Alterungsvorgang sehr komplex. Zur Beschreibung des Zusammenhangs von elektrischer Beanspruchung und Lebensdauer wird oft eine empirische Gleichung verwendet, auch bekannt als „Inverse Power Law“.

$$L \propto E^{-n} \quad (4.3)$$

<i>L ...</i>	<i>Lebensdauer</i>
<i>E ...</i>	<i>elektrische Feldstärke</i>
<i>n ...</i>	<i>Exponent der elektrischen Lebensdauer</i>
<i>t ...</i>	<i>Zeit</i>

Die Darstellung dieses Zusammenhangs zwischen Lebensdauer und elektrischer Beanspruchung erfolgt meist im doppellogarithmischen Maßstab. Trägt man die elektrische Feldstärke über der Zeit auf, so ergibt sich eine Gerade (Bild 4-5).

4.2.3 Mechanische Alterung

Eine mechanische Beanspruchung des elektrischen Isoliersystems eines Betriebsmittels kann während der Herstellung, des Transports, der Montage und auch im Betrieb auftreten. Elektrodynamische, elektromagnetische und thermische Kräfte während des Betriebs sind eine der wesentlichsten mechanischen Alterungsbeanspruchungen.

Mechanische Alterung eines elektrischen Isoliersystems nach [IEC 60505] durch:

- Ausfall oder Ermüdung von Komponenten der Isolierung als Folge großer Lastwechselzahlen bei niedriger Beanspruchung
- Thermomechanische Wirkungen durch thermische Ausdehnung mit/ohne Kontraktion
- Bruch der Isolierung durch hohe mechanische Beanspruchungen infolge äußerer Kräfte oder durch die Betriebsbedingungen der Ausrüstung
- Abrieb im Zuge von Relativbewegungen zwischen Teilen der Ausrüstung
- Kriech- oder Fließerscheinungen unter elektrischen, thermischen oder mechanischen Beanspruchungen.

Diese mechanischen Alterungserscheinungen können örtlich begrenzt und ungleichmäßig über das gesamte Isolierungsvolumen verteilt sein.

Mechanische Alterung ist nur bei Isoliersystemen mit festen Isolierstoffen möglich, da nur diese mechanische Zug- und Scherkräfte aufnehmen können. Die Lebensdauer in Abhängigkeit der mechanischen Belastung wird durch Gleichung 4.4 beschrieben und ist in Bild 4-6 dargestellt.

$$L_m = k_m \cdot \sigma_m^{-n \cdot t} \quad (4.4)$$

L_m ... mechanische Lebensdauer
 k_m ... Konstante
 n ... Exponent der elektrischen Lebensdauer
 t ... Zeit
 σ_m ... mechanische Belastungsspannung

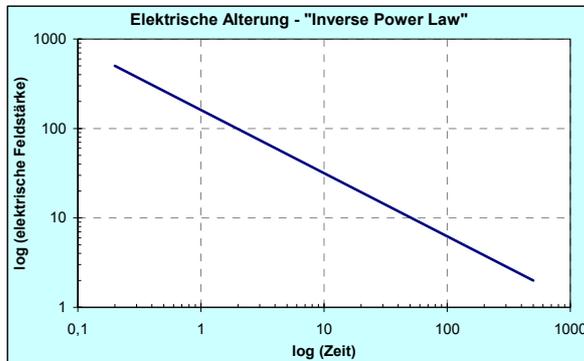


Bild 4-5: Elektrische Alterung

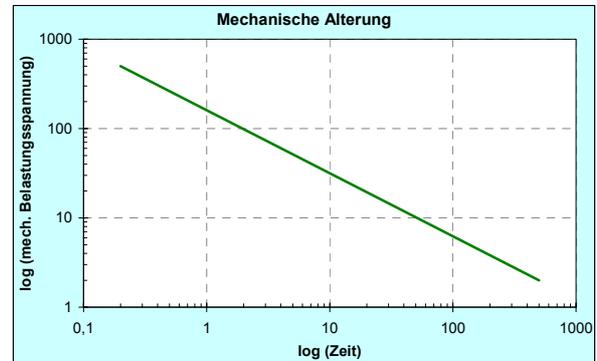


Bild 4-6: Mechanische Alterung

4.2.4 Umgebungsbedingte Alterung

Umgebungsbedingte Alterung beinhaltet alle physikalischen, radioaktiven, chemischen und biologischen Reaktionsvorgänge. Alterungsfaktoren bewirken eine Verschlechterung des Zustands eines elektrischen Isoliersystems. Zusätzliche Umgebungseinflüsse können Art und Geschwindigkeit dieser Verschlechterung verändern.

Umgebungseinflüsse sind:

- Feuchtigkeit
- Sauerstoff
- Chemikalien
- Biologische Wirkstoffe
- Bewitterung
- Verunreinigungen
- Besondere Umgebungsbedingungen wie mechanische Vibrationen, Stöße oder thermisch bedingte Ausdehnung

Eine ausführlichere Beschreibung der einzelnen Umgebungseinflüsse findet sich in [IEC 60505].

4.2.5 Multifaktor-Alterung

Multifaktor-Alterung ist das Einwirken mehrerer Alterungsfaktoren auf die Alterung. Alle elektrischen Isolierungen sind im Betrieb Situationen ausgesetzt, in denen mehrfache Beanspruchungen stattfinden. Zumindest das Zusammenwirken von Temperatur, Umweltbedingungen und elektrischer Beanspruchung ist immer gegeben. Außerdem treten zwischen den einzelnen Beanspruchungen meist Wechselwirkungen auf, die positiv oder negativ sein können, worauf in Kapitel 4.5.2 ausführlich eingegangen wird.

4.3 Alterungsprozesse bei Zellulose

Die Alterung der Papierisolierung in Transformatoren wird schon seit vielen Jahren untersucht und verschiedene Theorien (mit beteiligten Mechanismen und Kinetiken) wurden aufgestellt. Es ist gemeinhin akzeptiert, dass die folgenden Hauptfaktoren den Zelluloseabbau beeinflussen:

- Temperatur
- Wasser (H₂O)
- Sauerstoff (O₂)
- Säuren
- Verschmutzungen

In der Literatur gibt es viele Berichte über den Versuch, die Abbauraten zu quantifizieren in Bezug auf Wasser, Sauerstoff und Temperatur. Diese Berichte wurden von Emsley in [EMS-94a], [EMS-94b], [EMS-94c] für Transformatorbetriebszustände überprüft. Andere Faktoren wie elektrische Feldstärke und Ölabbauprodukte sind von zweitrangiger Bedeutung entsprechend Fabre und Pichon [FAB-60].

Die Temperatur, bei der ein Transformator betrieben wird, bestimmt die Alterungsrate. Die Rate der meisten chemischen Reaktionsgeschwindigkeiten verdoppelt sich alle 2 °C bis 25 °C, abhängig von der Aktivierungsenergie. Das kinetische Modell der Zellulosealterung sowie der Zusammenhang mit der Aktivierungsenergie wird in Kapitel 5.2 erklärt. Berichtete Aktivierungsenergien für in Öl gealterte Zellulose variieren von 85 kJ/mol (Abbau in Vakuum) bis 120 kJ/mol (hydrolytischer Abbau).

Emsley [EMS-94b] berechnete eine mittlere Aktivierungsenergie von 111 ± 6 kJ/mol. Dieser traf die Annahme, dass die Abbauraten sich an Null annähert und alle Prozesse die gleiche Aktivierungsenergie haben. Allerdings geben Biotechnologen in der Regel eine Aktivierungsenergie von 115 kJ/mol bis 130 kJ/mol für Hydrolyse und eine Aktivierungsenergie von 50 kJ/mol bis 65 kJ/mol für Oxidation durch den Einfluss freier Radikale an. Es wurde in [YOS-87] berichtet, dass die Rate über 140 °C bedeutend ansteigt aufgrund der Änderung der Aktivierungsenergie oder des pre-exponentiellen Faktors in der Arrhenius-Gleichung.

Für die Alterung in einer wasser- und sauerstofffreien Umgebung (wo nur Pyrolyse stattfindet) nimmt die Aktivierungsenergie zu. Fung in [FUN-69] machte Experimente unter Vakuum bei Temperaturen zwischen 200 °C und 280 °C und erhielt eine Aktivierungsenergie von ungefähr 150 kJ/mol und es werden sogar noch höhere Werte vorgeschlagen. Potentielle Oxidation der Zellulose hat große Auswirkungen auf den pre-exponentiellen Faktor [EMS-94b]. Jeder Restsauerstoff in einer so genannten sauerstofffreien Umgebung hat einen erheblichen Einfluss auf die Arrhenius-Parameter. Zou et al. in [ZOU-94] verbinden eine erhöhte Rate über 140 °C mit Pyrolyse (thermischer Abbau) von Zellulose und vermuten dass unterhalb von 140 °C der dominierende Alterungsmechanismus Hydrolyse ist.

Die 3 wichtigsten Alterungsprozesse sind also:

- Hydrolyse
- Oxidation
- Pyrolyse

In einem realen Transformator treten diese Prozesse (Hydrolyse, Oxidation und Pyrolyse) gleichzeitig auf. Als Ergebnis erhält man ein nichtlineares Arrhenius-Diagramm, was jedoch die Anwendung einer einzelnen Aktivierungsenergie, welche die gesamte Komplexität der Alterungsprozesse beschreibt, sehr erschwert. Welcher Prozess dominiert, hängt von der Temperatur und vom Zustand ab. Wahrscheinlich gibt es auch Synergieeffekte zwischen den unterschiedlichen Reaktionen, beispielsweise aktiviert die Oxidation die Hydrolyse.

Die gesamte Alterung ist dann die Summe der Einzelalterungen aus den jeweiligen Prozessen:

$$\eta_{\text{gesamt}} = \left(A_{\text{Hydrolyse}} \cdot e^{\frac{-E_{\text{Hydrolyse}}}{R \cdot T}} + A_{\text{Oxidation}} \cdot e^{\frac{-E_{\text{Oxidation}}}{R \cdot T}} + A_{\text{Pyrolyse}} \cdot e^{\frac{-E_{\text{Pyrolyse}}}{R \cdot T}} \right) \cdot t \quad (4.5)$$

Die Unterteilung in Einzelprozesse ist für die unterschiedlichen Aktivierungsenergien und A-Faktoren wichtig. Dies ist eine sehr vereinfachte Darstellung und verleitet zur fälschlichen Annahme, dass die Alterungsraten dieser Reaktionen von der Aktivierungsenergie und dem A-Faktor für jeden einzelnen Prozess bei einer gegebenen Temperatur abhängen. Die Abhängigkeit der Alterungsrate von der Temperatur variiert stark, je nachdem welcher Prozess in einem bestimmten Bereich gerade dominiert, wie in Bild 4-7 dargestellt [Cigré 323].

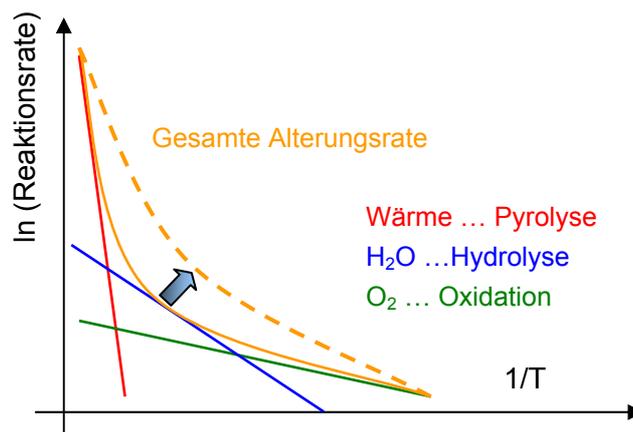


Bild 4-7: Schematische Darstellung von Alterungsraten durch verschiedene Alterungsmechanismen

Der blaue Pfeil in Bild 4-7 zeigt den Einfluss eines erhöhten Wassergehaltes auf die gesamte Alterungsrate. Es kommt zu einem Anstieg des A-Faktors bei der Hydrolyse ($A_{\text{Hydrolyse}}$) in Gleichung 4.5.

4.3.1 Hydrolyse

Ist Wasser vorhanden steigt die Alterungsrate an. Verlässt der Transformator das Werk nach der Abnahmeprüfung so enthält die Zelluloseisolierung weniger als 0,5 % Wasser. Der Transformator wird mit trockenem Öl gefüllt. Der Wassergehalt eines Transformators kann während seiner Lebensdauer bis auf 5 % ansteigen. Fallou zeigt, dass die Alterungsrate von Papier mit einer Startfeuchte von 4 % um den Faktor 20 größer ist als bei 0,5 % Startfeuchte. Wenn der Transformator altert, steigt die Rate, bei der sich die Isolierung verschlechtert [Cigré 323].

Lundgaard et al. schlagen in [LUN-04] vor, dass die Hydrolyse von Zellulose ein katalytischer Prozess ist, bei dem die Reaktionsrate von den dissoziierten Säuren oder vielmehr von den H^+ -Ionen abhängt, welche in die amorphen Bereiche der Zellulose gelangen. Dies bedeutet, dass der A-Faktor von zwei Einflussgrößen abhängt: Erstens von der Existenz von organischen Säuren, wie es schon früher von Ivanov in [IVA-74] vorgeschlagen wurde und zweitens von Wasser, welches diese Säuren trennen kann. Wasserlösliche Säuren mit einem geringen Molekulargewicht, welche durch die Zellulosealterung und zu einem gewissen Teil auch durch Ölalterung entstanden sind, sind effizienter als die größeren hydrophoben Säuren, welche hauptsächlich von der Ölalterung herrühren.

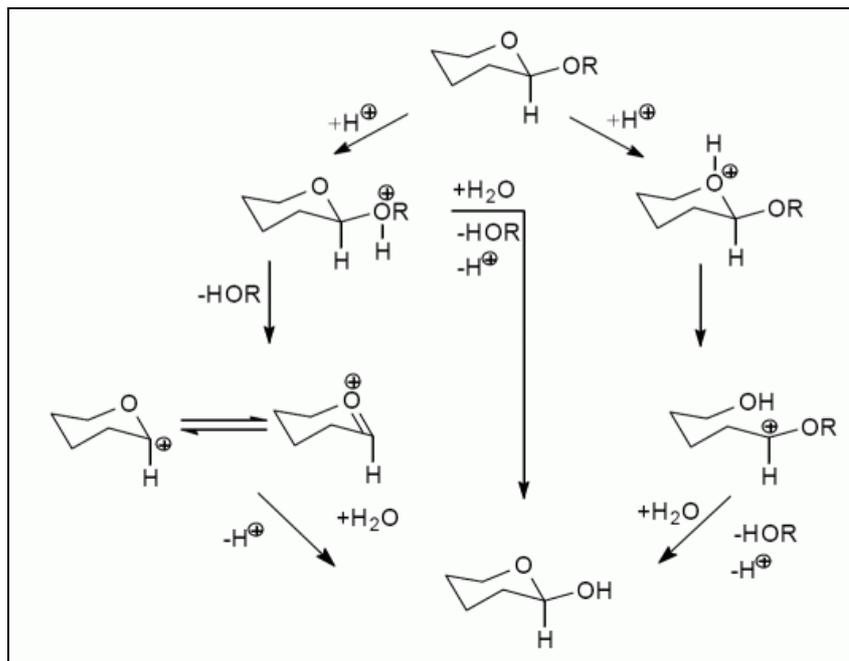


Bild 4-8: Mechanismus der säure-katalysierten Hydrolyse einer glycosidischen Bindung [SAG-03]

Die homogene Hydrolyse von Glycosiden kann als dreistufiger Vorgang betrachtet werden und ist in Bild 4-8 dargestellt. Bei der Hydrolyse in einem sauren Milieu werden die β -1,4-glycosidischen Bindungen der Zellulose durch Addition von Wassermolekülen gespalten. Diese Addition führt zu Bruchstücken mit kleineren Kettenlängen, jedoch bleibt die Basisstruktur erhalten (Bild 4-9). Alle Moleküle dieser Bruchstücke haben wieder an einem Ende eine potentielle Aldehydgruppe, die reduzierende Eigenschaften hat [SAG-03].

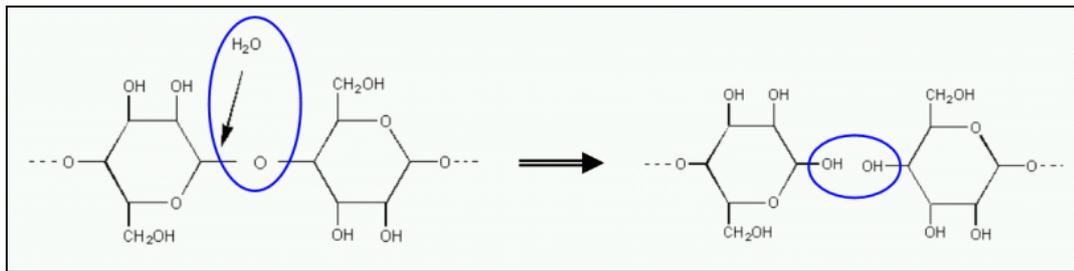
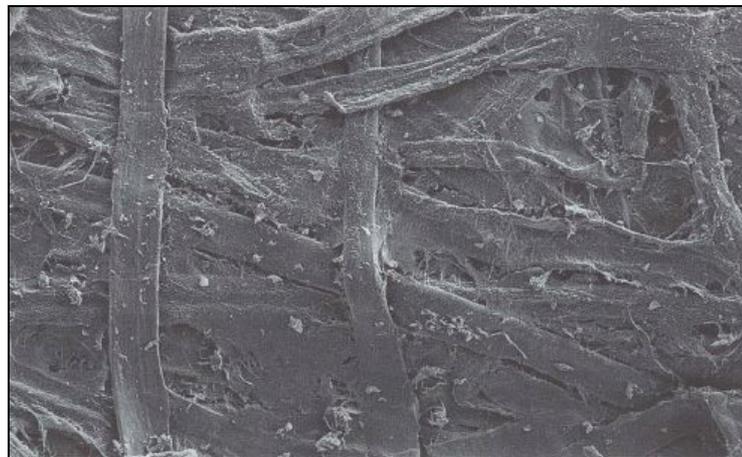


Bild 4-9: Kettenspaltung durch Hydrolyse

Bild 4-10 zeigt ein Beispiel für einen hydrolytisch-oxidativen Zelluloseabbau. Die abgebaute kristalline Struktur der Zellulose, sowie der gebildete Schlamm (Öl- und Papierabbauprodukte) sind deutlich zu erkennen.

Bild 4-10: REM²-Aufnahme von Pressspan mit einem DP von 350 [THI-05]

Die Tatsache dass säure-katalysierte Hydrolyse organische Säuren erzeugt und gleichzeitig durch ihr Vorhandensein diese wiederum beeinflusst, macht diesen Prozess selbstbeschleunigend.

4.3.2 Oxidation

Sauerstoff beschleunigt ebenfalls die Alterung. Wird das Sauerstoffniveau im Öl unter 2000 ppm O₂ gehalten, dann ist die Abbaurrate des gesamten Isoliersystems 5-mal kleiner als bei einem frei atmenden („free breathing“) Transformator [LAM-76]. Transformatoröl kann bis zu 30000 ppm O₂ erreichen, wenn das Öl gesättigt ist. In der Realität enthalten die meisten frei atmenden Transformatoren im Betrieb (also im warmen Zustand) nur 20000 ppm O₂ als Ergebnis der Lösung von Gas aus der Luft. Cox schlägt in [COX-89] vor, den Sauerstoff durch Verwendung von halbdurchlässigen Membranen unter 300 ppm O₂ zu halten und erreicht dadurch eine Reduzierung des Sauerstoffeinflusses um den Faktor 16 im Vergleich zum normalen Betriebszustand. Diese Ergebnisse stehen im Gegensatz zu experimentellen Beweisen, dass die Alterung von Zellulose in Öl mit Sauerstoffzutritt nur 2-mal bis 3-mal höher ist als Alterung unter Vakuum [FAB-60], [LUN-04].

² REM: Rasterelektronenmikroskop

Oxidation fördert die Zunahme von zusätzlichen Alterungsbeschleunigern wie z. B. Säuren. In [LUN-04] wird postuliert, dass die oxidative Depolymerisation durch Hydroxyl-Radikale ($\cdot\text{OH}$) katalysiert wird, welche durch den Abbau von Wasserstoffperoxyd (H_2O_2) und von organischen Hydroperoxyd³ (R-O-O-H) produziert werden. Wasserstoffperoxyd kann zum Beispiel aus Sauerstoff und Wasser durch katalysierte Reaktionen von Übergangsmetall-Kationen (wie $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ oder $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) entstehen. Hydroxyl-Radikale werden aus H_2O_2 oder R-O-OH in einer Reaktion gebildet, katalysiert durch Spuren von Fe^{3+} oder anderen aktiven Metallen zusammen mit kleinen Mengen an selbstoxidierbaren Verbindungen wie Phenole, aromatische Amine oder Thiole. Es wird auch beschrieben, dass die Oxidation in einer säurehaltigen Umgebung reduziert wird, was wiederum die Bedeutung dieser Reaktionen mit der Zeit reduziert [Cigré 323].

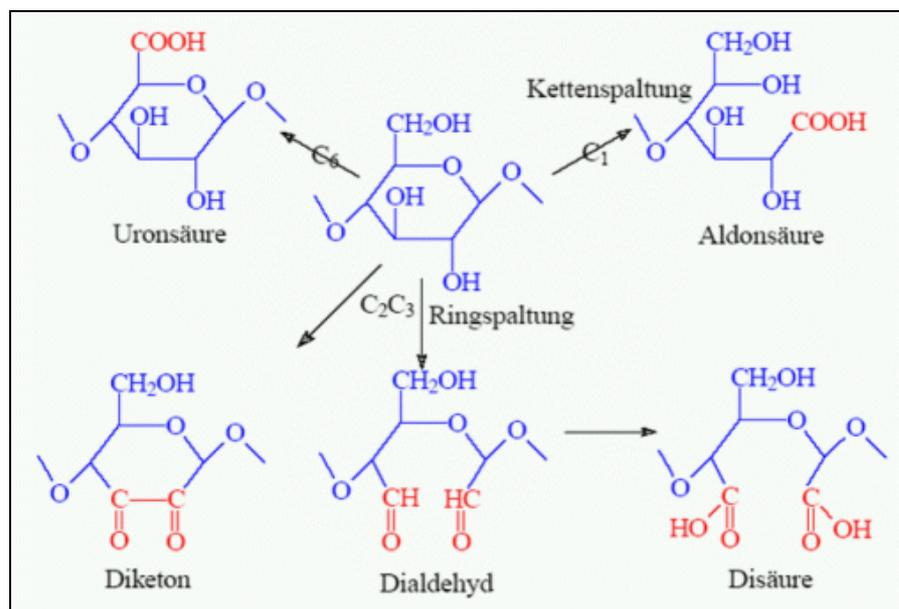


Bild 4-11: Oxidativer Abbau der Zellulose [KLO-OJ]

Der oxidative Abbau der Zellulose beginnt mit der Destabilisierung einzelner Anhydroglucoseeinheiten durch Derivatisierung. Dabei kommt es meist zu einer Ringöffnung und in weiterer Folge zum Kettenbruch. Dieser führt zum Abfall des durchschnittlichen Polymerisationsgrades und zu einer größeren Anzahl an Carbonylgruppen⁴ bzw. Carboxylgruppen⁵. Daneben gibt es noch eine Reihe von Oxidationsreaktionen, die zwar die Polysaccharide schädigen, jedoch die Ketten nicht direkt abbauen [KLO-OJ]. Diese Zusammenhänge sind in Bild 4-11 dargestellt.

³ Hydroperoxide sind eine Klasse organisch-chemischer Verbindungen mit der allgemeinen Strukturformel R-O-OH , wobei R ein kohlenstoffhaltiger Rest ist.

⁴ Die Carbonylgruppe, auch CO-Gruppe, ist Bestandteil vieler organisch-chemischer Verbindungen. Sie ist gekennzeichnet durch ein Kohlenstoffatom (Carbonylkohlenstoff), das ein doppelt gebundenes Sauerstoffatom (Carbonylsauerstoff) trägt.

⁵ Die Carboxylgruppe trägt zusätzlich zum Carbonylsauerstoff am gleichen C-Atom eine Hydroxylgruppe. Sie ist die funktionelle Gruppe der Carbonsäuren und hat die Formel $-\text{COOH}$.

4.3.3 Pyrolyse

Beim thermischen Abbau der Zellulose unterscheidet man normalerweise zwischen trockenem und nassem Abbau. Bei hohen Temperaturen wird durch Erhitzung der Zellulose sämtliches enthaltene Wasser entfernt und es kommt zu einer Verhornung bzw. in weiterer Folge zu einer Vernetzung der Zellulose über die OH-Gruppen [KLO-OJ]. Die Definition sowie der Ablauf der Verhornung werden in Kapitel 4.3.5 beschrieben.

Pyrolyse steht hier für einen Prozess, der ohne Wasser und/oder Sauerstoff oder jeden anderen die Zersetzung anregenden Stoff stattfindet. Bei normalem Betrieb oder Überlasttemperaturen kleiner als 140 °C sind diese Prozesse von geringer Bedeutung. Bei hohen Temperaturen, welche bei Mängeln auftreten, wie schlechte Lötstellen oder magnetisch induzierte Fehlerströme kann Pyrolyse durchaus auftreten. Dadurch kommt es zur Entwicklung von Kohlenmonoxid (CO) und Kohlendioxid (CO₂) [Cigré 323].

4.3.4 Quellung

Die Wasseraufnahme von Zellstofffasern findet in den amorphen Bereichen der Zellulose statt. Fasern quellen aufgrund der Penetration von Wassermolekülen zwischen Fibrillen, die mit H-Brücken gebunden sind. Diese H-Brücken brechen aufgrund der schwächeren Bindungen in den amorphen Bereichen auf, wodurch mehr Wasser gebunden werden kann. Diesen Vorgang nennt man auch Quellung. In den kristallinen Bereichen kommt es aufgrund der stärkeren Bindungen zu keiner Quellung. Bild 2-13 zeigt die schematische Darstellung der Sekundärwand einer Faser mit den amorphen und kristallinen Bereichen. Der Vorgang der Quellung ist in Bild 4-12 dargestellt [EIC-07].

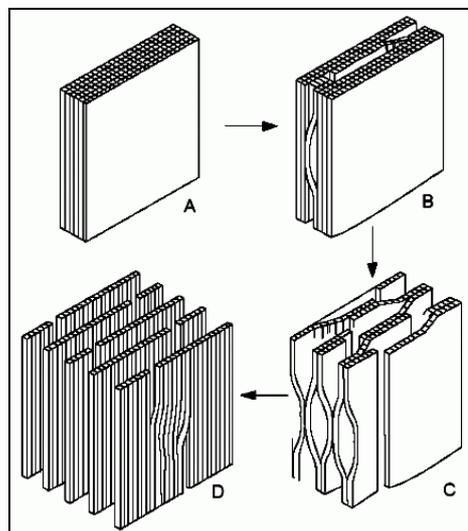


Bild 4-12: Vorgang der Quellung [EIC-07]

4.3.5 Verhornung

J. Weigert in [WEI-99] definiert Verhornung als: „Irreversible Veränderung der Zellstoff-Fasern durch Trocknung von initial feuchten Zellstoffen mit maximal wassergequollenen und mikroporösen Faserzellen“. Die Verhornung bewirkt eine geringere Quellbarkeit, kleinere innere Oberfläche und schlechtere Reaktivität des Zellstoffs.

Außerdem kommt es zu Änderungen im Kapillargefüge, in der Zugänglichkeit und der Größe des Porenvolumens. Der Ablauf der Verhornung ist in Bild 4-13 dargestellt.

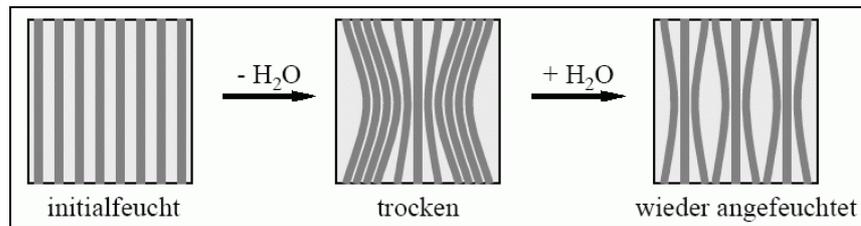


Bild 4-13: Ablauf der Verhornung [WEI-99]

Grundsätzlich kommt Verhornung nur in Zellstoffen vor. Durch die Trocknung entstehen irreversible strukturelle Änderungen der Faser. Beim Wiederbefeuchten kann dann weniger Wasser absorbiert werden. Die Wasseraufnahmefähigkeit wird durch Alterung verändert. Wird Zellulose bei erhöhter Temperatur gealtert, tritt eine gegenseitige Sättigung der OH-Gruppen der Zelluloseketten ein (es verbinden sich räumlich nahe genug gelagerte OH-Gruppen durch Wasserstoffbrückenbindungen) – Verhornung [WEI-99], [KUE-08].

4.4 Alterungsprozesse bei Mineralöl

Da sich die vorliegende Arbeit hauptsächlich mit der Alterung und den Alterungsprozessen von Zellulose beschäftigt, wird hier nur kurz und der Vollständigkeit halber auf die Alterungsprozesse bei Mineralöl eingegangen.

Die drei wesentlichsten Alterungsprozesse bei Isolierflüssigkeiten sind wie bei der Zellulose Oxidation, Hydrolyse und Pyrolyse, bedingt durch erhöhte Temperatur und der Aufnahme von Sauerstoff und Feuchtigkeit. Durch das Vorhandensein von Katalysatoren (Kupfer), UV- bzw. Lichtquellen, hoher elektrischer Felder sowie durch Teilentladungen wird die Alterung beschleunigt. Wie in Kapitel 2.2.2 schon beschrieben wurde, ist Mineralöl ein komplexes Gemisch unterschiedlichster Kohlenwasserstoffverbindungen. Deshalb finden auch vielfältige Reaktionen unter Beteiligung von Sauerstoff statt.

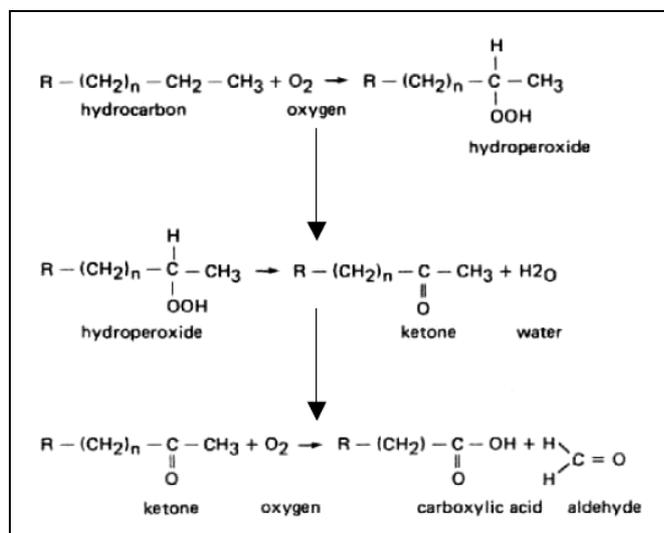


Bild 4-14: Oxidationsvorgang in Mineralöl nach [WIL-80]

Eine Paraffinkette reagiert mit Sauerstoff zu Hydroperoxyd (R-O-OH), welches unter Abscheidung von Wasser weiter zu einem Keton zerfällt. Dieses Keton reagiert dann wieder mit Sauerstoff zu Säure (Bild 4-14). Bei voranschreitender Alterung formen und vergrößern sich höhermolekulare Verbindungen, die bei Überschreiten der Löslichkeitsgrenze zur Schlammausscheidung führen [VDE-96]. In [KÜC-05] werden einige Oxidationsmechanismen beschrieben.

Die im Transformator eingesetzten Materialien oxidieren besonders in Gegenwart von Wasser (H₂O), Peroxiden und sauren Umwandlungsprodukten und sind ständiger Korrosion ausgesetzt. Dieser Reaktionsablauf wird mit zunehmender Temperatur und Vorhandensein von Katalysatoren beschleunigt. Hierbei hat Kupfer den größten katalytischen Einfluss. Eisen und Aluminium haben einen vergleichsweise geringen Einfluss [VDE-96].

Durch die Alterung des Öls kommt es zu charakteristischen Veränderungen wichtiger Kennwerte (Neutralisationszahl, Verseifungszahl, dielektrischer Verlustfaktor) sowie zur Schlamm- und Festschlamm-Bildung, worauf in Kapitel 4.6.2 näher eingegangen wird. Die Grenze der zulässigen Betriebstemperatur im Öl-Zellulose-Isoliersystem wird hauptsächlich durch die Eigenschaften der Zellulose bestimmt. Die Alterung der Zellulose und des Isolieröls sind für die Betriebstüchtigkeit dieses Systems maßgebend [VDE-96].

Papier und Pressspan haben einen positiven Einfluss auf die Alterung des Isolieröls, denn die im Isolieröl gebildeten Ionen werden in der Zellulose gebunden. Wie schon in Kapitel 2.2.2 beschrieben, werden besonders bei größeren Transformatoren inhibierte Isolieröle eingesetzt, um der Alterung des Isoliersystems vorzubeugen.

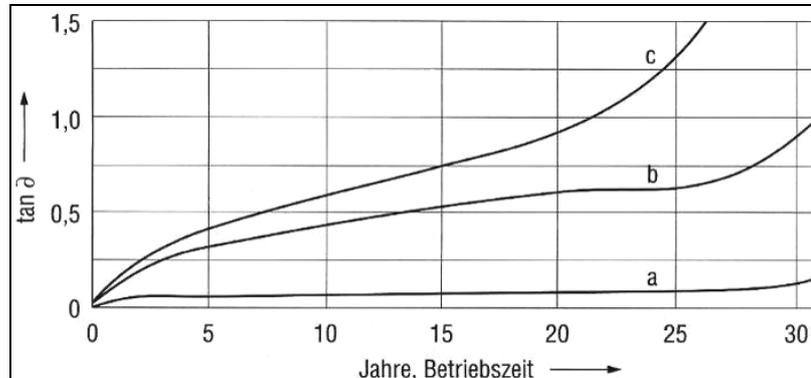


Bild 4-15: $\tan \delta$ -Verlauf eines inhibierten und nicht inhibierten Isolieröls über die Betriebszeit [VDE-96]

In Bild 4-15 ist der $\tan \delta$ -Verlauf in Abhängigkeit der Betriebszeit in Jahren für ein normales nicht inhibiertes Isolieröl bei normalen Lastbedingungen (b) und unter hoher Betriebsbeanspruchung (c) sowie ein inhibiertes Isolieröl (a) dargestellt.

4.5 Vorhandene Alterungsmodelle in der Literatur

Das folgende Kapitel gibt einen Überblick über bekannte Alterungsmodelle in der Literatur. Zuerst werden die Alterungsmodelle für ölgefüllte Leistungstransformatoren in den Normen und anschließend Einzelfaktor- und Multifaktor-Alterungsmodelle erläutert.

4.5.1 Alterungsmodelle für Leistungstransformatoren in den Normen

Die Alterungsmodelle für ölgefüllte Leistungstransformatoren in den Normen beziehen sich nur auf die Temperatur und Zeit als ausschlaggebender Parameter für die Alterung. [IEC 60076-7] verwendet das Montsinger-Gesetz zur Berechnung des relativen Lebensdauer verbrauchs, wobei das in [IEEE Std C57.91-1995] definierte Modell auf den Reaktionsgleichungen von Arrhenius beruht. Keine Norm verwendet jedoch Alterungsmodelle, die Einflussgrößen wie sie in Kapitel 3 beschrieben wurden, berücksichtigen.

Alterungsmodell nach [IEC 60076-7]

Obwohl die Alterung oder der Abbau der Transformatorisolation eine zeitabhängige Funktion von Temperatur und anderen Einflussgrößen ist, beruht dass in [IEC 60076] dargestellte Modell nur auf der Temperatur der Isolation als maßgeblicher Parameter.

Da die Temperaturverteilung nicht gleichmäßig ist, wird der Teil der Isolation, der bei der höchsten Temperatur betrieben wird, gewöhnlich am stärksten abgebaut. Deshalb wird der Lebensdauer verbrauch auf die Heißpunkttemperatur der Wicklung bezogen. In diesem Fall wird der relative Lebensdauer verbrauch V für nicht thermostabilisiertes Papier nach Gleichung 4.6 und für thermostabilisiertes Papier nach Gleichung 4.7 definiert.

$$V = 2^{\left(\frac{\Theta_h - 98}{6}\right)} \quad (4.6)$$

$$V = e^{\left(\left(\frac{15000}{110+273}\right) - \left(\frac{15000}{\Theta_h + 273}\right)\right)} \quad (4.7)$$

V ... Lebensdauer verbrauch
 Θ_h ... Heißpunkttemperatur
 der Wicklung in °C

Gleichung 4.7 basiert auf den Lebensdauerkriterien für thermisch stabilisiertes Papier nach [IEEE Std C57.100]. Diese sind erfüllt, wenn die Zugfestigkeit von 50 % nach 65000 Stunden in einem geschlossenen Gefäß bei 110 °C oder einer anderen Kombination von Zeit/Temperatur erhalten bleibt nach folgender Gleichung:

$$\text{Zeit in } h = e^{\left(\left(\frac{15000}{(\Theta_h + 273)}\right) - 28,082\right)} \approx 65000 \cdot e^{\left(\left(\frac{15000}{(\Theta_h + 273)}\right) - \left(\frac{15000}{(110 + 273)}\right)\right)} \quad (4.8)$$

Gleichung 4.6 ist das Montsinger-Gesetz, wonach eine Temperaturerhöhung von 6 K die Alterungsrate verdoppelt. Auf das Montsinger-Gesetz und die daraus folgende Lebensdauererwartung für den Transformator wurde schon in Kapitel 4.2.1 näher eingegangen. Der relative Lebensdauer verbrauch V ist identisch mit der in Gleichung 4.2 beschriebenen Alterungsrate A .

Alterungsmodell nach [IEEE Std C57.91-1995]

Das in [IEEE Std C57.91-1995] beschriebene Alterungsmodell basiert auf den Reaktionsgleichungen von Arrhenius und ist definiert als:

$$\text{Per unit life} = A \cdot e^{\left(\frac{B}{\Theta_h + 273}\right)} \quad (4.9)$$

A, B ... Konstanten
 Θ_h ... Heißpunkttemperatur
 der Wicklung in °C

Daraus lässt sich ein Alterungsbeschleunigungsfaktor (engl.: *aging acceleration factor*) F_{AA} für eine gegebene Last und Temperatur oder für ein veränderliches Last- und Temperaturprofil über eine 24 Stunden Periode berechnen.

$$F_{AA} = e^{\left(\left(\frac{1500}{110+273} \right) - \left(\frac{1500}{\Theta_h+273} \right) \right)} \quad (4.10)$$

F_{AA} ... Alterungsbeschleunigungsfaktor
 Θ_h ... Heißpunkttemperatur der Wicklung
 in °C

Bei der Referenztemperatur von 110 °C ist der Wert für F_{AA} gleich 1. Der Wert ist größer 1 für Heißpunkttemperaturen größer 110 °C und kleiner 1 für Temperaturen kleiner 110 °C.

Eine detaillierte Beschreibung sowie graphische Darstellungen finden sich im Kapitel „Transformer insulation life“, Grundlagen der thermischen Alterung sowie ein Berechnungsbeispiel finden sich im „Anhang I“ in [IEEE Std C57.91-1995].

Die Aufgabe mathematischer Alterungsmodelle ist die Beschreibung des Zustands eines elektrischen Betriebsmittels oder einer Betriebsmittelkomponente in Abhängigkeit von Einflussfaktoren, wie sie in Kapitel 3 beschrieben wurden. Durch Berechnung von Verläufen physikalischer Größen kann so eine Abschätzung der verbleibenden Belastbarkeit oder auch der Restlebensdauer gegeben werden.

Grundsätzlich kann man Alterungsmodelle in zwei Gruppen einteilen:

- Einzelfaktor-Alterungsmodelle
- Multifaktor-Alterungsmodelle

4.5.2 Einzelfaktor-Alterungsmodelle

Betrachtet man die unterschiedlichen bereits vorgestellten Alterungsmodelle von elektrischen Isoliersystemen (Kapitel 4.2 und Kapitel 4.5.1), so beruhen diese auf den beiden Einflussgrößen Temperatur und elektrisches Feld. Der gemeinsame Nenner aller Modelle ist die im Isoliermedium herrschende Temperatur, auch wenn dies bei einigen Modellen nicht explizit erläutert wird. In diesem Kapitel werden thermisches und elektrisches Einzelfaktor-Alterungsmodell sowie Synergieeffekte zwischen den beiden Modellen vorgestellt.

Thermisches Alterungsmodell

Montsinger [MON-30] fand 1930 eine Gesetzmäßigkeit, die den bestehenden Zusammenhang zwischen der Lebensdauer und der Betriebstemperatur des Transformators beschreibt. Montsinger stellte sein Gesetz rein empirisch auf, basierend auf Messungen an Transformator-Isolationsmaterialien. Nach der Regel von Montsinger hat die Erhöhung der Betriebstemperatur um 6 K die doppelte Alterungsgeschwindigkeit zur Folge.

Unter Verwendung der Arrhenius-Beziehungen wurde aus den Reaktionsgleichungen der Grundlagenchemie ein Lebensdauerengesetz formuliert [DAK-48]. Die thermo-kinetisch bewirkten Eigenschaftsverschlechterungen werden dabei mit den Reaktionsgleichungen der Chemie beschrieben, indem man in diese anstatt der Molekülkonzentrationen Materialeigenschaften einsetzt [MOS-87].

Folgende Differentialgleichung beschreibt die Reaktion 1. Ordnung:

$$\frac{d}{dt}(x_0 - x) = A(T) \cdot x \quad (4.11)$$

x_0 ...	Materialeigenschaft zur Zeit $t=0$ (Startwert)
x ...	Materialeigenschaft nach der Alterung (zum Zeitpunkt t)
A ...	Alterungsrate
T ...	absolute Temperatur

Da x_0 eine Konstante ist, kann man die Differentialgleichung reduzieren:

$$\frac{dx}{dt} = -A(T) \cdot x \quad (4.12)$$

Mit der Randbedingung $x(t=0) = x_0$ ist die Lösung der Differentialgleichung die Abnahme der physikalischen Eigenschaft x unter der thermischen Belastung T :

$$x(t) = x_0 \cdot e^{-A(T) \cdot t} \quad (4.13)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Alterungsrate $A(T)$ kann beschrieben werden

mit der Arrhenius-Gleichung

$$A(T) = K_A \cdot e^{\frac{-E}{R \cdot T}} \quad (4.14)$$

K_A ...	Konstante in 1/Zeit
E ...	Aktivierungsenergie in J/mol
R ...	Alterungsrate in J/(K·mol)
T ...	absolute Temperatur in K

oder mit der empirisch gefundenen Formel von Montsinger

$$A(T) = K_M \cdot e^{m \cdot T} \quad (4.15)$$

K_M ...	Konstante in 1/Zeit
m ...	Konstante in 1/°C
T ...	Temperatur in °C

Durch den Einflussfaktor Temperatur kommt es neben der Alterung des Isoliermediums auch zu thermisch aktivierten Prozessen im Inneren des Isoliermediums. Thermisch aktivierte Degradationsprozesse sind z. B. Polymerisation und Depolymerisation, Aufbrechen von Polymerketten und Verbindungen, Oxidation und andere chemische Vorgänge. Aufgrund der Abhängigkeit von der Temperatur können Alterungsversuche, die unter normalen Betriebsbedingungen lange dauern würden, bei höherer Temperatur in kurzer Zeit erfolgen [KÖR-04]. Aufgrund dieses Zusammenhangs werden auch die Alterungsuntersuchungen im Zuge dieser Arbeit bei höheren Temperaturen (100 °C, 120 °C und 140 °C) durchgeführt (siehe Kapitel 6).

Wie schon erwähnt, stellt Gleichung 4.14 eine Gleichung für chemische Reaktionen dar. Für die Anwendung müssen die Aktivierungsenergie E und der pre-exponentielle Faktor K_A bekannt sein. Für die Umsetzung in ein Alterungsmodell ist die Kenntnis über ablaufende Reaktionen und ihrer Parameter zweitrangig. Viel wichtiger ist der Zusammenhang von Lebensdauer des Isoliersystems und Temperatur als dominierender Alterungsfaktor in exponentieller Form, wie in Gleichung 4.16 beschrieben [KÖR-04].

$$L(T) = A \cdot e^{\left(\frac{-B}{T}\right)} \quad (4.16)$$

$L(T)$... Lebensdauer
 T ... absolute Temperatur
 A, B ... Konstanten

Die Konstante A entspricht hierbei der Lebensdauer bei Bezugstemperatur T_0 .

Auswirkungen von zeitlichen Temperaturschwankungen, wie sie während des Betriebs vorkommen, können mit diesem Modell allerdings nicht beschrieben werden. Durch Einsetzen einer mittleren konstanten Temperatur wurden jedoch bei einfachen Versuchen erfolgreich angenäherte Ausfallszeitpunkte des Isoliersystems ermittelt.

