

Kalzinierte Neuburger Kieselerde in Mittel- und Hochspannungs- kabelisolationen

Verfasser: Hubert Oggermüller
 Nicole Holzmayr

Inhalt

- 1 Einleitung

- 2 Experimentelles
 - 2.1 Basisrezeptur
 - 2.2 Mineralische Füllstoffe und Mischungsherstellung

- 3 Ergebnisse
 - 3.1 Viskosität und Vulkanisationsverhalten
 - 3.2 Mechanische Eigenschaften
 - 3.3 Heißluftalterung
 - 3.4 Elektrische Eigenschaften

- 4 Zusammenfassung

1 Einleitung

Neuburger Kieselerde Produkte werden bereits in Kabelmänteln und Kabelisolierungen eingesetzt.

Hier erzeugen sie mittlere bis hohe Zugfestigkeiten und niedrige Wärmedehnungen bei sehr guten Extrusionseigenschaften.

Zudem ist mit Neuburger Kieselerde ein hoher elektrischer Widerstand zu ermöglichen. Im Bereich der Hochspannungskabelisolierungen stellten bisher kalzinierte Kaoline den Stand der Technik dar, da sie gute dielektrische Eigenschaften bei hohen Temperaturen, hohen Spannungen - auch in Verbindung mit hoher Umgebungsfeuchtigkeit und Nässe erzielen.

Um die dielektrischen Eigenschaften weiter zu verbessern, wird für Anwendungen im Mittelspannungsbereich Vinylsilan in situ zugegeben. Bei hohen Spannungen werden zusätzlich zur in situ Zugabe von Vinylsilan oberflächenbehandelte kalzinierte Kaoline verwendet.

Da Hoffmann Mineral ständig bemüht ist, seine Produktpalette zu erweitern, um seinen Kunden ein weiteres Anwendungsfeld zu ermöglichen, wurde eine kalzinierte Variante der Neuburger Kieselerde entwickelt, die sowohl ohne Oberflächenbehandlung als Silfit Z 91, als auch mit einer speziellen vinyl-funktionellen Gruppe modifiziert, als Aktifit VM erhältlich ist.

Im Rahmen dieser Untersuchung wird der Effekt der kalzinierten Neuburger Kieselerde - ohne und mit Oberflächenbehandlung - im Hinblick auf die Basiseigenschaften, sowie auf die elektrischen Eigenschaften herausgearbeitet.

Dabei werden kalzinierte Kaoline zum Vergleich herangezogen, die bereits im Mittel- und Hochspannungskabelisolationsbereich Anwendung finden.

Zusätzlich wird auf die Frage eingegangen, ob eine in situ Zugabe von Vinylsilan bei Verwendung von oberflächenbehandelten Füllstoffen notwendig ist.

2 Experimentelles

2.1 Basisrezeptur

	Basisrezeptur	
	mit zusätzlichem Vinylsilan	ohne zusätzliches Vinylsilan
EPDM*	100,00	100,00
Masterbatch (ZnO, Pb ₃ O ₄ , PE)*	14,61	14,61
Vulkanox HS/LG	1,28	1,28
Perkadox BC-FF	1,83	1,83
Paraffinwachs*	5,01	5,01
Silquest A-172 NT	0,75	----
Mineralischer Füllstoff	60,00	60,00
Summe	183,48	182,73

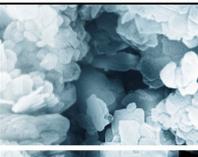
Rezeptur und Rohstoffe (*) freundlicherweise zur Verfügung gestellt von Brugg Kabel AG in Brugg, Schweiz.

VM-3/0709/09.2011

EPDM	von Brugg Kabel AG zur Verfügung gestellt
Masterbatch	von Brugg Kabel AG zur Verfügung gestellt
Vulkanox HS/LG	TMQ, Alterungsschutzmittel
Perkadox BC-FF	Dicumylperoxid
Paraffinwachs	von Brugg Kabel AG zur Verfügung gestellt
Silquest A-172 NT	Vinylsilan
Mineralischer Füllstoff	siehe 2.2 "Mineralische Füllstoffe und Mischungsherstellung"

Es wurden Mischungsvarianten mit und ohne zusätzlichem Vinylsilan auf die Basiseigenschaften und die elektrischen Eigenschaften hin geprüft.