Elektrisches Alterungsmodell

Neben der Temperatur stellt das elektrische Feld den zweiten Alterungsfaktor eines elektrischen Isoliersystems dar. Weit verbreitet ist das folgende Alterungsmodell für elektrische Alterung, besser bekannt als „Inverse Power Law“.

$$L(E) = A \cdot E^{-n} \quad (4.17)$$

$L(E)$... Lebensdauer
 E ... elektrische Feldstärke
 A ... pre-exponentieller Faktor
 n ... Konstante

Das exponentielle Modell ähnelt in seiner Form der abgewandelten Form der Arrhenius-Gleichung.

$$L(E) = A \cdot e^{(-h \cdot E)} \quad (4.18)$$

$L(E)$... Lebensdauer
 E ... elektrische Feldstärke
 A, h ... Konstanten

Die Konstante A entspricht der Lebensdauer bei Bezugsfeldstärke E_0 .

Das elektrische Alterungsmodell beschreibt die Auswirkung eines elektrischen Feldes auf die Alterung des Isoliersystems. Es ist nicht notwendig, über den exakten Alterungsvorgang Bescheid zu wissen. Das Modell ist unabhängig vom Aufbau des Isoliersystems. Die zwei Gleichungen 4.17 und 4.18 sind rein empirisch abgeleitete Modelle, jedoch haben Vergleiche mit experimentellen Daten eine gute Übereinstimmung ergeben. Bei niedrigen elektrischen Belastungen ist das Inverse Power Model (doppellogarithmische Darstellung) und das exponentielle Modell (halblogarithmische Darstellung) nicht mehr gültig. Unterhalb einer gewissen Feldstärke (TE-Einsetzfeldstärke) tritt keine Alterung mehr auf. In diesem Fall wird anstatt der elektrischen Feldstärke E der Differenzwert $E-E_0$ mit E_0 als Bezugsgröße in die Gleichungen eingesetzt [GJE-97].

Synergieeffekte zwischen thermischen und elektrischen Einzelfaktor-Alterungsmodell

Alle elektrischen Isolierungen sind im Betrieb Situationen ausgesetzt, in denen mehrfache Beanspruchungen stattfinden. Zumindest das Zusammenwirken von Temperatur, Umweltbedingungen und elektrischer Beanspruchung ist immer gegeben.

Ist ein Isoliersystem gleichzeitig erhöhter Temperatur und einem elektrischen Feld ausgesetzt, dann kann es vorkommen, dass es viel früher zu einem Ausfall kommt als wenn die beiden Belastungen getrennt voneinander auftreten. Die resultierende Alterung ist nicht zwangsläufig die algebraische Summe von thermischer Alterung und elektrischer Alterung.

In den meisten Fällen können neue Ausfallsmechanismen entstehen, wenn mehrere Belastungen vorliegen. Die Synergieeffekte sind auf Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Alterungsfaktoren zurückzuführen. Eine Wechselwirkung ist eine Veränderung der Art oder des Ausmaßes der Alterung, die durch Zusammenwirken von zwei oder mehreren Einflussfaktoren entsteht, verglichen mit der Summe ihrer Alterungseffekte⁶, wenn diese einzeln auf getrennte Prüflinge einwirken.

Grundsätzlich unterscheidet man 2 Arten von Wechselwirkungen nach [IEC 60792-1]

- Unmittelbare Wechselwirkung
- Mittelbare Wechselwirkung

Unmittelbare Wechselwirkung ist definiert als: „Wechselwirkung zwischen gleichzeitig wirkenden Einflussfaktoren, die sich von derjenigen unterscheidet, wenn die Faktoren nacheinander einwirken“. Faktoren, die unmittelbare Wechselwirkung zeigen, sind nicht unbedingt Alterungsfaktoren. Bild 4-16 zeigt schematisch unmittelbare Wechselwirkung im Falle eines Isoliersystems mit zwei einwirkenden Einflussfaktoren.

Mittelbare Wechselwirkung ist: „Wechselwirkung zwischen gleichzeitig wirkenden Einflussfaktoren, die im wesentlichen unverändert bleibt, auch wenn die Faktoren nacheinander wirken“. Mittelbare Wechselwirkung kann nur von Alterungsfaktoren hervorgerufen werden. Die gleichzeitige Einwirkung der Alterungsfaktoren ist nicht Voraussetzung (Bild 4-17).

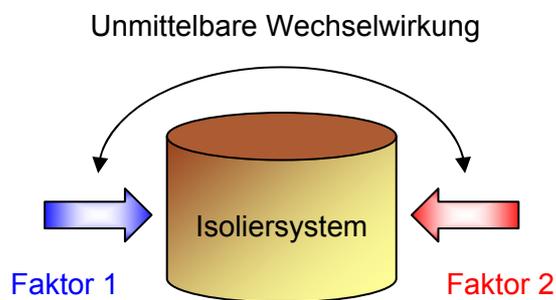


Bild 4-16: Wechselwirkung zwischen zwei gleichzeitig wirkenden Einflussfaktoren

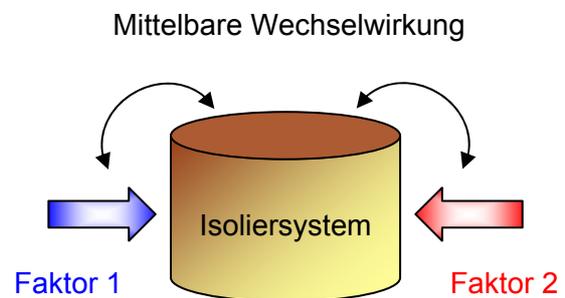


Bild 4-17: Alterung durch Faktor 1 beeinflusst die Alterung verursacht durch Faktor 2

Die Wechselwirkung von elektrischen und thermischen Einflussfaktoren ist vermutlich der meist untersuchte Fall. Dieser kann von verschiedenen Seiten betrachtet werden:

- Die hauptsächliche Wechselwirkung von elektrischer Beanspruchung führt im Normalfall zu einem Temperaturanstieg, d. h. erhöhte Temperaturen und verändertes Temperaturgefälle infolge dielektrischer Verluste (ist eine unmittelbare Wechselwirkung).
- Wirkungen auf die Lebensdauereigenschaften des Isoliersystems: Die durch Teilentladungen einer bestimmten Stärke hervorgerufene Zerstörung kann sich durch die Temperaturabhängigkeit der Stoffeigenschaften ändern.

⁶ Als Alterungseffekte werden jegliche primäre Veränderungen der Isolierung als Folge von Alterung verstanden, d. h. Änderungen des chemischen Aufbaus.

- Einwirkungen auf die Ursachen der elektrischen Alterung: Temperatur oder thermische Alterung kann drastisch die Einsatzspannung für Teilentladungen und ihre Stärke durch umkehrbare oder nicht-umkehrbare Vorgänge ändern, wie z. B. Änderung der Hohlraumform als Folge verschiedener thermischer Ausdehnung von Leiter und Isolierung. Ob diese Wechselwirkungen mittel- oder unmittelbar sind, hängt vom Einzelfall ab.

Es gibt einige Modelle, welche die kombinierte thermisch-elektrische Alterung beschreiben. Am häufigsten wird in der Literatur jedoch auf die folgenden Modelle verwiesen:

- Simoni's und Montanari's Modell [SIM-73]
- Ramu's Modell [RAM-87]
- Fallou's Modell [FAL-79]
- Crine's Modell [CRI-90]

Die Modelle von Ramu, Fallou, Simoni und Montanari sind mehr oder weniger empirisch, während Crine's Modell als physikalisches Modell gedacht ist.

4.5.3 Multifaktor-Alterungsmodelle

Multifaktor-Alterungsmodelle geben einen Einblick in die ablaufenden Reaktionen des Alterungsvorgangs von elektrischen Betriebsmitteln. Die Ansätze bei diesen mathematischen Modellen berücksichtigen sämtliche gekoppelte Alterungsvorgänge und Synergien zwischen einzelnen Alterungseinflüssen.

In diesem Kapitel wird nur auf die wichtigsten Punkte aus den jeweiligen Alterungsmodellen eingegangen. Eine genauere Übersicht der einzelnen Modelle findet sich in [GJE-97]. Für detaillierte Ausführungen und Erläuterungen der einzelnen Modelle wird auf [SIM-73], [MON-93], [RAM-85], [RAM-87], [FAL-79], [CRI-90] und [CRI-97] verwiesen.

Alterungsmodell nach Simoni und Montanari

Grundsätzlich gibt es von Simoni und Montanari zwei Modelle, ein schwellenfreies und ein schwellenbehaftetes Modell. In diesem Kapitel wird nur auf das schwellenfreie Modell eingegangen. Das schwellenbehaftete Modell ist in [SIM-93] beschrieben.

Nach Simoni und Montanari [MON-93] wird die Alterung durch die Eigenschaften p des Isoliersystems bestimmt. Diese Abhängigkeit der Alterung von den Isoliereigenschaften wird als Alterungsfunktion $F(p)$ bezeichnet.

$$\text{Alterung} = F(p) \quad (4.19)$$

Alterung ist eine dimensionslose Größe. Die Rate bei der sich die Alterungsfunktion ändert, ist die Alterungsrate. Die Alterungsrate $R(T, E)$ hängt mit der Alterung über eine einfache Differentialgleichung zusammen. Deswegen kann der direkte Zusammenhang von Alterungsrate und Isoliereigenschaften hergestellt werden.

$$R(T, E) = \frac{dF(p)}{dt} \quad (4.20)$$

Die Alterungsfunktion kann dann abgeleitet werden vom Produkt aus Alterungsrate und Zeit.

$$F(p) = \int R \cdot dt \quad (4.21)$$

Bei allen Alterungsmodellen wird angenommen, dass eine konstante Belastung eine entsprechende Lebensdauer des Isoliersystems ergibt. Eine konstante Belastung ergibt auch eine konstante Alterungsrate.

$$F(p) = R \cdot t \quad (4.22)$$

Im Verlauf der Alterung verfällt die Isoliereigenschaft $F(p)$ bis schlussendlich der Wert von p so niedrig ist, dass das Isoliersystem seine Funktionsfähigkeit nicht mehr aufrechterhalten kann. Bei gleich bleibender Belastung bleibt somit die Isoliereigenschaft $F(p)$ so lange erhalten bis ein gewisser Grenzwert p_L erreicht ist. Zu diesem Zeitpunkt kommt es zum vollständigen Versagen der Isolierfähigkeit und die Alterungszeit t entspricht der Lebensdauer.

$$L = \frac{F(p_L)}{R} \quad (4.23)$$

Simoni und Montanari nehmen an, dass die Alterungsmenge beim Versagen $F(p_L)$ ein charakteristischer Parameter für ein Isoliersystem ist. Somit ist die Lebensdauer des Isoliersystems umgekehrt proportional zur Alterungsrate.

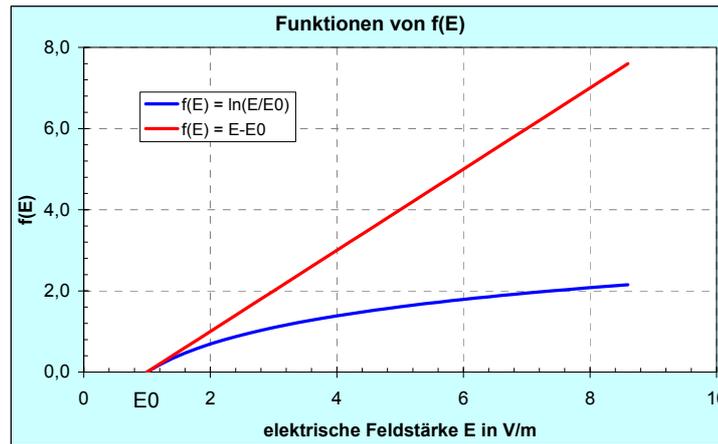
Die Alterungsrate beschreibt den thermisch-elektrischen Alterungsprozess. Die Gleichung von Simoni und Montanari basiert auf den Gesetzen der Thermodynamik und gliedert sich in zwei Terme. Ein Term beschreibt die thermische Alterung nach Arrhenius, der andere Term die kombiniert thermisch-elektrische Alterung.

$$R = A \cdot e^{\left(\frac{B}{T}\right)} \cdot e^{\left(\left(\frac{a+b}{T}\right) \cdot f(E)\right)} \quad (4.24)$$

R ... Alterungsrate
 $f(E)$... Funktion der angelegten Feldstärke
 T ... absolute Temperatur in K
 A, B ... Konstanten
 a, b ... Konstanten

Gleichung 4.24 zeigt den Einfluss eines elektrischen Feldes auf einen thermisch aktivierten Prozess (thermische Alterung).

Von Simoni und Montanari werden zwei Modelle für die Funktion $f(E)$ vorgeschlagen. Modell 1 definiert $f(E)$ mit einem logarithmischen Zusammenhang zwischen der angelegten elektrischen Feldstärke E und der Bezugfeldstärke E_0 und ist kompatibel mit dem „Inverse Power Law“ für elektrische Alterung (Gleichung 4.25). Modell 2 gibt für $f(E)$ die Differenz zwischen E und E_0 an und ist kompatibel mit dem exponentiellen Modell für elektrische Alterung (Gleichung 4.29). Die Bezugfeldstärke E_0 ist jene Feldstärke, bei der keine Alterung des Isoliersystems auftritt. In Bild 4-18 sind die Funktionen $f(E)$ für Modell 1 und Modell 2 grafisch dargestellt.

Bild 4-18: Funktionen $f(E)$ für Modell 1 und Modell 2

Modell 1:
$$f(E) = \ln\left(\frac{E}{E_0}\right) \quad (4.25)$$

Mit
$$R_0 = A \cdot e^{\left(\frac{B}{T_0}\right)} \quad n = a + \frac{b}{T_0} \quad \Delta\left(\frac{1}{T}\right) = \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}$$

und $f(E)$ nach Gleichung 4.25 eingesetzt in Gleichung 4.24 ergibt sich für die Alterungsrate $R(T, E)$

$$R(T, E) = R_0 \cdot e^{\left(B \cdot \Delta\left(\frac{1}{T}\right)\right)} \cdot \left(\frac{E}{E_0}\right)^{\left(n - b \cdot \Delta\left(\frac{1}{T}\right)\right)} \quad (4.26)$$

Hierbei steht T_0 für die Raumtemperatur von 293 K.

Die Lebensdauer $L(T, E)$ ergibt sich aus den Gleichungen 4.23, 4.25 und 4.26 zu

$$L(T, E) = L_0 \cdot e^{\left(B \cdot \Delta\left(\frac{1}{T}\right)\right)} \cdot \left(\frac{E}{E_0}\right)^{-N} \quad (4.27)$$

mit
$$N = n - b \cdot \Delta\left(\frac{1}{T}\right) \quad \text{und} \quad E \geq E_0$$

In Gleichung 4.27 steht L_0 für die Lebensdauer des Isoliersystems bei einer Raumtemperatur T_0 von 293 K und bei $E = E_0$.

Das Modell 1 gleicht einer einfachen Multiplikation der Ausdrücke von rein elektrischer und rein thermischer Alterung. Abgesehen vom Ausdruck für elektrische Alterung musste das „Inverse Power Modell“ für das Lebensdauermodell geändert werden. Ein neuer Term im Exponenten des elektrischen Feldes wurde eingeführt. Ein Zusammenwirken wird ausgedrückt durch Multiplikation der beiden Einzelfaktor-Modelle (thermisch, elektrisch) mit folgendem „Korrekturterm“:

$$\left(\frac{E}{E_0}\right)^{b \cdot \Delta\left(\frac{1}{T}\right)} \quad (4.28)$$

Modell 2: $f(E) = E - E_0$ (4.29)

Mit Modell 2 (übereinstimmend mit dem exponentiellen Modell für elektrische Alterung) erhält man die Lebensdauer L für $E \geq E_0$

$$L = \frac{1}{A} \cdot e^{\left(\frac{B}{T}\right)} \cdot e^{\left(-\left(a+\frac{b}{T}\right) \cdot (E-E_0)\right)} \quad (4.30)$$

Gleichung 4.30 stellt eine Oberfläche in einem dreidimensionalen Raum mit Temperatur, elektrischem Feld und Lebensdauer als Koordinatenachsen dar (Bild 4-19).

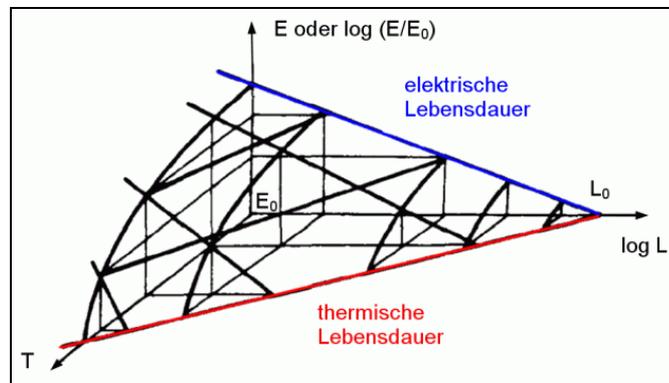


Bild 4-19: Lebensdauerfläche für kombinierte thermisch-elektrische Alterung nach [MON-93]

Alterungsmodell nach Ramu

Ramu [RAM-85] geht auch von einer getrennten thermischen und elektrischen Alterung aus und definiert sein Modell als Multiplikation von Einzelbelastungen. Als Basis verwendet Ramu das „Inverse Power Law“ und wählt hierfür temperaturabhängige Konstanten.

$$L(T, E) = c(T) \cdot E^{-n(T)} \cdot e^{\left(-B \cdot \Delta\left(\frac{1}{T}\right)\right)} \quad (4.31)$$

mit $c(T) = e^{\left(c_1 - c_2 \cdot \Delta\left(\frac{1}{T}\right)\right)}$ $n(T) = n_1 - n_2 \cdot \Delta\left(\frac{1}{T}\right)$ $c_1, c_2, n_1, n_2 \dots$ Konstanten

$$\Delta\left(\frac{1}{T}\right) = \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \quad \text{ist gleich definiert wie beim Modell von Simoni und Montanari}$$

Das in Gleichung 4.31 beschriebene Modell von Ramu kann noch vereinfacht werden

$$L(T, E) = c \cdot E^{-\left(n_1 - n_2 \cdot \Delta\left(\frac{1}{T}\right)\right)} \cdot e^{\left(-\tilde{B} \cdot \Delta\left(\frac{1}{T}\right)\right)} \quad (4.32) \quad c, \tilde{B} \dots \text{Konstanten}$$

Setzt man in Gleichung 4.32 eine Referenzbelastung E_0 ein, eliminiert die Konstante c durch Einsetzen von $L = L_0$, $E = E_0$ und $T = T_0$, dann wird das Modell von Ramu identisch mit dem Modell von Simoni und Montanari.

Alterungsmodell nach Fallou

Fallou schlägt in [FAL-79] ein semi-empirisches Alterungsmodell vor, welches auf dem exponentiellen Modell für elektrische Alterung beruht.

$$L(T, E) = e^{\left(A(E) + \frac{B(E)}{T}\right)} \quad E > 0 \quad (4.33)$$

$$\text{mit} \quad A(E) = A_1 + A_2 \cdot E \quad \text{und} \quad B(E) = B_1 + B_2 \cdot E$$

$A(E)$ und $B(E)$ werden experimentell aus den Lebensdauerkurven bei konstanter Temperatur bestimmt. Das Modell berücksichtigt allerdings nicht das Vorhandensein eines Schwellwertes des Feldes bei elektrischer Alterung. Nach Substitution der Konstanten $A(E)$ und $B(E)$ kann Fallou's Modell formuliert werden als:

$$L(T, E) = \tilde{A}_1 \cdot e^{\left(\frac{B_2}{T}\right)} \cdot e^{\left(-\left(A_2 + \frac{B_1}{T}\right) \cdot E\right)} \quad (4.34) \quad \text{mit} \quad \tilde{A}_1 = e^{A_1}$$

Das Modell von Fallou ist ähnlich dem beschriebenen Modell 2 von Simoni und Montanari (Gleichung 4.30). Fallou's Modell ist im Grunde identisch mit dem Modell von Simoni und Montanari.

Alterungsmodell nach Crine

Alle bisher beschriebenen Alterungsmodelle (Simoni & Montanari, Ramu und Fallou) sind empirischer Natur, indem Alterungsversuche an verschiedenen Isoliersystemen durchgeführt und aus den Ergebnissen Alterungsmodelle abgeleitet wurden, um die Lebensdauerlinie mathematisch nachzubilden.

Demgegenüber strebte Crine ein Alterungsmodell an, welches auf den im Inneren eines Isoliersystems ablaufenden Reaktionen basiert [CRI-90], [CRI-97]. Crine nimmt an, dass der Alterungsprozess mit einer Energiebarriere charakterisiert werden kann. Diese Energiebarriere mit der Höhe ΔG trennt den Anfangszustand A („guter Zustand“) vom Endzustand B („Fehlerzustand“) des Isoliersystems. Um diese Energiebarriere zu überwinden, braucht das System ausreichend Energie. Die Wahrscheinlichkeit, dass genügend Energie vorhanden ist, wird durch die Boltzmann-Statistik bestimmt. Ein externes elektrisches Feld erleichtert das Überwinden der Energiebarriere. Das elektrische Feld verformt die Energiebarriere, wie in Bild 4-20 dargestellt.

Die Barrierenhöhe ΔG nimmt auf einer Seite der Barriere ab und auf der anderen Seite um den gleichen Wert zu. Nach Crine ist die Zeit, die zur Überwindung der Barriere zwischen Zustand A und Zustand B nötig ist, die Lebensdauer des Isolationssystems.

Basierend auf den thermodynamischen Prozessen definiert Crine die Lebensdauer eines Isoliersystems mit

$$L = \left(\frac{h}{k_B \cdot T} \right) \cdot e^{\left(\frac{\Delta G}{k_B \cdot T} \right)} \cdot \operatorname{csch} \left(\frac{e \cdot \lambda \cdot E}{k_B \cdot T} \right) \quad (4.35)$$

h ... Planck'sches Wirkungsquantum ($h = 6.6260755 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$)
 k_B ... Boltzmann-Konstante ($k_B = 1.380658 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$)
 ΔG ... Gibbs'sche freie Energie
 λ ... Reaktionskoordinate, Reaktionsweg zwischen A und B
 e ... Ladung des am Alterungsprozess teilnehmenden Partikels
 csch ... Kosekans Hyperbolicus

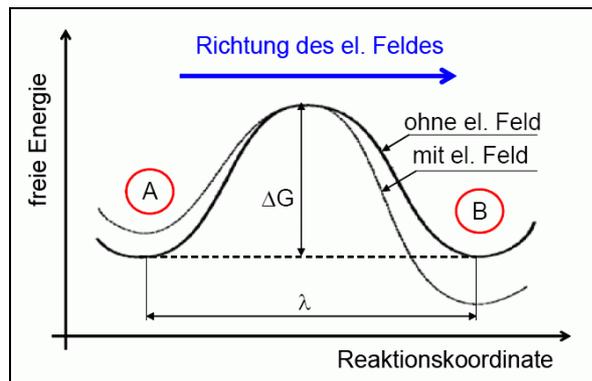


Bild 4-20: Thermodynamisches Alterungsmodell nach Crine [CRI-97]

Ist das elektrische Feld gleich Null, dann ist das Alterungsmodell von Crine nicht definiert. Crine's Modell funktioniert nicht mit thermischer Einzelfaktor-Alterung, wie es beim Modell von Simoni und Montanari der Fall ist. Die Parameter ΔG und λ sind Temperaturfunktionen und werden von Crine nicht spezifiziert. Deswegen muss das Modell von Crine noch weiterentwickelt werden, um ein geeignetes Multifaktor-Alterungsmodell zu werden [GJE-94].

Für hohe elektrische Felder ($e \cdot \lambda \cdot E \gg k_B \cdot T$) wird das Modell von Crine (Gleichung 3.29) zu

$$L = \left(\frac{h}{k_B \cdot T} \right) \cdot e^{\left(\frac{\Delta G - e \cdot \lambda \cdot E}{k_B \cdot T} \right)} \quad (4.36)$$

Aus Gleichung 4.36 ist ersichtlich, dass Synergieeffekte in Crine's Modell enthalten sind. Das Vorhandensein eines elektrischen Feldes reduziert die Energiebarriere ΔG und dadurch auch die Lebensdauer.

Vergleich der Multifaktor-Alterungsmodelle

Es wurde sehr viel über Multifaktor-Alterungsmodelle in der Literatur geschrieben. Es ist jedoch anzumerken, dass einige der beschriebenen Modelle sehr ähnlich sind (Bild 4-21).

Die Modelle von Fallou und Ramu können durch das Modell von Simoni und Montanari dargestellt werden, wie bereits erklärt wurde. Das Modell von Simoni und Montanari unterscheidet sich von den beiden anderen (Fallou und Ramu) durch eine umfassende Beschreibung, wie das Modell ermittelt wurde. Zusätzlich nützen Simoni und Montanari die Lebensdauerformel (Gleichung 4.30), um eine grafische Darstellung zu geben, welche einen sichtbaren Einblick in das Modell liefert.

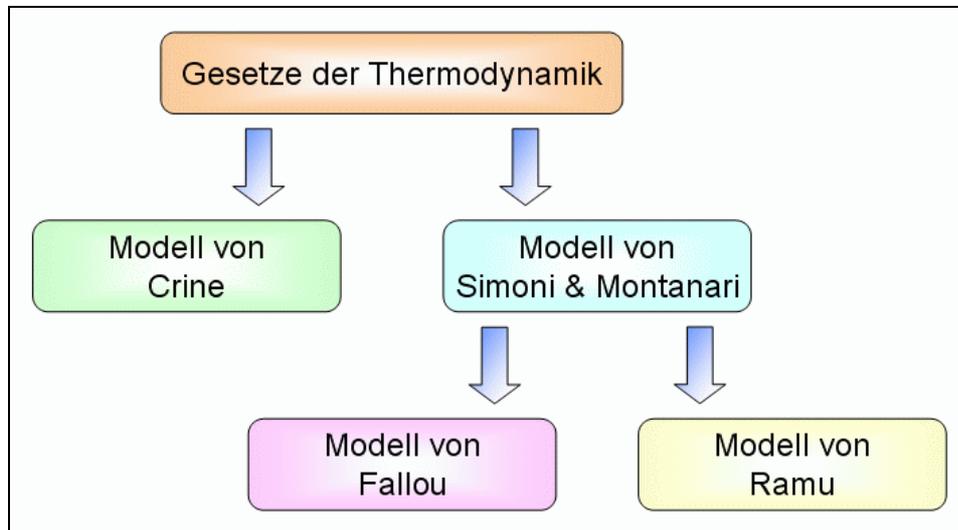


Bild 4-21: Vergleich der Multifaktor-Alterungsmodelle nach [GJE-97]

Das Modell von Simoni und Montanari und auch das Modell von Crine beruhen auf den Gesetzen der Thermodynamik (Bild 4-21). Die Thermodynamik beschreibt, wie ein thermisch aktivierter Prozess durch ein externes elektrisches Feld beeinflusst wird. Dieser thermisch aktivierte Prozess kann entweder eine chemische Reaktion oder aber auch der Transport eines elektrisch geladenen Partikels sein. Weder Simoni und Montanari noch Crine beschreiben, welche Art von Prozess ihrer Meinung nach den Alterungsprozess dominiert.

Crine geht jedoch einen Schritt weiter als Simoni und Montanari und trifft die Annahme, dass es ein negativ geladenes Partikel ist, das sich am Alterungsprozess beteiligt. Ein wesentlicher Unterschied zwischen dem Modell von Crine und dem Modell von Simoni und Montanari ist der ungleiche Zusammenhang zwischen Lebensdauer und Alterungsrate. Beim Modell von Simoni und Montanari ist die Lebensdauer *proportional* zum Kehrwert der Alterungsrate. Bei Crine's Modell ist die Lebensdauer *gleich* dem Kehrwert der Alterungsrate [GJE-97].

Im Allgemeinen beruht die Thermodynamik auf Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen. Die Reaktionsrate gibt den Mittelwert der Häufigkeit eines Ereignisses an. Crine's Anwendung der Thermodynamik zur Beschreibung eines einzelnen Ereignisses (ein Abschnitt der Energiebarriere) muss deshalb als unkonventionell angesehen werden [GJE-97].

Obwohl die gemeinsame Grundlage der beiden Modelle die Gesetze der Thermodynamik sind, ergibt die Auswertung für kombiniert thermisch-elektrische Alterung von Simoni und Montanari ein anderes Ergebnis als jene von Crine.

In Crine's Modell wird Synergie durch die Deformation der Energiebarriere ausgedrückt, welche den thermisch aktivierten Prozess beschleunigt. Simoni und Montanari beschreiben den Einfluss eines elektrischen Feldes auf die gleiche Weise. Trotzdem erfassen Simoni und Montanari einen weiteren Effekt und zwar elektrische Alterung, wie er schon bei den Einzelfaktor-Alterungsmodellen beschrieben wurde [GJE-97].

Während Crine thermisch-elektrische Alterung als eine Beschleunigung eines thermisch aktivierten Prozesses betrachtet, beschreiben Simoni und Montanari diese als Beschleunigung und elektrische Alterung, welche gleichzeitig stattfinden. Die beiden Modelle von Fallou und Ramu können im Modell von Simoni und Montanari zusammengefasst werden und dadurch reduziert sich die Auswahl an Alterungsmodellen. Um die Richtigkeit irgendeines Alterungsmodells beurteilen zu können, ist die Übereinstimmung mit experimentellen Daten unerlässlich [GJE-97].

4.6 Alterungsprodukte und ihre Zusammenhänge

Während der Alterung von Transformatoren werden einige Alterungsprodukte und Alterungszwischenprodukte erzeugt. Diese wirken sich nicht nur als Einflussgrößen negativ aus, sondern beeinflussen außerdem andere Alterungsprozesse. Zum Beispiel fördert die Oxidation von Öl die Zunahme von zusätzlichen Alterungsbeschleunigern wie z. B. Säuren, welche sich dann negativ auf die Hydrolyse auswirken.

In diesem Kapitel wird ein Überblick über diese Zusammenhänge gegeben und es werden die einzelnen Alterungsprodukte und Alterungszwischenprodukte vorgestellt.

4.6.1 Zusammenhänge

In einem realen Transformator treten die drei wichtigsten Alterungsprozesse (Hydrolyse, Pyrolyse und Oxidation), wie bereits in Kapitel 4.3 erläutert wurde, immer gemeinsam auf. Jeder Alterungsprozess hat gewisse Einflussfaktoren, welche die Alterung beschleunigen. Diese sind Wasser, Säuren, Sauerstoff und Temperatur, wobei die Temperatur alle Alterungsprozesse beeinflusst. Neben Temperatur ist sicherlich Wasser ein wichtiger Einflussfaktor bei der Zellulosealterung. Jeder der drei Alterungsprozesse produziert bestimmte Alterungsprodukte und Alterungszwischenprodukte, welche anschließend wiederum als Einflussfaktoren die Alterung beschleunigen. In Bild 4-22 sind diese Zusammenhänge schematisch dargestellt und werden im Folgenden kurz erklärt.

Säuren, Wasser und Temperatur haben einen Einfluss auf die Hydrolyse. Diese führt nach Depolymerisation und Dehydratation zu Furanverbindungen, welche CO, CO₂ und Säuren erzeugen. Pyrolyse ist ein Prozess, bei dem nur die Temperatur einwirkt und der Sauerstoff und Wasser produziert. Das Einwirken von Temperatur und Sauerstoff ergibt Wasser bei der Oxidation der Zellulose, sowie CO, CO₂ und Säuren bei der Oxidation von Öl.

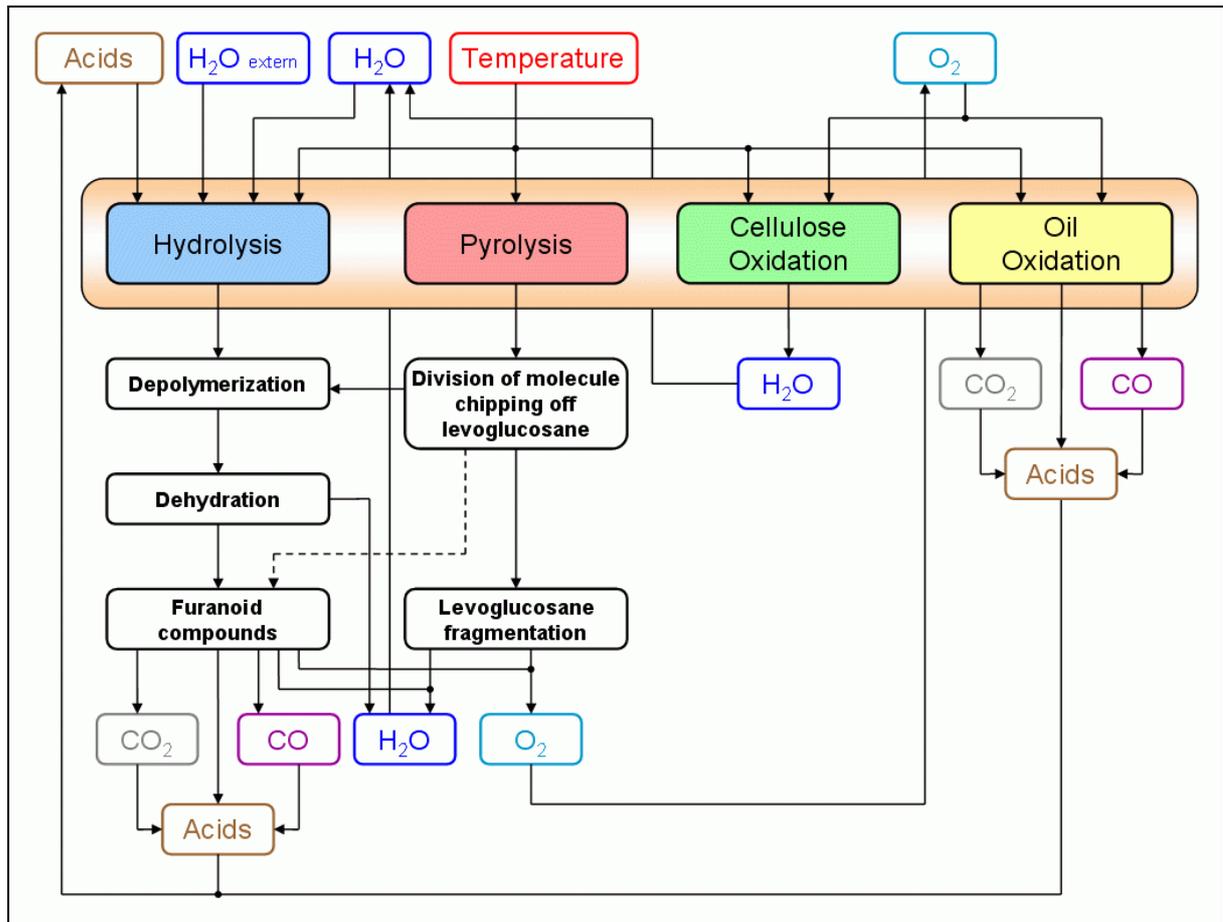


Bild 4-22: Zusammenhänge der Alterungsprodukte und Alterungszwischenprodukte nach [Cigré 227]

Die bei der Hydrolyse und Öloxidation entstandenen Säuren wirken als Einflussgrößen bei der Hydrolyse. Auch das produzierte Wasser infolge Hydrolyse, Pyrolyse und Oxidation der Zellulose wirkt auf die Hydrolyse. Der erzeugte Sauerstoff beeinflusst wiederum die Oxidation von Öl und Zellulose.

4.6.2 Alterungsprodukte und Alterungszwischenprodukte

Durch die Alterung von Isolierpapier und Transformerboard entstehen viele unterschiedliche Produkte. Alle Hauptbestandteile von Papier, also Zellulose, Hemizellulose und auch Lignin werden abgebaut. Viele verschiedene Abbauprodukte werden gebildet. Einige dieser Abbauprodukte sind ganz stabil, andere werden weiter abgebaut. Die wichtigsten Abbauprodukte werden im Folgenden diskutiert [Cigré 323].

Die endgültigen Abbauprodukte bei der Zellulosealterung sind Wasser (H₂O), Kohlenmonoxid (CO) und Kohlendioxid (CO₂). In der Realität kann kein Transformator betrieben werden, bis alle Papierkomponenten vollständig abgebaut sind. In einem realen Transformator ist am Ende seines technischen Lebens das primäre Abbauprodukt leicht modifizierte Zellulose. Allerdings erfüllt diese die gleiche Funktion wie das ungealterte Material. Es ist für die Beurteilung wichtig, welche Nebenprodukte beschrieben werden können [Cigré 323].

Grundsätzlich unterscheidet man 2 Möglichkeiten für die Entstehung von 2-FAL:

- Pyrolyse
- Hydrolyse

5-HMF and 2-FAL werden bei Dehydrierungsreaktionen nach der Hydrolyse von Zellulose und Hemizellulose gebildet [PAI-73a], [PAI-73b]. Bei Anwesenheit von Feuchte und Temperaturen kleiner 100 °C können Hexosen (Glucose) eine säurekatalysierte Isomerisierung zu Pentosen (Arabinose) mit einer Umwandlung zu 2-FAL erfahren, wie in Bild 4-23 dargestellt. Dies ist die wichtigste Quelle von 2-FAL bei normalen Betriebstemperaturen von Transformatoren [HÖH-08].

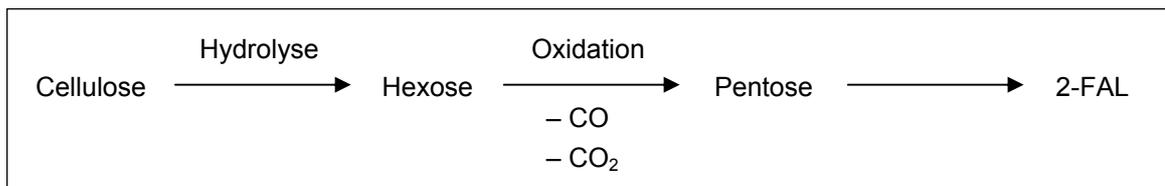


Bild 4-23: Bildung von 2-FAL unter hydrolytischen Bedingungen nach [HÖH-08]

Aber noch wichtiger ist, dass alle oben aufgezählten Furankomponenten auch bei der oxidativen Pyrolyse (bei Temperaturen >140 °C) entstehen [SHA-84]. Hierbei führt die Pyrolyse von Glucose zu einer Bildung von Levoglukosan (1,6-anhydro- β -D-glucopyranose), das nach einer Reihe von Umwandlungen Furfuraldehyd (2-FAL) und weitere Abbauprodukte liefert [HÖH-08].

Unter säurehaltigen Bedingungen produziert Glukose 2-HMF (2-Hydroxymethyl-Furfural). Dieses kann zusätzlich zu Ameisensäure und Wasser oder säurehaltigen Polymere (Schlamm) abgebaut werden. Dabei entsteht in der Folge Kohlenmonoxid CO (Bild 4-24).

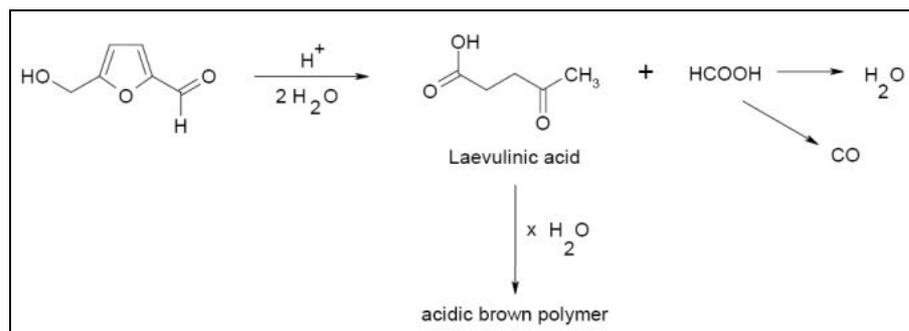


Bild 4-24: Zersetzung von 2-HMF zu Wasser und Kohlenmonoxid [HÖH-05b]

Der Einfluss der Furane auf die Alterung von Öl und Zellulose ist im Allgemeinen nicht berücksichtigt. Jedoch hat die Messung von Furangehalten insbesondere 2-FAL bei der Transformatordiagnostik Anwendung gefunden.

Es wird angenommen, dass es einen Zusammenhang zwischen dem Depolymerisationsgrad von Papier (DP) und dem Gehalt von 2-FAL (oder den gesamten Furanverbindungen) im Öl gibt (Bild 4-25).

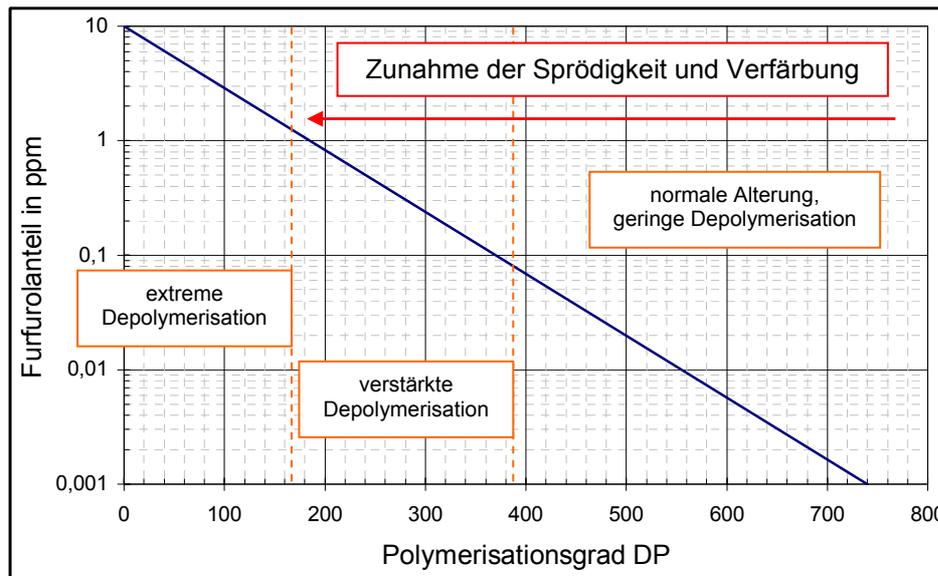


Bild 4-25: Zusammenhang von 2-FAL-Konzentration und DP-Wert [KUE-08]

Dieser Zusammenhang ist unter anderem von der Feuchtigkeit und dem Inhibitorgehalt abhängig [KUE-08]. Bei einem 2-FAL-Gehalt größer 1 ppm ist danach der *DP*-Wert auf unter 200 abgesunken. Es ist davon auszugehen, dass zu diesem Zeitpunkt die mechanische Festigkeit der Papierkomponente soweit herabgesetzt ist, dass ein Weiterbetrieb des Transformators mit erheblicher Ausfallgefahr verbunden ist.

Kohlenmonoxid und Kohlendioxid

Kohlenmonoxid (CO) und Kohlendioxid (CO₂) sind die Endabbauprodukte von allen Bestandteilen von Papier und Transformerboard. In geringeren Mengen sind CO und CO₂ auch Oxidationsprodukte des Öls. Der Gehalt von CO und CO₂ im Öl wird immer mit der DGA (Dissolved Gas Analysis) gemessen. Die Anstiegsraten sowie die relativen Mengen von CO und CO₂ werden für die Interpretation der Ergebnisse verwendet. Sehr hohe Gehalte an CO₂ durch den Abbau von Zellulose können den Säuregehalt des Öls beeinflussen und dadurch die Beurteilung des Ölzustandes erschweren [Cigré 323].

Kohlenmonoxid kann durch Abbau von Isolieröl sowie durch Abbau der festen Isolierung entstehen. Kohlenmonoxid hat eine geringe Löslichkeit in Öl, deshalb wird in frei atmenden Transformatoren (offenes System) ein Großteil des gelösten CO wieder an die Luft abgegeben. Manche Isolieröle können größere Anteile an CO als andere entwickeln. Kohlendioxid wird durch Oxidationsprozesse, sowie durch thermischen Abbau von Öl und Zellulose gebildet, dabei ist der Eintrag durch die feste Isolierung entscheidend. Die Öllöslichkeit von Kohlendioxid ist höher als die des Kohlenmonoxids, deshalb sind die Konzentrationen im Öl beständiger [HÖH-08].

Säuren durch Zellulosealterung

Die Hydrolyse von Zellulose erzeugt Säuren. Aufgrund von Untersuchungen beispielhafter Verbindungen sind diese Mechanismen ziemlich gut verständlich [PAI-73a], [PAI-73b]. Die erste Hydrolysereaktion bewirkt eine Spaltung der Zellulosekette.

Es folgen Dehydrierungsreaktionen, wobei 5-Hydroxymethyl-2-Furfuraldehyd ein Hauptprodukt ist. Diese Substanz zerlegt sich sofort in Lävulinsäure⁷ und Ameisensäure⁸. Es sollte beachtet werden, dass diese Säuren auch weitere Reaktionen eingehen. Lävulinsäure bildet eine säurehaltige Polymerverbindung (bekannt als „Karamel“), während sich Ameisensäure zu Kohlenmonoxid und Wasser zerlegt [Cigré 323].

Oxidation erzeugt auch Säuren. Hierbei werden freie Säuren gebildet (z. B. Carbonsäuren) sowie Säuregruppen angehängt an die Zellulosemolekülkette. Einige dieser Säuregruppen sind bereits in neuem Papier und Transformerboard vorhanden.

Die Oxidation von Zellulose (und auch Öl) ist mit dem Vorhandensein von Sauerstoff (O₂) verbunden. Je höher der Sauerstoffgehalt ist, desto höher ist die Oxidationsrate. Ohne Sauerstoff ist die Oxidationsrate unbedeutend. Eine Verminderung des Sauerstoffgehalts reduziert die Oxidationsrate, aber nicht zwangsläufig im gleichen Verhältnis zur Änderung des Sauerstoffgehalts. Säuren können neben Oxidation auch auf anderen Wegen gebildet werden, hauptsächlich durch Hydrolyse.

Viele dieser Säuren haben ein geringes Molekulargewicht, folglich sind sie sehr flüchtig und haben einen niedrigen Siedepunkt. Sie sind stark polar, d. h. sie sind hydrophil und lösen sich daher sehr gut im Papier [Cigré 323].

Säuren durch Ölalterung

Obwohl sich diese Arbeit primär mit der Zellulosealterung befasst, soll hier trotzdem kurz auf Säuren eingegangen werden, die durch die Oxidation des Öls entstehen. Hierfür gibt es zwei wichtige Gründe. Erstens bestehen Säuren, die durch Zelluloseabbau und Ölabbau entstehen, zum Teil aus den gleichen Verbindungen. Zweitens beeinflussen säurehaltige Oxidationsprodukte von Öl die Abbaurate der Zellulose. Anteile des Säuregehaltes der gealterten Zellulose sind auf die Adsorption von Säuren zurückzuführen, welche Produkte der Ölalterung sind. Andere polare Oxidationsprodukte wie Alkohole, Aldehyde und Ketone werden auch teilweise adsorbiert [Cigré 323].

Eine Vielzahl an unterschiedlichen Säuren wird bei der Oxidation von Öl gebildet. Isolieröl auf Mineralölbasis beinhaltet tausende unterschiedliche Moleküle, welche sehr anfällig auf die Oxidation sind. Theoretisch ist die Anzahl an verschiedenen Säuren, die entstehen können, sogar größer. Diese beinhalten beide, Carbonsäuren und Phenole und reichen von den einfachsten möglichen Vertretern von beiden Gruppen bis zu sehr großen und komplexen Molekülen. Sie vertreten ebenfalls auch einen großen Bereich an Säurestärke. Wie bereits beschrieben wurde, haben jedoch die stärksten und äußerst polaren Säuren, wie z. B. Carbonsäuren mit einem geringen Molekulargewicht, den größten Einfluss auf den Zelluloseabbau [LUN-05].

⁷ Die Lävulinsäure (eng.: levulinic acid) ist eine chemische Verbindung, die zu den γ -Ketosäuren gehört und gleichzeitig deren einfachsten Vertreter darstellt. Summenformel: C₅H₈O₃.

⁸ Ameisensäure (eng.: formic acid) ist eine farblose, ätzende und in Wasser lösliche Flüssigkeit. Sie zählt zu den gesättigten Carbonsäuren und ist mit der strukturierten Summenformel CH₂O₂ die einfachste Carbonsäure.

Einige Beobachtungen bei der Messung der Oxidationsstabilität von Mineralöl nach [IEC 61125] sind in diesem Zusammenhang sehr interessant. Bei diesem Test wird Luft durch das Öl gesprudelt. Jede flüchtige Säure wird mit dem Luftstrom mitbefördert und in einen Adsorptionsbehälter eingeschlossen, welcher Wasser enthält. Die Menge an Säuren im Wasser sowie die im Öl verbleibenden werden gemessen. Die Verhältnisse unterscheiden sich stark, aber normalerweise haben die Mengen an löslichen Säuren (im Öl zurückgeblieben) und flüchtigen Säuren (eingeschlossen im Wasser) die gleiche Größenordnung. Folglich kann angenommen werden, dass ein beträchtlicher Teil der Säuren, welche bei der Oxidation von Öl erzeugt wurden, die Alterung der Zelluloseisolierung beeinflusst [Cigré 323].

Während Säuren erst bei einem sehr späten Stadium des Oxidationsprozesses gebildet werden, und erhebliche Mengen an Schlamm noch später, zählen Peroxide zu den ersten auftretenden Oxidationsprodukten. Diese sind sehr reaktionsfreudig und ein sehr zentrales Zwischenprodukt im Oxidationsprozess von Zellulose und auch Öl [Cigré 323].

Säuren und auch Peroxide helfen beide bei der Mobilisierung von Metallen (hauptsächlich Kupfer), welche als Katalysator im Oxidationsprozess wirken. Metalle werden gelöst als Salze durch Säuren und Peroxide, es gibt aber sicherlich eine große Auswahl von unterschiedlichen Komplexbildnern, welche im Mineralöl vorhanden sind und das Lösen der Metalle unterstützen [Cigré 323].

In inhibierten Ölen, d. h. Öle welche ein synthetisches Antioxidationsmittel wie DBPC⁹ beinhalten, ist die Produktion von Säuren und Peroxiden sehr gering, solange ausreichend Inhibitor im Öl vorhanden ist.

Schlamm

Dieser besteht aus Abbauprodukten, welche eine geringe Löslichkeit im Öl aufweisen. Schlamm ist in Form von Schwebstoffteilchen oder Ablagerungen vorhanden. Der meiste Schlamm ist auf die Oxidation des Öls zurückzuführen, jedoch tragen Abbauprodukte von anderen Materialien (einschließlich Zellulose) am meisten zur Gesamtmenge bei. Die geringe Löslichkeit des Schlammes liegt an den polaren Eigenschaften, und in gewissem Maße am hohen Molekulargewicht [Cigré 323].

Große Schlammablagerungen stellen ein Hindernis für die Ölströmung dar und verhindern dadurch eine ordnungsgemäße Kühlung von allen Teilen der Wicklungen. Schlamm ist normalerweise stark säurehaltig und enthält Peroxide. Er verstärkt den Zelluloseabbau. Schlamm besteht hauptsächlich aus Oxidationsprodukten von Öl. Verhindert man also, dass das Öl säurehaltig wird, verhindert man gleichzeitig die Bildung von Schlamm. Daher ist jede Maßnahme zur Verlängerung der Öllebensdauer eine Maßnahme gegen die Schlammabildung [Cigré 323].

⁹ DBPC: 2,6-Di-tert-butyl-para-kresol, manchmal auch als Butylhydroxytoluol (BHT) bezeichnet

Schlamm kann zumindest teilweise durch Vor-Ort-Trocknung entfernt werden. Ein Beispiel ist die Verwendung von speziellen regenerativen Ölen, welche eine höhere Lösbarkeit für Schlamm aufweisen als normales Transformatoröl. Wird ein Transformator für einige Zeit mit einem solchen Öl gefüllt, wird einiges an Schlamm gelöst. Ölregeneration hat den gleichen Effekt. Allerdings hängt (speziell bei der Ölregeneration) die Effizienz einer solchen Schlammbeseitigung sehr stark von der Öltemperatur während der Trocknung ab. Je höher die Temperatur ist desto mehr Schlamm wird gelöst. Schlamm aus Schwebstoffteilchen und noch nicht aufgelöster Schlamm wird unabhängig von der Temperatur entfernt. [Cigré 323].

Kohlenwasserstoffe

Auch wenn Kohlenwasserstoffe im Öl, wie sie mit der DGA (Dissolved Gas Analysis) gemessen werden, dem Abbau des Öls zugeschrieben werden, hat sicherlich ein gewisser Anteil der Gesamtmenge seinen Ursprung beim Zelluloseabbau. Allerdings wird dies normalerweise bei der Interpretation von DGA-Ergebnissen nicht mitberücksichtigt [Cigré 323].

Wasserstoff

Bei Vorhandensein von Isolierpapier wird die Entwicklung von Wasserstoff sowie weiterer Fehlgase wie Methan gefördert im Vergleich zu Öl alleine [HÖH-05a].

Weitere Produkte

Zellulosefasern, obwohl kein eigentliches Abbauprodukt, beeinträchtigen den zuverlässigen Betrieb eines Transformators. Insbesondere bei einem fortgeschrittenen Stadium der Alterung, wenn große Mengen an Partikeln in Kombination mit einem hohen Wassergehalt in der festen Isolierung und im Öl vorhanden sind, sinkt die Durchschlagsspannung des Öls erheblich. Jedoch ist dieser Zustand durch Ölaufbereitung (zumindest vorübergehend) sehr leicht korrigierbar [IEC 60422].

5 Alterungsberechnungen

5.1 Allgemeines

In diesem Kapitel werden die durchgeführten Berechnungen und Alterungssimulationen beschrieben. Zuerst wird das kinetische Modell der Zellulosealterung vorgestellt, welches nach Umformen als Grundlage für die folgenden Alterungsberechnungen dient (Kapitel 5.2). Für ein besseres Verständnis der einzelnen Parameter wird anschließend auf den Einfluss des pre-exponentiellen Faktors und der Aktivierungsenergie auf den Alterungsverlauf eingegangen (Kapitel 5.3).

Ein wichtiger Punkt im Zuge dieser Arbeit war die Analyse von vorhandenen *DP*-Zeit-Verläufen aus der Literatur (Kapitel 5.4). Hier wurden hauptsächlich die Alterungsuntersuchungen von Emsley und Lundgaard analysiert und simuliert. Ein Vergleich der beiden Alterungsuntersuchungen untereinander sowie mit eigenen *DP*-Zeit-Verläufen wurde ebenfalls durchgeführt. Die Analyse dieser Alterungsverläufe war für die Definition der in Kapitel 3 beschriebenen Einflussgrößen wichtig, und diente der Formulierung der in Kapitel 6 beschriebenen Alterungsversuche. Auf das produzierte Wasser während der Alterung wird in Kapitel 5.5 eingegangen.

Kapitel 5.6 beschäftigt sich mit einem neuen differentiellen Ansatz, welcher den Alterungsverlauf besser als die bisher vorhandenen Alterungsmodelle beschreibt. Im Weiteren wird neben der Alterungsberechnung mit dem neuen differentiellen Ansatz die während der Alterung produzierte Feuchte mitgerechnet. Im Anschluss wird das neue Modell mit Alterungsverläufen aus der Literatur verglichen.

5.2 Kinetisches Modell der Zellulosealterung

Während der Alterung reduzieren sich das Molekulargewicht und der Polymerisationsgrad der Zellulose aufgrund der Kettenspaltungen des Zellulosemoleküls.

Die Beziehung zwischen Anzahl der Kettenspaltungen η und dem gemessenen *DP*-Wert ist

$$\eta = \frac{DP_0}{DP_t} - 1 \quad (5.1)$$

$DP_t \dots$	<i>DP</i> -Wert zur Zeit t
$DP_0 \dots$	<i>DP</i> -Wert im Neuzustand (≈ 1200)
$t \dots$	Alterungszeit

Ekenstam brachte 1936 die Abbaurate mit dem *DP*-Wert in Zusammenhang. Außerdem zeigte er einen direkten Zusammenhang zwischen dem Kehrwert des Polymerisationsgrads und der Zeit. Diese Beziehung kombiniert mit der Arrhenius-Gleichung, welche die Temperaturabhängigkeit berücksichtigt, ergibt die Ekenstam-Gleichung und kann mathematisch ausgedrückt werden als

$$\frac{1}{DP_t} - \frac{1}{DP_0} = k \cdot t \quad (5.2)$$

$DP_t \dots$	<i>DP</i> -Wert zur Zeit t
$DP_0 \dots$	<i>DP</i> -Wert im Neuzustand (≈ 1200)
$k \dots$	Konstante
$t \dots$	Alterungszeit

Die Konstante k ist gleich

$$k = A \cdot e^{\frac{-E}{R(T+273)}} \quad (5.3)$$

A ... pre-exponentieller Faktor
 E ... Aktivierungsenergie in kJ/mol
 R ... Universelle Gaskonstante
 ($8,314472 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
 T ... absolute Temperatur in K

Setzt man Gleichung 5.3 in Gleichung 5.2 ein, so erhält man

$$\frac{1}{DP_t} - \frac{1}{DP_0} = A \cdot e^{\frac{-E}{R(T+273)}} \cdot t \quad (5.4)$$

Für die weiteren Alterungsberechnungen war es notwendig, eine Gleichung in Form von $DP_t = f(T, t, DP_0, A, E)$ zu realisieren. Durch Umformen von Gleichung 5.4 ergibt sich somit eine Formel für den aktuellen DP -Wert zu jedem Zeitpunkt.

$$DP_t = \frac{1}{\left(A \cdot e^{\frac{-E}{R(T+273)}} \right) + \frac{1}{DP_0}} \quad (5.5)$$

In Bild 5-1 ist der Verlauf der Alterung bei unterschiedlichen Temperaturen dargestellt. Für die Alterungsberechnung wurde für die Aktivierungsenergie $E = 111 \text{ kJ/mol}$, für die Konstante $A = 2 \cdot 10^8$ und für den Polymerisationsgrad im Neuzustand $DP_0 = 1200$ eingesetzt.

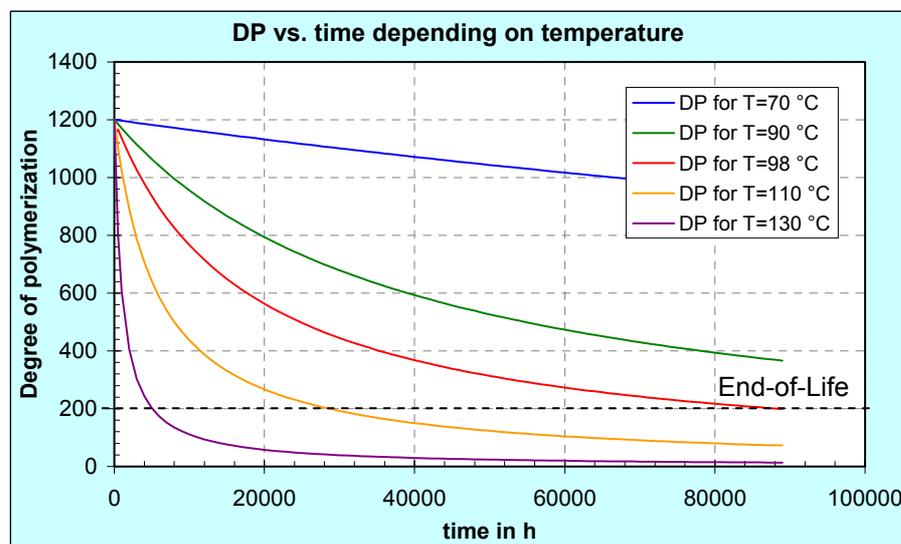


Bild 5-1: Verlauf der Alterung bei unterschiedlichen Temperaturen für $E = 111 \text{ kJ/mol}$

Je höher die Temperatur ist, desto schneller ist der Alterungsverlauf. Bei einer Temperatur von 130 °C ist der DP -Wert von 200 (der als „End-of-Life“ des Papiers gilt) schon nach 5000 Stunden erreicht (violette Kurve). Bei der Kurve für 70 °C liegt der DP -Wert nach 60000 Stunden immer noch bei ca. 1000 (blaue Kurve).

Montsinger verwendet in seinem Gesetz (Gleichung 4.2 und Gleichung 4.6) eine Bezugstemperatur von 98 °C bei der die Alterungsrate gleich 1 ist. Dieser Verlauf ist in Bild 5-1 ebenfalls dargestellt (rote Kurve).

5.3 Einfluss der Konstante A und der Aktivierungsenergie E

Um ein besseres Verständnis für die Aktivierungsenergie E und die Konstante A zu bekommen, wird in diesem Kapitel der Einfluss der beiden Parameter auf den Alterungsverlauf verdeutlicht. Emsley gibt in [EMS-94b] ein 95 %-Konfidenzintervall für die Aktivierungsenergie E an, d. h. $E = 111 \pm 6$ kJ/mol (Bild 5-2). Setzt man für $E = 111$ kJ/mol ein, dauert es 10000 Stunden bis ein DP -Wert von 200 erreicht ist (rote Kurve). Ändert man die Aktivierungsenergie auf 109 kJ/mol so ist der DP -Wert von 200 schon nach 5000 Stunden erreicht (grüne Kurve).

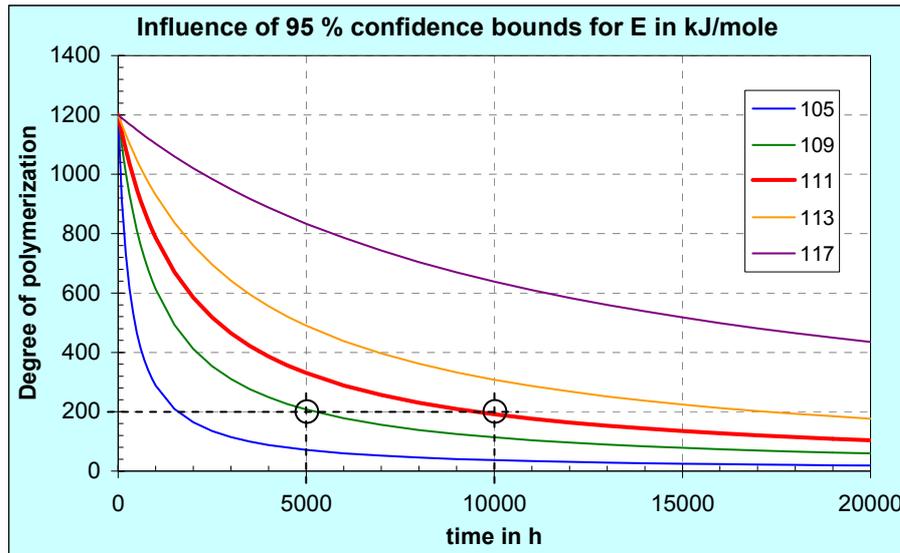


Bild 5-2: Verlauf der Alterung für Aktivierungsenergien $E = 111 \pm 6$ kJ/mol; $A = 1,07 \cdot 10^8$

In Bild 5-3 ist der Verlauf der Alterung bei einem Wert von $A = 1,07 \cdot 10^8$ sowie bei Halbierung und Verdopplung der Konstante A dargestellt. Ein DP -Wert von z. B. 330 ist bei Einsetzen von A nach 5000 Stunden, bei Halbierung von A nach 10000 Stunden und bei Verdopplung von A nach 2500 Stunden erreicht. Je größer die Konstante A ist, desto schneller ist der Alterungsverlauf.

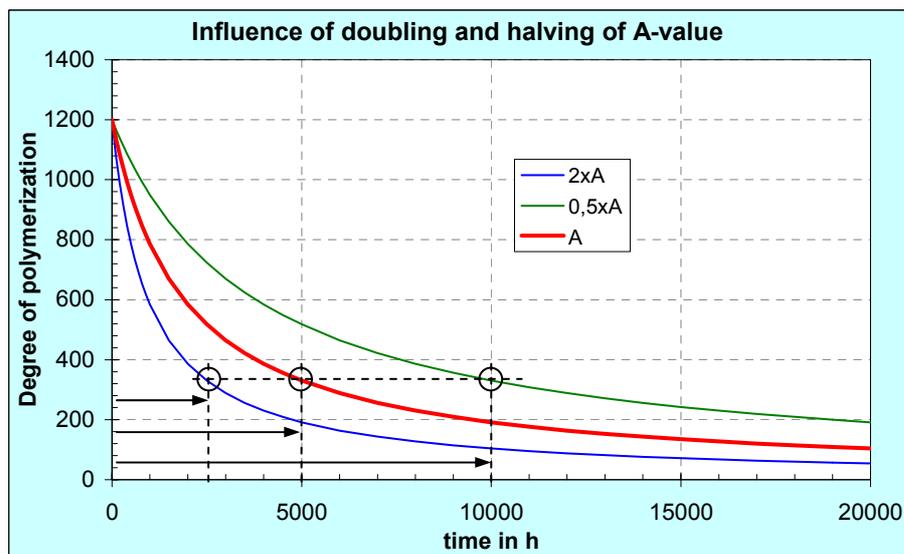


Bild 5-3: Verlauf der Alterung für Halbierung und Verdopplung der Konstante A ; $E = 111$ kJ/mol

5.4 Analyse von DP-Zeit-Verläufen in der Literatur

Im Folgenden sind die vorhandenen Alterungsuntersuchungen aus der Literatur zusammengefasst und analysiert. Die als Grundlage für die vorliegende Arbeit wichtigsten Untersuchungen wurden von Emsley und Lundgaard getätigt. Beide geben Werte für den pre-exponentiellen A-Faktor und die Aktivierungsenergie E an. Firmeninterne Messungen von DP-Werten während der Alterung von unterschiedlichen Zellulosematerialien wurden mit den aus den angegebenen Werten (A und E) berechneten Alterungsverläufen verglichen.

5.4.1 Alterungsuntersuchungen von Emsley

Emsley hat in [EMS-94b] folgende Werte für den pre-exponentiellen A-Faktor bei einer Aktivierungsenergie von $E = 111$ kJ/mol für unterschiedliche Zustände gefunden. Emsley gibt sowohl für die Aktivierungsenergie E als auch für den pre-exponentiellen A-Faktor eine 95 % Vertrauensgrenze an. Für die Aktivierungsenergie E bedeutet dies somit einen Bereich von 105 kJ/mol bis 117 kJ/mol, wie schon in Kapitel 5.3 beschrieben wurde. In Tabelle 5-1 sind neben den A-Faktoren auch die jeweiligen Vertrauensgrenzen angegeben.

Tabelle 5-1: Werte für den pre-exponentiellen A-Faktor für $E = 111$ kJ/mol nach [EMS-94b]

Zustand	A-Faktor	95 % Vertrauensgrenze	
Thermostabilisiertes Papier in Öl	$3,65 \times 10^7$	$7,93 \times 10^6$	$1,68 \times 10^8$
Trockenes Kraftpapier in Öl	$1,07 \times 10^8$	$2,41 \times 10^7$	$4,71 \times 10^8$
Kraftpapier + 1 % H ₂ O in Öl	$3,50 \times 10^8$	$8,41 \times 10^7$	$1,46 \times 10^9$
Kraftpapier + 2 % H ₂ O in Öl	$7,78 \times 10^8$	$1,83 \times 10^8$	$3,30 \times 10^9$
Kraftpapier + 4 % H ₂ O in Öl	$3,47 \times 10^9$	$7,66 \times 10^8$	$1,57 \times 10^{10}$

Der Vergleich der einzelnen A-Faktoren aus Tabelle 5-1 zeigt, dass Kraftpapier ungefähr 3-mal so schnell altert wie thermostabilisiertes Papier. Der A-Faktor für Kraftpapier mit 1 % H₂O ist ca. 10-mal größer und für Kraftpapier mit 4 % H₂O ca. 100-mal größer als jener von thermostabilisiertem Papier.

Erster Versuch einer Alterungskurve mit Feuchtigkeitseinfluss

Um herauszufinden, ob es einen Zusammenhang zwischen den einzelnen A-Faktoren gibt, wurden die absoluten und relativen Abhängigkeiten der A-Faktoren zueinander aus Tabelle 5-1 gebildet und in Tabelle 5-2 zusammengefasst.

Tabelle 5-2: Absolute und relative Abhängigkeiten der A-Faktoren zueinander

A-Faktor $\times 10^8$	$\frac{A_{x\%}}{A_{dry}}$	$A_{dry} + x$	$\frac{A_{x\%}}{A_{1\%}}$	$A_{1\%} + x$	$\frac{A_{4\%}}{A_{2\%}}$	$A_{2\%} + x$
1,07						
3,50	3,27	2,43				
7,78	7,27	6,71	2,22	4,28		
34,7	32,43	33,63	9,91	31,20	4,46	26,92

Ein Beispiel soll dies verdeutlichen:

$$\text{relative Abhängigkeit} = \frac{A_{1\%}}{A_{dry}} = \frac{3,5}{1,07} = 3,27 \quad (5.6)$$

$$\text{absolute Abhängigkeit} = A_{1\%} - A_{dry} = 3,5 - 1,07 = 2,43 \quad (5.7)$$

Nach der Berechnung aller absoluten und relativen Abhängigkeiten der A-Faktoren zueinander wurde im nächsten Schritt der erste Versuch durchgeführt, einen Alterungsverlauf mit Feuchtigkeitseinfluss zu realisieren, wie er in Bild 5-4 dargestellt ist. Ausgehend vom Alterungsverlauf für trockenes Kraftpapier (blau) wurde versucht mit einer Anpassungskurve (grün) den Alterungsverlauf für Kraftpapier mit 1 % H₂O (rot) anzugleichen. Zur Berechnung der Anpassungskurve wurden die Werte aus Tabelle 5-2 verwendet. Die DP-Differenz zwischen trockener und 1 % H₂O Kurve für Kraftpapier über die Zeit ist in Bild 5-4 ebenfalls dargestellt (orange).

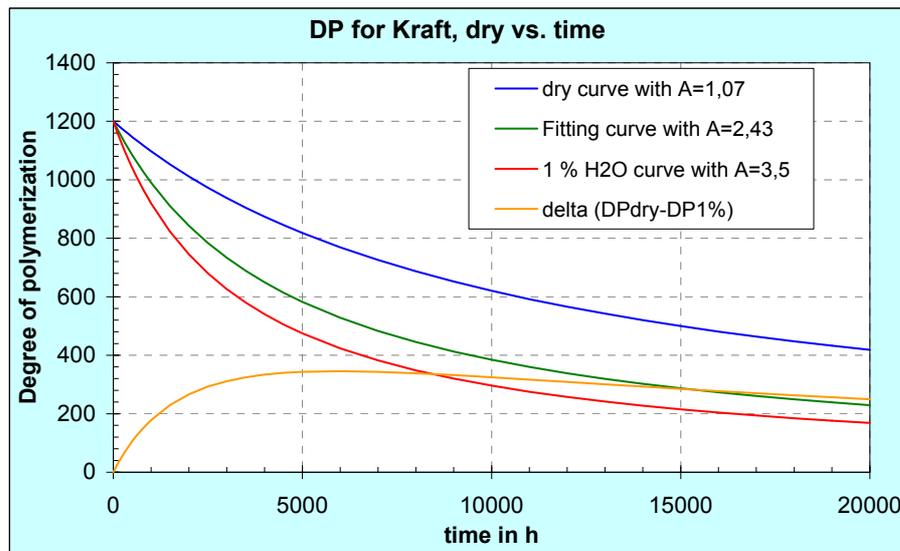


Bild 5-4: Erster Versuch einer Alterungskurve mit Feuchtigkeitseinfluss

Dieser Versuch einer Alterungskurve mit Feuchtigkeitseinfluss, ausgehend von einem trockenen Alterungsverlauf, wurde für alle Werte aus Tabelle 5-2 durchgeführt, lieferte jedoch kein brauchbares Ergebnis. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass eine Alterungskurve mit inkludiertem Feuchtigkeitseinfluss mehr als nur einer Anpassung des A-Faktors bedarf.

5.4.2 Alterungsuntersuchungen von Lundgaard

Lundgaard et al. haben in [LUN-04] ähnliche Untersuchungen wie Emsley in [EMS-94b] durchgeführt. Allerdings hat Emsley H₂O nur bei den Kraftpapierproben hinzugefügt. Lundgaard fand für seine sechs untersuchten Zustände jeweils A-Faktoren (mit Vertrauensgrenzen) für Kraftpapier und thermostabilisiertes Papier (Insuldur), die in Tabelle 5-3 zusammengefasst sind.

Bei Vernachlässigung der möglichen unterschiedlichen Aktivierungsenergien für Hydrolyse und Oxidation erhält Lundgaard Aktivierungsenergien zwischen 114 kJ/mol und 110 kJ/mol. Um vergleichbare Werte mit den Ergebnissen von Emsley zu haben, wurden die A-Faktoren in Tabelle 5-3 für eine Aktivierungsenergie $E = 111$ kJ/mol durch lineare Regression ermittelt.

Tabelle 5-3: Werte für den pre-exponentiellen A-Faktor für $E = 111 \text{ kJ/mol}$ nach [LUN-04]

Zustand	Kraftpapier	Insuldur
Trocken und sauber	$2,0 \pm 0,5 \times 10^8$	$6,7 \pm 1,4 \times 10^7$
Molekularsieb	$2,1 \pm 0,2 \times 10^8$	$3,1 \pm 2,1 \times 10^8$
Säurehaltiges Öl	$2,4 \pm 0,7 \times 10^8$	$1,1 \pm 0,6 \times 10^8$
Sauerstoff (O_2)	$8,3 \pm 2,8 \times 10^8$	$3,5 \pm 1,4 \times 10^8$
1 % H_2O hinzugefügt	$6,2 \pm 2,9 \times 10^8$	$1,1 \pm 0,5 \times 10^8$
3 % H_2O hinzugefügt	$21,0 \pm 7,8 \times 10^8$	$2,6 \pm 1,7 \times 10^8$

Im Folgenden werden nun die Messergebnisse aus [LUN-04] mit den berechneten Alterungsverläufen mit den A -Faktoren aus Tabelle 5-3 für den Zustand „3 % H_2O hinzugefügt“ verglichen.

Kraftpapier

Bild 5-5 zeigt den Vergleich von gemessenen DP -Werten in [LUN-04] und berechneten Alterungsverläufen für Kraftpapier mit 3 % H_2O für die vier Temperaturen von 70 °C, 90 °C, 110 °C und 130 °C.

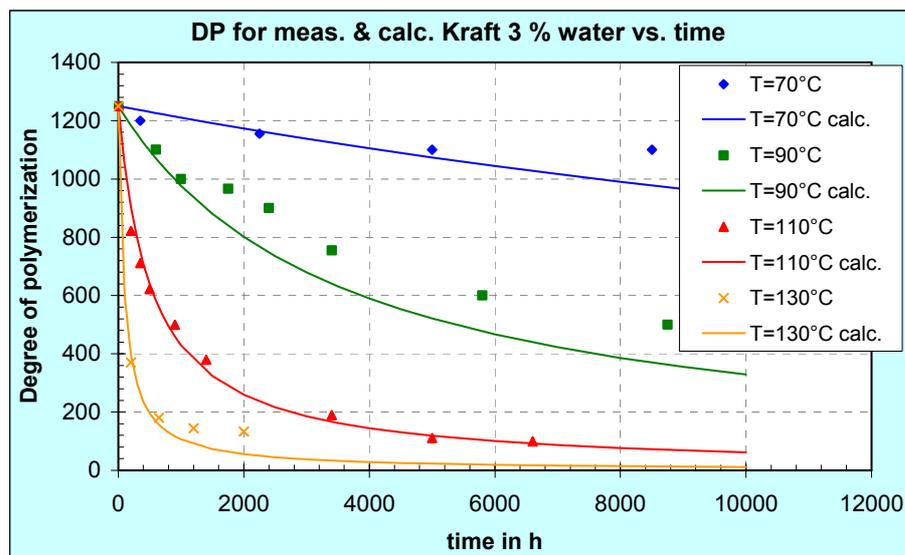


Bild 5-5: Vergleich: Messung – Rechnung für Kraftpapier bei 3 % Feuchtestartwert

Die Messungen bestätigen den schnelleren Alterungsverlauf bei höheren Temperaturen, wie er schon in Kapitel 5.2 erläutert wurde. Die kalkulierte Kurve für 90 °C (grün) liegt für den gesamten Verlauf deutlich unterhalb der gemessenen DP -Werte. Für eine Temperatur von 110 °C (rot) stimmen Messung und Rechnung ziemlich gut überein. Der berechnete Verlauf bei 130 °C (orange) liegt wie bei 90 °C unterhalb der Messwerte, d. h. die berechnete Alterung verläuft also schneller. Es ergibt sich somit ein gewisser Sicherheitspuffer für die Messwerte.

Thermostabilisiertes Papier (Insuldur)

Bild 5-6 zeigt den Vergleich von gemessenen DP -Werten in [LUN-04] und berechneten Alterungsverläufen für thermostabilisiertes Papier (Insuldur) mit 3 % H_2O für die vier Temperaturen von 70 °C, 90 °C, 110 °C und 130 °C.

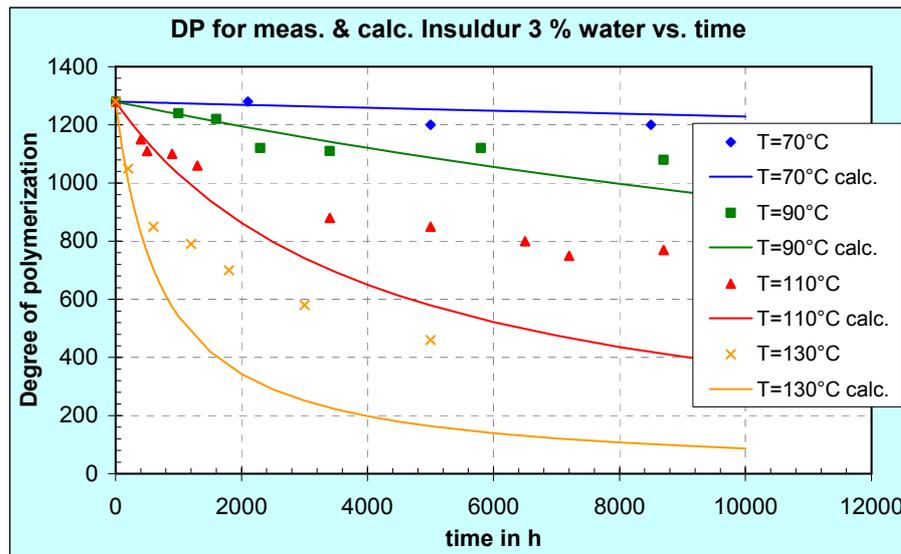


Bild 5-6: Vergleich: Messung – Rechnung für Insuldur bei 3 % Feuchtestartwert

Die errechnete Kurve für 90 °C (grün) liegt zwischen den einzelnen Messwerten. Bei einer Temperatur von 110 °C (rot) liegt die Kurve für den gesamten Verlauf deutlich unterhalb der gemessenen *DP*-Werte. Der berechnete Alterungsverlauf ergibt eine doppelt so schnelle Alterung wie der sich aus den Messwerten ergebende Verlauf. Der kalkulierte Verlauf bei 130 °C (orange) liegt ebenfalls deutlich unterhalb der Messwerte und zeigt eine fast 3-mal so schnelle Alterung als der Verlauf der Messwerte.

Der Vergleich von Messung und Rechnung für Kraftpapier (Bild 5-5) sowie thermostabilisiertes Papier (Bild 5-6) mit 3 % Feuchtestartwert zeigt im Allgemeinen keine exakte Übereinstimmung. Messung und Rechnung stimmen nur bei Kraftpapier bei 110 °C überein, ansonsten liegen die berechneten Verläufe immer unterhalb der gemessenen *DP*-Werte. Bei Kraftpapier ist die Differenz zwischen gemessenen und berechneten *DP*-Werten geringer im Vergleich zu thermostabilisiertem Papier, bei dem sich Faktoren zwischen zwei und drei ergeben.

Es muss jedoch angemerkt werden, dass ein Feuchtestartwert von 3 % in der Zellulose für einen Transformator unrealistisch ist. Ein Transformator hat nach der Abnahmeprüfung und Auslieferung an den Kunden höchstens 0,5 % Zellulosefeuchte. Deswegen sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen mit Vorsicht zu bewerten.

5.4.3 Vergleich der Untersuchungen von Emsley, Lundgaard und Kuen

In Bild 5-7 sind die berechneten Alterungsverläufe für eine Aktivierungsenergie $E = 111 \text{ kJ/mol}$ und den *A*-Faktoren aus Tabelle 5-1 (Emsley) und Tabelle 5-3 (Lundgaard) für trockenes Kraftpapier und trockenes thermostabilisiertes Papier dargestellt.

Vergleicht man die vier Alterungsverläufe so ist erkennbar, dass beide Kurven (Emsley und Lundgaard) für thermostabilisiertes Papier (rot und orange) über den zwei Kurven für Kraftpapier (blau und grün) liegen. Der Vergleich der Untersuchungen von Emsley und Lundgaard zeigt, dass die zwei Kurven von Emsley langsamer verlaufen als jene von Lundgaard.

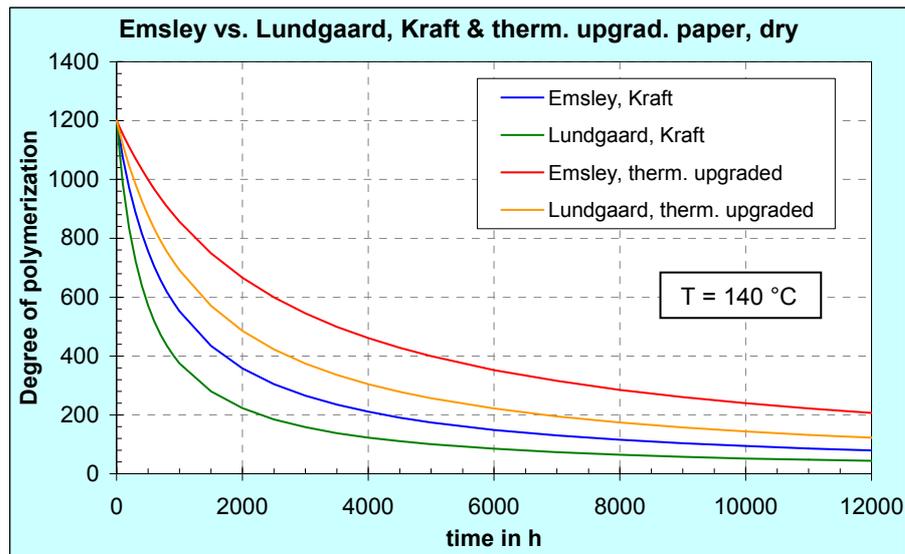


Bild 5-7: Vergleich: Emsley – Lundgaard für trockenes Kraftpapier und thermostabilisiertes Papier

Eine wichtige Erkenntnis aus den Alterungssimulationen ist, dass die Änderung der Aktivierungsenergie um den Wert ± 2 die Kurven von Emsley und Lundgaard angleicht. Eine Änderung der Aktivierungsenergie von $E = 111$ kJ/mol auf 109 kJ/mol bei Emsley passt die Kurven jenen von Lundgaard an. Umgekehrt passt eine Änderung von $E = 111$ kJ/mol auf 113 kJ/mol bei Lundgaard die Kurven jenen von Emsley an (Bild 5-8).

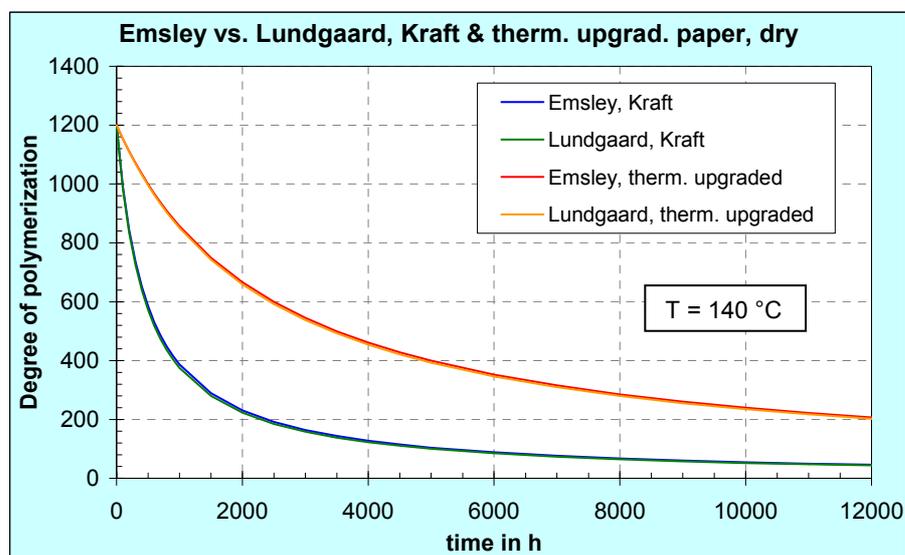


Bild 5-8: Anpassung der Kurven durch Änderung von E auf 109 kJ/mol oder 113 kJ/mol

Emsley untersuchte in [EMS-00a] den Einfluss von Feuchtigkeit und Sauerstoff auf die Alterung und gibt darin eine Gleichung mit zwei k -Faktoren an. In Bild 5-9 sind berechnete Alterungsverläufe mit den Parametern von Emsley bei unterschiedlichen Temperaturen sowie ein Vergleich mit Lundgaard bei einer Temperatur von 140 °C dargestellt.

Die Verläufe von Emsley nähern sich alle einem bestimmten DP -Wert an. Deutlich zu sehen ist dies für den Verlauf bei 140 °C und ca. 6 % Zellulosefeuchte (blau), wo schon nach kurzer Zeit ein DP -Wert von 140 erreicht ist und konstant bleibt.

Der Verlauf von Emsley bei 140 °C (rot) nähert sich einem DP -Wert von 138 an, dagegen sinkt der DP -Wert beim Verlauf von Lundgaard (violett) immer weiter, wie in Bild 5-9 dargestellt.

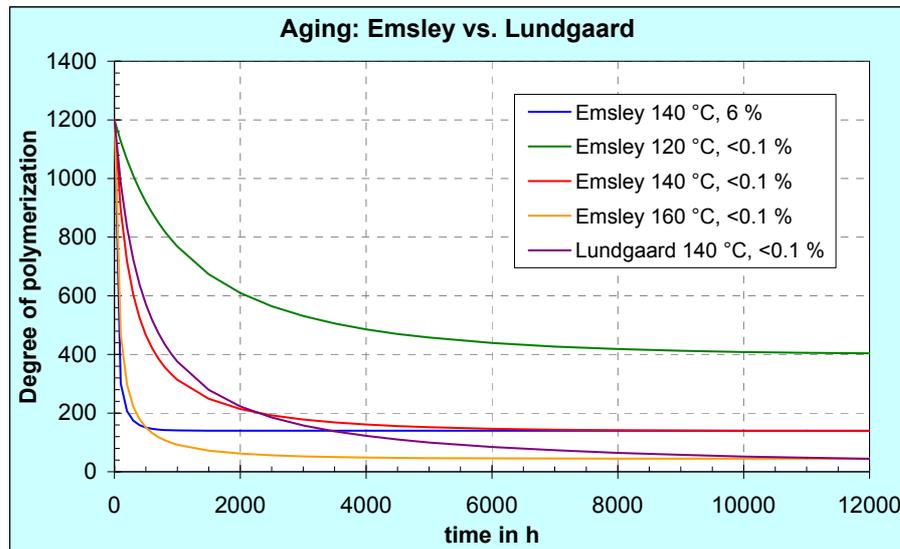


Bild 5-9: Berechnete Alterungsverläufe mit den Parametern von [EMS-00a]

In [KUE-08] wurden vier unterschiedliche Zellulosematerialien in Öl bei 140 °C gealtert, wobei bis auf Tertrans N alle thermostabilisierte Papiere sind. Bild 5-10 zeigt die während der Alterung der Papiere gemessenen DP -Werte im Vergleich zu den berechneten Alterungsverläufen mit den Parametern aus [LUN-04] und [EMS-94b].

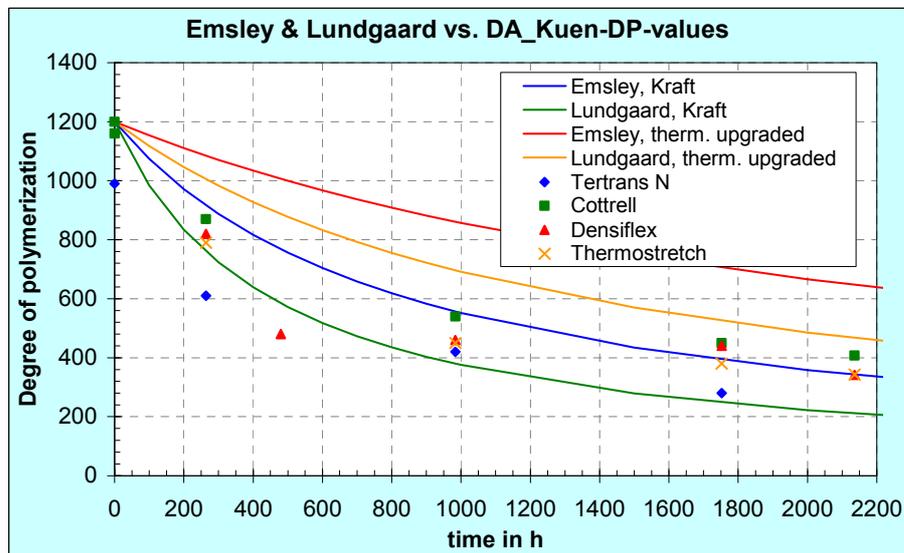


Bild 5-10: Vergleich: Berechnete Alterungsverläufe mit Untersuchungen aus [KUE-08]

Obwohl nur Tertrans N normales Kraftpapier ist, liegen alle Messwerte im Bereich der berechneten Alterungsverläufe für trockenes Kraftpapier. Betrachtet man die Messergebnisse für sich (ohne die berechneten Alterungsverläufe) ist deutlich zu erkennen, dass Cottrell immer den höchsten DP -Wert aufweist und Tertrans N den niedrigsten.

Der Unterschied zwischen Kraftpapier und thermostabilisiertem Papier bei den Messungen ist also gegeben, jedoch gibt es keine Übereinstimmung mit der Berechnung.

5.4.4 Firmeninterne Alterungsuntersuchungen

Die Alterungsuntersuchungen sollten die Vorteile von thermostabilisiertem gegenüber nicht thermostabilisiertem Papier ermitteln. Von den getesteten sechs Papiersorten war nur Tertrans N nicht thermostabilisiert. Die Alterungstemperatur in Öl war generell 140 °C. Es wurde bis zu 60 Wochen gealtert. Die Isolierpapiere wurden gemeinsam in einer geschlossenen Stahlwanne (ohne Sauerstoff) sowie gemeinsam und einzeln in offenen Glasbechern (mit Sauerstoff) gealtert. Tabelle 5-4 gibt eine Übersicht der Ölbehälter sowie die Zusammenstellung der Papierproben.