2.2 Mineralische Füllstoffe und Mischungsherstellung

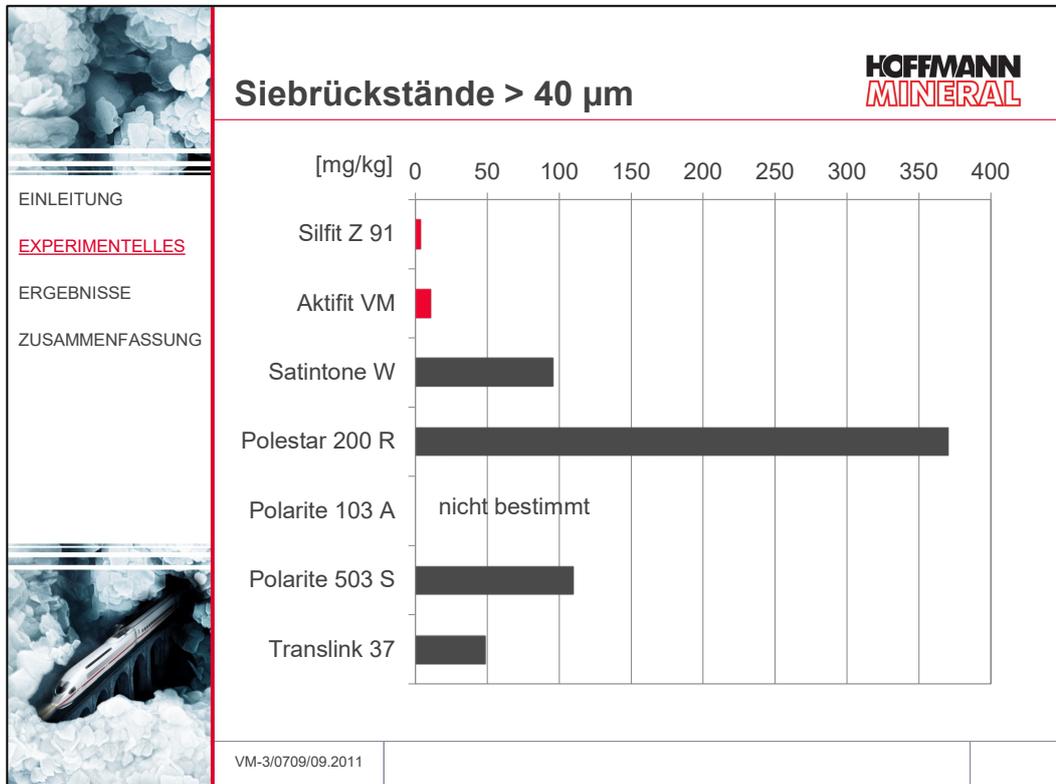
 EINLEITUNG EXPERIMENTELLES ERGEBNISSE ZUSAMMENFASSUNG 	Füllstoffe und Kennwerte 					
		Korngröße		Ölzahl [g/100g]	Spezifische Oberfläche BET [m ² /g]	Oberflächen- behandlung mit Vinylsilan
		d ₅₀ [µm]	d ₉₇ [µm]			
Silfit Z 91	2,0	10	59	7,6	ohne	
Aktifit VM	2,2	9,4	57	7,0	mit	
Satintone W	3,3	20	71	7,5	ohne	
Polestar 200 R	3,6	19	60	6,5	ohne	
Polarite 103 A	4,4	16	71	6,1	mit	
Polarite 503 S	2,9	13	60	10	mit	
Translink 37	3,0	18	61	7,4	mit	

VM-3/0709/09.2011

Silfit Z 91 und Aktifit VM wurden im Vergleich zu jeweils nicht oberflächenbehandelten und oberflächenbehandelten kalzinierten Kaolinen geprüft.

Mit Satintone W und Polestar 200 R wurden zwei gröbere, nicht oberflächenbehandelte kalzinierte Kaoline eingesetzt, die zu Silfit Z 91 in etwa vergleichbare spezifische BET-Oberflächen aufweisen. Bezüglich Ölzahl ist Polestar 200 R vergleichbar mit Silfit Z 91, die Ölzahl von Satintone W ist etwas höher.

Die Korngröße von Polarite 503 S, Polarite 103 A und Translink 37 nimmt in der Reihenfolge der Nennung leicht zu, damit sind diese kalzinierten und oberflächenbehandelten Kaoline gröber als Aktifit VM. Polarite 103 A besitzt eine etwas höhere Ölzahl als die anderen oberflächenbehandelten kalzinierten Füllstoffe, deren Ölzahlen auf einem Niveau liegen. Die spezifische Oberfläche des Polarite 503 S ist höher als die der restlichen Füllstoffe, die diesbezüglich miteinander vergleichbar sind.



Kalzinierte Neuburger Kieselerde weist deutlich geringere Siebrückstände auf, als die hier geprüften Wettbewerbsfüllstoffe.

Dies lässt erwarten, dass durch den Einsatz von Neuburger Kieselerde beim Strainern Vorteile in Form von verlängerten Filterwechselraten entstehen.