Tabelle 5-4: Übersicht der Ölbehälter mit Zusammenstellung der Papierproben

Ölbehälter	Zusammenstellung der Papierproben
Geschlossene Stahlwanne 1	Tertrans N + Clupak + Cottrell
Geschlossene Stahlwanne 2	Thermostretch + Insuldur + Densiflex
Offener Glasbecher – gemeinsam	Tertrans N + Cottrell
Offener Glasbecher – einzeln	Tertrans N
Offener Glasbecher – einzeln	Cottrell
Offener Glasbecher – einzeln	Densiflex

Im Folgenden sind nun die Ergebnisse dieser Alterungsversuche zusammengefasst:

Kraftpapier (Tertrans N)

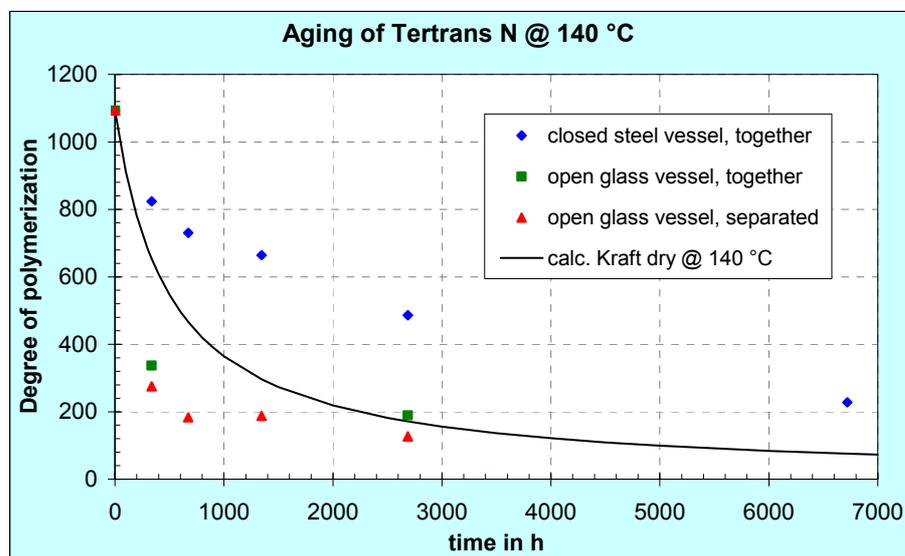


Bild 5-11: Verlauf der Alterung bei Kraftpapier

Wie in Bild 5-11 dargestellt, altert Tertrans N alleine im offenen Glasbecher am schnellsten. Zusammen mit Cottrell im offenen Glasbecher wird die Alterung etwas reduziert. Am langsamsten altert Kraftpapier in der geschlossenen Stahlwanne gemeinsam mit den thermostabilisierten Proben. Die durchgezogene Kurve zeigt den berechneten Alterungsverlauf für trockenes Kraftpapier mit den Parametern aus Tabelle 5-3 (Lundgaard).

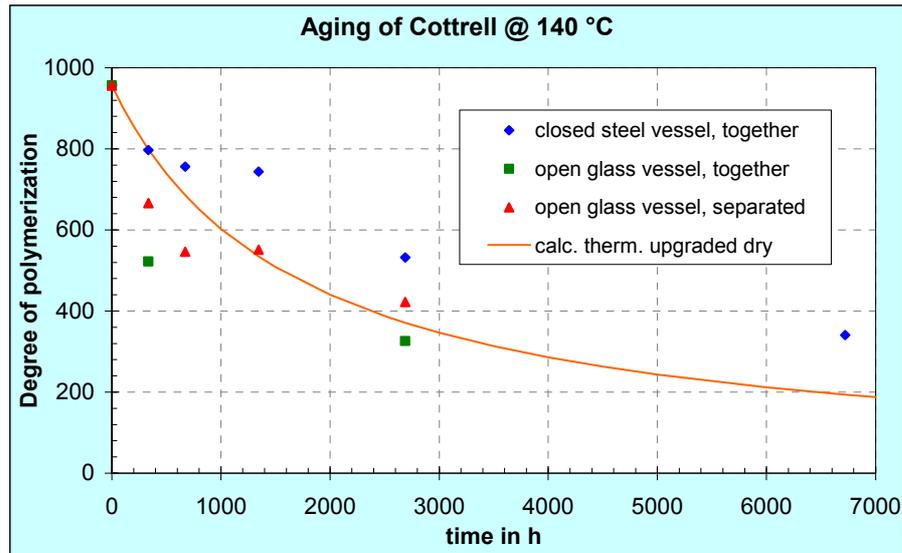
Thermostabilisiertes Papier (Cottrell)

Bild 5-12: Verlauf der Alterung bei thermostabilisiertem Papier

Die Alterung von thermostabilisiertem Papier verläuft deutlich langsamer als normales Kraftpapier. Cottrell gemeinsam mit Tertrans N im offenen Glasbecher altert am schnellsten (Bild 5-12). Scheinbar wird Tertrans N auf Kosten des Cottrell verbessert.

Am langsamsten altert auch hier Cottrell in der geschlossenen Stahlwanne gemeinsam mit den anderen Proben. Die durchgezogene Kurve zeigt den berechneten Alterungsverlauf für trockenes thermostabilisiertes Papier mit den Parametern aus Tabelle 5-3 (Lundgaard).

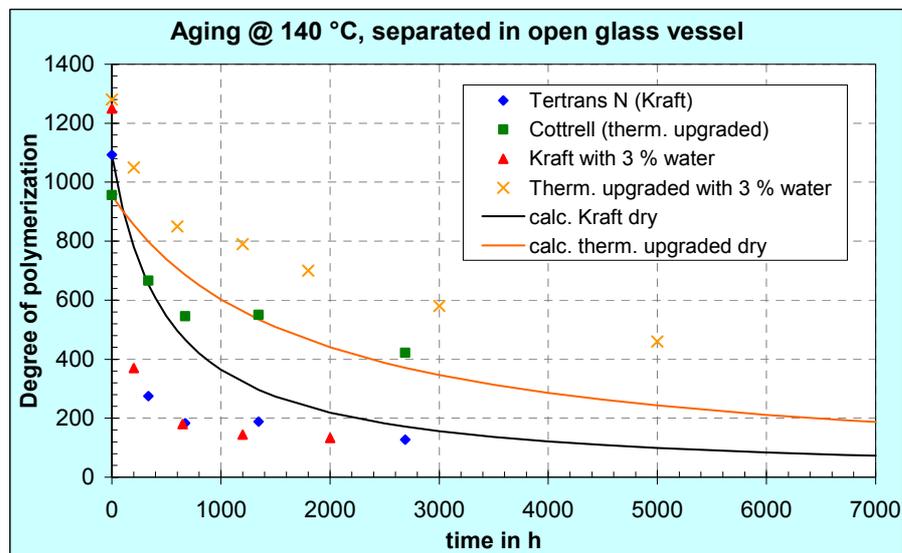
Alterung einzeln im offenen Glasbecher

Bild 5-13: Verlauf der Alterung einzeln im offenen Glasbecher

Der Verlauf der Alterung für Kraftpapier (blau) und thermostabilisiertes Papier (grün) getrennt im offenen Glasbecher ist in Bild 5-13 dargestellt. Für einen Vergleich sind die Messergebnisse aus [LUN-04] eingetragen (rot und orange). Die berechneten Verläufe verwenden als Start-*DP*-Wert den gemessenen Wert nach 2-maliger Kerosintrocknung.

Die gemessenen DP -Werte für Kraftpapier stimmen mit den Messungen von Lundgaard gut überein, wobei bei diesen 3 % H_2O als Ausgangszustand hinzugefügt wurde. Der Alterungsverlauf für Kraftpapier stimmt mit den Messungen überhaupt nicht überein. Alle gemessenen DP -Werte liegen unterhalb der berechneten Werte. Cottrell altert wesentlich schneller als das mit 3 % H_2O versehene Insuldur. Allerdings stimmt die Alterungstendenz mit dem berechneten Alterungsverlauf überein.

In Bild 5-14 sind die gemessenen DP -Werte für Tertrans N und Cottrell bei gemeinsamer Alterung im offenen Glasbecher sowie der berechnete Alterungsverlauf für Kraftpapier bei gleichem Start- DP -Wert dargestellt.

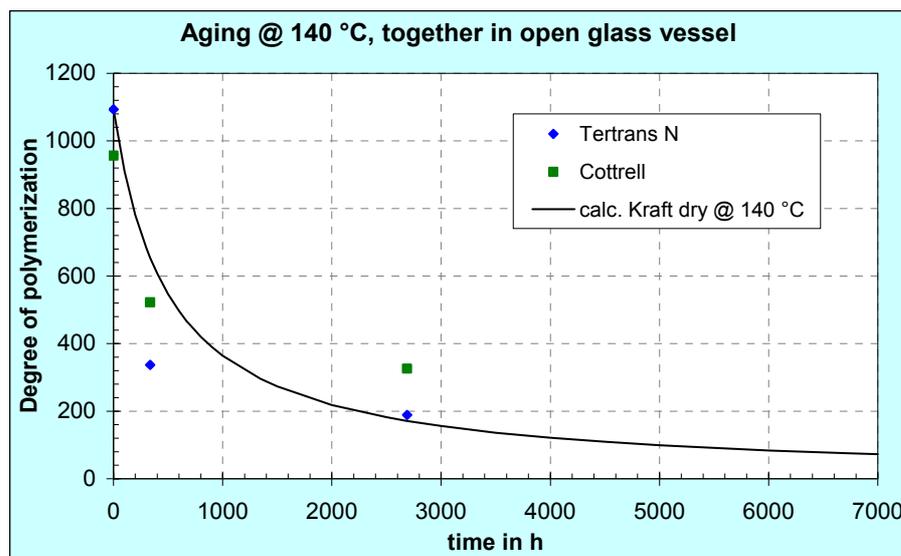


Bild 5-14: Gemeinsame Alterung im offenen Glasbecher für Tertrans N und Cottrell

Obwohl Tertrans N mit einem höheren DP -Wert startet, sind die weiteren DP -Messwerte kleiner als jene von Cottrell, da sich die beiden Materialien gegenseitig beeinflussen.

Resümee aus den firmeninternen Untersuchungen

Das nicht thermostabilisierte Tertrans N altert schneller als thermostabilisierte Papiere. Bei gemeinsamer Alterung – sowohl mit als auch ohne Sauerstoffzugang – werden die Unterschiede von thermostabilisierten und nicht thermostabilisierten Papier kleiner. Es scheint, als wird nicht thermostabilisiertes Papier durch thermostabilisiertes Papier (Cottrell) „veredelt“ (auf Kosten des thermostabilisierten Papiers).

Wie nicht anders zu erwarten, verläuft die Alterung bei beiden Papierqualitäten bei Sauerstoffzugang schneller. Die Alterung verläuft mit Sauerstoff anfangs etwa 10-mal so schnell, später ca. 2,5-mal (Polymerisationsgrad Cottrell <400, Tertrans N <250). Nach 40 Wochen Alterung ohne Sauerstoffzugang liegt der Polymerisationsgrad bei allen untersuchten Papiersorten zwischen 230 und 340.

Bei Sauerstoffzugang liegt bereits nach 16 Wochen Alterung der Polymerisationsgrad von Tertrans N unter 200, hingegen der von den thermostabilisierten Papieren noch über 260 – ein ähnliches Verhältnis wie bei Alterung ohne Sauerstoff.

5.4.5 Weitere Alterungsuntersuchungen

Moore in [MOO-98]

In Bild 5-15 ist der Einfluss von Wasser auf die Alterung von Kraftpapier und thermostabilisiertem Papier dargestellt. Da zu jeder Probe nur zwei DP-Werte vorhanden sind, kann hier nur ein Trend angegeben werden, jedoch keine qualitative Aussage über den Alterungsverlauf getroffen werden. Thermostabilisiertes Papier im trockenen Zustand altert am langsamsten (blau). Auffallend ist, dass thermostabilisiertes Papier mit 2 % Wasser (grün) langsamer altert als normales Kraftpapier sowohl im trockenen Zustand (rot) als auch bei 1 % (orange) und 2 % (violett) Wasser. Am schnellsten altert Kraftpapier bei 2 % Wasser.

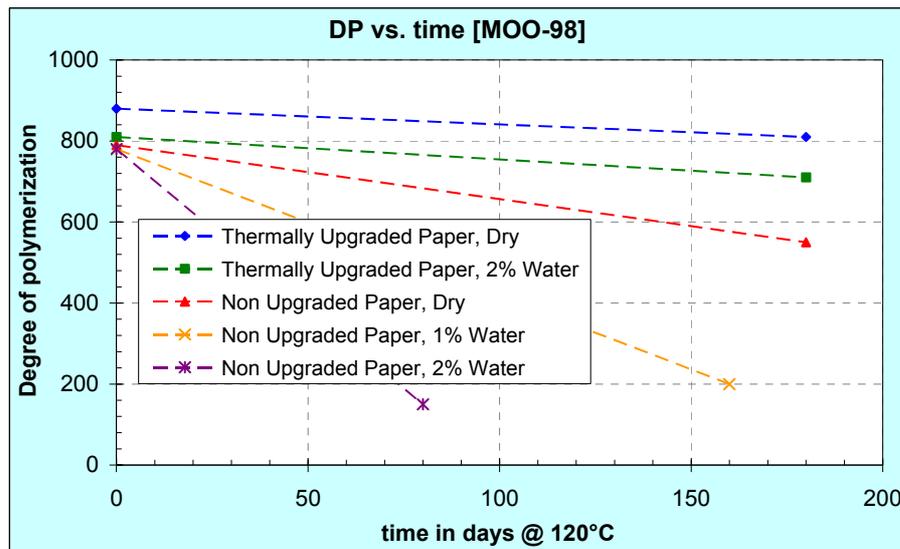


Bild 5-15: Einfluss von Wasser auf die Alterung von Kraftpapier und thermostabilisiertem Papier

Ohne Sauerstoff altern sowohl Kraftpapier als auch thermostabilisiertes Papier langsamer als mit Sauerstoff, wobei letzteres generell langsamer altert als Kraftpapier (Bild 5-16).

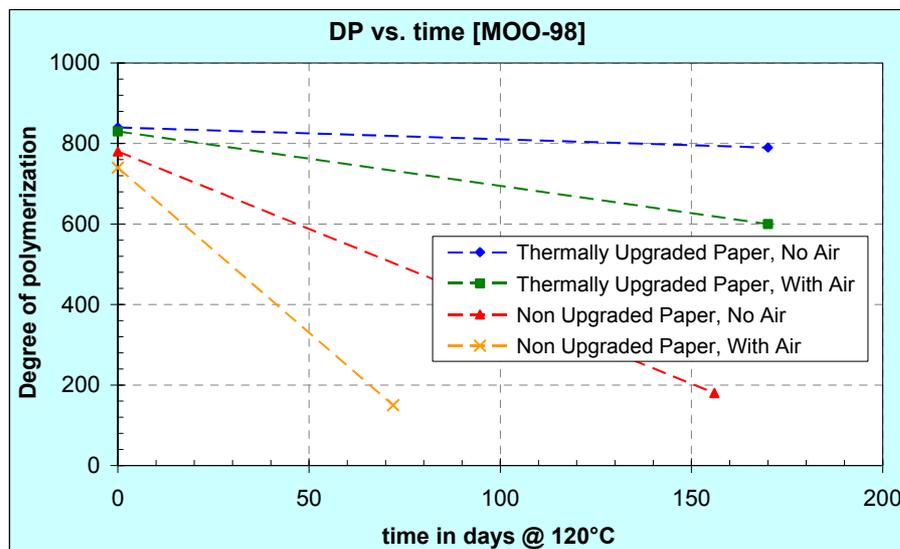


Bild 5-16: Einfluss von Sauerstoff auf die Alterung von Kraftpapier und thermostabilisiertem Papier

Jany in [JAN-08]

Die Auswertung der gemessenen *DP*-Werte in [JAN-08] lieferte die im Folgenden dargestellten Ergebnisse. Die *DP*-Werte von den verwendeten Zellulosematerialien wurden einmal im Neuzustand und nach einer Alterungszeit von 2016 Stunden bestimmt. Für den Versuch waren immer drei verschiedene Zellulosematerialien gemeinsam im ölgefüllten Glasbehälter. Außerdem wurde innerhalb von 24 Stunden ein Temperaturzyklus realisiert, d. h. tägliches Aufheizen auf 140 °C innerhalb von 12 Stunden und anschließendes Abkühlen auf 40 °C bis 50 °C ebenfalls innerhalb von 12 Stunden. Die Proben bei Raumtemperatur alterten bei konstanter Temperatur ohne Temperaturzyklus.

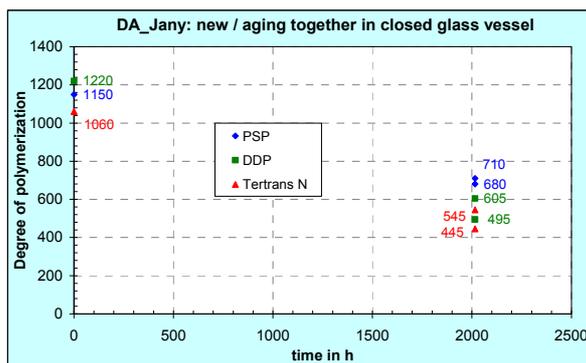


Bild 5-17: Gemessene *DP*-Werte bei gemeinsamer Alterung im geschlossenen Glasbehälter, mit Temperaturwechsel

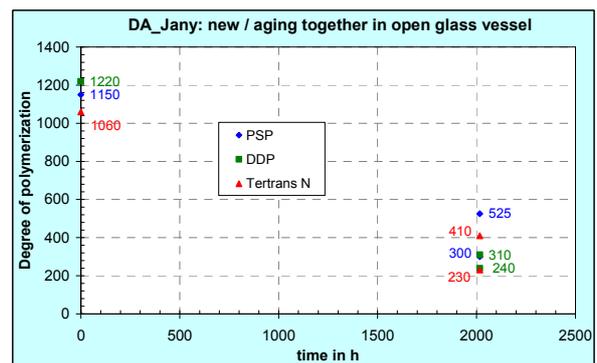


Bild 5-18: Gemessene *DP*-Werte bei gemeinsamer Alterung im offenen Glasbehälter, mit Temperaturwechsel

Vergleicht man Bild 5-17 mit Bild 5-18 sieht man, dass die *DP*-Werte bei gemeinsamer Alterung im offenen Glasbehälter deutlich niedriger liegen, als bei Alterung im geschlossenen Glasbehälter. Im offenen Glasbehälter haben die Zellulosematerialien über das Öl einen permanenten Austausch mit der Umgebung, der durch den Temperaturzyklus verstärkt wird.

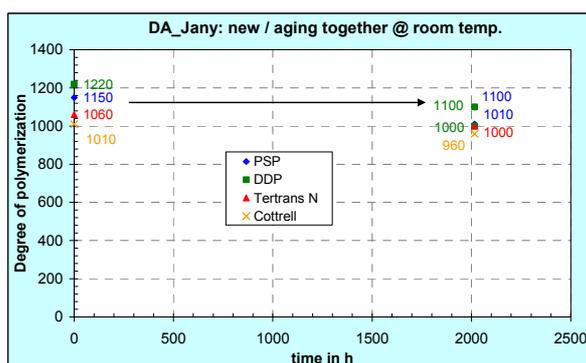


Bild 5-19: Gemessene *DP*-Werte bei gemeinsamer Alterung bei Raumtemperatur

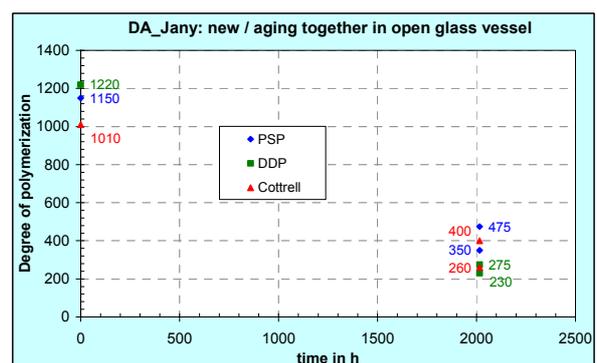


Bild 5-20: Gemessene *DP*-Werte bei gemeinsamer Alterung im offenen Glasbehälter, mit Temperaturwechsel

Wie in Bild 5-19 dargestellt, ändern sich die *DP*-Werte bei gemeinsamer Alterung im offenen Glasbehälter bei Raumtemperatur nur unwesentlich. Die gemeinsame Alterung in einem zweiten offenen Glasbehälter liefert ähnliche Ergebnisse wie vorher (Bild 5-20).

Eine Übersicht der Messergebnisse für die gemeinsame Alterung im offenen oder geschlossenen Glasbehälter sowie bei Raumtemperatur ist in Bild 5-21 zu sehen.

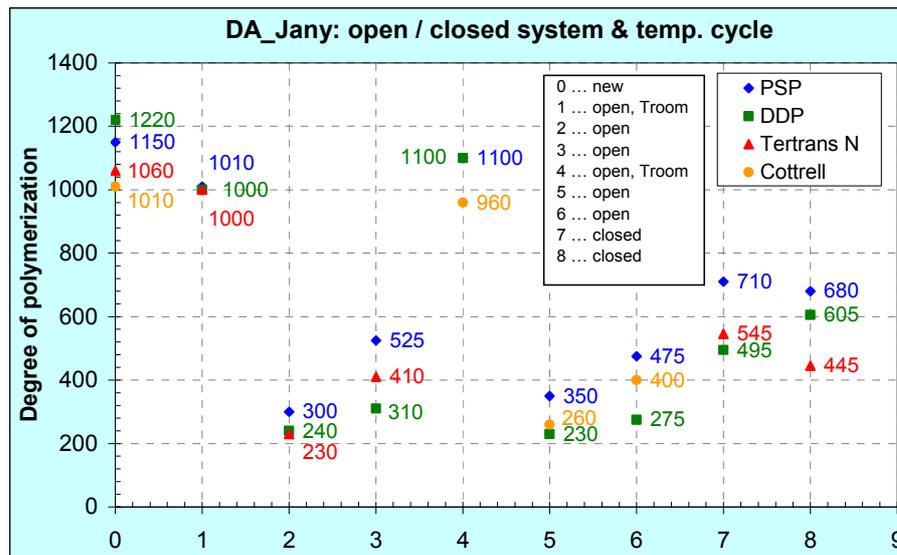


Bild 5-21: Übersicht der Ergebnisse aus den Untersuchungen in [JAN-08]

Die *DP*-Werte der verwendeten Zellulosematerialien im Neuzustand sind bei (0) aufgetragen. (1) und (4) zeigen die Werte bei Alterung im offenen Glasbehälter bei Raumtemperatur. Diese liegen nur unwesentlich unterhalb den Werten im Neuzustand. Bei (2) und (3) sowie (5) und (6) sind die Werte bei gemeinsamer Alterung im offenen Glasbehälter mit Temperaturwechsel dargestellt. Diese liegen im Vergleich zu allen anderen Messungen am niedrigsten. Die *DP*-Werte bei Alterung im geschlossenen Glasbehälter mit Temperaturwechsel sind bei (7) und (8) aufgetragen. Diese liegen höher als die *DP*-Werte bei Alterung im offenen Glasbehälter.

Bei der Auswertung dieser Messungen sollte der Einfluss eines offenen oder geschlossenen Glasbehälters gezeigt werden. Ebenfalls ein wichtiger Einflussparameter war die Alterung mit und ohne Temperaturzyklus.

5.5 Gemessene Produktion von Wasser durch die Alterung

Bei den Untersuchungen in [LUN-04] wurde ebenfalls die Feuchtigkeit im Papier gemessen. Dafür wurde je ein Papierstreifen aus den heißen Glasbehältern herausgenommen, schnell in einen Feuchtebestimmer gegeben und mittels Karl-Fischer-Titration die Feuchtigkeit im Papier bestimmt. Die Beeinflussung der Papierproben durch die Umgebungsluft resultierte in einem Feuchtigkeitsverlust und somit einem falschen Messergebnis bei der direkten Messung der Feuchtigkeit im Papier. Die Messung der Feuchte im Öl lieferte glaubwürdige Ergebnisse. Der Wassergehalt im Papier wurde somit mit Hilfe der Gleichgewichtskurven für ein Öl-Papier-Isoliersystem bestimmt (siehe Bild 3-2).

Für einen direkten Zusammenhang zwischen produzierter Feuchtigkeit und Alterungsverlauf (*DP*-Wert) wurde die in [LUN-04] dargestellte Anzahl an Kettenspaltungen auf den jeweiligen *DP*-Wert bei einem Start-*DP*-Wert von 1200 umgerechnet, wie es in Bild 5-22 und Bild 5-23 dargestellt ist.

Bild 5-22 stellt die produzierte Wassermenge während der Alterung von Kraftpapier bei 130 °C für trockenes Papier, Papier mit zusätzlich 1 % H₂O und Papier mit zusätzlich 3 % H₂O als Anfangszustand dar.

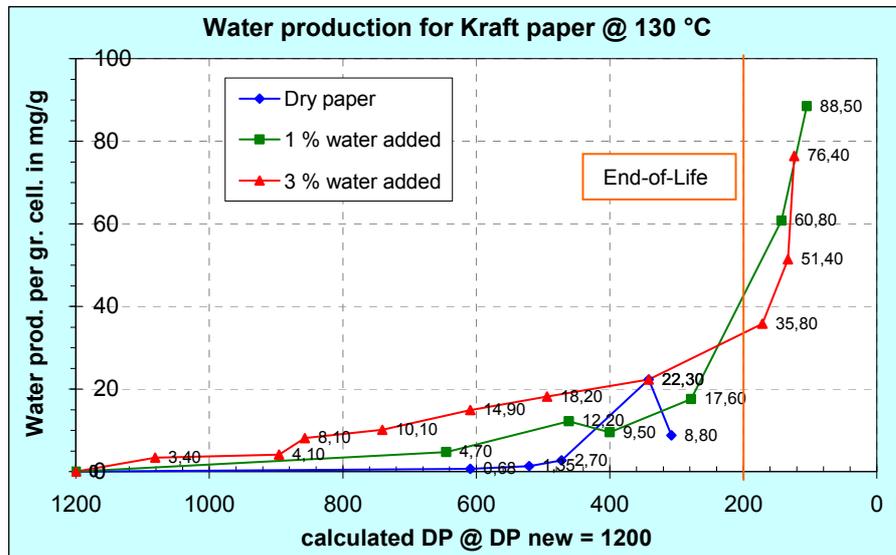


Bild 5-22: Produziertes Wasser während der Alterung von Kraftpapier bei 130 °C

Das trockene Kraftpapier (blau) produziert bis zu einem *DP*-Wert von ungefähr 500 eine vernachlässigbare Menge an Wasser. Kraftpapier mit zusätzlich 1 % H₂O (grün) produziert bis *DP* ≈ 300 verhältnismäßig wenig Wasser, jedoch steigt die Produktion dann stark an. Es wird nochmals daran erinnert, dass Papier mit einem *DP*-Wert von ungefähr 200 nur mehr 20 % seiner Zugfestigkeit im Ausgangszustand hat und dies somit als „End-of-Life“ angesehen wird. Eine relativ konstante Wasserproduktion zeigt Kraftpapier mit zusätzlich 1 % H₂O (rot) bis *DP* ≈ 200. Danach steigt auch hier die Wasserproduktion stark an, was jedoch keine großen Auswirkungen hat, da das „End-of-Life“ des Papiers schon erreicht wurde.

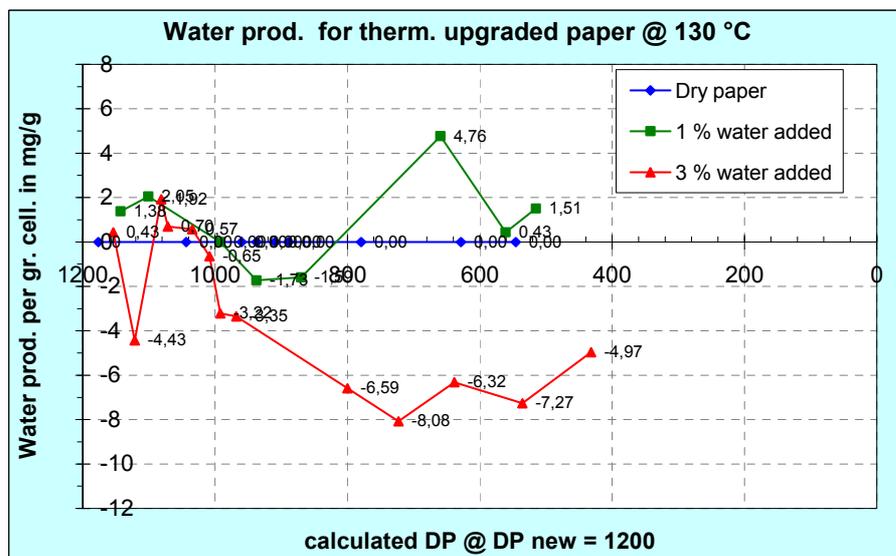


Bild 5-23: Produziertes Wasser während der Alterung von thermostabilisiertem Papier bei 130 °C

Die produzierte Wassermenge während der Alterung von thermostabilisiertem Papier bei 130 °C für trockenes Papier, Papier mit zusätzlich 1 % H₂O und Papier mit zusätzlich 3 % H₂O als Anfangszustand ist in Bild 5-23 zu sehen. Auffallend ist sofort, dass hier der Wassergehalt manchmal abnimmt. Speziell bei den Proben wo Wasser hinzugefügt wurde, sieht man dies deutlich. Das trockene thermostabilisierte Papier (blau) nimmt weder Wasser auf noch produziert es welches. Das mit zusätzlich 1 % H₂O versehene Papier (grün) wechselt zwischen Wasseraufnahme und Wasserproduktion, jedoch ist die mittlere Tendenz ein leichter Anstieg. Die größte Wasseraufnahme zeigt das Papier mit zusätzlich 3 % H₂O im Ausgangszustand (rot).

Vergleicht man die Wasserproduktion von Kraftpapier und thermostabilisiertem Papier so ist zu erkennen, dass Kraftpapier während des gesamten Alterungsverlaufs Wasser produziert. Im Gegensatz dazu konsumiert thermostabilisiertes Papier dieses.

In [LUN-04] wird die von [EMS-94b] gefundene Zunahme des Wassergehalts pro Kettenspaltung von 0,5 % bestätigt, worauf in Kapitel 5.6.3 noch näher eingegangen wird.

5.6 Differentieller Ansatz

Wie schon in Kapitel 5.4.1 beschrieben, lieferte der erste Versuch einer Alterungsformel mit inkludiertem Feuchtigkeitseinfluss keine brauchbaren Ergebnisse. Deswegen wurde ausgehend vom differentiellen Ansatz von Emsley mit einem konstanten Exponenten in [EMS-00b] ein neuer differentieller Ansatz mit einem variablen Exponenten x formuliert.

5.6.1 Differentieller Ansatz von Emsley

Emsley entwickelte in [EMS-00b] ein quantitatives Modell der Alterung, basierend auf der Voraussetzung, dass die Anzahl an Spaltungen von Verbindungen der Zellulose bei voranschreitender Alterung abnimmt.

Dieser Effekt wird durch die folgende Differentialgleichung beschrieben

$$\frac{dDP}{dt} = -k \cdot DP^2 \quad (5.8)$$

5.6.2 Differentieller Ansatz von Kuen

In Gleichung 5.8 wird ein konstanter Exponent von 2 verwendet. Um jedoch die gemessenen DP -Zeit-Verläufe und auch die berechneten Alterungsverläufe aus Kapitel 5.4 mit dem eigenen Verlauf, basierend auf dem differentiellen Ansatz, besser annähern zu können, wurde ein variabler Exponent x eingeführt.

Der neue differentielle Ansatz mit variablen Exponenten ist definiert als

$$\frac{dDP}{dt} = -k \cdot DP^x \quad (5.9)$$

Um eine Gleichung in Form von $DP = f(k, t, x)$ zu erhalten, muss die Differentialgleichung gelöst werden. Hierbei muss man zwischen zwei Fällen unterscheiden. Für die Annahme $x = 1$ ergibt sich nach Integration der Differentialgleichung eine Exponentialfunktion. Für den allgemeinen Fall $x \neq 1$ und $x > 1$ ergibt sich Gleichung 5.22.

Für die Annahme $x = 1$

$$\text{Ansatz:} \quad \frac{dDP}{dt} = -k \cdot DP^1 \quad (5.10)$$

$$\text{Integration:} \quad \int \frac{dDP}{DP} = \int -k \cdot dt \quad (5.11)$$

$$\ln(DP) = -k \cdot t + C_2 \quad (5.12)$$

$$e^{\ln(DP)} = e^{-k \cdot t} + C_2 \quad (5.13)$$

$$\text{Ergebnis:} \quad DP = e^{-k \cdot t} + C_2 \quad (5.14)$$

Für den allgemeinen Fall $x \neq 1, x > 1$

$$\text{Ansatz:} \quad \frac{dDP}{dt} = -K \cdot DP^x \quad (5.15)$$

$$\text{Umformen:} \quad \frac{dDP}{DP^x} = -K \cdot dt \quad (5.16)$$

$$\text{Integration:} \quad \int \frac{dDP}{DP^x} = \int -K \cdot dt \quad (5.17)$$

$$\int DP^{-x} \cdot dDP = \int -K \cdot dt \quad (5.18)$$

$$\text{Integrationsregel:} \quad \int x^{-a} \cdot dx = \frac{x^{(-a+1)}}{(-a+1)} \quad (5.19)$$

Wendet man die Integrationsregel (Gleichung 5.19) bei Gleichung 5.18 an, so ergibt sich

$$\frac{DP^{(-x+1)}}{(-x+1)} = -K \cdot t + C_1 \quad (5.20)$$

$$DP^{(1-x)} = (-K \cdot t \cdot (1-x)) + C \quad (5.21)$$

Durch Umformen und Auflösen nach DP erhält man

$$\text{Ergebnis:} \quad DP = \left[(-K \cdot t \cdot (1-x)) + C \right]^{\left(\frac{1}{1-x} \right)} \quad (5.22)$$

Für den allgemeinen Fall erhält man Gleichung 5.22 als Ergebnis.

Bestimmung der Integrationskonstante C

Im nächsten Schritt muss nun die Integrationskonstante C bestimmt werden. Zum Startzeitpunkt $t = 0$ muss der DP -Wert gleich DP_0 sein

$$t = 0 \rightarrow DP = DP_0 \quad (5.23)$$

Setzt man dieses in Gleichung 5.22 ein, so erhält man folgende Gleichung

$$DP_0 = C^{\left(\frac{1}{1-x} \right)} \quad (5.24)$$

Somit ergibt sich für die Integrationskonstante C

$$C = DP_0^{(1-x)} \quad (5.25)$$

Setzt man z. B. für $x = 2$ in Gleichung 5.25 ein, so ergibt sich für die Integrationskonstante C

$$C = \frac{1}{DP_0} \quad (5.26)$$

Das Einsetzen von $DP_0^{(1-x)}$ als Integrationskonstante C und anschließender Simulation lieferte eine gute Übereinstimmung.

Berechnung von DP_t

Für die weiteren Alterungsberechnungen war es notwendig, eine Gleichung in Form von $DP_t = f(t, K, x, DP_0)$ zu realisieren. Durch Einsetzen der Integrationskonstante C in Gleichung 5.22 ergibt sich somit eine Formel für den aktuellen DP -Wert zu jedem Zeitpunkt:

$$DP_t = \left[(-K \cdot t \cdot (1-x)) + DP_0^{(1-x)} \right]^{\left(\frac{1}{1-x} \right)} \quad (5.27)$$

Im Vergleich zum neuen Alterungsmodell ist hier das Modell von Ekenstam dargestellt.

$$DP_t = \frac{1}{\left(A \cdot e^{\frac{-E}{R \cdot (T+273)} \cdot t} \right) + \frac{1}{DP_0}} \quad (5.28)$$

In Bild 5-24 ist der vom differentiellen Ansatz (Gleichung 5.9) abgeleitete Alterungsverlauf nach Gleichung 5.27 dargestellt (rot). Als Start- DP -Wert wurde $DP_0 = 1200$ und für den Exponenten x wurde 2 eingesetzt. Für den K -Faktor wurde $8 \cdot 10^{-7}$ gewählt. Außerdem wurde die während der Alterung entstehende Wasserproduktion in % mitgerechnet (blau), was im folgenden Kapitel erläutert wird.

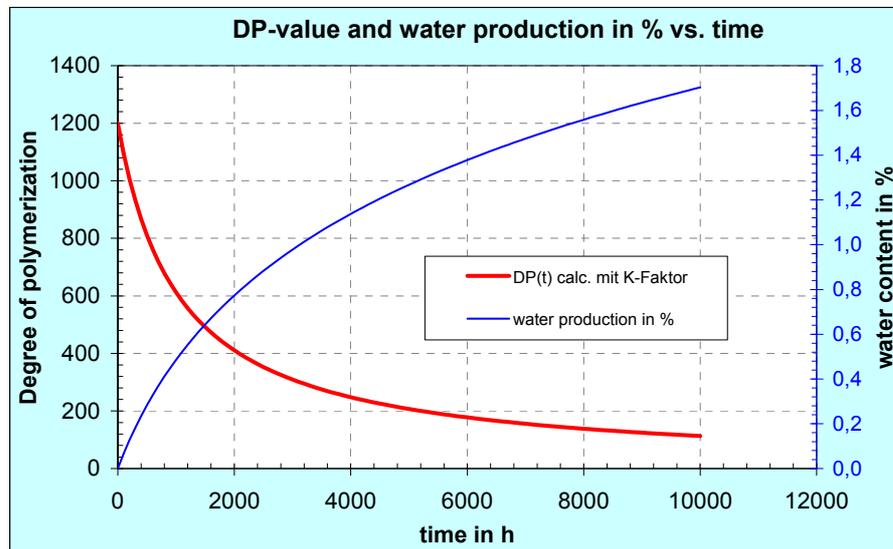


Bild 5-24: Alterungsverlauf abgeleitet vom differentiellen Ansatz mit Wasserproduktion

5.6.3 Feuchteberechnung nach Emsley

Frühere Studien haben gezeigt, dass die Abbaurrate von Papier in direktem Verhältnis zum Wassergehalt zunimmt. Untersuchungen haben allerdings gezeigt, dass während der späteren Abbaustadien des Papiers der Logarithmus der Abbaurrate proportional zum Feuchtegehalt ist. Wasser ist ein Alterungsprodukt und so nimmt der Feuchtegehalt im Papier während der Alterung immer um 0,5 % zu, wenn der DP -Wert halbiert wird [EMS-94b]. Dieser Wert wurde auch in [LUN-04] bestätigt.

Dieser Zusammenhang wird mit folgender Gleichung beschrieben:

$$\text{Wasserkonzentration} = \frac{0,5 \cdot \log\left(\frac{DP_0}{DP_t}\right)}{\log(2)} \quad (5.29)$$

In Bild 5-24 ist die während der Alterung entstehende Wasserproduktion in % (blau) nach Gleichung 5.29 dargestellt. Die zugehörigen Feuchtwerte befinden sich auf der rechten Ordinate.

5.6.4 Einbeziehen von Feuchtestartwert und externem Feuchteinfluss

Gleichung 5.29 beschreibt nur die Feuchte, die durch die Zellulosealterung entsteht. Es ist jedoch weder ein Feuchtestartwert berücksichtigt noch ein externer Feuchteinfluss (Feuchtezunahme oder Feuchteabnahme) inkludiert. Diese sind jedoch zwingend notwendig, um ein abgeschlossenes Feuchtigkeitssystem definieren und im Weiteren berechnen und darstellen zu können.

$$water_{total} = water_{start} + water_{aging} \pm water_{extern} \quad (5.30)$$

Mit dem Feuchtestartwert ($water_{start}$) wird der Feuchtegehalt der Zellulose im Ausgangszustand (am Beginn der Alterung) beschrieben. Der Parameter $water_{aging}$ beschreibt nur die während der Zellulosealterung entstehende Feuchtigkeit. Zur Berechnung der gesamten Wasserproduktion ($water_{total}$) im Feuchtehaushalt wurde ein weiterer Parameter eingeführt – $water_{extern}$. Somit wurde die Möglichkeit geschaffen, zu jedem Zeitpunkt Wasser dem System hinzuzufügen oder zu entnehmen. Mit dem Parameter $water_{extern}$ kann der Fall simuliert werden, dass wie beim Transformator Feuchtigkeit von außen ins System gelangt und es kann die Auswirkung einer Transformatortrocknung auf die Gesamtheuchtigkeit im System gezeigt werden. In Bild 5-25 ist der Zusammenhang aus Gleichung 5.30 schematisch dargestellt.

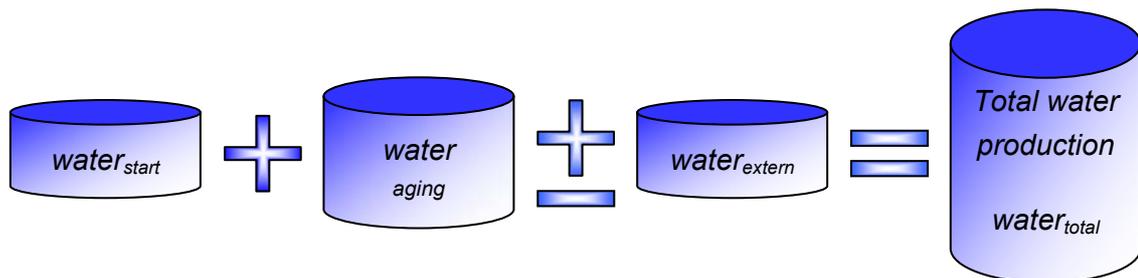


Bild 5-25: Gesamte Wasserproduktion und ihre Zusammensetzung

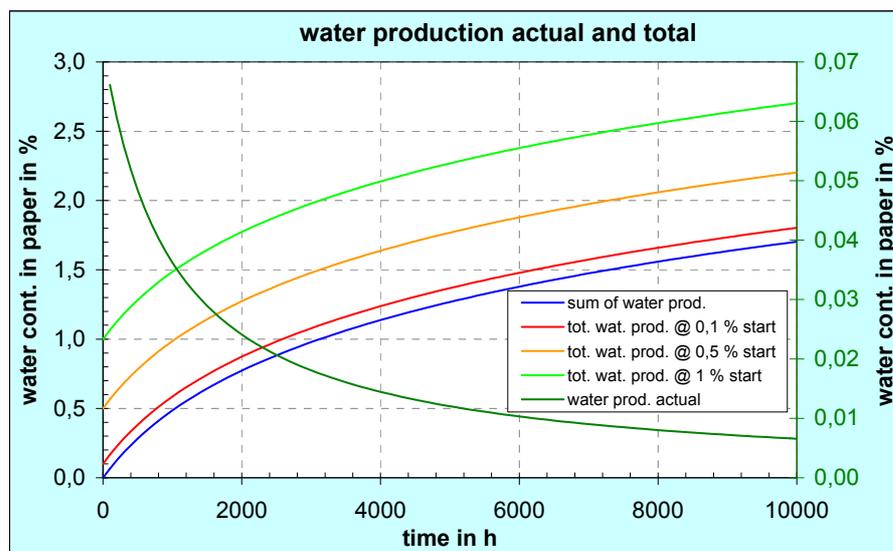


Bild 5-26: Aktuelle und gesamte Wasserproduktion bei unterschiedlichen Feuchtestartwerten

In Bild 5-26 ist die aktuelle und gesamte Wasserproduktion während der Alterung bei drei unterschiedlichen Feuchtestartwerten (0,1 %, 0,5 % und 1,0 %) über der Zeit abgebildet. Die aktuell zu jedem Zeitpunkt durch die Zellulosealterung entstehende Wasserproduktion ist in grün dargestellt und die zugehörigen Werte befinden sich auf der rechten Ordinate. Im Diagramm ist deutlich zu erkennen, dass am Anfang die meiste Feuchtigkeit entsteht. Mit zunehmender Alterungszeit wird immer weniger Wasser produziert.

Die aufsummierte Wasserproduktion wurde nach Gleichung 5.30 berechnet und startet von Null (blau). Je nach Feuchtestartwert verschiebt sich die blaue Kurve nach oben und startet vom vorgegebenen Feuchtestartwert von 0,1 % (rot), 0,5 % (orange) oder 1,0 % (hellgrün).

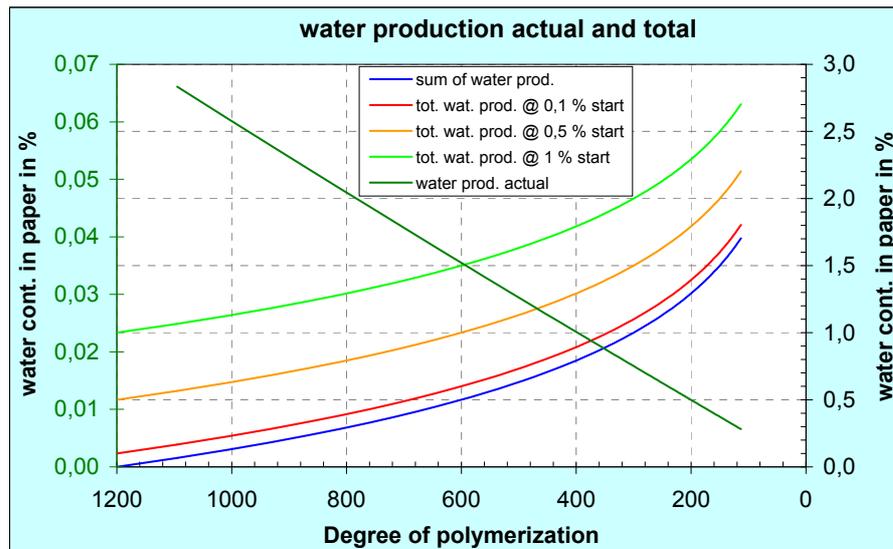


Bild 5-27: Aktuelle und gesamte Wasserproduktion bei unterschiedlichen Feuchtestartwerten

Bild 5-27 zeigt die aktuelle und gesamte Wasserproduktion während der Alterung bei drei unterschiedlichen Feuchtestartwerten (0,1 %, 0,5 % und 1,0 %) über dem DP -Wert. Die berechneten Feuchtwerte sind die gleichen wie in Bild 5-26, allerdings ergibt sich ein anderer Verlauf, da auf der Abszisse der DP -Wert aufgetragen ist. Auch hier ist die aktuell zu jedem Zeitpunkt durch die Zellulosealterung entstehende Wasserproduktion in grün dargestellt und die zugehörigen Werte befinden sich auf der rechten Ordinate. Der Verlauf in dieser Darstellung ist eine Gerade.

5.7 Alterungsmodell mit Feuchtigkeitseinfluss

In Kapitel 5.4.1 wurde schon erläutert, dass der erste Versuch einer Alterungskurve mit inkludiertem Feuchtigkeitseinfluss ausgehend von einem trockenen Alterungsverlauf kein brauchbares Ergebnis lieferte. Mit dem neuen differentiellen Ansatz (Kapitel 5.6.2) und den Überlegungen zur Berechnung der während der Alterung entstehenden Feuchte (mit Einbeziehen von Feuchtestartwert und externem Feuchteinfluss) aus Kapitel 5.6.4 wurde ein Alterungsmodell entwickelt (Kapitel 5.7.1), dass neben vorgegebenen Alterungsfaktoren den aktuellen Wassergehalt ($water_{total}$) zur Berechnung des aktuellen DP -Werts verwendet. Dadurch kann zu jedem Alterungszeitpunkt (und vor allem bei Feuchteänderung im System) der weitere Alterungsverlauf berechnet werden.

5.7.1 Kombination von differentielltem Ansatz und Gesamtwassergehalt

Der differentielle Ansatz für den allgemeinen Fall ($x > 1$) wurde bereits mit Gleichung 5.15 beschrieben. Damit kann allerdings nur der Alterungsverlauf für konstante Alterungsparameter berechnet werden, d. h. Start- DP -Wert (DP_0), K -Faktor und x -Faktor werden einmal zum Zeitpunkt $t = 0$ vorgegeben, jedoch während des Alterungsverlaufs nicht mehr geändert. Während der Alterung ändert sich aber ständig der Feuchtigkeitsgehalt in diesem System und beeinflusst wiederum den Alterungsverlauf. Für eine eindeutige Definition muss also zwischen zwei Ansätzen unterschieden werden: Einerseits wird ein Ansatz für konstante Parameter definiert (Gleichung 5.31), andererseits ein Ansatz für Parameter, die sich während der Alterung ständig ändern (Gleichung 5.32).

$$\text{Trockene Alterung:} \quad \frac{dDP}{dt} = -K \cdot DP^{x_K} \quad (5.31)$$

$$\text{Feuchte Alterung:} \quad \frac{dDP}{dt} = -M \cdot DP^{x_M} \quad (5.32)$$

Für die weiteren Berechnungen und Simulationen der Alterungsverläufe wird der Ansatz nach Gleichung 5.32 angewendet.

Der M -Faktor setzt sich aus K -Faktor und einer Feuchtefunktion $f(\text{water}_{total})$ zusammen:

$$f(\text{water}_{total}) = \text{water}_{start} + \text{water}_{aging} \pm \text{water}_{extern} \quad (5.33)$$

Im ersten Schritt wurde für die Berechnung des M -Faktors einfach der gewählte K -Faktor mit dem aktuellen Wassergehalt (water_{total}) multipliziert, wie in Gleichung 5.34 beschrieben. Beim Anpassen der berechneten Alterungsverläufe an die gemessenen DP -Werte durch Parametervariation (K, x_M) ergab die zusätzliche Multiplikation mit DP_t / DP_0 eine bessere Übereinstimmung und wurde somit für die folgenden Berechnungen herangezogen. Durch die Multiplikation mit DP_t / DP_0 erreicht man eine unterschiedliche Wirkung der Feuchte auf die Alterung. Am Beginn der Alterung ist der Einfluss am größten und wird im Laufe der Alterung immer kleiner. Gleichung 5.35 beschreibt den neu definierten M -Faktor.

$$M = K \cdot f(\text{water}_{total}) = K \cdot (\text{water}_{start} + \text{water}_{aging} \pm \text{water}_{extern}) \quad (5.34)$$

$$M = K \cdot f(\text{water}_{total}) \cdot \frac{DP_t}{DP_0} = K \cdot (\text{water}_{start} + \text{water}_{aging} \pm \text{water}_{extern}) \cdot \frac{DP_t}{DP_0} \quad (5.35)$$

Die Feuchte im System nimmt während der Alterung zu. Die Alterung nimmt allerdings nicht proportional zur Feuchte zu!

Bei den anfänglichen Berechnungen von DP_t wurde für DP_{old} fälschlicherweise immer der vorgegebene Start- DP -Wert (DP_0) eingesetzt. Richtig ist allerdings jedes Mal den letztberechneten DP -Wert als DP_{old} im Alterungsmodell einzusetzen.

Beschreibung des Alterungsmodells

Eingabeparameter beim Alterungsmodell sind Start- DP -Wert (DP_0), K -Faktor, Faktor x_M (im Weiteren kurz mit x bezeichnet) und Startfeuchte ($water_{start}$) zum Alterungszeitpunkt $t = 0$. Am Beginn der Alterung wird noch keine Feuchtigkeit durch die Alterung erzeugt, somit ist $water_{aging}$ gleich Null. Mit Hilfe des aktuellen Wassergehalts wird der M -Faktor zu diesem Zeitpunkt berechnet. Im nächsten Schritt wird der neue DP -Wert mit Hilfe des M -Faktors und vorherigem DP -Wert ermittelt. Außerdem wird die durch die Alterung produzierte Feuchtigkeit ($water_{aging}$) berechnet. Mit Hilfe des aktuellen Wassergehalts ($water_{total}$) wird wieder der momentane M -Faktor berechnet. Über den Parameter $water_{extern}$ kann dem System zu jedem Zeitpunkt Wasser entnommen oder hinzugefügt werden.

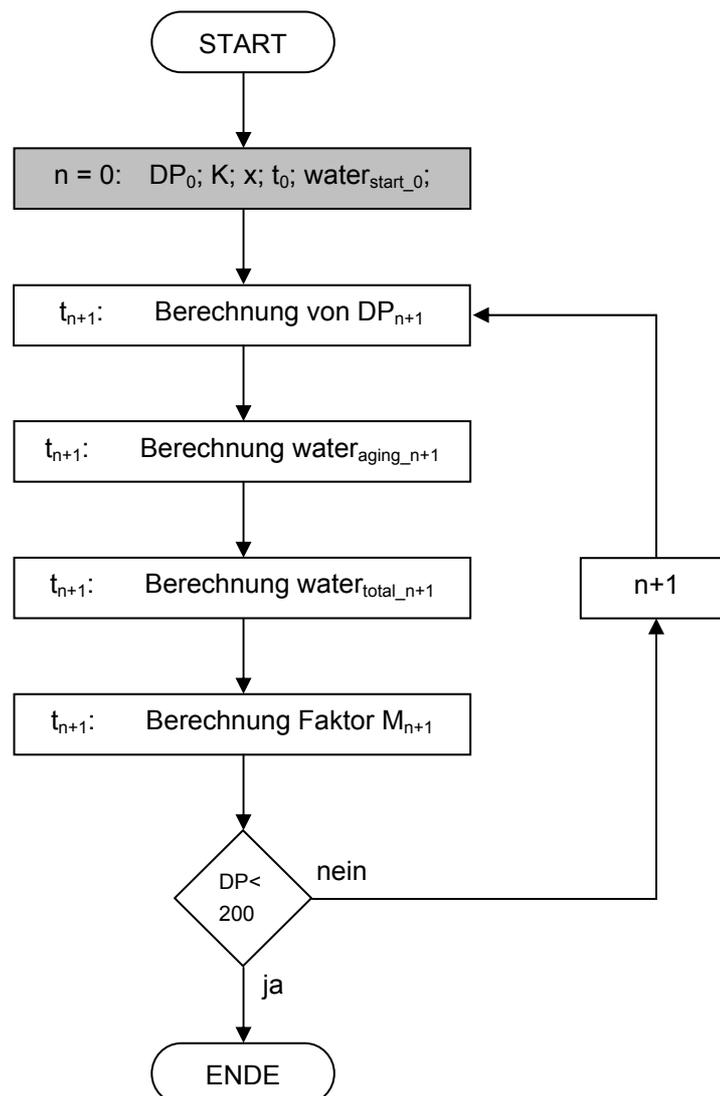


Bild 5-28: Ablaufdiagramm des Alterungsmodells mit Feuchtigkeitseinfluss

Für ein besseres Verständnis ist in Bild 5-28 das Ablaufdiagramm des Alterungsmodells mit Feuchtigkeitseinfluss schematisch dargestellt. Die Alterungsberechnungen wurden alle mit dem Tabellenkalkulationsprogramm Microsoft® Excel Version 2002 durchgeführt.

Wasserproduktion bei Kraftpapier und thermostabilisiertem Papier

Zur Berechnung des Alterungsverlaufs ist der aktuelle Wassergehalt ($water_{total}$) zu jedem Zeitpunkt erforderlich. Wie bereits in Kapitel 5.6.3 erläutert wurde, nimmt der Feuchtegehalt im Kraftpapier während der Alterung immer um 0,5 % zu, wenn der DP -Wert halbiert wird.

Die produzierte Feuchte während der Alterung ($water_{aging}$) von Kraftpapier wird mit Gleichung 5.36 beschrieben und wurde für das Alterungsmodell herangezogen.

$$water_{aging_Kraft} = \frac{0,5 \cdot \log\left(\frac{DP_0}{DP_t}\right)}{\log(2)} \quad (5.36)$$

Bei thermostabilisiertem Papier ergibt sich eine andere Situation. Laut Literatur kann der Feuchtegehalt mitunter auch abnehmen, über den gesamten betrachteten Zeitraum ergibt sich allerdings ein geringfügiger Anstieg [LUN-04]. Um diesen leichten Anstieg der Feuchtigkeit während der Alterung von thermostabilisiertem Papier im Alterungsmodell zu simulieren, wurde der Wert von 0,5 auf 0,01 geändert, d. h. eine Halbierung des DP -Werts resultiert in einem Feuchteanstieg von 0,01 %. Dieser Zusammenhang wird mit Gleichung 5.37 beschrieben.

$$water_{aging_therm.\ upgraded} = \frac{0,01 \cdot \log\left(\frac{DP_0}{DP_t}\right)}{\log(2)} \quad (5.37)$$

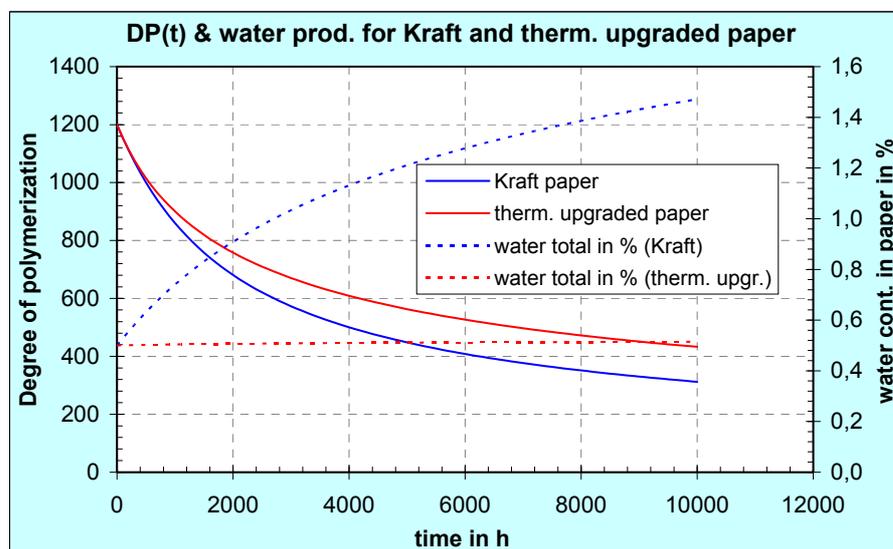


Bild 5-29: Alterungsverlauf und Wassergehalt für Kraftpapier und thermostabilisiertes Papier

Bild 5-29 zeigt den Alterungsverlauf und Wassergehalt für Kraftpapier (blau) und thermostabilisiertes Papier (rot) bei einer Startfeuchte ($water_{start}$) von 0,5 %. Die Feuchtwerte sind auf der rechten Ordinate aufgetragen und die zugehörigen Kurven sind strichliert dargestellt. Kraftpapier (blau) altert aufgrund der höheren Feuchtwerte schneller.

Änderung des Alterungsverlaufs bei Feuchtigkeitsänderung

Eine Änderung des Gesamtwassergehalts im Alterungsmodell ist durch Zugabe oder Entnahme von Wasser über den Parameter $water_{extern}$ zu jedem Zeitpunkt möglich. Somit kann der Einfluss einer Transformatortrocknung oder einer Befeuchtung von außen auf den Alterungsverlauf und den Gesamtwassergehalt realisiert werden. Wird Wasser dem System hinzugegeben, soll auch die weitere Alterung schneller verlaufen. Entnimmt man dem System Wasser, so soll hingegen die Alterung langsamer vor sich gehen.

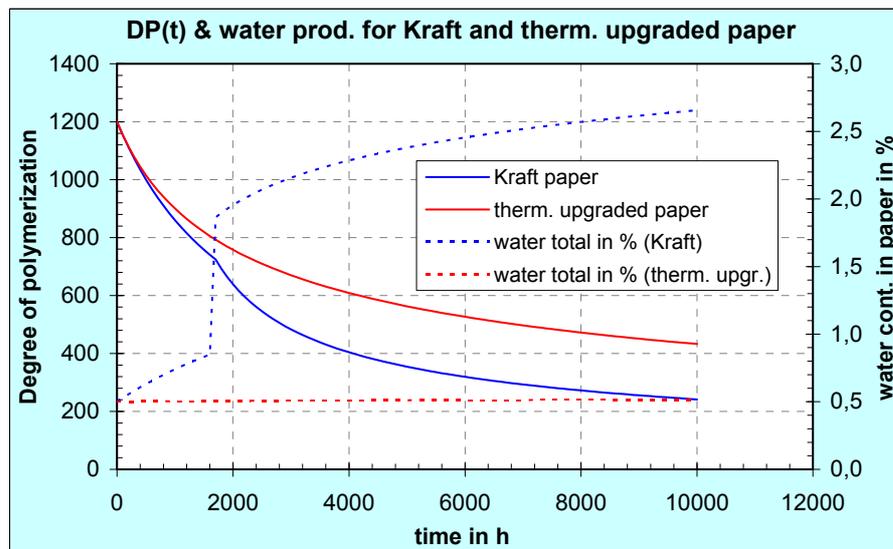


Bild 5-30: Auswirkung bei Zugabe von 1 % Wasser auf den Alterungsverlauf von Kraftpapier

Die beiden Alterungsverläufe von Kraftpapier (blau) und thermostabilisiertem Papier (rot) in Bild 5-30 sind anfangs gleich den Verläufen aus Bild 5-29. Die Verläufe von Alterung und Gesamtwassergehalt von thermostabilisiertem Papier bleiben über den gesamten Zeitbereich gleich wie in Bild 5-29.

Das Kraftpapier hat zum Zeitpunkt $t = 1700$ einen aktuellen DP -Wert von 724,5. Die während der Alterung produzierte und bis zu diesem Zeitpunkt aufsummierte Feuchte ($water_{total}$) ist gleich 0,85 % (ausgehend von einer Startfeuchte von $water_{start} = 0,5$ %). Es wird jetzt 1,0 % Wasser bei Kraftpapier über den Parameter $water_{extern}$ dem System hinzugefügt. Der aktuelle Feuchtigkeitswert steigt somit sprunghaft auf 1,85 % an, wie in Bild 5-30 deutlich erkennbar ist. Außerdem verläuft die Alterung ab diesem Zeitpunkt wesentlich schneller als die Alterung von Kraftpapier in Bild 5-29.

5.7.2 Vergleich mit gemessenen Alterungsverläufen aus der Literatur

Nach Formulierung eines Alterungsmodells ausgehend von einem differentiellen Ansatz mit variablen Exponenten x und Implementierung der während der Alterung entstehenden Feuchte (mit Berücksichtigung von Feuchtestartwert und externem Feuchteinfluss) wurde ein Vergleich mit gemessenen Alterungsverläufen aus der Literatur durchgeführt.

Das Alterungsmodell wurde mit den Alterungsuntersuchungen aus Kapitel 5.4.2, den DP -Messungen in [KUE-08] sowie den firmeninternen Messungen aus Kapitel 5.4.4 verglichen.

Vergleich mit gemessenen Alterungsverläufen von Lundgaard

In Bild 5-31 sind die gemessenen DP -Werte aus [LUN-04] bei Alterungstemperaturen von 70 °C, 90 °C, 110 °C und 130 °C bei 3 % Feuchtestartwert für Kraftpapier dargestellt. Im Vergleich dazu ist der mit dem Alterungsmodell berechnete Alterungsverlauf in rot eingetragen. Als Start- DP -Wert wurde $DP_0 = 1250$ und für den Exponenten x wurde 2,26 eingesetzt. Für den K -Faktor wurde $7,955 \cdot 10^{-8}$ gewählt. Außerdem wurde die während der Alterung entstehende Wasserproduktion in % mitgerechnet (blau). Der mit dem Modell berechnete Verlauf und die gemessenen DP -Werte stimmen sehr gut überein.

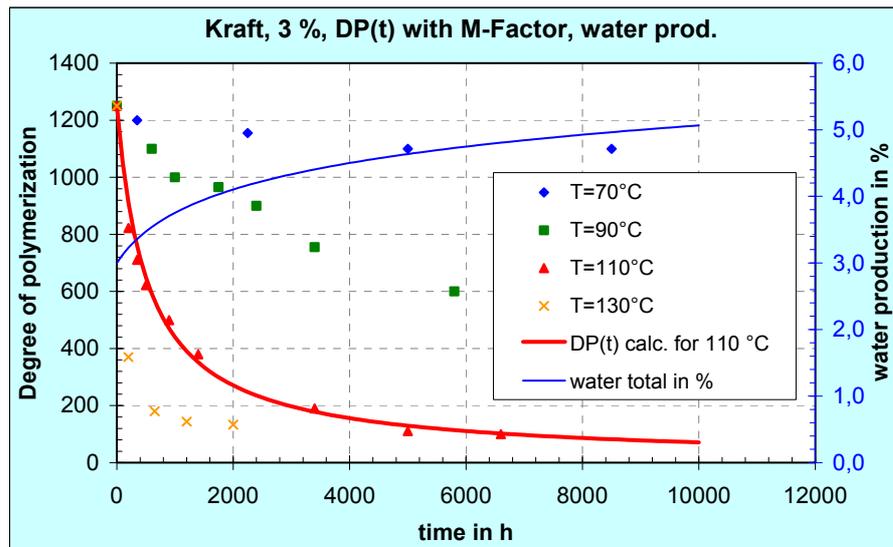


Bild 5-31: Vergleich: Messung – Rechnung (Alterungsmodell mit M-Faktor)

In Bild 5-32 sind die gemessenen DP -Werte aus [LUN-04] bei Alterungstemperaturen von 70 °C, 90 °C, 110 °C und 130 °C bei 3 % Feuchtestartwert für thermostabilisiertes Papier dargestellt. Im Vergleich dazu ist der mit dem Alterungsmodell berechnete Alterungsverlauf in orange eingetragen.

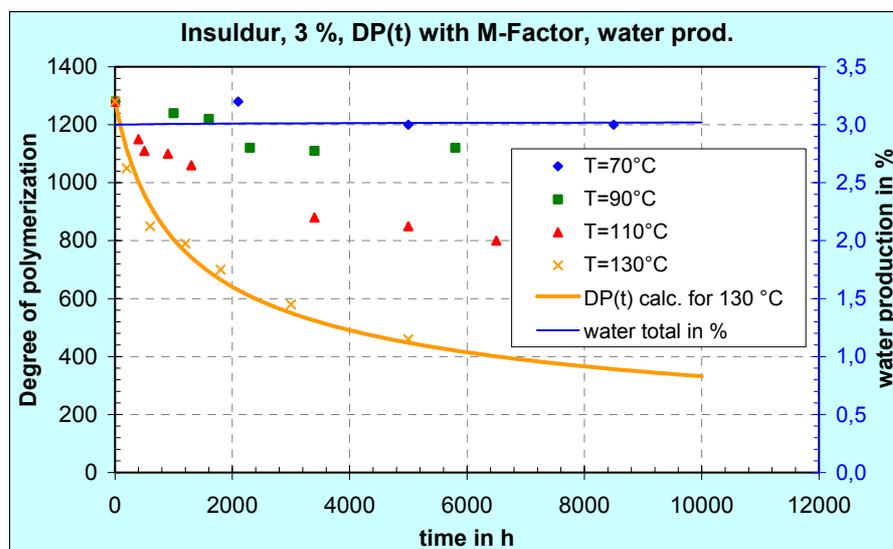


Bild 5-32: Vergleich: Messung – Rechnung (Alterungsmodell mit M-Faktor)

Als Start- DP -Wert wurde $DP_0 = 1280$ und für den Exponenten x wurde 2,13 eingesetzt. Für den K -Faktor wurde $7,955 \cdot 10^{-8}$ gewählt. Die Startfeuchte ist 3,0 %. Außerdem wurde die während der Alterung entstehende Wasserproduktion in % nach Gleichung 5.30 mitgerechnet (blau). Der mit dem Alterungsmodell berechnete Verlauf und die gemessenen DP -Werte stimmen ebenfalls sehr gut überein.

Vergleich mit gemessenen Alterungsverläufen in [KUE-08]

Für Bild 5-33 wurde die gemessene Alterung von Cottrell (grün) mit dem Alterungsmodell simuliert. Als Start- DP -Wert wurde $DP_0 = 1200$, für den Exponenten x wurde 2,48 eingesetzt. Für den K -Faktor wurde $7,955 \cdot 10^{-8}$ und für die Startfeuchte 0,5 % angenommen.

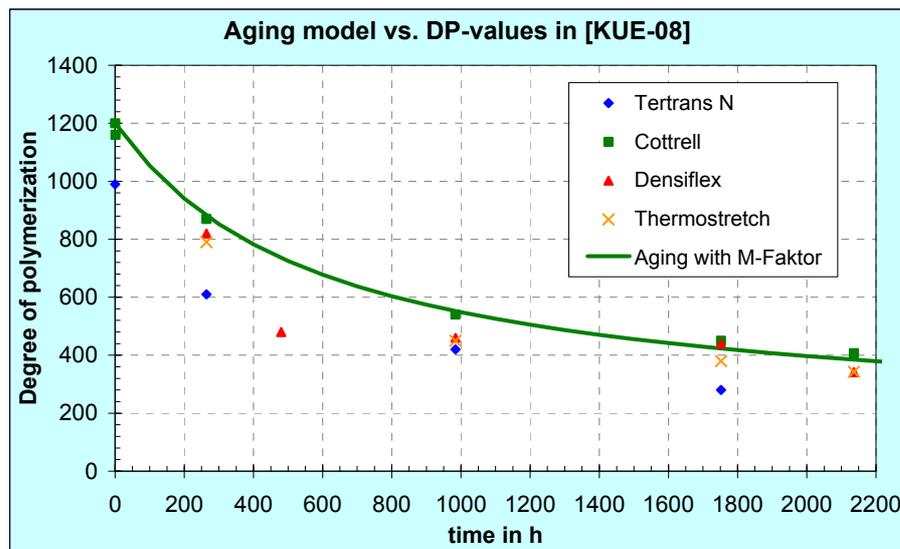


Bild 5-33: Vergleich: Messung – Rechnung (Alterungsmodell mit M-Faktor)

Durch Ändern des Start- DP -Werts sowie des Exponenten x lassen sich auch die anderen Papiere beschreiben. Für alle vier Papiere ergibt sich somit eine genaue Übereinstimmung.

Vergleich mit den firmeninternen Alterungsuntersuchungen

Mit dem Alterungsmodell wurden auch die gemessenen DP -Werte aus den firmeninternen Alterungsuntersuchungen (Kapitel 5.4.4) für unterschiedliche Papiersorten simuliert. Zuerst wurden die einzeln im offenen Glasbecher gealterten Proben angenähert. Der berechnete Alterungsverlauf für Tertrans N ist in Bild 5-34 dargestellt. Mit den vorgegebenen Parametern ($DP_0 = 1093$, $x = 2,88$ und $water_{start} = 0,5\%$) ergibt sich die in blau eingetragene Ausgleichskurve. Zum Vergleich sind in Bild 5-34 auch die berechneten Alterungsverläufe mit den Parametern aus Tabelle 5-3 (Lundgaard) eingetragen. Es ist ersichtlich, dass sich die Messwerte mit dem Alterungsmodell wesentlich genauer annähern lassen als mit dem kinetischen Modell der Zellulosealterung (Gleichung 5.5).

Nachdem alle Alterungsverläufe für die einzeln im offenen Glasbecher gealterten Proben berechnet waren, wurde anschließend die Anpassung der Alterungsverläufe an die Ergebnisse der gemeinsam in einer geschlossenen Stahlwanne gealterten Proben durchgeführt (Bild 5-35).

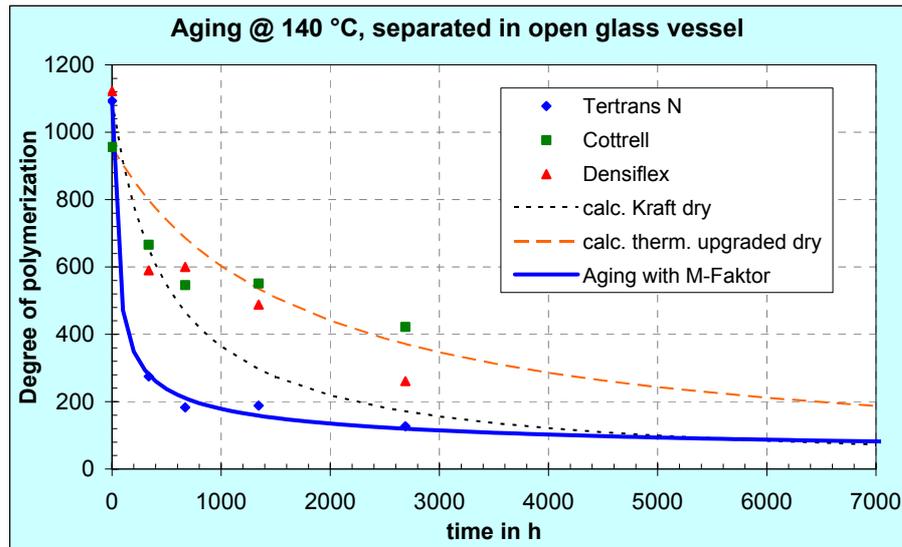


Bild 5-34: Vergleich: Messung – Rechnung (Alterungsmodell mit M-Faktor)

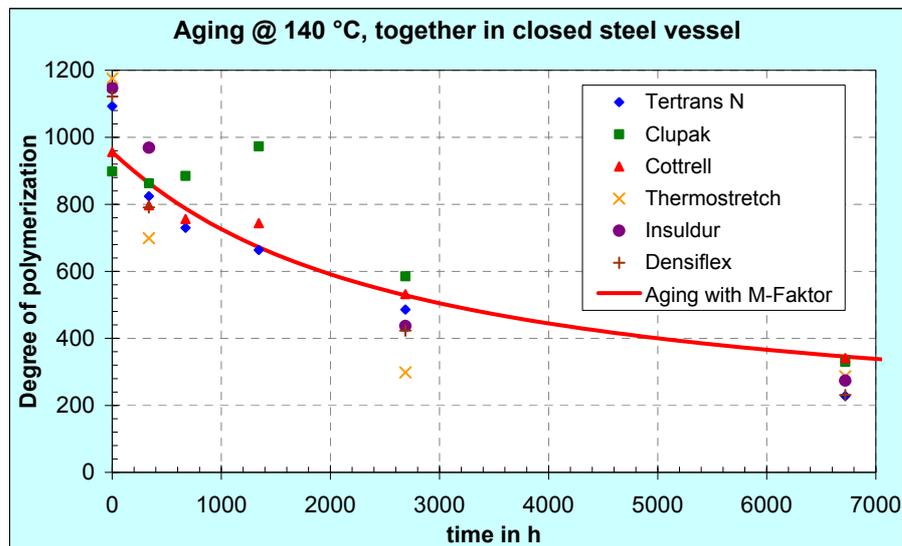


Bild 5-35: Vergleich: Messung – Rechnung (Alterungsmodell mit M-Faktor)

Bild 5-35 zeigt den berechneten Alterungsverlauf für Cottrell (rot). Als Start- DP_0 -Wert wurde $DP_0 = 956$ und für den Exponenten x wurde 2,31 eingesetzt. Für den K -Faktor wurde $7,955 \cdot 10^{-8}$ und für die Startfeuchte 0,5 % angenommen.

5.8 Alterungsberechnungen – Resümee

In Kapitel 5 wurden die durchgeführten Alterungsberechnungen sehr ausführlich beschrieben. Zuerst wurde das kinetische Modell der Zellulosealterung beschrieben, da dieses für die meisten Alterungsuntersuchungen in der Literatur herangezogen wird (Kapitel 5.2). Für ein besseres Verständnis der einzelnen Parameter wurde anschließend der Einfluss des pre-exponentiellen Faktors A sowie der Aktivierungsenergie E auf den Alterungsverlauf gezeigt (Kapitel 5.3).

Ein bedeutendes Thema war die Analyse von Alterungsverläufen aus der Literatur (Kapitel 5.4). Die wenigen, brauchbaren, aussagekräftigen und qualitativen Messungen von *DP*-Zeit-Verläufen (vor allem von Emsley und Lundgaard) wurden ausgewertet und mit den berechneten Alterungsverläufen verglichen. Die Berechnung der Alterungsverläufe erfolgte mit den jeweiligen angegebenen Alterungsparametern (*A* und *E*). Der Vergleich von Messung und Rechnung ergab meistens keine gute Übereinstimmung. Auch der Vergleich der verschiedenen Alterungsuntersuchungen untereinander zeigte große Unterschiede.

Zwei wichtige Punkte haben alle Alterungsuntersuchungen allerdings gemeinsam:

Erstens wird immer von einem fixen Feuchtestartwert ausgegangen, jedoch ändert sich die Feuchtigkeit während des gesamten Alterungsverlaufs nicht. Die Feuchte im System ändert sich aber mit der Zeit, einerseits durch die Alterung selbst, andererseits durch einen externen Einfluss (Feuchteaustausch mit der Umgebung).

Zweitens gehen die Alterungsuntersuchungen von einem viel zu hohen Feuchtestartwert aus. Dies hat zwar den Vorteil, dass der Alterungsverlauf bei den Laboruntersuchungen schneller vor sich geht und somit schneller Ergebnisse vorliegen, jedoch ist ein Feuchtestartwert von 3 % (wie er in [LUN-04] verwendet wurde) für einen Transformator unrealistisch. Ein Transformator verlässt das Werk mit einer Zellulosefeuchte von ca. 0,5 %.

Bei den firmeninternen Untersuchungen wurde der Einfluss eines offenen und geschlossenen Systems auf den Alterungsverlauf gezeigt. Weiters wurde auch der Einfluss der Zellulosequalität bei einzelner und gemeinsamer Alterung von Kraftpapier und thermostabilisiertem Papier untersucht. Eine wichtige Erkenntnis daraus war, dass scheinbar das normale Kraftpapier durch thermostabilisiertes Papier (Cottrell) verbessert wird (auf Kosten des thermostabilisierten Papiers).

Durch die Auswertung der *DP*-Messungen in [JAN-08] ergab sich ein neuer wichtiger Aspekt, der bis dahin unberücksichtigt blieb, und zwar die zyklische Alterung. Verläuft die Alterung bei konstanter Temperatur ergeben sich andere *DP*-Werte als bei Alterung mit zyklischen Temperaturänderungen. Aufgrund der wenigen Messungen konnte keine qualitative Aussage gemacht werden. Hierfür sind noch weitere gezielte Untersuchungen notwendig.

Mit dem in Kapitel 5.6 beschriebenen differentiellen Ansatz mit einem variablen Exponenten wurde die Grundlage für ein neues Alterungsmodell geschaffen. Ein wesentlicher Vorteil bei diesem Modell ist, dass Einflussgrößen, wie sie in Kapitel 3 beschrieben wurden, sehr einfach mitberücksichtigt werden können.

In Kapitel 5.6.3 und Kapitel 5.6.4 wurde die Einflussgröße „Feuchtigkeit“ mathematisch beschrieben, sodass diese ins Alterungsmodell eingebaut werden konnte. Für eine vollständige mathematische Beschreibung der Feuchtigkeit im System musste neben der Feuchtigkeit, die durch die Zellulosealterung selbst entsteht ($water_{aging}$), noch der Feuchtestartwert ($water_{start}$) sowie der externe Feuchteinfluss ($water_{extern}$) berücksichtigt werden. Somit kann erstmals die Feuchtigkeit im System während der Alterung simuliert werden.

Schwerpunkt dieser Arbeit ist unter anderem die Entwicklung eines Alterungsmodells unter Berücksichtigung des Feuchtigkeitseinflusses. Dieses wurde durch die Kombination des Alterungsmodells, basierend auf dem differentiellen Ansatz (Gleichung 5.27), und den Überlegungen zur Berechnung der während der Alterung entstehenden Feuchte (mit Feuchtestartwert und externem Feuchteeinfluss) aus Kapitel 5.6.4 erreicht. Eine wesentliche Neuerung ist, dass zur Berechnung des aktuellen DP -Werts neben vorgegebenen Alterungsfaktoren der aktuelle Wassergehalt ($water_{total}$) verwendet wird. Dadurch kann zu jedem Alterungszeitpunkt (und vor allem bei Feuchteänderung im System) der weitere Alterungsverlauf berechnet werden.

Bereits in Kapitel 5.5 wurde die unterschiedliche Wasserproduktion von Kraftpapier und thermostabilisiertem Papier während der Alterung beschrieben. Auch im neuen Alterungsmodell wurde diese Erkenntnis berücksichtigt. Für die während der Zellulosealterung produzierte Feuchte wurde für thermostabilisiertes Papier ein viel kleinerer Faktor eingesetzt als bei Kraftpapier.

Wie bereits erwähnt, ändert sich die Feuchte im System während der Alterung. Abgesehen von der Feuchte, die während der Zellulosealterung selbst entsteht, kann es einen externen Feuchteeinfluss geben (z. B. dringt Wasser von außen ins System nimmt die Feuchte zu, oder der Transformator wird getrocknet – plötzliche Feuchteabnahme). Die Änderung des Alterungsverlaufs durch eine solche (plötzliche) Feuchteänderung im System wurde ebenfalls dargestellt.

Das neue Alterungsmodell mit Feuchtigkeitseinfluss wurde anschließend mit gemessenen Alterungsverläufen aus der Literatur verglichen (Kapitel 5.7.2). Der Vergleich von Messung und Rechnung ergab eine sehr genaue Übereinstimmung. Mit dem neuen Modell können die Messungen viel exakter beschrieben werden. Außerdem wird die aktuelle Feuchte im System zu jedem Zeitpunkt mitberücksichtigt.

Die in diesem Kapitel ausführlich diskutierten Alterungsberechnungen dienen als Grundlage für die Konzeption der im Folgenden beschriebenen Alterungsversuche von Zellulosematerialien in Mineralöl (Kapitel 6).

Zusammenfassend konnten aus den Erkenntnissen der Alterungsberechnungen folgende Punkte für die Alterungsversuche abgeleitet werden:

- Bestimmung und Definition der Einflussgrößen (Temperatur, Feuchtigkeit, Zellulosequalität, offenes / geschlossenes System, konstante / zyklische Alterung)
- Realer Feuchtestartwert von 0,5 %
- Anzahl der notwendigen Messpunkte für einen brauchbaren Alterungsverlauf
- Feuchtebestimmung in der Zellulose und im Öl

6 Alterungsuntersuchungen von Zellulosematerialien

6.1 Allgemeines

Die Messdaten in der Literatur liefern nur brauchbare Werte für eine Startfeuchte von 3 % bis 4 % in der Zellulose. Dies ist jedoch nicht sehr realistisch. Der Transformator hat bei Verlassen des Werkes ca. 0,5 % Zellulosefeuchte (Garantiewert). Deswegen ist es viel interessanter, den Alterungsverlauf bei einem definierten realen Feuchtestartwert von 0,5 % zu untersuchen. Darüber hinaus ist die Zellulosefeuchte im betriebsbedingten Hotspot sogar noch geringer. Aufgrund der in der Literatur fehlenden *DP*-Zeit-Verläufe für diese realen Bedingungen wurden Überlegungen zur Durchführung interner Untersuchungen getätigt.

Diese Messungen sollen den Einfluss

- eines offenen / geschlossenen Systems
- nicht thermostabiler / thermostabiler Zellulose
- mit / ohne Temperaturzyklus

bei drei unterschiedlichen Temperaturen (100 °C, 120 °C und 140 °C) auf die Alterung darstellen.

6.2 Voruntersuchungen zu den Alterungsversuchen

Bevor mit den umfangreichen Alterungsversuchen von Zellulosematerialien in Mineralöl begonnen wurde, waren Voruntersuchungen notwendig. Einerseits war die Bestimmung der Zellulosefeuchte nach der Kerosintrocknung wichtig, andererseits musste geklärt werden, ob die berechnete Zellulosefeuchte von 0,5 % mit der gemessenen Zellulosefeuchte im Trockenofen bei ca. 140 °C übereinstimmt. Außerdem wurde auch der Einfluss der Verweildauer der Proben im Vakuumschrank auf die Zellulosefeuchte im Vorfeld geklärt.

6.2.1 Papierproben

Für die Voruntersuchungen wurde Kraftpapier (Tertrans N) und thermostabiles Papier (Cottrell Kraft TU 125) verwendet. Von jeder der beiden Papierrollen (Breite: 2 cm) wurden 10 Proben zu je 15 g wie eine Ziehharmonika auf eine Länge von 10 cm gefaltet (Bild 6-1).

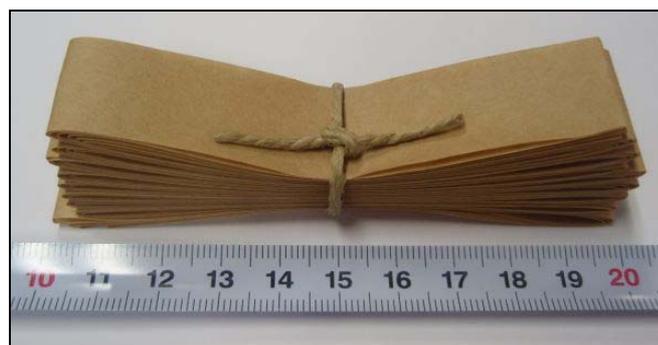


Bild 6-1: Gefaltete Papierprobe für die Vorversuche

Tabelle 6-1: Papierproben für die Voruntersuchungen

Proben Cottrell	Proben Tertrans N
C1 Kerosin	T1 Kerosin
C2 Kerosin	T2 Kerosin
C1 Trockenofen	T1 Trockenofen
C2 Trockenofen	T2 Trockenofen
C1 Vakuum 15	T1 Vakuum 15
C2 Vakuum 15	T2 Vakuum 15
C1 Vakuum 30	T1 Vakuum 30
C2 Vakuum 30	T2 Vakuum 30
C1 Luft	T1 Luft
C2 Luft	T2 Luft

In Tabelle 6-1 sind die insgesamt 20 gefalteten Papierproben zusammengestellt. Weiters wurden 16 DURAN® Vierkantflaschen (Größe 500 ml) mit jeweils 500 ml aufbereitetem Transformatoröl Nynas Nitro 4000X gefüllt und verschlossen. In Bild 6-2 sind eine 100 ml und 500 ml DURAN® Vierkantflasche dargestellt. Das verwendete Öl hatte eine Feuchte von 5 ppm (gemessen mit Vaisala HUMICAP® HM70). Da die mitgelieferten Schraubverschlusskappen der Laborflaschen nur bis 140 °C temperaturbeständig waren, mussten diese gegen Schraubverschlusskappen mit PTFE-beschichteter Dichtung (temperaturbeständig bis 180 °C) ausgetauscht werden (Bild 6-3).



Bild 6-2: Schott DURAN® Vierkantflasche



Bild 6-3: Schraubverschlusskappe

6.2.2 Ablauf der Probenvorbereitung

Da nach abgeschlossener Vorbereitung der Proben für die Alterungsversuche die Zellulosefeuchte bei 0,5 % liegen soll, wurde bei den Voruntersuchungen die Feuchte nach jedem Prozess gemessen. Folgende Prozesse wurden untersucht:

- Kerosinofen¹⁰
- Trockenofen
- Vakuumschrank bei 15 Minuten Vakuum
- Vakuumschrank bei 30 Minuten Vakuum

¹⁰ Die Proben wurden 4 Tage mit Kerosindampf bei ca. 120 °C getrocknet. Der Kerosindampf kondensiert an kalten Stellen und setzt Wärme frei. Dies wirkt sich positiv auf die Erwärmung aus.

Tabelle 6-2: Papierproben und durchlaufene Prozesse

Proben	Kerosinofen	Trockenofen	Vakuum 15	Vakuum 30
C1, C2, T1, T2 Kerosin				
C1, C2, T1, T2 Trockenofen				
C1, C2, T1, T2 Vakuum 15				
C1, C2, T1, T2 Vakuum 30				
C1, C2, T1, T2 Luft				

Für ein besseres Verständnis, welche Proben die einzelnen Prozesse durchliefen und nach welchem Prozess diese aus dem gesamten Prüfablauf herausgenommen wurden, ist in Tabelle 6-2 eine Übersicht grafisch dargestellt.

Kerosinofen

Alle 20 gefalteten Papierproben kamen 4 Tage in den Kerosinofen im Transformatorenwerk Weiz zur Trocknung. Nach dem Öffnen des Kerosinofens wurde eine Gewichtsmessung aller Proben mit einer Analysenwaage (im Wüstenklima: ca. 25 °C, <10 % r.F.) durchgeführt. Nach jedem Wägevorgang wurde die Papierprobe in eine der 16 mit Öl gefüllten Laborflaschen gegeben und diese verschlossen. Da in Weiz keine Bestimmung der Zellulosefeuchte mit Karl-Fischer-Titration möglich war, wurden zwei Proben Cottrell (C1 Luft und C2 Luft) sowie zwei Proben Tertrans N (T1 Luft und T2 Luft) parallel zu den Proben im Öl während der einzelnen Prozesse in Luft mitgeführt. Von den 16 Laborflaschen wurden zwei Gläser mit Cottrell (C1 Kerosin, C2 Kerosin) und zwei Gläser mit Tertrans N (T1 Kerosin, T2 Kerosin) zur Feuchtemessung mittels Karl-Fischer-Titration nach Nürnberg ins Materialprüflabor (Siemens Transformatorenwerk Nürnberg) verschickt.

Trockenofen

Die verbleibenden 12 Laborflaschen wurden offen (ohne Schraubverschlusskappe) gemeinsam mit den 4 Luftproben in den Trockenofen für 90 Minuten bei einer Temperatur von 140 °C gegeben.

Bei 15 g Zellulose und 430 g Öl (500 ml, $\rho_{\text{Nynas Nitro 4000X}} = 0,862 \text{ kg/dm}^3$) in der offenen Probenflasche ergibt sich mit den Startbedingungen (20 °C / 50 % r.F.) bei Erwärmen auf 140 °C eine Zellulosefeuchte W_C von 0,5 %. Da die Umgebungstemperatur und relative Luftfeuchte im Labor leicht von den Startbedingungen abweichen (21,9 °C / 43,2 % r.F.) wurde die Zellulosefeuchte neu berechnet. Es ergab sich jedoch auch hier für $W_C = 0,5 \%$ eine Temperatur von 140 °C. Die Berechnung der Zellulosefeuchte in Prozent wird in Kapitel 6.3.2 näher erläutert.

Nach den 90 Minuten wurde das Gewicht der Luftproben gemessen (Cottrell und Tertrans N). Alle 12 Laborflaschen wurden verschlossen und wieder zwei Gläser mit Cottrell (C1 Trockenofen, C2 Trockenofen) und zwei Gläser mit Tertrans N (T1 Trockenofen, T2 Trockenofen) zur Feuchtemessung mittels Karl-Fischer-Titration ins Materialprüflabor nach Nürnberg verschickt.