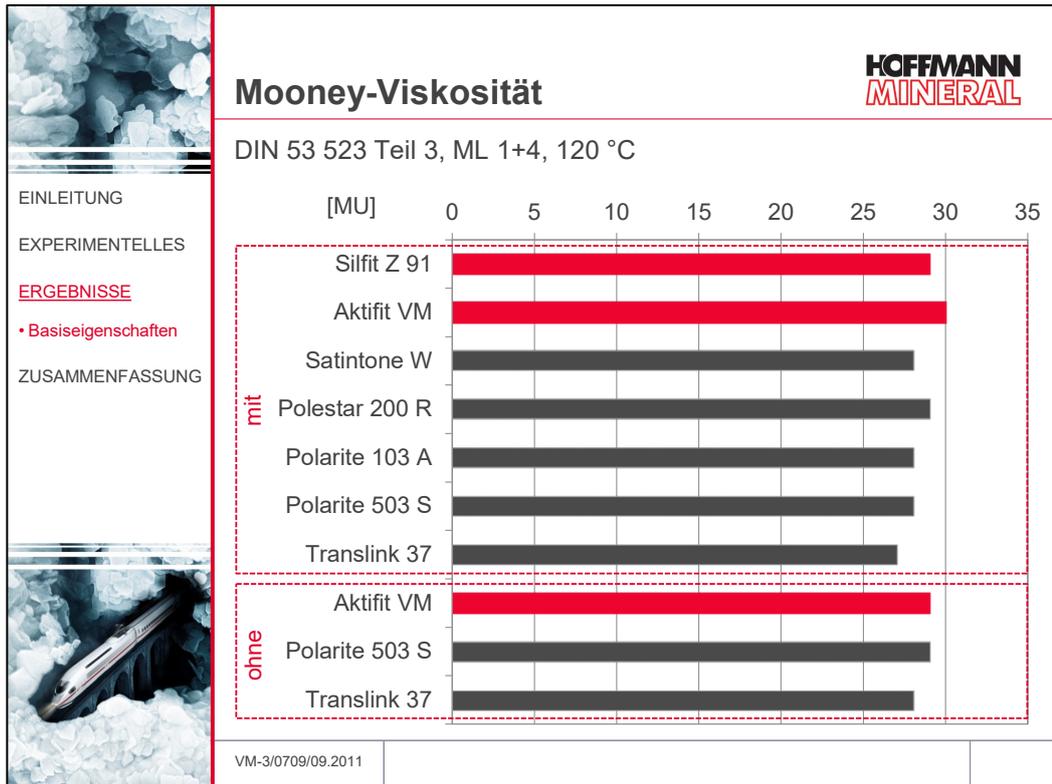
Die Compoundierung erfolgte auf einem Laborwalzwerk (Schwabenthan Polymix 150 L). Der Kautschuk wurde bei 80 °C auf die Walzen gegeben, anschließend wurden alle weiteren Zutaten in der Reihenfolge der Rezepturnennung aufgemischt. Um das Masterbatch, das nun zugegeben wurde, aufzuschmelzen, wurde die Walzentemperatur auf 110 °C erhöht. Nach Erreichen der 110 °C wurden diese für 5 Minuten beibehalten. Danach wurden die Walzen wieder auf 80 °C abgekühlt und das Peroxid eingemischt. Die typische Mischzeit betrug 20 min.

Die Mischungen wurden 6 Minuten bei 180 °C in der Presse vulkanisiert.