Vakuumschrank bei 15 Minuten Vakuum

Nach dem Trockenofen kamen 4 offene Laborflaschen (zwei mit Cottrell, zwei mit Tertrans N) und die 4 Luftproben in den Vakuumschrank, um den Sauerstoff im Inneren der Laborflaschen zu entfernen. Nach dem Einschalten der Pumpe benötigte der Vakuumschrank 15 Minuten für das Erreichen des Vakuums. Die Vakuumzeit der Proben wurde ab einem Druck im Schrankinneren von $p < 200$ mbar gezählt, somit dauerte der ganze Prozess 30 Minuten (15 Minuten für Erreichen des Vakuums + 15 Minuten Vakuumphase). Nach Ablauf der Vakuumzeit wurde Stickstoff (N_2) über eine angeschlossene Gasflasche eingeblasen bis im Inneren des Vakuumschranks ein Druck von ca. 1000 mbar erreicht war und sich die Tür öffnen ließ. Danach wurden die 4 Laborflaschen verschlossen und die 4 Luftproben mit der Analysenwaage gewogen. Die 4 Laborflaschen kamen wieder zur Feuchtemessung ins Materialprüflabor nach Nürnberg.

Vakuumschrank bei 30 Minuten Vakuum

Die verbleibenden 4 Laborflaschen (zwei mit Cottrell, zwei mit Tertrans N) wurden offen und gemeinsam mit den 4 Luftproben in den Vakuumschrank gegeben. Es wurde der gleiche Ablauf wie bei „Vakuumschrank bei 15 Minuten Vakuum“ durchgeführt, allerdings dauerte der ganze Prozess 45 Minuten (15 Minuten für Erreichen des Vakuums + 30 Minuten Vakuumphase).

6.2.3 Ergebnisse

Die mittels Gewichtsmessung bestimmten Feuchtwerte der Luftproben schwankten sehr stark zwischen den Prozessen und waren dadurch nicht sehr aussagekräftig. Grund hierfür sind sicherlich die Austauschvorgänge mit der Umgebung, die bei direktem Kontakt von Zellulose – Luft sehr schnell verlaufen. Somit war ein Vergleich der Feuchtwerte zwischen Ermittlung aus Gewichtsmessung und Karl-Fischer-Titration leider nicht möglich.

Die Zellulosefeuchte der einzelnen Proben, welche in Nürnberg mittels Karl-Fischer-Titration ermittelt wurde, lag zwischen 0,5 % und 0,8 %. Die Zellulosefeuchte nach den einzelnen Prozessen ändert sich nur unwesentlich. Cottrell hatte eine Feuchte zwischen 0,5 % und 0,6 %. Tertrans N erreichte etwas höhere Feuchtwerte zwischen 0,6 % und 0,8 %. Die längere Verweildauer der Proben im Vakuumschrank hatte keinen erheblichen Einfluss auf die Zellulosefeuchte.

6.2.4 Resümee aus den Voruntersuchungen

Wichtig bei diesen Voruntersuchungen war, dass die Zellulosefeuchte im Bereich von 0,5 % und vor allem unter 1,0 % lag. Dies wurde, wie aus den Ergebnissen ersichtlich ist, erreicht. Einen Feuchtwert von genau 0,5 % in der Zellulose zu erreichen ist schwierig, da sich die Temperatur und relative Luftfeuchtigkeit ständig ändern und die Zellulose einige Zeit benötigt, um einen Gleichgewichtszustand mit der Umgebung herzustellen.

Für die im Folgenden beschriebenen umfangreichen Alterungsversuche (170 Laborflaschen) wurde der Ablauf der Probenvorbereitung (Kapitel 6.2.2) beibehalten. Als Vakuumzeit der Proben im Vakuumschrank wurde 20 Minuten (Verweildauer 35 Minuten) festgelegt.

6.3 Vorbereitung und Auswahl der Messproben

Da es sich um sehr ausführliche und aufwändige Alterungsversuche handelte, war eine sorgfältige Vorbereitung und Auswahl der Messproben sehr wichtig. Um den Transformator real zu simulieren, wurden für die Alterungsversuche zu den Papierproben zusätzlich Pressspan, Kupferleiter und Blech dazugegeben. In Kapitel 6.3.1 werden die verwendeten Materialien vorgestellt. Kapitel 6.3.2 beschreibt die Probenvorbereitung und die Berechnung der Zellulosefeuchte in Prozent. Die eindeutige Beschriftung der 170 Probenflaschen wird in Kapitel 6.3.3 behandelt.

6.3.1 Verwendete Materialien für die Alterungsversuche

In diesem Kapitel wird ein kurzer Überblick über die verwendeten Materialien sowie ihre Materialkennwerte gegeben. Für die Untersuchungen wurden vier unterschiedliche Isolierpapiere (Tertrans N, Cottrell Kraft TU 125, Densiflex 22HCC und Munksjö 212549), papierumwickelte Kupferleiter, Pressspan (PSP 3052) mit einer Dicke von 2 mm und Blechstreifen verwendet. Als Mineralöl kam aufbereitetes Nynas Nitro 4000X zum Einsatz. Tabelle 6-3 zeigt eine Zusammenstellung der eingesetzten Materialien.

Tabelle 6-3: Verwendete Materialien für die Alterungsversuche

<i>Material</i>	<i>Beschreibung</i>
Tertrans N	Kraftpapier
Cottrell Kraft TU 125	Thermostabilisiertes Papier
Densiflex 22HCC	Thermostabilisiertes Papier
Munksjö 212549	Thermostabilisiertes Papier
Pressspan PSP 3052, 2 mm	12 cm x 2 cm
Isolieröl Nynas Nitro 4000X	Aufbereitet, Feuchte: 5 ppm
Mit Tertrans N umwickelter Kupferleiter	Länge: 10 cm
Mit Cottrell Kraft TU 125 umwickelter Kupferleiter	Länge: 10 cm
Mit Densiflex 22HCC umwickelter Kupferleiter	Länge: 10 cm
Blechstreifen	12 cm x 1 cm

Bild 6-4 zeigt die vier unterschiedlichen Materialien am Beispiel von Tertrans N. Diese bestehen aus der eigentlichen Papierprobe, einem mit demselben Papier umwickelten Kupferleiter, PSP 3052 (Pressspan) und einem Blechstreifen.



Bild 6-4: Verwendete Materialien

Isolierpapier-Sorten

Es gibt viele unterschiedliche Isolierpapier-Sorten für Transformatoren. Für die Alterungsuntersuchungen wurden typische Papiere aus der Transformatorproduktion im Transformatorenwerk Weiz gewählt (Tertrans N, Cottrell Kraft TU 125, Densiflex 22HCC). Munksjö 212549 ist in Deutschland ein häufig angewendetes Papier. In Tabelle 6-4 sind die Materialkennwerte der verwendeten Isolierpapier-Sorten zusammengestellt.

Tabelle 6-4: Materialkennwerte der Isolierpapier-Sorten

Type	Tertrans N Lg. Nr. 0785 557	Kraft TU 125	Densiflex 22HCC Lg. Nr. 0785 275	Munksjö 212549
Hersteller	Tervakosky	Cottrell	Avery Dennison	Munksjö
Papierqualität VDE 311 Teil 35	5A2-1M3	nicht bekannt	nicht bekannt	nicht bekannt
thermostabilisiert	nein	ja	ja	ja
Farbe	naturbraun	naturbraun	naturbraun, marmoriert	hellgrün
kalandriert	nein	ja	ja	nein
mikrogekreppt	nein	nein	ja	ja
Nennstärke [mm]	0,08	0,125	0,076 ± 0,01	0,072
Dichte [g/cm ³]	0,76 – 0,85	1,10 – 1,20	0,95 – 1,16	nicht bekannt
Flächen bezogene Masse [g/m ²]	64	145 – 170	72 – 87	140 – 150
Stickstoffgehalt [%]	nicht zutreffend	1,35 – 4,0	1,35 – 4,0	1,1



Bild 6-5: Densiflex 22HCC, Cottrell Kraft TU 125
und Tertrans N



Bild 6-6: Munksjö 212549

In Bild 6-5 sind die auf eine Länge von ca. 10 cm gefalteten Papierproben dargestellt. Munksjö 212549 konnte nicht gefaltet werden und wurde deshalb eingerollt (Bild 6-6).

PSP 3052 (TIV B 3.1) – Harter, formstabiler, vorverdichteter Pressspan

Bei der Herstellung erfolgen Entwässerung, Verdichtung und Trocknung in Heißpressen. Im Gegensatz zu kalandriertem Board wird dieser Pressspan als vorverdichtetes Transformerboard bezeichnet. Die Dichte liegt bei ca. 1,25 kg/dm³. In der DIN-Norm wird er als PSP 3052 bezeichnet, was jedoch nur einen Hinweis auf die Herstellart gibt. Die nassen Tafeln, welche noch ca. 70 % Wasser enthalten, werden bei zeitlich wechselnden Temperaturen und Druck zwischen zwei beheizten Platten in einem Arbeitsgang getrocknet und verdichtet. Aus der Presse kommen sie völlig getrocknet und können dann weiterverarbeitet werden. „Transformerboard precompressed“ zeichnet sich durch sehr gute Werte bei Flchenbestndigkeit, Druck-, Zug- und Biegefestigkeit aus [MOS-79], [KUE-08].

Tabelle 6-5: Materialkennwerte von PSP 3052

<i>Typ</i>	<i>B 3.1</i>
Norm	EN/IEC 60641
Firmenname	Transformerboard T IV
Typ früher nach DIN 7733	PSP 3052
Dichte [g/cm ³]	bis 1,25
Dicken [mm]	1,0 – 8,0
Dickentoleranz [%]	≤1,6 mm Dicke: ±7,5 >1,6 mm bis 8 mm Dicke: ±5
Feuchte [%]	<6
Oberfläche	Siebstruktur, unkalandriert
Rohmaterial	Ungebleichter Sulfatzellstoff
Eigenschaften	Material frei von inneren Spannungen, sehr flachliegend, höchste mech. und el. Festigkeiten, geringe Schrumpfung

In Tabelle 6-5 sind die Materialkennwerte der verwendeten Transformerboard-Sorte PSP 3052 zusammengestellt. In Bild 6-7 ist ein Pressspanstück (12 cm x 2 cm) dargestellt.

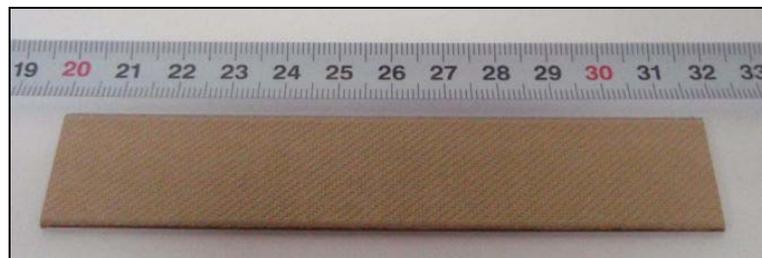


Bild 6-7: PSP 3052, 2 mm Dicke

Materialinhalt pro Probenflasche

Nachdem nun die verwendeten Materialien für die Alterungsversuche vorgestellt wurden, wird hier die Zusammenstellung und Anzahl der einzelnen Materialien für die Probenflaschen definiert. Der endgültige Materialinhalt ergab sich aus den zu berücksichtigenden Randbedingungen. Die Größe der Probenflaschen wurde so gewählt, dass die erforderliche Anzahl an Probenflaschen in den Alterungsöfen Platz hatte. Somit war die Ölmenge mit 500 ml festgelegt. Weiters war das Verhältnis von Öl-Zellulose von Bedeutung. Zuerst wurde eine Papiermenge von 30 g vorgeschlagen, da die Herstellung der gefalteten Proben jedoch sehr zeitintensiv war und die Berechnung der Zellulosefeuchte mit 15 g Zellulosemenge die gleichen Ergebnisse lieferte, wurde die Papiermenge halbiert. Der Anteil von Papier und Pressspan sollte gleich sein, somit ergaben sich 3 Stück PSP 3052 (ca. 15 g). Außerdem kam ein Blechstreifen (für ähnliche Bedingungen wie im Transformator) dazu. Die Wahl zwischen reinem Kupfer und einem papierumwickelten Kupferleiter fiel auf Letzteren, da dies den Verhältnissen in einem Trafo entspricht. Somit ergab sich folgende Zusammenstellung und Anzahl / Menge an Materialien für jede der insgesamt 170 Probenflaschen:

- 500 ml Mineralöl (Nynas Nitro 4000X)
- 15 g Papier
- 3 Stück PSP 3052, 2 mm
- 1 Streifen Blech (12 cm x 1 cm)
- 1 papierumwickelter Kupferleiter (Länge: 10 cm)



Bild 6-8: Materialinhalt pro Probenflasche



Bild 6-9: Probenflasche mit Materialinhalt

Bild 6-8 repräsentiert einen kompletten Materialinhalt für eine Probenflasche. In Bild 6-9 ist die fertige, geschlossene Probenflasche mit Mineralöl und Materialinhalt abgebildet.

6.3.2 Vorbereitung der Proben

Alle Proben für die Alterungsversuche wurden im Siemens Transformatorenwerk Weiz gleichzeitig vorbereitet. Hierfür wurden die Probenflaschen mit ca. 450 ml bis 500 ml frisch aufbereitetem Mineralöl (direkt aus der Aufbereitungsanlage) gefüllt. Die absolute Feuchte im Öl wurde sofort nach der Abfüllung gemessen und ergab 5 ppm.

Alle Zellulosematerialien (Isolierpapierproben, papierumwickelte Kupferleiter sowie die Plättchen aus PSP 3052) wurden 3 Tage lang im Kerosinofen 2 einer Aktivteiltrocknung unterzogen. Nach Öffnen des Kerosinofens wurden die jeweiligen kerosingetrockneten Materialien sowie die Blechstreifen der Reihe nach in die vorbereiteten ölgefüllten Probenflaschen gegeben und diese verschlossen. Diese Befüllung erfolgte unter definierten Umgebungsbedingungen im Wüstenklima (25 °C, <10 % r.F.).

Die Reihenfolge bei der Befüllung war bei jeder Probenflasche gleich:

- Papier
- PSP 3052, 3 Stück
- Blech
- Kupferleiter

Weiters wurden folgende Zellulosearten eingesetzt:

- Tertrans N
- Cottrell Kraft TU 125
- Munksjö 212549
- Densiflex 22HCC

Zusätzlich zu den ölgefüllten Probenflaschen mit Zellulosematerialien und Blech wurden Blindwertproben, welche nur Öl beinhalteten, als Referenz vorbereitet.

Nachdem die Probenflaschen mit den jeweiligen Materialien gefüllt waren, wurden alle offen (ohne Schraubverschlusskappe) in die Trockenöfen für 90 Minuten bei einer Temperatur von 140 °C gegeben. Bei 30 g Zellulose (15 g Isolierpapier + 15 g PSP 3052) und 430 g Öl (500 ml, $\rho_{Nynas\ Nitro\ 4000X} = 0,862\text{ kg/dm}^3$) in der offenen Probenflasche ergibt sich mit den Startbedingungen (20 °C / 50 % r.F.) bei Erwärmen auf 140 °C eine Zellulosefeuchte W_C von 0,5 %. Da die Umgebungstemperatur im Alterungscontainer leicht von den Startbedingungen abwich (19,59 °C / 58,77 % r.F.) wurde die Zellulosefeuchte neu berechnet. Es ergab sich jedoch auch hier für $W_C = 0,5\%$ eine Temperatur von 140 °C. Die Berechnung der Zellulosefeuchte in % wird im Folgenden näher erläutert.

Berechnung der Zellulosefeuchte in %

Für die Berechnung der Zellulosefeuchte in % wurde ein Programm mit Visual Basic in Microsoft® Excel Version 2002 geschrieben. Zuerst werden Zellulosemasse, Ölmasse sowie das Luftvolumen eingegeben. Ein großes Luftvolumen (z. B. 1000000 m³) simuliert die offene Probenflasche. Als Startwerte werden Temperatur und Feuchtigkeit der Umgebungsluft (z. B. 20 °C / 50 % r.F.) vorgegeben. Zum Startzeitpunkt werden die Temperatur in Luft, Zellulose und Öl gleichgesetzt. Steigt die Temperatur mit diesen Startparametern auf 140 °C an, so kommt es zu einer Umverteilung der Feuchtigkeit in diesem System und es ergibt sich in der Zellulose ein Wassergehalt von $W_C = 0,49\%$, wie in Bild 6-10 dargestellt.

Cellulose mGesamt = 10.000 kg												
Areas:	Area1	Area2	Area3	Area4	Area5	Area6	Area7		Oil		Air	
start values	Mass [kg] 1	30	30	0					Mass [kg]	400,00	Volume [m ³]	100000,00
	Mass [kg] 2	0	0	0								
	Mass [kg] 3	0	0	0								
	T start [°C]	20	20	20					T start [°C]	20	T start [°C]	20
	W _C start [%wt]	7,62	7,62						W _{Oil} start [ppm]	27,77	rh start [%]	50,00
m_{moles,air} at start [kg]		2,20	2,20						m _{moles,air} [kg]	0,01	m _{moles,air} [kg]	901,2202
operation condition	T [°C] 1	140,0	140,0	140,0							T [°C]	41
	T [°C] 2	0,0	0,0	0,0								
	T [°C] 3	0,0	0,0	0,0								
	at Oiltemp. [°C]	140,0	140,0	140,0							at Oiltemp. [°C]	41
oil values:	S _{Oil} [ppm] at Toil	1982,39	1982,39							S _{Oil} [ppm]		125,07
	P _{OilTemp} [mbar]	3625	3625							P _{OilTemp} [mbar]		76,53
	W _{Oil} /S _{Oil} [-]	0,0096	0,0096							W _{Oil} /S _{Oil} [-]		0,15
	P _{Oil} [mbar]	34,93	34,93							P _{Oil} [mbar]		11,69
output	x1 at op. t 1	1,98	1,98	1,98							P _{Oil,air} [mbar]	76,53
	x1 at op. t 2	1,98	1,98	1,98								
	x1 at op. t 3	1,98	1,98	1,98								
	P _O [mbar] 1	3625,2	3625,2									
	P _O [mbar] 2											
	P _O [mbar] 3											
	S _C [%wt] 1	5,10	5,10								S _{Air} [kg/m ³]	0,05
	S _C [%wt] 2											
	S _C [%wt] 3											
start value	W _C [%wt] 1	0,49	0,49						W _{Oil} [ppm]	19,1018	W _{Air} [kg/m ³]	0,009
=Solver Zielzelle	W _C [%wt] 2								= Solver Variable	19,1018		
	W _C [%wt] 3										rh [%]	15,27
Input im Solver	W _C /S _C [-] 1	0,10	0,10								W _{Air} /S _{Air} [-]	0,171
	W _C /S _C [-] 2											
	W _C /S _C [-] 3											
	m _{moles,air} [kg] 1	0,14676	0,14676						m _{moles,air} [kg]	0,007641	m _{moles,air} [kg]	905,50353
	m _{moles,air} [kg] 2											
	m _{moles,air} [kg] 3											

Bild 6-10: Berechnung der Zellulosefeuchte – Schritt 1

Für die offenen Probenflaschen kann somit bei Vorgabe von Temperatur und relativer Luftfeuchtigkeit in % für jede Temperatur der Wassergehalt in der Zellulose in % bestimmt werden.

Bei der Probenvorbereitung für die Alterungsversuche wurden alle Probenflaschen auf 140 °C erhitzt (für 90 Minuten) und anschließend verschlossen, um in allen Flaschen die gleiche Zellulosefeuchte in % zu gewährleisten.

Von Interesse für die Untersuchungen ist jedoch, welche Zellulosefeuchte sich in der geschlossenen Probenflasche bei einer niedrigeren Temperatur von 100 °C oder 120 °C ergibt. Für diese Berechnung werden Zellulosemasse, Ölmasse und Luftmasse eingegeben. Da jetzt die geschlossene Flasche simuliert wird, muss das Luftvolumen auf einen sehr kleinen Wert gesetzt werden, z. B. 0,0001 m³. Als Startwerte werden Temperatur und Zellulosefeuchte von vorher eingegeben, also $T = 140$ °C und $W_C = 0,49$ %. Verringert man nun die Temperatur auf 100 °C steigt durch die Wasserverteilung im System die Zellulosefeuchte auf $W_C = 0,5$ % gering an (Bild 6-11).

		Cellulose mGesamt = 10.000 kg									Oil	Air	
Areas:		Area1	Area2	Area3	Area4	Area5	Area6	Area7					
start values	Mass [kg] 1	30	30	0					Mass [kg]	400,00	Volume [m ³]		0,00
	Mass [kg] 2	0	0	0									
	Mass [kg] 3	0	0	0									
	T start [°C]	140	140	1					T start [°C]	140	T start [°C]		140
	W _C start [%wt]	0,49	0,49						W _{Oil} start [ppm]	19,16	rh start [%]		0,97
	m _{moles,air} at start [kg]	0,15	0,15						m _{moles,air} [kg]	0,01	m _{moles,air} [kg]		0,0000
operation condition	T [°C] 1	100,0	100,0	100,0							T [°C]		41
	T [°C] 2	0,0	0,0	0,0									
	T [°C] 3	0,0	0,0	0,0									
	at Oiltemp. [°C]	100,0	100,0	100,0							at Oiltemp. [°C]		41
oil values:	S _{Oil} [ppm] at Toil	777,35	777,35								S _{Oil} [ppm]		125,07
	p _{Oiltemp} [mbar]	1013	1013								p _{Oiltemp} [mbar]		76,53
	W _{Oil} /S _{Oil} [-]	0,0072	0,0072								W _{Oil} /S _{Oil} [-]		0,04
	p _{Oil} [mbar]	7,30	7,30								p _{Oil} [mbar]		3,43
output	x1 at op. t 1	1,98	1,98	1,98									
	x1 at op. t 2	1,98	1,98	1,98									
	x1 at op. t 3	1,98	1,98	1,98									
	p _o [mbar] 1	1013,0	1013,0								p _{o,air} [mbar]		76,53
	p _o [mbar] 2												
	p _o [mbar] 3												
	S _c [%wt] 1	6,03	6,03								S _{air} [kg/m ³]		0,05
start value	W _C [%wt] 1	0,50	0,50						W _{Oil} [ppm]	5,60381	W _{air} [kg/m ³]		0,003
	=Solver Zielzelle	W _C [%wt] 2							= Solver Variable	5,60381	rh [%]		4,48
	W _C [%wt] 3										W _{air} /S _{air} [-]		0,054
Input im Solvent	W _C /S _c [-] 1	0,08	0,08										
	W _C /S _c [-] 2												
	W _C /S _c [-] 3												
	m _{moles,air} [kg] 1	0,14983	0,14983						m _{moles,air} [kg]	0,002242	m _{moles,air} [kg]		0,00000
	m _{moles,air} [kg] 2												
	m _{moles,air} [kg] 3												

Bild 6-11: Berechnung der Zellulosefeuchte – Schritt 2

Evakuieren der Probenflaschen – 20 Minuten Vakuum

Nachdem alle Probenflaschen 90 Minuten bei 140 °C in den Trockenöfen waren und sich somit eine Zellulosefeuchte von ca. 0,5 % einstellte, wurden diese der Reihe nach in den Vakuumschrank gegeben, um den Sauerstoff im Inneren der Laborflaschen zu entfernen. Wie schon in Kapitel 6.2.2 erwähnt, benötigt der Vakuumschrank nach dem Einschalten der Pumpe ca. 15 Minuten für das Erreichen des Vakuums. Die Vakuumzeit der Proben wurde wieder ab einem Druck im Inneren von $p < 200$ mbar gezählt, somit dauerte der ganze Prozess 35 Minuten (15 Minuten für Erreichen des Vakuums + 20 Minuten Vakuumphase).

Nach Ablauf der Vakuumzeit wurde Stickstoff (N_2) über eine angeschlossene Gasflasche eingeblasen, bis im Inneren des Vakuumschranks ein Druck von ca. 1000 mbar (Umgebungsdruck) erreicht war und sich die Tür öffnen ließ. Anschließend wurden alle Flaschen sofort mit der Schraubverschlusskappe fest verschlossen. Da im Vakuumschrank nur 25 Probenflaschen Platz hatten, musste das Evakuieren mehrmals wiederholt werden. Nachdem alle Probenflaschen evakuiert und sauerstofffrei verschlossen waren, konnte die Probenvorbereitung abgeschlossen und die Alterungsversuche gestartet werden.

Container und Alterungsöfen

Aus sicherheitstechnischen Gründen wurden die Alterungsversuche in einem 10' Mannschafts-Container durchgeführt. Die Stromversorgung erfolgte über die USV-Anlage im Werk, um eine unterbrechungsfreie Alterung (auch bei Stromausfall) zu gewährleisten. Außerdem wurden ein Brandmelder sowie ein 5 kg CO_2 -Feuerlöscher nachgerüstet. Um eine gute Durchlüftung des Containers zu erreichen (Öldampf durch offene Probenflaschen), wurde das Fenster gekippt sowie ein Ventilator mit einem Durchmesser von 150 mm (Drehzahl: 1600 U/min, Luftförderleistung: 210 m^3/h) eingebaut, der im Dauerbetrieb lief.

Die drei Alterungsöfen für 120 °C ohne Zyklus, 120 °C mit Zyklus und 100 °C wurden nebeneinander aufgestellt, wie in Bild 6-12 dargestellt. Die Alterung der Proben bei 140 °C erfolgte im Materialprüflabor der Firma Siemens in Nürnberg. Damit im Fehlerfall kein Mineralöl ins Grundwasser gelangt, wurden die Öfen auf 4 Holzblöcken (10 cm x 10 cm x 10 cm) in Ölauffangwannen gestellt. Die drei Ölauffangwannen mussten so dimensioniert sein, dass sie die gesamte im Ofen befindliche Ölmenge aufnehmen können. Weiters wurden sie mit einer ölbeständigen Farbe gestrichen.

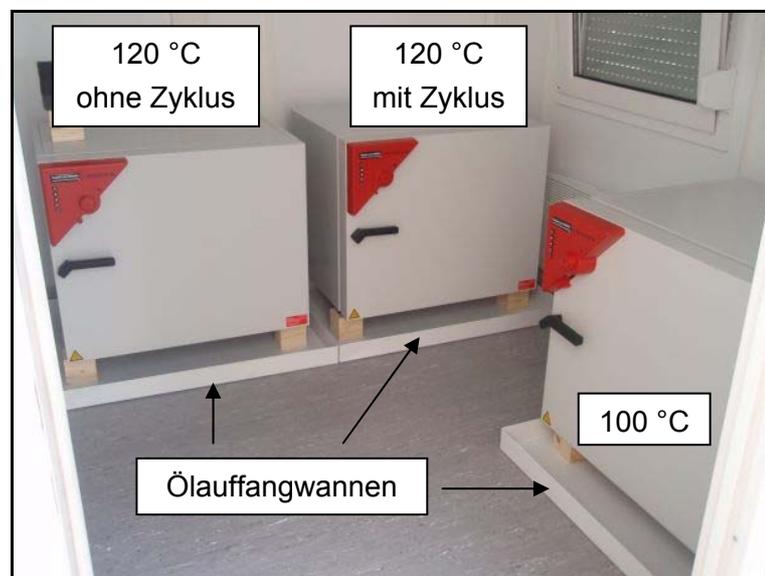


Bild 6-12: Alterungsöfen mit Ölauffangwannen im Container

Die drei Alterungsöfen mit den Ölauffangwannen sowie deren Position im Container sind in Bild 6-12 dargestellt.

6.3.3 Messproben

Für die Alterungsversuche wurden 7 unterschiedliche Varianten von Messproben anhand der verschiedenen Isolierpapier-Sorten und Vorbereitungsvarianten definiert. In Tabelle 6-6 sind die Bezeichnungen und Beschreibungen der einzelnen Messproben zusammengestellt.

Tabelle 6-6: Übersicht der Messproben

Bezeichnung	Beschreibung	PSP 3052	Zusatzinfo
a	Tertrans N	ja	0,5 % Zellulosefeuchte
b	Cottrell Kraft TU 125	ja	0,5 % Zellulosefeuchte
c	Densiflex 22HCC	ja	0,5 % Zellulosefeuchte
d	Munksjö 212549	ja	0,5 % Zellulosefeuchte
e	Tertrans N	ja	nur kerosingetrocknet
f	Reines Öl	nein	Nynas Nitro 4000X
g	Cottrell Kraft TU 125	ja	0,5 % Zellulosefeuchte – nach 52 Wochen Öltausch

Beschriftung der Proben

Um die Proben während der Alterungsversuche nicht zu verwechseln, wurde ihnen eine eindeutige Beschriftung zugeordnet. In Tabelle 6-7 sind die unterschiedlichen Möglichkeiten und ihre zugewiesenen Abkürzungen zusammengefasst.

Tabelle 6-7: Eindeutige Beschriftung der Probenflaschen

Temperatur	Messprobe	offen / geschlossen	Zyklus	Alterungszeit
140	a	o (offen)	n (ohne Zyklus)	_x Tage
	b			
	c			
120	d	g (geschlossen)	z (mit Zyklus)	_x Wochen
	e			
100	f			
	g			

Die Probe „120boz_8 Wochen“ ist also Cottrell Kraft TU 125, offen, mit Zyklus, 8 Wochen bei 120 °C gealtert. Bild 6-13 zeigt offene und geschlossene Probenflaschen im Alterungssofen.



Bild 6-13: Offene und geschlossene Probenflaschen im Alterungssofen

6.4 Alterungsablauf

Bei den firmeninternen Alterungsuntersuchungen (Kapitel 5.4.4) wurden Papierproben bis zu 60 Wochen bei 140 °C im Öl gealtert. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen dienten als Grundlage für die zeitliche Planung des Alterungsablaufs. In Kapitel 6.4.1 wird die Positionierung der Proben in den Öfen erläutert. Kapitel 6.4.2 beschreibt wie die zyklische Alterung realisiert wurde. Der geplante Messablauf sowie der aufgrund der schnellen Alterung der Papierproben tatsächliche Messablauf werden in Kapitel 6.4.3 erklärt.

6.4.1 Position der Proben im Ofen

Die Probenflaschen wurden, wie in Bild 6-13 erkennbar, auf zwei Ebenen übereinander in die Trockenöfen gestellt. Pro Ebene hatten maximal $7 \times 4 = 28$ Probenflaschen Platz, also pro Alterungsöfen insgesamt 56 Probenflaschen.

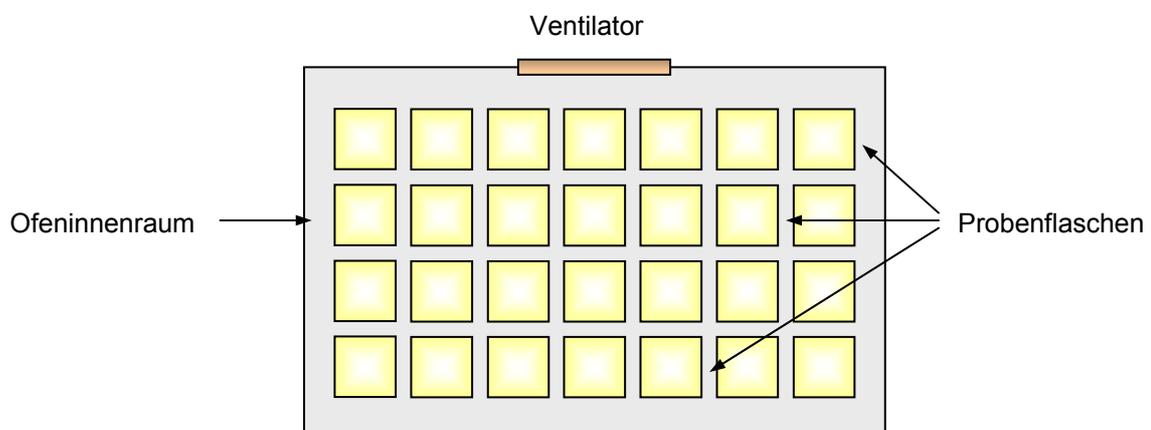


Bild 6-14: Position der Proben im Ofen, Draufsicht

Für eine gleichmäßige Temperaturverteilung innerhalb des Ofenraums mussten die Probenflaschen innerhalb des definierten Nutzraums¹¹ platziert werden. Die Probenflaschen hatten einen seitlichen Abstand von ca. 5 mm zueinander, um auch hier eine Zirkulation und homogene Temperaturverteilung zu gewährleisten. Für den Ausgleich inhomogener Temperaturen und für die Dynamik wurde die Position der Probenflaschen im Ofen in regelmäßigen Abständen (3 bis 4 Wochen) gewechselt.

6.4.2 Realisierung der zyklischen Alterung

Die Alterungsversuche sollten unter anderem den Einfluss von Temperaturzyklen auf die Alterung aufzeigen. Deshalb wurden alle Probenflaschen bei der Variante „mit Zyklus“ in den gleichen Ofen gegeben. Dieser wurde 1-mal pro Woche über Nacht abgeschaltet und die Ofentür geöffnet, damit bei den offenen Proben ein Feuchteaustausch mit der Umgebungsluft stattfinden konnte. Am nächsten Tag wurde die Ofentür wieder geschlossen und der Ofen auf 120 °C eingeschaltet. Die Temperaturzyklen „Ofentemperatur – Temperatur der Umgebungsluft“ konnten so sehr einfach realisiert werden.

¹¹ Definierter Nutzraum: Volumen bei Wandabständen von 10 % der Innenabmessungen B x H x T

6.4.3 Messpunkte

Die Alterungsversuche mit den 170 Probenflaschen wurden auf eine Alterungszeit von 160 Wochen ausgelegt. Um verwendbare und aussagekräftige *DP*-Zeit-Verläufe zu erhalten, wurden die Messpunkte in unterschiedlichen Zeitabständen über die gesamte Alterungszeit verteilt. Die meisten Messpunkte wurden im ersten Drittel der jeweiligen Gesamalterungszeit gewählt, d. h. bei 140 °C innerhalb von 17 Wochen, bei 120 °C innerhalb von 52 Wochen. Dies war notwendig, um die Anfangssteigung detailliert beschreiben zu können. Zu Beginn der Alterung sinkt der *DP*-Wert nämlich sehr schnell ab. In Tabelle 6-8 ist der geplante Messablauf zusammengestellt.

Tabelle 6-8: Geplanter Messablauf

Wochen	140 °C geschl.	120 °C geschl.	120 °C offen	120 °C geschl. + Zyklus	120 °C offen + Zyklus	100 °C offen	100 °C geschl.
2	abce						
4	abce						
6	abce						
8			abc	abc	abc		
10	abce						
12			abc	abc	abc		
16	abcde	abc					
20			abc	abc	abc		
26	abce f						
32		abc f	abcde f	abcde f	abcde f	abc	e
36	abce						
46	abce						
48		abc					
52	abcde f		abc	abc	abc		
64						abc	e
72			abc	abc	abc		
80		abc					
92			abc	abc	abc		
96						abc	e
104			abcde fg	abcde f	abcde f		
128		abcde fg					
160						abcd g	e g
	40 Gläser	20 Gläser	31 Gläser	30 Gläser	30 Gl.	14 Gl.	5 Gl.
Gesamt = 170 Gläser							

Papierproben im unöiligen Zustand

Bevor die Papierproben in die ölgefüllten Probenflaschen gegeben wurden, wurde der *DP*-Wert der trockenen Proben (Tertrans N, Cottrell Kraft TU 125, Densiflex 22HCC, Munksjö 212549) bei zwei Zuständen ermittelt:

- Zustand „neu“ (Anlieferungszustand)
- Zustand „1 x Kerosin getrocknet“

Bei der Kerosintrocknung war es wichtig, dass es sich um eine Aktivteiltrocknung ($T = 120\text{ °C}$) und keine Blocktrocknung ($T = 115\text{ °C}$, $t = 72\text{ Stunden}$) handelte, da die Blocktrocknung bei reduzierter Temperatur erfolgt. Alle vier Papierproben wurden gemeinsam in die Aktivteiltrocknung im Siemens Transformatorenwerk Weiz gegeben.

Tabelle 6-9: Tatsächlich durchgeführter Messablauf

Tage	140 °C geschl.	120 °C geschl.	120 °C offen	120 °C geschl. + Zyklus	120 °C offen + Zyklus	100 °C offen	100 °C geschl.
4	aef						
8	aef						
14	abcef						
28	abcef	abc	abc	abc	abc		
35	abcef						
56			abc	abc	abc	abc	e
63	bcd(d)f						
70	bcf						
77	bcf						
84			abc	abc	abc		
91	bc(c)f(f)						
98		a	ae	ae	ae	a	e
119		bcf	abcdf	abcdf	abcdf	bc	
140		a	abc	abc	abc		

Nachdem eine Probe (a) 2 Wochen bei 140 °C gealtert wurde und der *DP*-Wert schon sehr niedrig war (322) musste der gesamte Messablauf adaptiert werden. Dadurch mussten alle Messpunkte zeitlich nach vorne verschoben werden. Es wurden z. B. zwei Messpunkte (4 Tage und 8 Tage) für die Alterung bei 140 °C vorgezogen. Für die Alterung bei 120 °C erfolgte die erste Entnahme schon nach der halben Zeit (4 Wochen anstatt 8 Wochen). Der tatsächlich durchgeführte Messablauf ist in Tabelle 6-9 zusammengefasst.

6.5 Durchgeführte Messungen

Im Folgenden werden die durchgeführten Messungen aufgezählt. Diese wurden unterteilt in Messungen im Öl (Kapitel 6.5.1) und Messungen im Papier (Kapitel 6.5.2). Alle Messungen wurden im Materialprüflabor der Firma Siemens AG in Nürnberg gemacht.

6.5.1 Messungen im Öl

Folgende Messungen wurden beim Öl durchgeführt:

- Furane (2-FAL, 5-HMF, 2-ACF, 5-MEF, 2-FOL) in ppm
- CO, CO₂ in ppm
- H₂O (Feuchtegehalt im Öl) in ppm
- Säurezahl in mgKOH/gÖl
- Grenzflächenspannung in Nm/m

6.5.2 Messungen im Papier

Folgende Messungen wurden bei den Papierproben durchgeführt:

- *DP*
- H₂O (Feuchtegehalt im Papier) in %

6.6 Messergebnisse

Da sich die vorliegende Arbeit hauptsächlich mit der Zellulosealterung beschäftigt, sind im Weiteren nur die Messergebnisse der durchgeführten Untersuchungen bei den Papierproben zusammengefasst. Bei den Papierproben wurde der *DP*-Wert (Kapitel 6.6.1) sowie der Feuchtegehalt im Papier in Prozent (Kapitel 6.6.2) gemessen.

6.6.1 DP-Werte

In Tabelle 6-10 bis Tabelle 6-15 sind die *DP*-Werte der Papierproben bei 140 °C, 120 °C und 100 °C, offen / geschlossen, mit / ohne Temperaturzyklus zusammengestellt. Die *DP*-Werte zum Zeitpunkt „0 Tage“ sind die Werte bei Zustand „1 x Kerosin getrocknet“.

Tabelle 6-10: DP-Werte für Alterung der Proben bei 140 °C, geschlossen

Nr.	Alterung Zeit	1	1	1	1	1	1
		140a DP-Wert	140b DP-Wert	140c DP-Wert	140d DP-Wert	140e DP-Wert	140f DP-Wert
	[Tage]	[–]	[–]	[–]	[–]	[–]	[–]
1	0	1009	952	1060	902	1009	–
2	4	874				966	–
3	8	348				445	–
4	14	322	685	718		360	–
5	28	183	634	524		230	–
6	35	154	631	450		250	–
7	56						–
8	63		462	379	407		–
9	70		416	298			–
10	77		454	184			–
11	84						–
12	91		444	258			–
13	98						–
14	119						–
15	140						–
16							–
17							–
18							–

Tabelle 6-11: DP-Werte für Alterung der Proben bei 120 °C, ohne Temperaturzyklus, geschlossen

Nr.	Alterung Zeit	1	1	1	1	1	1
		120agn DP-Wert	120bgn DP-Wert	120cgn DP-Wert	120dgn DP-Wert	120egn DP-Wert	120fgn DP-Wert
	[Tage]	[–]	[–]	[–]	[–]	[–]	[–]
1	0	1009	952	1060	902	1009	–
2	4						–
3	8						–
4	14						–
5	28	638	853	987			–
6	35						–
7	56						–
8	63						–
9	70						–
10	77						–
11	84						–
12	91						–
13	98	386					–
14	119		610	520			–
15	140	417					–
16							–
17							–
18							–

Tabelle 6-12: DP-Werte für Alterung der Proben bei 120 °C, ohne Temperaturzyklus, offen

Nr.	Alterung Zeit	1	1	1	1	1	1
		120aon	120bon	120con	120don	120eon	120fon
		DP-Wert	DP-Wert	DP-Wert	DP-Wert	DP-Wert	DP-Wert
	[Tage]	[-]	[-]	[-]	[-]	[-]	[-]
1	0	1009	952	1060	902	1009	–
2	4						–
3	8						–
4	14						–
5	28	494	619	676			–
6	35						–
7	56	356	574	573			–
8	63						–
9	70						–
10	77						–
11	84	310	567	558			–
12	91						–
13	98	341				310	–
14	119	291	529	476	542		–
15	140	210	525	427			–
16							–
17							–
18							–

Tabelle 6-13: DP-Werte für Alterung der Proben bei 120 °C, mit Temperaturzyklus, geschlossen

Nr.	Alterung Zeit	1	1	1	1	1	1
		120agz	120bgz	120cgz	120dgz	120egz	120fgz
		DP-Wert	DP-Wert	DP-Wert	DP-Wert	DP-Wert	DP-Wert
	[Tage]	[-]	[-]	[-]	[-]	[-]	[-]
1	0	1009	952	1060	902	1009	–
2	4						–
3	8						–
4	14						–
5	28	646	872	897			–
6	35						–
7	56	591	839	871			–
8	63						–
9	70						–
10	77						–
11	84	480	737	792			–
12	91						–
13	98	423				395	–
14	119	393	884	741	709		–
15	140		848	797			–
16							–
17							–
18							–

Tabelle 6-14: DP-Werte für Alterung der Proben bei 120 °C, mit Temperaturzyklus, offen

Nr.	Alterung Zeit	1	1	1	1	1	1
		120aoz	120boz	120coz	120doz	120eoz	120foz
		DP-Wert	DP-Wert	DP-Wert	DP-Wert	DP-Wert	DP-Wert
		[Tage]	[-]	[-]	[-]	[-]	[-]
1	0	1009	952	1060	902	1009	–
2	4						–
3	8						–
4	14						–
5	28	557					–
6	35						–
7	56	390	539	585			–
8	63						–
9	70						–
10	77						–
11	84	354	530	580			–
12	91						–
13	98	347				138	–
14	119	389	518	638	536		–
15	140		576	629			–
16							–
17							–
18							–

Tabelle 6-15: DP-Werte für Alterung der Proben bei 100 °C, offen + geschlossen

Nr.	Alterung Zeit	1	1	1	1	1
		100ao	100bo	100co	100do	100eg
		DP-Wert	DP-Wert	DP-Wert	DP-Wert	DP-Wert
		[Tage]	[-]	[-]	[-]	[-]
1	0	1009	952	1060	902	1009
2	4					
3	8					
4	14					
5	28					
6	35					
7	56	683	793	802		851
8	63					
9	70					
10	77					
11	84					
12	91					
13	98	477				850
14	119		752	784		
15	140					
16						
17						
18						

6.6.2 Zellulosefeuchte

In Tabelle 6-16 bis Tabelle 6-21 sind die Feuchtegehalte der Papierproben bei 140 °C, 120 °C und 100 °C, offen / geschlossen, mit / ohne Temperaturzyklus zusammengestellt. Der Feuchtwert von 0,80 % zum Zeitpunkt „0 Tage“ wurde bei einer geschlossenen Probe (b) gemessen und als Startfeuchte definiert.

Tabelle 6-16: H₂O (Papier) für Alterung der Proben bei 140 °C, geschlossen

Nr.	Alterung Zeit	2	2	2	2	2	2
		140a	140b	140c	140d	140e	140f
		H ₂ O (Papier)					
	[Tage]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
1	0	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	–
2	4	0,97				0,63	–
3	8	0,97				0,70	–
4	14	1,50	0,80	1,30		1,06	–
5	28	3,01	1,10	1,90		1,73	–
6	35	3,58	1,16	2,62		1,70	–
7	56						–
8	63		0,53	0,82	1,29		–
9	70		0,27	1,15			–
10	77		0,69	0,74			–
11	84						–
12	91			0,85			–
13	98						–
14	119						–
15	140						–
16							–
17							–
18							–

Tabelle 6-17: H₂O (Papier) für Alterung der Proben bei 120 °C, ohne Temperaturzyklus, geschlossen

Nr.	Alterung Zeit	2	2	2	2	2	2
		120agn	120bgn	120cgn	120dgn	120egn	120fgn
		H ₂ O (Papier)					
	[Tage]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
1	0	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	–
2	4						–
3	8						–
4	14						–
5	28	0,76	0,37	0,85			–
6	35						–
7	56						–
8	63						–
9	70						–
10	77						–
11	84						–
12	91						–
13	98	0,75					–
14	119		0,36	0,85			–
15	140	1,22					–
16							–
17							–
18							–

Tabelle 6-18: H₂O (Papier) für Alterung der Proben bei 120 °C, ohne Temperaturzyklus, offen

Nr.	Alterung Zeit	2	2	2	2	2	2
		120aon	120bon	120con	120don	120eon	120fon
		H ₂ O (Papier)					
	[Tage]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
1	0	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	–
2	4						–
3	8						–
4	14						–
5	28	0,62	0,53	0,70			–
6	35						–
7	56	0,97	0,66	0,92			–
8	63						–
9	70						–
10	77						–
11	84	0,68	0,44	0,50			–
12	91						–
13	98	0,28				0,29	–
14	119	0,36	0,39	0,49	0,32		–
15	140	0,28	0,03	0,20			–
16							–
17							–
18							–

Tabelle 6-19: H₂O (Papier) für Alterung der Proben bei 120 °C, mit Temperaturzyklus, geschlossen

Nr.	Alterung Zeit	2	2	2	2	2	2
		120agz	120bgz	120cgz	120dgz	120egz	120fgz
		H ₂ O (Papier)					
	[Tage]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
1	0	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	–
2	4						–
3	8						–
4	14						–
5	28	0,96	0,43	0,91			–
6	35						–
7	56	0,77	0,68	1,26			–
8	63						–
9	70						–
10	77						–
11	84	1,19	0,41	0,89			–
12	91						–
13	98	0,57				0,46	–
14	119	0,11	0,43	0,71	0,62		–
15	140	0,65	0,55	0,51			–
16							–
17							–
18							–

Tabelle 6-20: H₂O (Papier) für Alterung der Proben bei 120 °C, mit Temperaturzyklus, offen

Nr.	Alterung Zeit	2	2	2	2	2	2
		120aoz	120boz	120coz	120doz	120eoz	120foz
		H ₂ O (Papier)					
	[Tage]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
1	0	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	–
2	4						–
3	8						–
4	14						–
5	28	0,73					–
6	35						–
7	56	0,70	0,60	1,06			–
8	63						–
9	70						–
10	77						–
11	84	0,68	0,54	0,77			–
12	91						–
13	98	0,56				0,39	–
14	119	0,20	0,29	0,25	0,25		–
15	140	0,45	0,36	0,40			–
16							–
17							–
18							–

Tabelle 6-21: H₂O (Papier) für Alterung der Proben bei 100 °C, offen + geschlossen

Nr.	Alterung Zeit	2	2	2	2	2
		100ao	100bo	100co	100do	100eg
		H ₂ O (Papier)				
	[Tage]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
1	0	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80
2	4					
3	8					
4	14					
5	28					
6	35					
7	56	0,60	0,46	0,55		0,95
8	63					
9	70					
10	77					
11	84					
12	91					
13	98	0,35				0,36
14	119		0,36	0,42		
15	140					
16						
17						
18						

7 Diskussion der Messergebnisse und Folgerungen

7.1 Allgemeines

Aufgrund der in der Literatur fehlenden Alterungsverläufe mit realen Feuchtestartwerten (0,5 % Zellulosefeuchte) war ein Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit die Konzeption sowie Durchführung umfangreicher Alterungsversuche von Zellulosematerialien in Mineralöl. In diesem Kapitel werden die ausgewerteten Messergebnisse von *DP*-Wert und Zellulosefeuchte in % (Kapitel 6.6.1 und Kapitel 6.6.2) in Form von Diagrammen graphisch dargestellt, miteinander verglichen sowie diskutiert.

Zuerst werden in Kapitel 7.2 die Alterungsverläufe (*DP*-Zeit-Verläufe) diskutiert. Kapitel 7.3 vergleicht die Zellulosefeuchte in % während der Alterungszeit. Kapitel 7.4 kombiniert diese beiden Messgrößen in einem Diagramm und stellt die Zellulosefeuchte in % dem *DP*-Wert gegenüber. Zum Schluss wird in Kapitel 7.5 die Produktion von 2-FAL während der Alterung dargestellt. Das Abbauprodukt 2-FAL ist leicht in Öl löslich und stellt einen guten Indikator für die Zustandsentwicklung des Papiers dar.

Die Messergebnisse der Alterungsversuche zeigen den Einfluss

- eines offenen / geschlossenen Systems
- nicht thermostabiler / thermostabiler Zellulose
- mit / ohne Temperaturzyklus

bei drei unterschiedlichen Temperaturen (100 °C, 120 °C und 140 °C) auf die Alterung.

Bei den einzelnen Verläufen in den folgenden Diagrammen sind immer die Kurzbezeichnungen der einzelnen Proben angegeben. Zum besseren Verständnis sowie zum einfacheren Vergleich wird hier nochmals die eindeutige Bezeichnung der Proben erläutert. In Tabelle 7-1 sind die unterschiedlichen Kombinationen der Alterungszustände der Proben zusammengefasst. Die Kurzbezeichnung setzt sich immer in der folgenden Reihenfolge zusammen: Alterungstemperatur – Material – Luftabschluss – Zyklus.

Die Alterung erfolgte bei drei verschiedenen Temperaturen (140 °C, 120 °C und 100 °C). Die Zuordnung von Messproben zu Zellulosematerial findet sich in Tabelle 7-1. Beim Parameter Lufteinwirkung wurde zwischen offenem und geschlossenem System unterschieden, beim Parameter Zyklus gab es die Varianten mit und ohne Temperaturzyklus.

Tabelle 7-1: Eindeutige Bezeichnung der Proben

Temperatur	Messprobe	Material	offen / geschlossen	Zyklus
140	a	Tertrans N ($W_C = 0,8 \%$)	o (offen)	n (ohne Zyklus)
	b	Cottrell Kraft TU 125		
120	c	Densiflex 22HCC	g (geschlossen)	z (mit Zyklus)
	d	Munksjö 212549		
100	e	Tertrans N ($W_C < 0,8 \%$)		
	f	Nynas Nitro 4000X		

Die Probe „120boz“ ist also: Alterung bei 120 °C, Cottrell Kraft TU 125, offen, mit Zyklus.

7.2 Alterungsverläufe

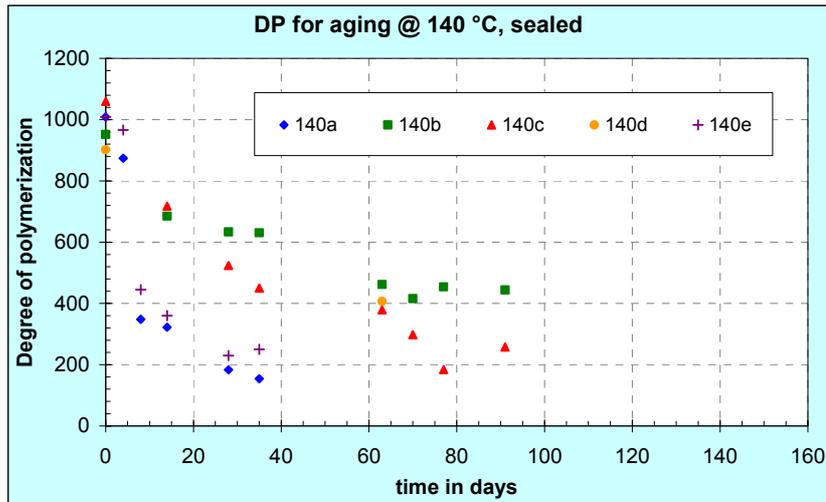


Bild 7-1: DP-Werte für Alterung bei 140 °C, geschlossen

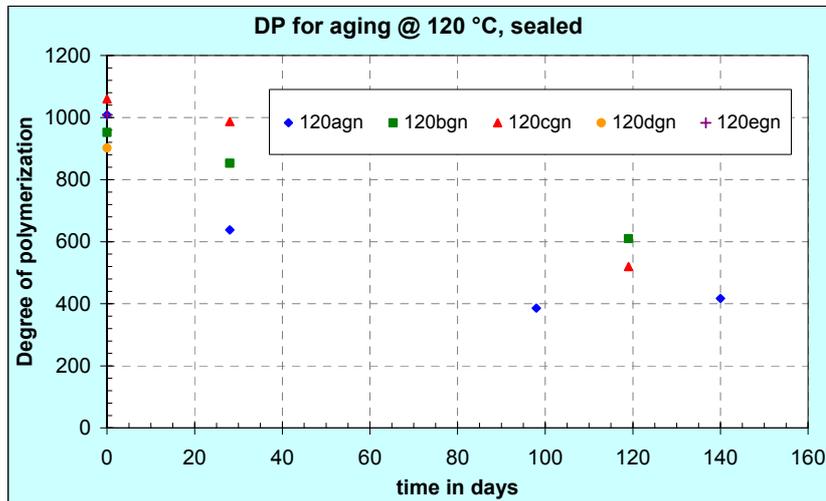


Bild 7-2: DP-Werte für Alterung bei 120 °C, geschlossen

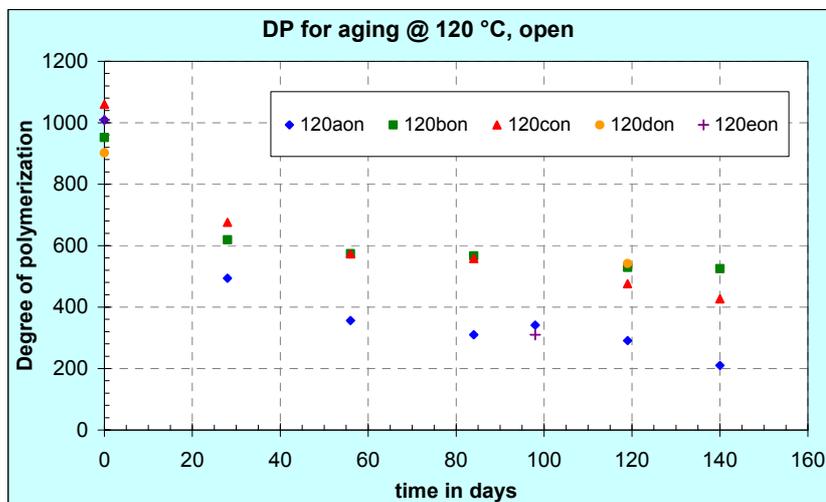


Bild 7-3: DP-Werte für Alterung bei 120 °C, offen

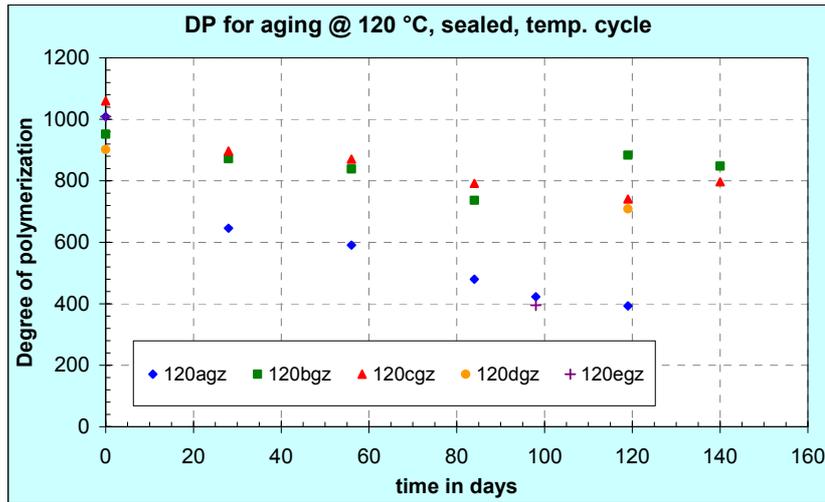


Bild 7-4: DP-Werte für Alterung bei 120 °C, geschlossen, mit Temperaturzyklus

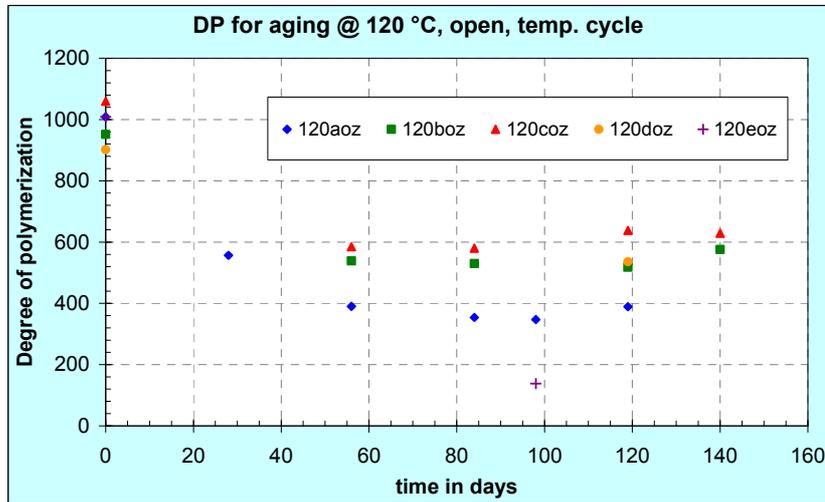


Bild 7-5: DP-Werte für Alterung bei 120 °C, offen, mit Temperaturzyklus

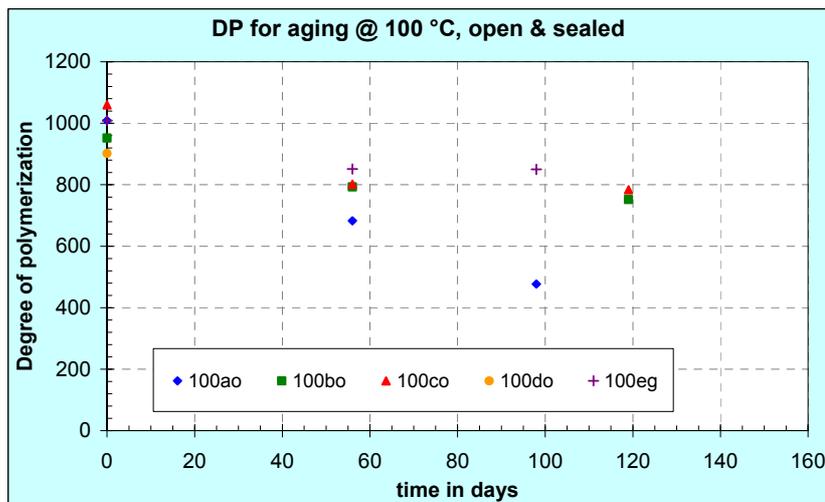


Bild 7-6: DP-Werte für Alterung bei 100 °C, offen und geschlossen

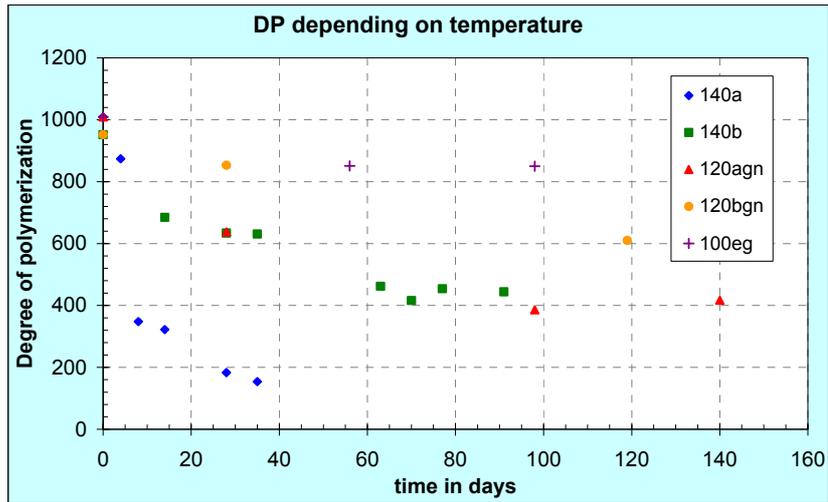


Bild 7-7: Alterungsverläufe in Abhängigkeit der Temperatur

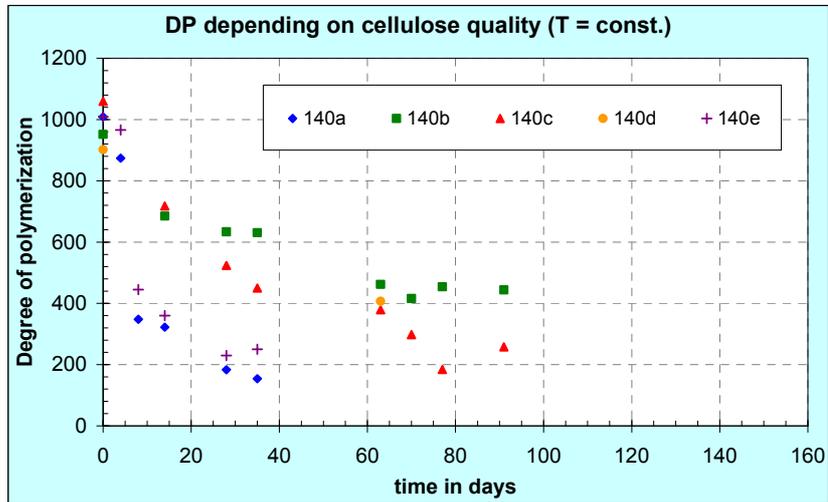


Bild 7-8: Alterungsverläufe in Abhängigkeit der Zellulosequalität

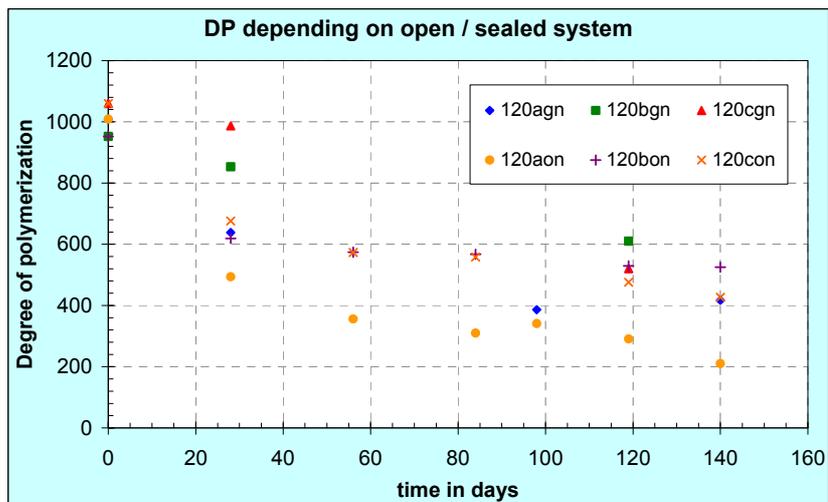


Bild 7-9: Alterungsverläufe, 120 °C, ohne Temperaturzyklus, offenes / geschlossenes System

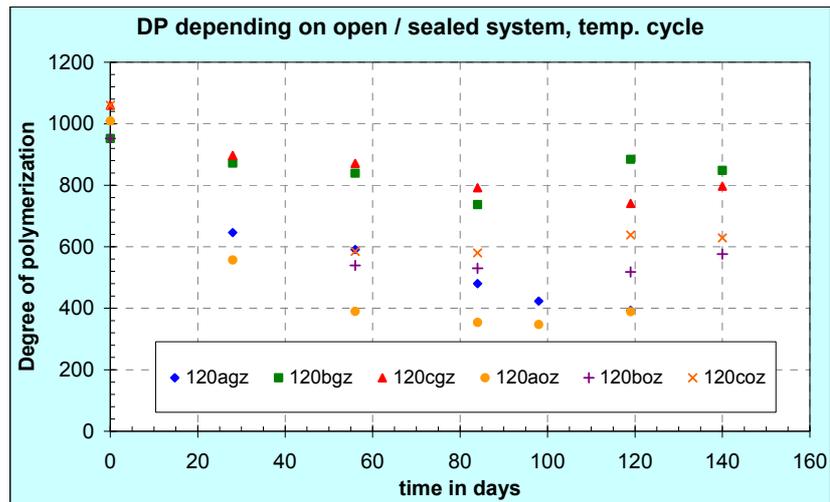


Bild 7-10: Alterungsverläufe, 120 °C, mit Temperaturzyklus, offenes / geschlossenes System

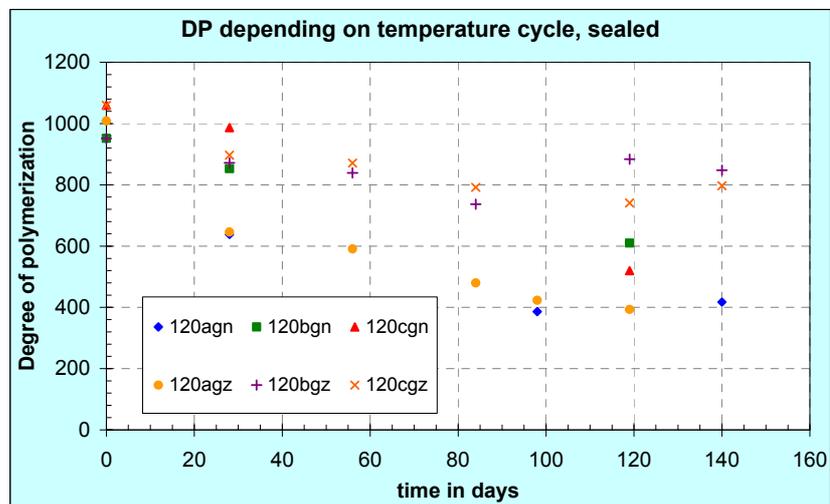


Bild 7-11: Alterungsverläufe bei 120 °C, geschlossen, mit / ohne Temperaturzyklus

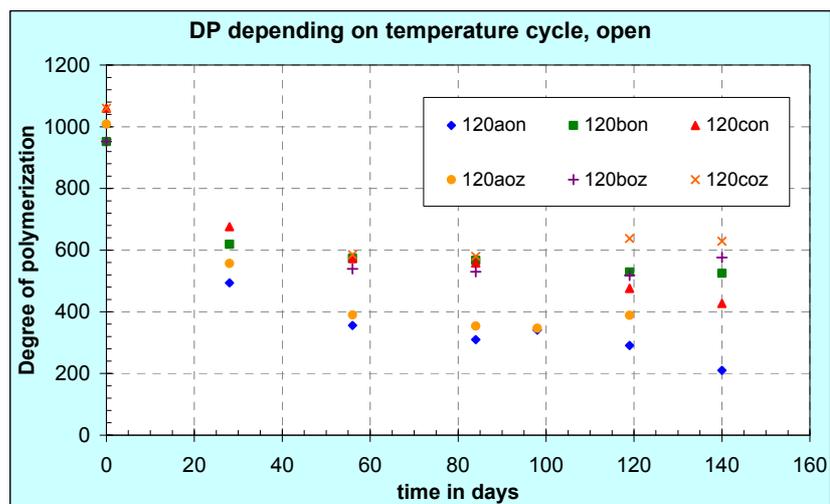


Bild 7-12: Alterungsverläufe bei 120 °C, offen, mit / ohne Temperaturzyklus

In Bild 7-1 sind die *DP*-Werte für die Alterung bei 140 °C bei geschlossenen Probenflaschen dargestellt. Das normale Kraftpapier (140a) altert am schnellsten und hat bereits nach 28 Tagen Alterungszeit einen *DP*-Wert kleiner 200. Das Kraftpapier mit weniger Startfeuchte (<0,8 %) altert im Vergleich etwas langsamer (140e). Hier sieht man, dass die Startfeuchte einen Einfluss auf den weiteren Alterungsverlauf hat. Vergleicht man das Kraftpapier mit den thermostabilisierten Papieren ist ein deutlicher Unterschied erkennbar, wobei Cottrell (140b) am langsamsten altert. Nach ca. 10 Tagen hat das Kraftpapier einen *DP*-Wert um 400. Die thermostabilisierten Papiere erreichen diesen Wert erst nach 70 Tagen.

Bild 7-2 zeigt die *DP*-Werte für die Alterung bei 120 °C und geschlossenen Probenflaschen. Das Kraftpapier (120agn) startet zwar mit einem höheren Start-*DP*-Wert, altert danach aber schneller. Auch hier ist der Unterschied zwischen Kraftpapier und thermostabilisiertem Papier deutlich bemerkbar. Tertrans N hat nach 28 Tagen einen *DP*-Wert um 600. Bei Cottrell (120bgn) wird dieser Wert erst nach 120 Tagen erreicht, d. h. Tertrans N altert in diesem Fall 4-mal schneller als Cottrell. Auffällig ist außerdem, dass zuerst Cottrell schneller altert als Densiflex (120cgn), nach 119 Tagen jedoch Cottrell einen höheren *DP*-Wert hat.

Die Alterungsverläufe bei 120 °C für offene Probenflaschen sind in Bild 7-3 dargestellt. Wie bei den geschlossenen Probenflaschen altert Kraftpapier (120aon) wieder am schnellsten. Der Unterschied zwischen Kraftpapier und thermostabilisiertem Papier ist auch gegeben. Der Effekt, dass zuerst Densiflex (120con) langsamer und im weiteren Alterungsverlauf schneller altert als Cottrell (120bon) tritt hier auch auf. Cottrell nähert sich einem *DP*-Wert um 500 als Grenzwert.

Der schnelle Alterungsverlauf von Kraftpapier sowie die deutlich langsamere Alterung der thermostabilisierten Papiere sind auch für die Alterung bei 120 °C mit Temperaturzyklus, bei offenen (Bild 7-4) und geschlossenen (Bild 7-5) Probenflaschen erkennbar.

Bild 7-6 zeigt die *DP*-Werte für die Alterung bei 100 °C für offene und geschlossene Probenflaschen. Tertrans N in der offenen Probenflasche (100ao) altert am schnellsten. Im Vergleich dazu altert Tertrans N in der geschlossenen Probenflasche und mit weniger Startfeuchte (100eg) sogar langsamer als die offenen thermostabilisierten Papiere.

In Bild 7-7 sind die Alterungsverläufe für Tertrans N und Cottrell in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt. Alle Probenflaschen waren hierbei geschlossen. Tertrans N bei 100 °C (100eg) altert am langsamsten, Tertrans N bei 140 °C (140a) am schnellsten. Auffällig ist, dass Tertrans N bei 120 °C (120agn) einen fast identischen Alterungsverlauf wie Cottrell bei 140 °C (140b) hat. Auf jeden Fall ist der Einfluss der Temperatur auf den Alterungsverlauf deutlich erkennbar.

Die Alterungsverläufe in Abhängigkeit der Zellulosequalität sind in Bild 7-8 abgebildet. Wichtig für den Vergleich der unterschiedlichen Zellulosequalitäten ist die gleiche Alterungstemperatur, hier wurden die *DP*-Werte bei einer Temperatur von 140 °C gewählt.

Kraftpapier (140a) und Kraftpapier mit einem Feuchtegehalt <0,8 % (140e) altern im Vergleich zu den thermostabilisierten Papieren (140b, 140c, 140d) wesentlich schneller, wobei Cottrell (140b) am langsamsten altert.

Der Einfluss der Zellulosequalität auf den Alterungsverlauf ist deutlich ausgeprägt. Die schnellere Alterung von Kraftpapier gegenüber thermostabilisiertem Papier, wie dies auch in der Literatur beschrieben wurde, wird hier bestätigt.

Ein wichtiger Einflussfaktor auf den Alterungsverlauf ist Sauerstoff, d. h. handelt es sich um ein offenes oder geschlossenes System. Die Alterungsverläufe bei 120 °C (ohne Temperaturzyklus) bei offenen und geschlossenen Probenflaschen sind in Bild 7-9 gegenübergestellt. Das offen gealterte Tertrans N (120aon) altert schneller als das geschlossen gealterte (120agn). Beide altern schneller als die thermostabilisierten Papiere, d. h. die Zellulosequalität hat einen größeren Einfluss als der Abschluss des Systems.

Die thermostabilisierten Papiere in den geschlossenen Probenflaschen altern langsamer als jene in den offenen (aufgrund des fehlenden Sauerstoffs). Vergleicht man offen gealtertes Tertrans N mit geschlossen gealtertem Densiflex, so ist zu erkennen, dass Tertrans N hierbei ca. 4-mal so schnell altert. Ein *DP*-Wert um 500 ist bei Tertrans N (120aon) nach 28 Tagen, bei Densiflex (120cgn) nach 120 Tagen erreicht.

Vergleicht man die Alterungsverläufe bei 120 °C mit Temperaturzyklus für ein offenes und geschlossenes System, so sind die soeben beschriebenen Effekte ebenfalls vorhanden. Offen gealtertes Tertrans N (120aoz) altert am schnellsten, die offenen gealterten thermostabilisierten Papiere (120boz, 120coz) liegen im Bereich des geschlossenen Tertrans N (120agz). Den langsamsten Alterungsverlauf zeigen die geschlossen gealterten thermostabilisierten Papiere (120bgz, 120cgz).

Die Gegenüberstellung mit und ohne Temperaturzyklus für die Alterung bei 120 °C mit geschlossenen Probenflaschen findet sich in Bild 7-11. Bei Tertrans N ist kein Unterschied zwischen Alterung mit (120agz) und ohne (120agn) Temperaturzyklus zu erkennen. Die thermostabilisierten Papiere zeigen nach 28 Tagen keinen nennenswerten Unterschied ob mit / ohne Temperaturzyklus. Danach tritt bei den Proben mit Zyklus eine deutlich langsamere Alterung auf. Nach 119 Tagen Alterungszeit hat Cottrell mit Zyklus (120bgz) einen *DP*-Wert von 884 und ohne Zyklus (120bgn) einen *DP*-Wert von 610. Densiflex mit Zyklus (120cgz) hat dabei einen um ca. 220 höheren *DP*-Wert als ohne Zyklus. Dass die Proben mit Zyklus deutlich langsamer altern als jene ohne Zyklus widerspricht der Aussage von [POT-08] in Kapitel 3.6, wo eine schnellere Alterung aufgrund des mechanischen Stresses für die Zellulose angenommen wurde.

Derselbe Vergleich zwischen mit und ohne Temperaturzyklus für die Alterung bei 120 °C, allerdings mit offenen Probenflaschen, ist in Bild 7-12 dargestellt. Hier ist bei Tertrans N ein Unterschied zwischen Alterung mit und ohne Temperaturzyklus erkennbar. Tertrans N ohne Temperaturzyklus (120aon) altert schneller als mit Temperaturzyklus (120aoz). Die thermostabilisierten Papiere zeigen zuerst keinen Unterschied im Alterungsverlauf zwischen mit / ohne Temperaturzyklus. Zum Alterungszeitpunkt 56 Tage sind die *DP*-Werte dieser sogar fast identisch. Danach wird der Unterschied bei beiden, Cottrell und Densiflex, größer. Auch hier altern die Proben ohne Zyklus schneller als jene mit Zyklus.

7.3 Feuchtegehalt im Papier in Prozent

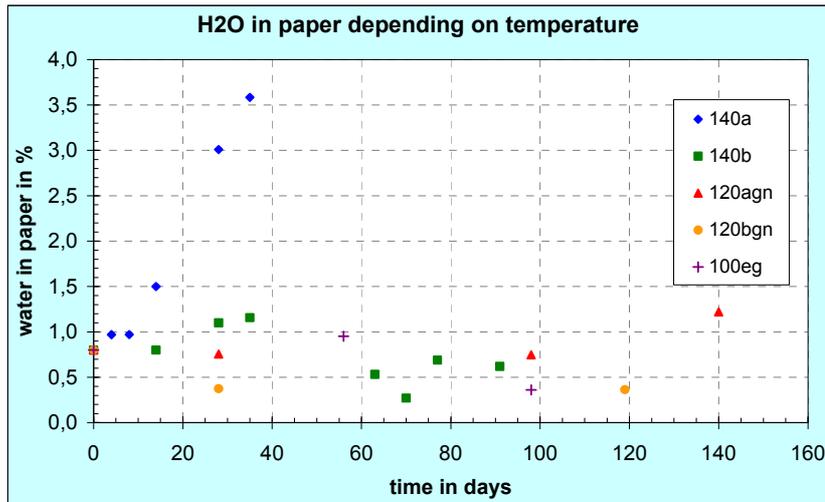


Bild 7-13: Feuchtegehalt im Papier in Abhängigkeit der Temperatur

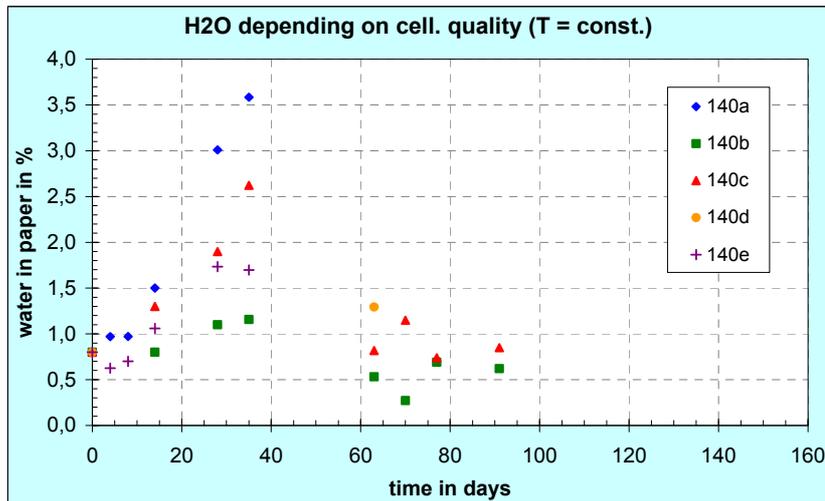


Bild 7-14: Feuchtegehalt im Papier in Abhängigkeit der Zellulosequalität

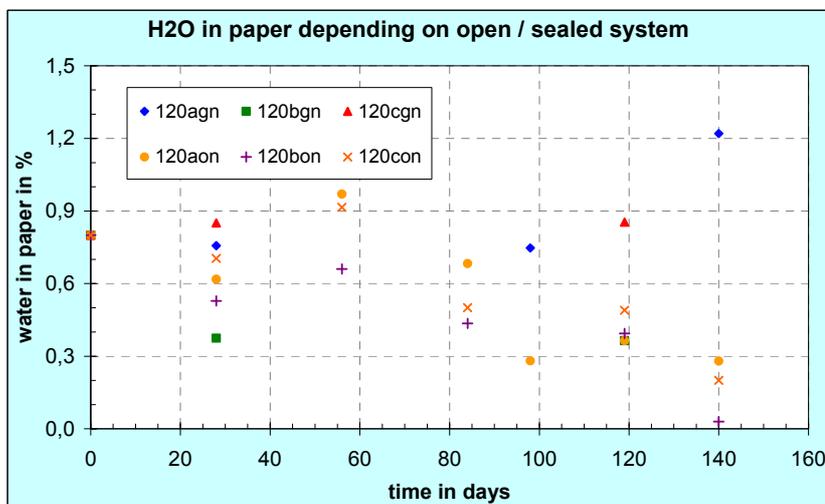


Bild 7-15: Feuchtegehalt im Papier, 120 °C, ohne Temperaturzyklus, offenes / geschlossenes System

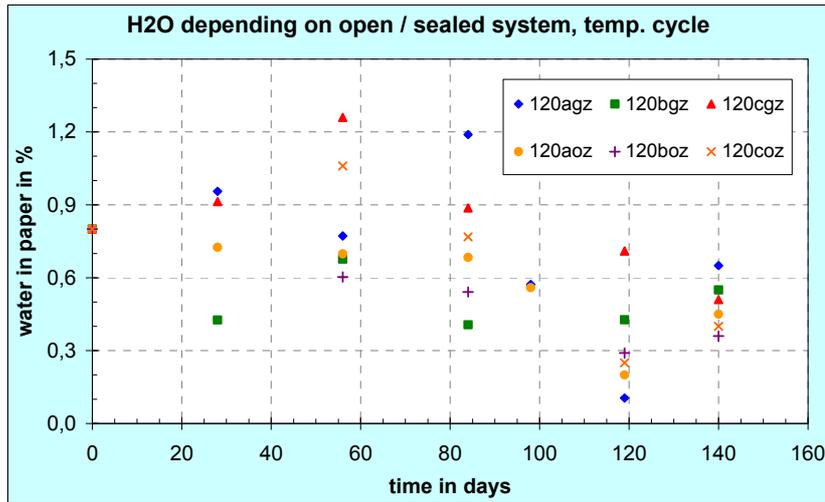


Bild 7-16: Feuchtegehalt im Papier, 120 °C, mit Temperaturzyklus, offenes / geschlossenes System

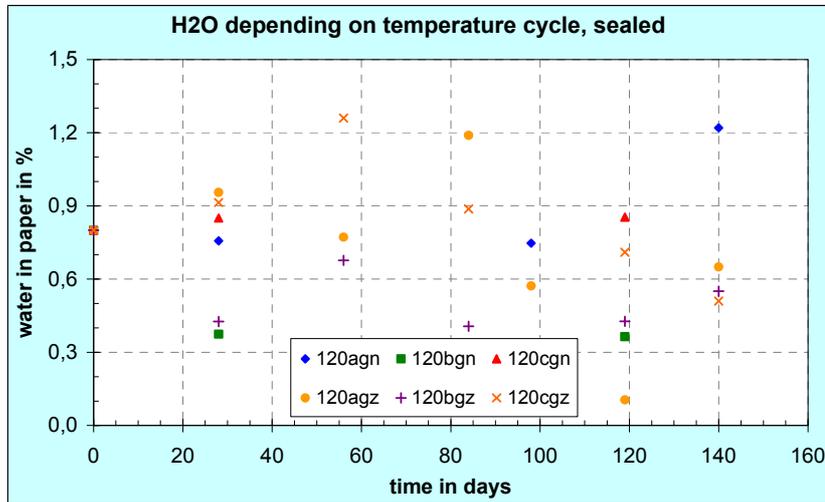


Bild 7-17: Feuchtegehalt im Papier, 120 °C, geschlossen, mit / ohne Temperaturzyklus

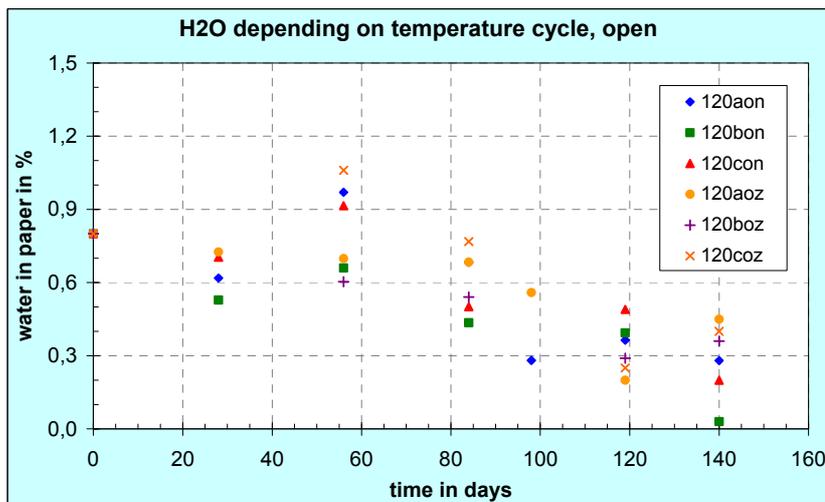


Bild 7-18: Feuchtegehalt im Papier, 120 °C, offen, mit / ohne Temperaturzyklus

Bild 7-13 zeigt die Zellulosefeuchte von Kraftpapier und thermostabilisiertem Papier in Abhängigkeit der Temperatur. Alle Probenflaschen waren geschlossen. Die Zellulosefeuchte bei der Alterung mit 140 °C steigt bei Tertrans N (140a) und Cottrell (140b) am meisten, wobei Tertrans N nach 35 Tagen 3-mal so viel Feuchte aufweist als Cottrell. Der Feuchtegehalt von Kraftpapier bei 120 °C (120agn) bleibt konstant. Bei Cottrell (120bgn) dagegen sinkt zuerst der Feuchtegehalt und bleibt dann konstant.

In Bild 7-14 ist die gemessene Feuchte im Papier in % in Abhängigkeit der Zellulosequalität dargestellt. Die Alterungstemperatur war bei allen Proben 140 °C und die Probenflaschen waren geschlossen. Es ist sofort ersichtlich, dass der Feuchtegehalt von Kraftpapier (140a) am rasantesten ansteigt (in 35 Tagen auf über 3,5 %). Der Feuchtegehalt von Densiflex (140c) steigt schneller an als Kraftpapier mit <0,8 % Startfeuchte (140e). Cottrell (140b) hat den geringsten Feuchtegehalt (1,16 % nach 35 Tagen). Die Feuchte steigt bis zu einer Alterungszeit von 35 Tagen stetig an. Nach 63 Tagen sind die Werte deutlich geringer und sinken. Dies hat folgenden Grund: Ein Feuchtegehalt von 3,5 % in der Zellulose resultiert in einem Feuchtedampfdruck von 1,8 bar (bei einer Temperatur von 140 °C). Da die Probenflaschen nur einem Druck von 1,5 bar standhalten, war der Feuchtedampfdruck zu groß und eine Flasche explodierte während der Versuche. Deswegen wurde ein kleines Loch in die Schraubverschlusskappen (Bild 6-3) gebohrt. Dadurch war die Probenflasche jedoch nicht mehr dicht und die Feuchte konnte entweichen.

Bild 7-15 zeigt die Zellulosefeuchte für eine Alterung bei 120 °C (ohne Temperaturzyklus) in Abhängigkeit eines offenen und geschlossenen Systems. Die Feuchtwerte von Tertrans N (120agn) und Densiflex (120cgn) bleiben ziemlich konstant. Der Feuchtegehalt von Cottrell (120bgn) sinkt anfangs auf ca. 0,4 % ab, bleibt dann aber auch konstant. Weiters sind im Diagramm die Zellulosefeuchten bei offenen Probenflaschen dargestellt. Die Feuchtwerte aller offen gealterten Papierproben (120aon, 120bon, 120con) sinken und steigen, wobei Cottrell (120bon) immer den niedrigsten Feuchtwert aufweist. Grund für das Sinken und Steigen der Feuchtwerte ist der Feuchteaustausch mit der Umgebung. Die Feuchtwerte sind abhängig von der Luftfeuchtigkeit der Umgebungsluft.

Im Vergleich dazu zeigt Bild 7-16 die Zellulosefeuchte für eine Alterung bei 120 °C in Abhängigkeit eines offenen und geschlossenen Systems mit Temperaturzyklus. Bei den offenen Proben (120aoz, 120boz, 120coz) sinkt der Feuchtegehalt während der Alterung langsam ab. Bei den geschlossenen Proben (120agz, 120bgz, 120cgz) sind keine Tendenzen zu erkennen – der Feuchtegehalt sinkt und steigt.

Ein Vergleich der geschlossen gealterten Proben mit und ohne Temperaturzyklus (Bild 7-17) zeigt, dass die Zellulosefeuchte bei Alterung ohne Temperaturzyklus konstant bleibt (120agn, 120bgn) und keine Tendenzen erkennbar sind.

Bei den offen gealterten Proben mit und ohne Temperaturzyklus in Bild 7-18 sinkt die Zellulosefeuchte langsam auf einen Feuchtwert um 0,3 % ab. Die Proben ohne Zyklus erreichen Feuchtwerte <0,3 %, die Proben mit Zyklus liegen leicht über 0,3 % nach 140 Tagen Alterungszeit.

7.4 Feuchtegehalt im Papier in Abhängigkeit vom DP-Wert

In Kapitel 7.2 wurden die *DP*-Werte über der Alterungszeit, in Kapitel 7.3 die Zellulosefeuchte über der Alterungszeit dargestellt. In diesem Abschnitt werden diese beiden Darstellungen kombiniert, d. h. Zellulosefeuchte in % in Abhängigkeit vom *DP*-Wert.

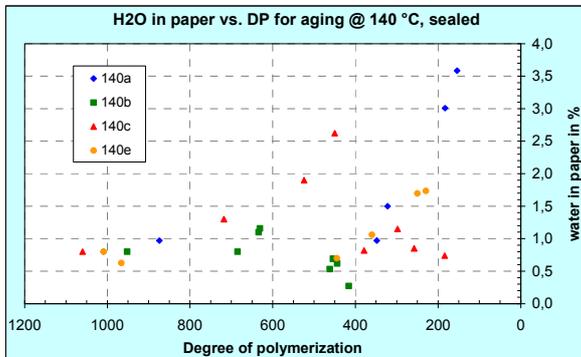


Bild 7-19: Feuchtegehalt im Papier vs. DP-Werte für Alterung bei 140 °C, geschlossen

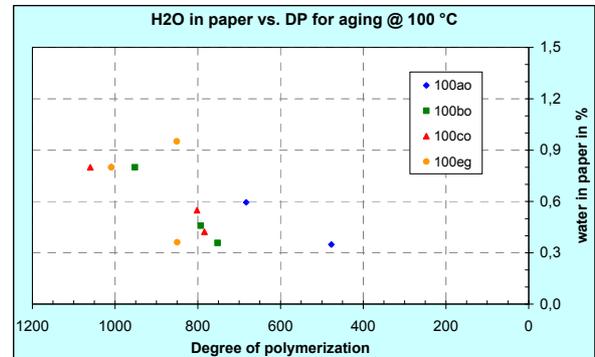


Bild 7-20: Feuchtegehalt im Papier vs. DP-Werte für Alterung bei 100 °C, offen und geschlossen

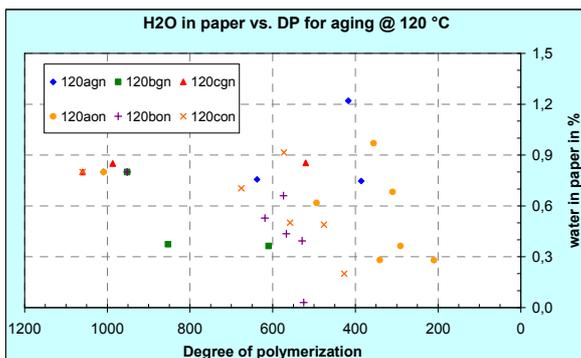


Bild 7-21: Feuchtegehalt im Papier vs. DP-Werte für Alterung bei 120 °C, ohne Temperaturzyklus

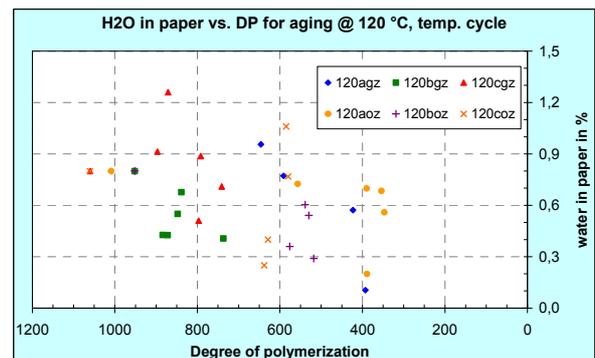


Bild 7-22: Feuchtegehalt im Papier vs. DP-Werte für Alterung bei 120 °C, mit Temperaturzyklus

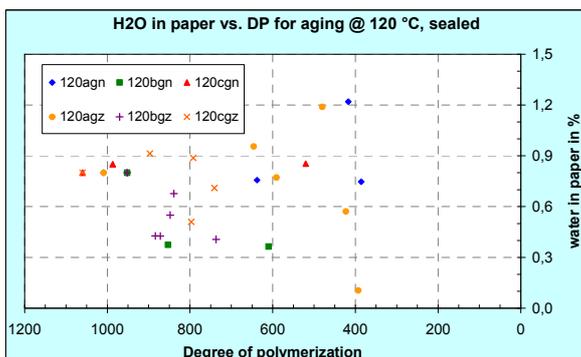


Bild 7-23: Feuchtegehalt im Papier vs. DP-Werte für Alterung bei 120 °C, geschlossen

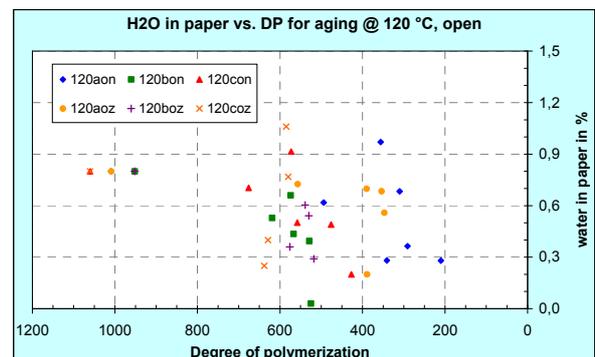


Bild 7-24: Feuchtegehalt im Papier vs. DP-Werte für Alterung bei 120 °C, offen

7.5 Produktion von 2-FAL während der Alterung

Da 2-FAL als Abbauprodukt einen guten Indikator für die Zustandsentwicklung des Papiers darstellt, werden hier zwei Diagramme mit dem gemessenen 2-FAL in ppm während der Alterung diskutiert. Zuerst wird der Einfluss der Zellulosequalität (Kraftpapier und thermostabilisiertes Papier) und anschließend der Einfluss der unterschiedlichen Alterungsvarianten speziell für Kraftpapier (Tertrans N) verglichen. Die Entstehung von 2-FAL wurde bereits in Kapitel 4.6.2 ausführlich beschrieben.

In Bild 7-25 ist der 2-FAL-Gehalt in Abhängigkeit von der Zellulosequalität für die Alterung bei 140 °C und geschlossenen Probenflaschen dargestellt. Es ist deutlich erkennbar, dass Kraftpapier (140a, 140e) in der gleichen Zeit viel mehr 2-FAL produziert als thermostabilisiertes Papier. Tertrans N mit 0,8 % Startfeuchte erreicht nach 35 Tagen Alterungszeit mehr als 80 ppm. Im Vergleich dazu erreicht Tertrans N mit <0,8 % Startfeuchte nach 35 Tagen nur die Hälfte (ca. 40 ppm).

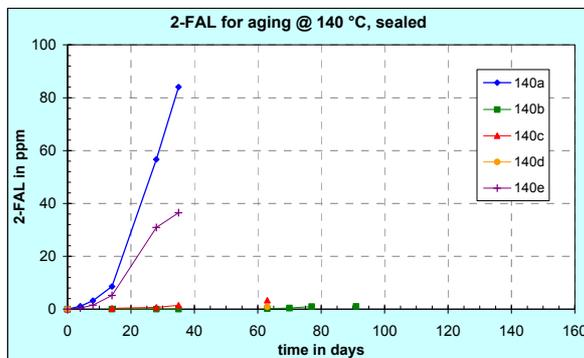


Bild 7-25: 2-FAL für Alterung bei 140 °C, geschlossen

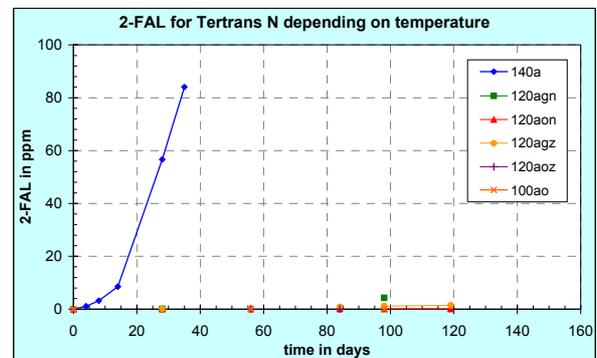


Bild 7-26: 2-FAL für Tertrans N (Kraftpapier) bei unterschiedlichen Alterungsvarianten

Bild 7-26 zeigt den 2-FAL-Gehalt für Kraftpapier (Tertrans N) bei unterschiedlichen Alterungsvarianten. Bei 140 °C in den geschlossenen Probenflaschen steigt der 2-FAL-Gehalt am stärksten an (140a). Bei allen anderen Alterungsvarianten, d. h. Temperaturen von 120 °C und 100 °C bei offenen und geschlossenen Probenflaschen sowie mit und ohne Temperaturzyklus ist kein nennenswerter Anstieg von 2-FAL während der betrachteten Alterungszeit zu erkennen.

Es können zwei Erkenntnisse zusammengefasst werden:

- Kraftpapier produziert wesentlich mehr 2-FAL als thermostabilisiertes Papier.
- Bei Kraftpapier tritt eine Produktion von 2-FAL erst bei einer Temperatur von 140 °C auf.

In der Literatur wurde öfters auf die wesentlich geringere Produktion von 2-FAL durch thermostabilisiertes Papier hingewiesen. Diese Aussage konnte durch die Ergebnisse der Alterungsversuche bestätigt werden.

8 Resümee

Ziel dieser Dissertation war einerseits die Entwicklung eines Alterungsmodells mit alterungsabhängigem Feuchtigkeitseinfluss für Transformatoren mit Öl-Zellulose-Isolierung und die Konzeption und Durchführung umfangreicher Alterungsversuche von Zellulosematerialien in Mineralöl. Aufgrund dieser zwei Schwerpunkte ist das Resümee in zwei Kapitel geteilt. Dadurch können gezielte Aussagen zu jedem Schwerpunktthema getroffen werden.

8.1 Resümee – Alterungsuntersuchungen

Im Folgenden sind die Erkenntnisse der Alterungsuntersuchungen für die unterschiedlichen Einflussgrößen zusammengefasst. In Kapitel 3 wurden folgende Einflussgrößen auf die Öl-Zellulose-Isolierung definiert:

- Temperatur
- Zeit
- Feuchtigkeit
- Zellulosequalität
- Sauerstoff (Art des Luftabschlusses am Transformator)
- Konstante oder zyklische Alterung (mit / ohne Temperaturzyklen)

Nach Auswertung der Ergebnisse der Alterungsversuche können nun qualitative Aussagen über die Stärke des jeweiligen Einflusses getroffen werden:

Temperatur

Den ersten Untersuchungen Montsingers [MON-30] zufolge ist die Temperatur der einflussreichste Parameter auf das Alterungsverhalten des Öl-Zellulose-Isolationssystems im Transformator. Der Alterungszustand von Transformatoren wird hauptsächlich durch die thermischen Alterungsbeanspruchungen im Betrieb bestimmt. Dies konnte durch die Ergebnisse der Alterungsversuche bestätigt werden. Je höher die Alterungstemperatur ist, desto schneller verläuft die Zellulosealterung.

Feuchtigkeit

Der Einfluss von Feuchtigkeit auf den Alterungsverlauf konnte sehr deutlich beim Vergleich der zwei Kraftpapier-Proben 140a (Tertrans N, $W_C = 0,8 \%$) und 140e (Tertrans N, $W_C < 0,8 \%$) gezeigt werden. Die Probe 140a hatte schon nach 28 Tagen Alterungszeit einen *DP*-Wert kleiner 200. Im Vergleich dazu erreichte die Probe 140e nach 35 Tagen Alterungszeit immer noch einen *DP*-Wert um 250. Hier kann für die Transformatorproduktion abgeleitet werden, dass sich eine sorgfältige Trocknung des Transformators im Werk positiv auf die Lebensdauer auswirkt. Bei Transformatoren, die schon längere Zeit im Betrieb sind, hat sich über die Zeit eine gewisse Wassermenge angesammelt. Eine Transformator-trocknung kann auch hier die Lebensdauer (eines schon gealterten Transformators) verlängern.

Zellulosequalität

Nach der Temperatur ist sicherlich die Zellulosequalität der zweitwichtigste Einflussfaktor auf die Alterung. Der Einfluss der Zellulosequalität auf den Alterungsverlauf ist deutlich ausgeprägt. Die schnellere Alterung von Kraftpapier gegenüber thermostabilisiertem Papier, wie dies auch in der Literatur beschrieben wurde, wird hier bestätigt. Das Cottrell Kraft TU 125 alterte bei den Untersuchungen im Vergleich zu den anderen thermostabilisierten Papieren immer am langsamsten. Kraftpapier bringt nur einen wesentlichen Vorteil bei der Diagnostik, da dieses im Vergleich zu den thermostabilisierten Papieren mehr 2-FAL bildet und dadurch über die Messung von 2-FAL auf die Zellulosequalität geschlossen werden kann. Welche Chemikalien und ihre Menge, die zur Thermostabilisierung eingesetzt werden, sind ein streng gehütetes Geheimnis der Papierhersteller. Auffallend bei der Auswertung der Messergebnisse war, dass das Öl mit den Cottrell-Proben eine sehr schlechte Säurezahl aufwies, jenes mit den Densiflex-Proben allerdings nicht.

Sauerstoff

Ein wichtiger Einflussfaktor auf den Alterungsverlauf ist Sauerstoff, d. h. ob es sich um ein offenes oder geschlossenes System handelt. Die offen gealterten Proben altern ungefähr 4-mal schneller als die geschlossen gealterten Proben. Der Einfluss von Sauerstoff ist am Beginn der Alterung sehr groß und nimmt mit zunehmender Zeit ab. Bei den Alterungstests wurden zur Simulation eines geschlossenen Systems die Probenflaschen mit den Schraubverschlusskappen fest verschlossen. Für einen vollständigen Luftabschluss müssten die Probenflaschen zugeschmolzen werden. Dies führt dann aber zu Problemen mit der Druckbeständigkeit aufgrund des im inneren entstehenden Dampfdruckes.



Bild 8-1: Probenflaschen nach 20 Wochen Alterungszeit (120agn, 120aoz, 120agz)

Bild 8-1 zeigt drei Probenflaschen nach 20 Wochen Alterungszeit. Alle drei Proben beinhalten Tertrans N und wurden bei 120 °C gealtert. Bei den geschlossen gealterten Proben ist der Flascheninhalt noch deutlich zu erkennen (Proben 120agn, 120agz). Bei der offen gealterten Probe (120aoz) ist nur mehr ein sehr dunkles, trübes Öl erkennbar.

Konstante oder zyklische Alterung

Aus den Ergebnissen der Alterungsversuche erkennt man, dass überraschenderweise die Proben ohne Temperaturzyklus deutlich schneller altern als jene mit Temperaturzyklus. Fairerweise muss hier angemerkt werden, dass durch das Abschalten des Trockenofens einmal pro Woche die thermische Belastung nur für 85,7 % (6/7) der Alterungszeit auf die Zellulose wirkte. Dass die Proben mit Zyklus deutlich langsamer altern als jene ohne Zyklus widerspricht der Aussage von [POT-08] in Kapitel 3.6, wo eine schnellere Alterung aufgrund des mechanischen Stresses für die Zellulose angenommen wurde.

Messungen in [MOS-87] haben ergeben, dass bei konstanter Temperatur der *DP*-Wert stärker abnimmt als bei zyklisch ändernder Temperatur. Begründet wird dies durch die wesentlich höhere Wasserkonzentration in der Zellulose, welche den thermo-hydrolytischen Abbau der Zellulose beschleunigt. Der wesentlich geringere Wassergehalt in der Zellulose und gleichzeitig höherer Wassergehalt im Öl bei zyklisch ändernder Temperatur im Gegensatz zur konstanten Temperatur ist mit den Ausgleichs- und Austauschvorgängen zu begründen.

2-FAL

In der Literatur wurde öfters auf die wesentlich geringere Produktion von 2-FAL durch thermostabilisiertes Papier hingewiesen. Diese Aussage konnte durch die Ergebnisse der Alterungsversuche bestätigt werden.

Es können zwei Erkenntnisse aus den Alterungsversuchen zusammengefasst werden:

- Kraftpapier produziert wesentlich mehr 2-FAL als thermostabilisiertes Papier.
- Bei Kraftpapier tritt eine Produktion von 2-FAL erst bei einer Temperatur von 140 °C auf.

Wie bereits in Kapitel 4.6.2 beschrieben wurde, gibt es zwei Möglichkeiten für die Entstehung von 2-FAL: Pyrolyse und Hydrolyse. Bei den Alterungsversuchen ergab sich die 2-FAL Produktion aufgrund der hohen Temperatur (140 °C). Aber auch bei Anwesenheit von Feuchte und Temperaturen kleiner 100 °C wird 2-FAL gebildet. Dies ist die wichtigste Quelle von 2-FAL bei normalen Betriebstemperaturen von Transformatoren [HÖH-08].

8.2 Resümee – Alterungsmodell

Nachdem das entwickelte Alterungsmodell mit gemessenen Alterungsverläufen aus der Literatur verglichen wurde und hervorragende Übereinstimmungen erzielt wurden (Kapitel 5.7.2), wird dieses auch mit den Messergebnissen aus den durchgeführten Alterungsuntersuchungen verglichen. Bei den Alterungsversuchen wurden bei den Messungen im Papier immer der *DP*-Wert und die Zellulosefeuchte in Prozent gemessen.

Das Alterungsmodell berechnet zu jedem Zeitpunkt das gesamte Wasser im System während der Zellulosealterung über eine Feuchtefunktion $f(water_{total})$ mit. Für die weiteren Betrachtungen wurde der berechnete Alterungsverlauf immer mit den gemessenen Zellulosefeuchtwerten korrigiert, d. h. der berechnete Feuchtwert im Modell wird auf den gemessenen korrigiert. Bei den folgenden Diagrammen sind neben dem berechneten Alterungsverlauf die gemessenen *DP*-Werte und ihre Messgenauigkeiten (± 50) eingetragen.

Mit dem entwickelten Alterungsmodell lassen sich die gemessenen DP -Zeit-Verläufe deutlich genauer beschreiben als mit den Alterungsmodellen in der Literatur, wie in Bild 8-2 bis Bild 8-9 deutlich erkennbar ist. Für eine noch genauere Beschreibung (vor allem am Beginn der Alterung) müssten weitere Alterungsversuche mit definierten Sauerstoffgehalten durchgeführt und das Alterungsmodell mit einem Faktor $f(\text{Oxygen})$ erweitert werden.

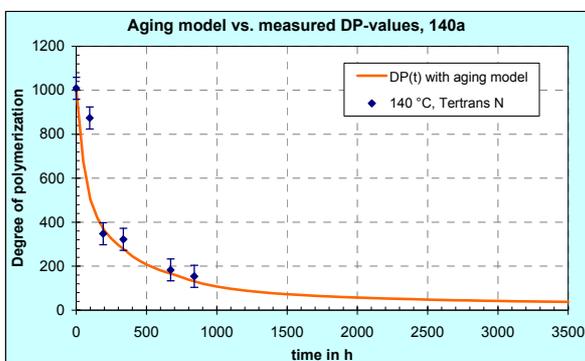


Bild 8-2: Berechneter Alterungsverlauf für Tertrans N ($W_C = 0,8\%$) bei 140 °C, geschlossen

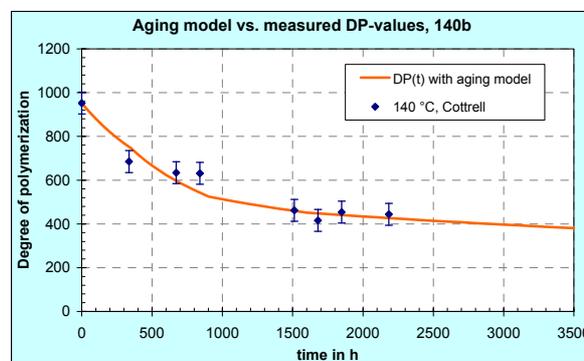


Bild 8-3: Berechneter Alterungsverlauf für Cottrell bei 140 °C, geschlossen

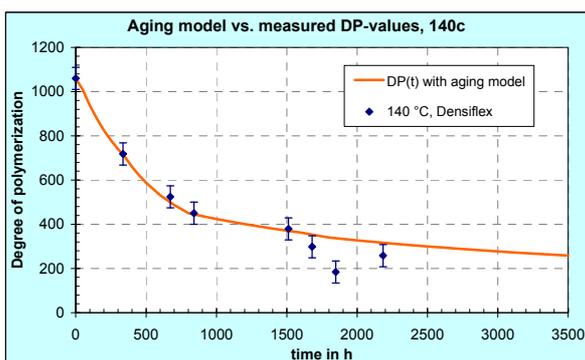


Bild 8-4: Berechneter Alterungsverlauf für Densiflex bei 140 °C, geschlossen

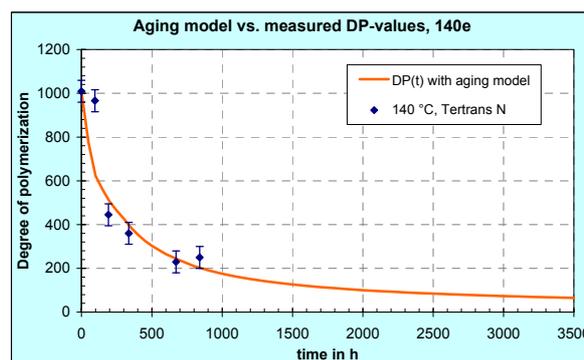


Bild 8-5: Berechneter Alterungsverlauf für Tertrans N ($W_C < 0,8\%$) bei 140 °C

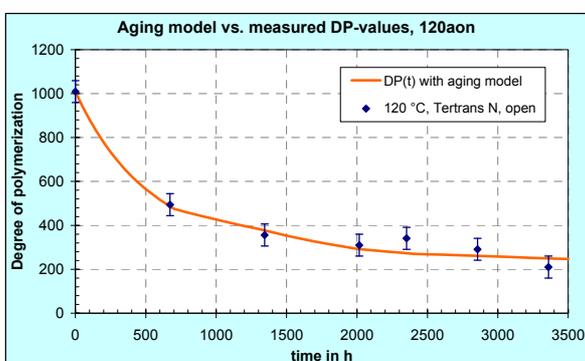


Bild 8-6: Berechneter Alterungsverlauf für Tertrans N ($W_C = 0,8\%$) bei 120 °C, offen

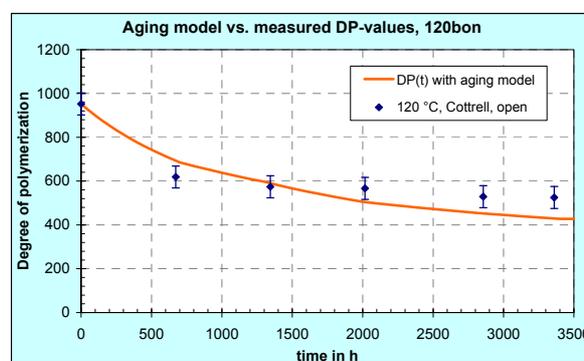


Bild 8-7: Berechneter Alterungsverlauf für Cottrell bei 120 °C, offen

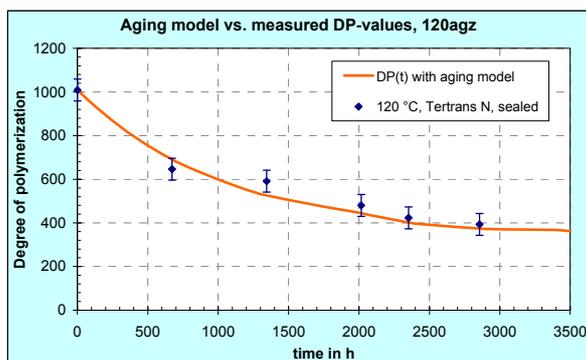


Bild 8-8: Berechneter Alterungsverlauf für Tertrans N ($W_C = 0,8\%$) bei 120 °C , geschlossen, mit Temperaturzyklus

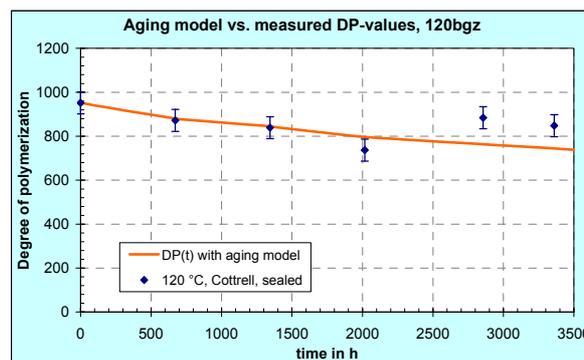


Bild 8-9: Berechneter Alterungsverlauf für Cottrell bei 120 °C , geschlossen, mit Temperaturzyklus

Aus den Diagrammen mit den berechneten Alterungsverläufen kann abgeleitet werden, dass der Ansatz des Modells sehr gut passt und die gemessenen DP -Zeit-Verläufe sehr gut beschreibt. Der nächste Schritt für das Alterungsmodell ist das Einbauen einer Temperaturfunktion zur Berechnung des K -Faktors. Erste Versuche mit einer Exponentialfunktion (ähnlich wie Gleichung 5.3) ergaben schon überzeugende Ergebnisse.

Zusammenfassend lassen sich aus den Ergebnissen folgende Schlüsse ziehen:

- Zu Beginn der Alterung reduziert sich der DP -Wert sehr stark und pendelt sich dann auf einen gewissen DP -Wert ein ($DP = 500$ bis 600). Bei gleich bleibenden Einflussgrößen ergibt sich keine weitere nennenswerte Änderung beim DP -Wert. Erst eine plötzliche Erhöhung der Temperatur oder Feuchtigkeit (Änderung der Einflussgrößen) bewirkt eine weitere Alterung.
- Die Alterungstemperatur ist der einflussreichste Parameter auf die Zellulosealterung. Thermostabilisiertes Papier bei 140 °C Alterungstemperatur zeigt den gleichen Alterungsverlauf wie Kraftpapier bei 120 °C .
- Die Zellulose-Startfeuchte hat einen Einfluss auf den weiteren Alterungsverlauf. Die Kraftpapier-Proben mit reduzierter Startfeuchte altern wesentlich langsamer als jene mit $0,8\%$ Zellulosefeuchte im Startzustand.
- Nach der Temperatur ist sicherlich die Zellulosequalität der zweitwichtigste Einflussfaktor auf die Alterung. Kraftpapier altert wesentlich schneller als thermostabilisiertes Papier.
- Die Zellulosealterung ohne Temperaturzyklus geht deutlich schneller als mit Temperaturzyklus.
- Kraftpapier produziert wesentlich mehr 2-FAL als thermostabilisiertes Papier. Die Produktion von 2-FAL tritt bei Kraftpapier erst bei einer Temperatur von 140 °C auf.
- Mit dem neu entwickelten Alterungsmodell mit alterungsabhängigem Feuchtigkeitseinfluss lassen sich die gemessenen DP -Zeit-Verläufe sehr genau beschreiben.

9 Weiterführende Untersuchungen

Abschließend seien in diesem Kapitel noch einige Gedanken und Ideen zusammengefasst, welche während der Durchführung der Alterungsversuche aufkamen und deren Verwirklichung die vorliegende Arbeit sowie die daraus erzielten Ergebnisse abrunden. Die durchgeführten Untersuchungen waren Laborversuche und können den Transformator und dessen Zellulosealterung nur nachbilden, jedoch nicht ersetzen.

In erster Linie könnten weitere Alterungsversuche mit unterschiedlichen definierten Sauerstoffgehalten in den Probenflaschen (im Startzustand) durchgeführt werden. Der Einfluss von Sauerstoff auf die Alterung der Zellulose ist am Beginn ja sehr groß und nimmt im weiteren Verlauf ab. Das entwickelte Alterungsmodell ist so aufgebaut, dass jederzeit ein neuer Einflussfaktor hinzugefügt werden kann. Aus den Erkenntnissen dieser Untersuchungen könnte somit das Alterungsmodell mit einem O_2 -Faktor erweitert werden.

Sinnvoll wäre auch noch den Feuchtegehalt in der Zellulose während des Alterungsverlaufs zu ändern. Dadurch könnte eine Befeuchtung des Transformators von außen oder eine Öltrocknung simuliert und deren Einfluss auf den weiteren Alterungsverlauf bestimmt werden, wie er schon in Kapitel 5.7.1 mathematisch beschrieben wurde.

Bei den Alterungsversuchen waren in allen Probenflaschen die gleiche Zellulosemenge (15 g Papier, 15 g Pressspan). Interessant wäre auch ein Alterungsvergleich bei Variation der Verhältnisse: Verdopplung / Halbierung der Papiermenge, Verdopplung / Halbierung der Pressspanmenge. Bei den durchgeführten Alterungsuntersuchungen sollte der Transformator ziemlich real simuliert werden, deswegen wurden nicht einfach die Papierproben in Mineralöl gegeben und gealtert, sondern auch weitere im Transformator vorkommende Materialien wie Kupferleiter, Blech, Pressspan dazugegeben.

Die Alterungsversuche beschränkten sich nur auf die Alterung von Zellulosematerialien in Mineralöl (Nynas Nitro 4000X). Würde man die Zelluloseproben in unterschiedlichen Ölen altern (andere Mineralöle, Silikonöle und Esterflüssigkeiten) könnte die Isolierflüssigkeit als neuer Einflussparameter auf die Zellulosealterung hinzugefügt werden. Da alternative Isolierflüssigkeiten bei Transformatoren in Zukunft ein immer bedeutenderes Thema werden, wären solche Alterungsversuche sehr wertvoll.

In Kapitel 3.7.1 wurde bereits erklärt, dass die durch das elektrische Feld (im Transformator: $E < 5 \text{ kV/mm}$) eingebrachte Energie nicht ausreicht, um die Bindungen der Zellulose- und Ölmoleküle durch beschleunigte Ladungsträger zu spalten. Um jedoch die Alterung der Zellulose in Transformatoren mit Öl-Zellulose-Isolierung noch realer zu simulieren, müssten weitere Versuche mit und ohne Einfluss eines elektrischen Felds durchgeführt werden. Weiters waren die Zelluloseproben während der Alterung frei im Öl in der Probenflasche, d. h. ohne mechanische Beanspruchung. Es stellt sich die Frage, welchen Einfluss mechanische Beanspruchungen wie Vibrationen oder mechanische Kräfte durch Zusammendrücken der gefalteten Papierproben auf die Zellulosealterung haben.

10 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigte sich mit der Alterung von Zellulosematerialien der Öl-Zellulose-Isolierung von Transformatoren, wobei der Schwerpunkt auf der Zellulosealterung lag.

Ziel der Arbeit war einerseits die Entwicklung eines Alterungsmodells mit alterungsabhängigem Feuchtigkeitseinfluss für Transformatoren mit Öl-Zellulose-Isolierung und andererseits die Konzeption und Durchführung umfangreicher Alterungsversuche von Zellulosematerialien in Mineralöl. Das neu entwickelte Alterungsmodell stellt eine Verbesserung gegenüber den in den Normen definierten Alterungsmodellen dar, welche sich nur auf Temperatur und Zeit als Einflussfaktoren auf die Alterung beziehen.

Die Notwendigkeit eigener Alterungsversuche mit über 170 Proben ergab sich aus der Analyse von *DP*-Zeit-Verläufen aus der Literatur, welche für einen Transformator unrealistische Feuchtestartwerte verwenden und keine Feuchteänderung während der Alterung berücksichtigen. Die Untersuchungen zeigten den unterschiedlichen Einfluss eines offenen / geschlossenen Systems, nicht thermostabilsierter / thermostabilsierter Zellulose, mit / ohne Temperaturzyklus bei drei verschiedenen Temperaturen (100 °C, 120 °C und 140 °C) auf die Zellulosealterung.

Einleitend wird nach einer allgemeinen Beschreibung von Transformatoren und deren Isoliersysteme auf die Öl-Zellulose-Isolierung näher eingegangen. Neben der molekularen und übermolekularen Struktur der Zellulose werden die im Transformator verwendeten Zellulosematerialien beschrieben (Kapitel 2).

Anschließend werden die Einflussgrößen auf die Öl-Zellulose-Isolierung definiert. Neben Temperatur und Zeit, werden noch Feuchtigkeit, Zellulosequalität (Kraftpapier / thermostabilsiertes Papier), Sauerstoff (Luftabschluss des Systems), konstante oder zyklische Alterung und sonstige Einflussgrößen erläutert (Kapitel 3).

Die bei Zellulose auftretenden Alterungsprozesse (Hydrolyse, Pyrolyse, Oxidation, Quellung und Verhornung), sowie eine Zusammenfassung der vorhandenen Alterungsmodelle aus der Literatur bilden neben der Erläuterung der Alterungsprodukte und –zwischenprodukte und ihrer Zusammenhänge den Schwerpunkt des theoretischen Teils dieser Dissertation (Kapitel 4).

Die umfangreichen Alterungsberechnungen werden in Kapitel 5 behandelt. Ein wichtiger Punkt dabei ist die beschriebene Analyse von *DP*-Zeit-Verläufen in der Literatur. Diese schaffte die Grundlage für die Entwicklung des Alterungsmodells mit Feuchtigkeitseinfluss, basierend auf einem differentiellen Ansatz.

Aus den Erkenntnissen der Alterungsberechnungen konnten für die Alterungsversuche von Zellulosematerialien in Mineralöl (Kapitel 6) wichtige Punkte abgeleitet werden. Zuerst werden die Voruntersuchungen zu den Alterungsversuchen erläutert. Anschließend werden die verwendeten Materialien vorgestellt sowie die Vorbereitung der Proben beschrieben.

Die Auswertung der *DP*-Werte in Abhängigkeit von Temperatur, Zellulosequalität, offene / geschlossene Probenflaschen, mit / ohne Temperaturzyklus erlaubt Aussagen über den Einfluss des jeweiligen Parameters auf die Zellulosealterung.

11 Literaturverzeichnis

- [BUE-05] Buerschaper, B.; Leibfried, T.: Physik des Feuchtaustauschs in einem Öl-Zellulose Isoliersystem unter Beachtung des Grenzschichtverhaltens. In: ETG-Fachbericht, Band 99, Hanau: März 2005. S. 189 ff
- [Cigré 227] Cigré Brochure 227: Life Management Techniques for Power Transformers. Cigré Working Group 12.18, 2003.
- [Cigré 323] Cigré Brochure 323: Ageing of Cellulose in Mineral-Oil Insulated Transformers. Task Force D1.01.10, October 2007.
- [COX-89] Cox, B. M.: In: National Power Report, RD/L/3381/R88, 1989.
- [CRI-90] Crine, J. P.: A Model of Solid Dielectrics Aging. In: IEEE International Symposium on Electrical Insulation, Toronto, Canada: Juni 1990. S. 25 ... 26
- [CRI-96] Crine, J. P.; Dang, C.; Parpal, J. L.: Electrical Aging of Extruded Dielectric Cables - Review of Existing Theories and Data. In: IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Bd. 3, H. 2, April 1996. S. 237 ... 247
- [CRI-97] Crine, J. P.; Parpal, J. L.; Dang, C.: Electrical Aging of Extruded Dielectric Cables - A Physical Model. In: IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Bd. 4, H. 2, April 1997. S. 197 ... 209
- [DAK-48] Dakin, T. W.: Electrical Insulation Deterioration Treated as a Chemical Rate Phenomenon. In: Transactions A. I. E. E., Bd. 67, 1948.
- [EIC-07] Eichinger, R.: Klima und Papier. Technische Universität Graz, WS 2007/08, Vorlesungsmitschr. d. Verf.
- [EMS-00a] Emsley, A. M.: Degradation of cellulosic insulation in power transformers. Part 3: Effects of oxygen and water on ageing in oil. In: IEE Proc. Sci. Meas. Technol., Bd. 147, H. 3, May 2000. S. 115 ... 119
- [EMS-00b] Emsley, A. M.: Degradation of cellulosic insulation in power transformers. Part 4: Effects of ageing on the tensile strength of paper. In: IEE Proc. Sci. Meas. Technol., Bd. 147, H. 6, November 2000. S. 285 ... 290
- [EMS-94a] Emsley, A. M.; Stevens, G. C.: Kinetics and Mechanism of the Low Temperature Degradation of Cellulose. In: Cellulose, H. 1, April 1994. S. 26 ... 56
- [EMS-94b] Emsley, A. M.; Stevens, G. C.: Review of Chemical Indicators of Degradation of Cellulosic Electrical Paper Insulation in Oil-Filled Transformers. In: IEE Proc. Sci. Meas. Technol., Bd. 141, H. 5, September 1994. S. 324 ... 334
- [EMS-94c] Emsley, A. M.: The Kinetics and Mechanism of Degradation of Cellulosic Insulation in Power Transformers. In: Polymers Degradation and Stability, Bd. 44, 1994. S. 343 ... 349
- [FAB-60] Fabre, J.; Pichon, A.: Deteriorating Processes and Products of Paper in Oil - Application to transformers. In: Cigré Paper 137, Paris: 1960.
- [FAL-79] Fallou, B.; Burguiere, C.; Morel, J. F.: First Approach on Multiple Accelerated Life Testing on Electrical Insulation. In: IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, 1979. S. 621 ... 628
- [FUN-69] Fung, D. P. C.: Kinetics and Mechanisms of Thermal Degradation of Cellulose in Vacuo. In: Tappi 52, 1969. S. 319

- [GJE-94] Gjerde, A. C.: Multi Factor Ageing of Epoxy - The Combined Effect of Temperature and Partial Discharges. Ph.D. Thesis, Norwegian Institute of Technology, 1994.
- [GJE-97] Gjerde, A. C.: Multifactor Ageing Models - Origin and Similarities. In: IEEE Electrical Insulation Magazine, Bd. 13, H. 1, 1997. S. 6 ... 13
- [HAY-03] Hayder, T.; Radakovic, Z.; Schiel, L.: Einfluss der Kurzschlussdauer auf die Alterung eines Transformators. In: ELEKTRIE, Berlin 57, 2003. S. 46 ... 51
- [HÖH-05a] Höhle, I.; Kachler, J.: Aging of Cellulose at Transformer Service Temperatures. Part 1: Influence of Type of Oil and Air on the Degree of Polymerization of Pressboard, Dissolved Gases, and Furanic Compounds in Oil. In: IEEE Electrical Insulation Magazine, Bd. 21, H. 2, April 2005. S. 15 ... 24
- [HÖH-05b] Höhle, I.; Kachler, J.: Aging of Cellulose at Transformer Service Temperatures. Part 2. Influence of Moisture and Temperature on DP and 2-FAL in Free Breathing Systems. In: IEEE Electrical Insulation Magazine, Bd. 21, H. 5, September/October 2005. S. 20 ... 24
- [HÖH-08] Höhle, I.: Zellulosealterung und deren Marker im Isolieröl. In: Transformer Life Management 2008, Hannover, 2008.
- [IEC 60076-7] Leistungstransformatoren - Teil 7: Leitfaden für die Belastung von ölgefüllten Leistungstransformatoren. IEC 60076-7:2005 (= VDE 0532-76-7), Februar 2008.
- [IEC 60422] Richtlinie zur Überwachung und Wartung von Isolierölen auf Mineralölbasis in elektrischen Betriebsmitteln. IEC 60422:2005 (= VDE 0370-2), Februar 2007.
- [IEC 60505] Bewertung und Kennzeichnung von elektrischen Isoliersystemen. IEC 60505:2004 (= VDE 0302-1), August 2005.
- [IEC 60792-1] Isoliersysteme elektrischer Betriebsmittel: Funktionsprüfung mit mehreren Einflußgrößen, Prüfverfahren. IEC 60792-1:1985 (= VDE 0302-6), Juni 1988.
- [IEEE C57.100-1999] IEEE Standard Test Procedure for Thermal Evaluation of Liquid-Immersed Distribution and Power Transformers. IEEE Std C57.100-1999, Juni 1999.
- [IEEE C57.91-1995] IEEE Guide for Loading Mineral-Oil-Immersed Transformers. IEEE Std C57.91-1995, Juni 1995.
- [IVA-74] Ivanov, K. I. et al.: Influence of the Products of Oxidation of Mineral Oils on Ageing of Paper Insulation in Transformers. Leningrad: 1974. S. 2705 ... 2711
- [JAN-08] Jany, S.: Alterungsverhalten von biologischen und synthetischen Transformatorölen. Diplomarb. Technische Universität Graz, Jänner 2008.
- [KLO-OJ] Klook, M.: Kompositwerkstoffe auf Basis von Cellulosen, Cellulosefasern, Zucker und Ausschnitten aus Silikaten. Diss. Universität Saarland, o. J.
- [KOC-06] Koch, M.; Tenbohlen, S.: Wasser in Leistungstransformatoren - Richtig messen und den Zustand beurteilen. In: Stuttgarter Hochspannungssymposium 2006, Leinfelden, März 2006.
- [KOC-08] Koch, M.: Reliable Moisture Determination in Power Transformers. Diss. Universität Stuttgart, Jänner 2008. Schriftenreihe des Instituts für Energieübertragung und Hochspannungstechnik, Band 1.

- [KÖR-04] Körbler, B.: Zustandsbewertung von Betriebsmitteln in der elektrischen Energietechnik. Diss. Technische Universität Graz, 2004.
- [KÜC-05] Küchler, A.: Hochspannungstechnik, Grundlagen, Technologie, Anwendungen. 2. Aufl., Springer Verlag Berlin, 2005.
- [KUE-08] Kuen, C.: Bestimmung der Feuchtesorptionskurven von Zellulose für Transformatoren in Abhängigkeit vom Depolymerisationsgrad. Diplomarb. Technische Universität Graz, Jänner 2008.
- [LAM-76] Lampe, W.; Spicar, E.: The Oxygen-Free Transformer, Reduced Ageing by Continuous Degassing. In: Cigré Paper 12.05, Cigré 1976.
- [LUN-04] Lundgaard, L. et al.: Ageing of Oil-Impregnated Paper in Power Transformers. In: IEEE Transactions on Power Delivery, Bd. 19, H. 1, Jänner 2004. S. 230 ... 238
- [LUN-05] Lundgaard, L. et al.: Aging of Kraft Paper by Acid Catalyzed Hydrolysis. In: IEEE Dielectric Liquids, ICDL 2005, 2005. S. 381 ... 384
- [MAN-03] Manner, R.: Das Verhalten von Boardmaterialien bei Blitzstossbeanspruchung. Diplomarb. Technische Universität Graz, Dezember 2003.
- [MON-30] Montsinger, V. W.: Loading Transformers by Temperature. In: Transactions A. I. E. E., Bd. 49, April 1930. S. 776 ... 792
- [MON-93] Montanari, G. C.; Simoni, L.: Ageing Phenomenology and Modeling. In: IEEE Transactions on Electrical Insulation, Bd. 28, H. 5, Oktober 1993. S. 755 ... 766
- [MOO-98] Moore, H.: Use of Oil Testing to Determine Transformer Condition & Life Extension. In: Proceedings of TechCon 98, New Orleans, Louisiana: Februar 1998. S. 117 ... 132
- [MOS-79] Moser, H. P.: Transformerboard. H. Weidmann AG, CH-8640 Rapperswil, 1979.
- [MOS-87] Moser, H. P.; Dahinden, V.: Transformerboard 2. H. Weidmann AG, CH-8640 Rapperswil, 1987.
- [MUH-02] Muhr, M.: Hochspannungstechnik 1. Technische Universität Graz, WS 2002/03, Vorlesungsmitschr. d. Verf.
- [PAI-73a] Painter, T.: In: Acta Chemica Scandinavica, Bd. 27, 1973. S. 2463 ... 2484
- [PAI-73b] Painter, T.: In: Acta Chemica Scandinavica, Bd. 27, 1973. S. 3839 ... 3860
- [PET-04] Peters, J.: Strukturuntersuchungen an Cellulose und Cellulosederivaten aus ionischen Lösemitteln. Diss. Technische Universität Bergakademie Freiberg, 2004.
- [POT-08] Potthast, A.: E-Mail vom 06. November 2008. Universität für Bodenkultur Wien, Department für Chemie, Abteilung für organische Chemie. Holz-, Zellstoff- und Faserchemie, Work Group Biopolymer and Paper Analytics
- [PUK-08] Pukel, G.: Elektrische Festigkeit von Isolieröl. Diss. Technische Universität Graz, Oktober 2008.
- [RAM-85] Ramu, T. S.: On the Estimation of Life of Power Apparatus Insulation Under Combined Electrical and Thermal Stress. In: IEEE Transaction on Electrical Insulation, Bd. EI-20, H. 1, Februar 1985. S. 70 ... 78

- [RAM-87] Ramu, T. S.; Hemalatha, B.: Insulation Degradation Under Multifactor Stress. In: Fifth International Symposium on High Voltage Engineering, Braunschweig, Deutschland: August 1987.
- [SAG-03] Saglam, E.: Synthese und Charakterisierung spezieller Cellulose-Pfropfcopolymerer. Diss. Technische Universität Darmstadt, 2003.
- [SCH-04] Schachenhofer, A.: Diagnostik an Transformatoren. Diplomarb. Technische Universität Graz, August 2004.
- [SHA-84] Shafizadeh, F.: The Chemistry of Pyrolysis and Combustion. In: R. Rowell (Ed.) The Chemistry of Solid Wood, Kap. 13, American Chemical Society, 1984.
- [SIE-08] Brochüre der Siemens AG: Energieeffizienz und Umweltschutz - Innovationen für den Klimaschutz. Juni 2008. Internet 2009-11-05 (http://w1.siemens.com/responsibility/pool/umweltmanagement/energie-broschuere_2009_de.pdf)
- [SIE-09] Brochüre der Siemens AG: Megacities und ihre Herausforderungen - Die Perspektive der Städte. Internet 2009-09-28 (http://w1.siemens.com/pool/de/uber_uns/megacities/MegaCity-Report_1430995.pdf)
- [SIM-73] Simoni, L.: A General Approach to the Endurance of Electrical Insulation Under Temperature and Voltage. In: IEEE Transactions on Electrical Insulation, Bd. EI-8, H. 3, 1973. S. 76 ... 86
- [SIM-93] Simoni, L. et al.: A General Life Model Valid for all Insulation Materials, With or Without Evidence of Thresholds. In: IEEE Transactions on Electrical Insulation, Bd. 28, Juni 1993. S. 349 ... 364
- [THI-05] Thieß, U.; Höhle, I.; Ellmann, A.: Verfahren ohne Betriebsunterbrechung: Lebensdauererweiterung für Leistungstransformatoren. In: EW Dossier, Jg. 104, H. 3, 2005. S. 30 ... 36
- [VDE-96] VDEW-Ölbuch: Isolierflüssigkeiten: Anforderungen - Prüfungen - Überwachung und Wartung - Empfehlungen für den Betrieb - Norm-Regelwerk. Bd. 2, 7. Aufl., VDEW-Verlag, Frankfurt am Main, 1996.
- [VOS-97] Vosen, H.: Kühlung und Belastbarkeit von Transformatoren - Erläuterungen zu DIN VDE 0532. VDE-Schriftenreihe 72. Berlin, Offenbach: VDE-Verlag, 1997.
- [WEI-99] Weigert, J.: Untersuchungen zur chemischen Modifizierung von Zellstoff zur Verminderung der Verhornungsneigung sowie zu den sich daraus ergebenden papiertechnologischen Eigenschaften. Diss. Technische Universität Darmstadt, 1999.
- [WIL-80] Wilson, A. C. M.: Insulating Liquids: Their uses, manufacture and properties. The Institution of Electrical Engineers, London and New York, 1980.
- [YOS-87] Yoshida, H. et al.: Degradation of Insulating Materials of Transformers. In: IEEE Transactions on Electrical Insulation, Bd. EI-22, H. 6, 1987. S. 795 ... 800
- [ZOU-94] Zou, X. et al.: Accelerated Aging of Papers of Pure Cellulose: Mechanism of Cellulose Degradation and Paper Embrittlement. In: Polymer Degradation and Stability, Bd. 43, H. 3, 1994. S. 393 ... 402