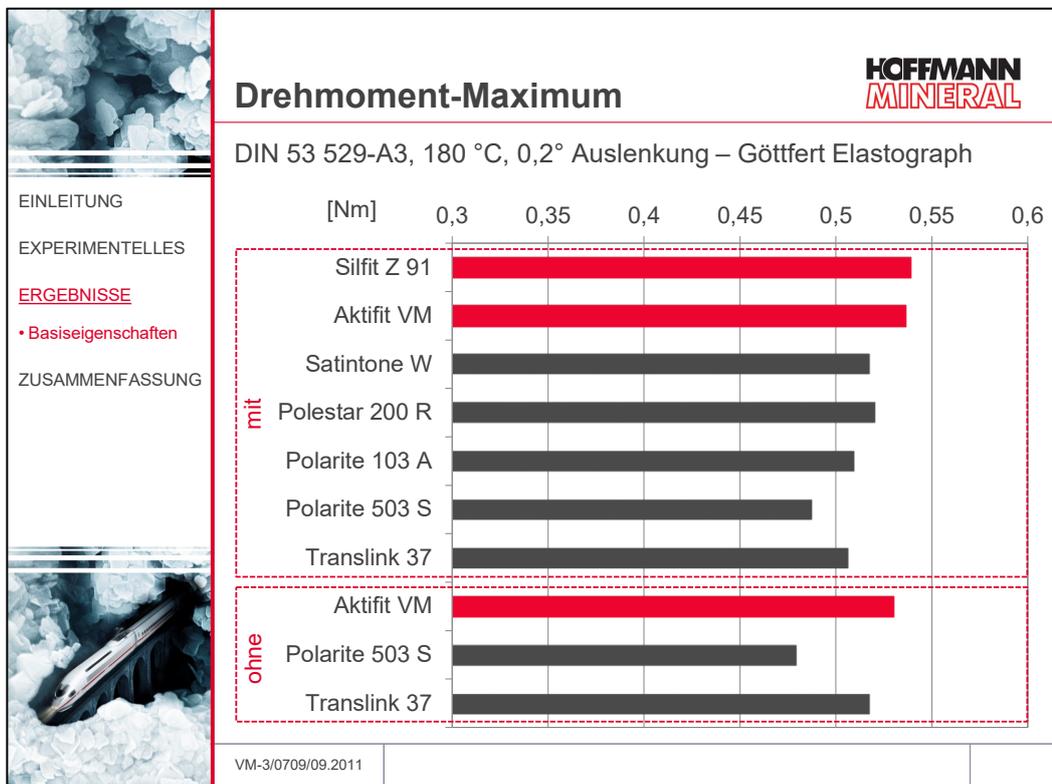
Die 1 mm Probeplatten, die für die elektrischen Messungen bestimmt waren, wurden in Folie vulkanisiert, um eine Verunreinigung der Vulkanisatoberfläche und damit eventuelle Einflüsse auf die Messergebnisse zu vermeiden.

3 Ergebnisse

3.1 Viskosität und Vulkanisationsverhalten

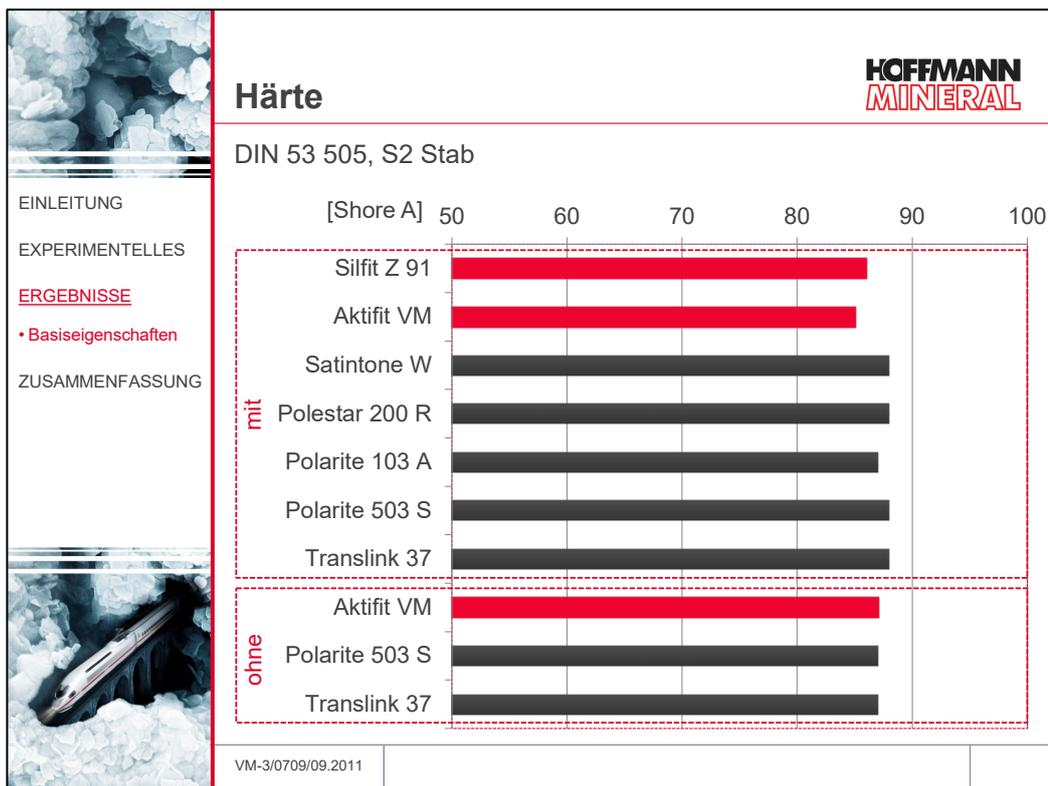


Es ist leicht zu erkennen, dass es bezüglich der Mooney-Viskosität keinen signifikanten Unterschied zwischen den einzelnen Füllstoffen gibt. Auch das Entfernen des zusätzlichen Vinylsilans hat keinen nennenswerten Einfluss.

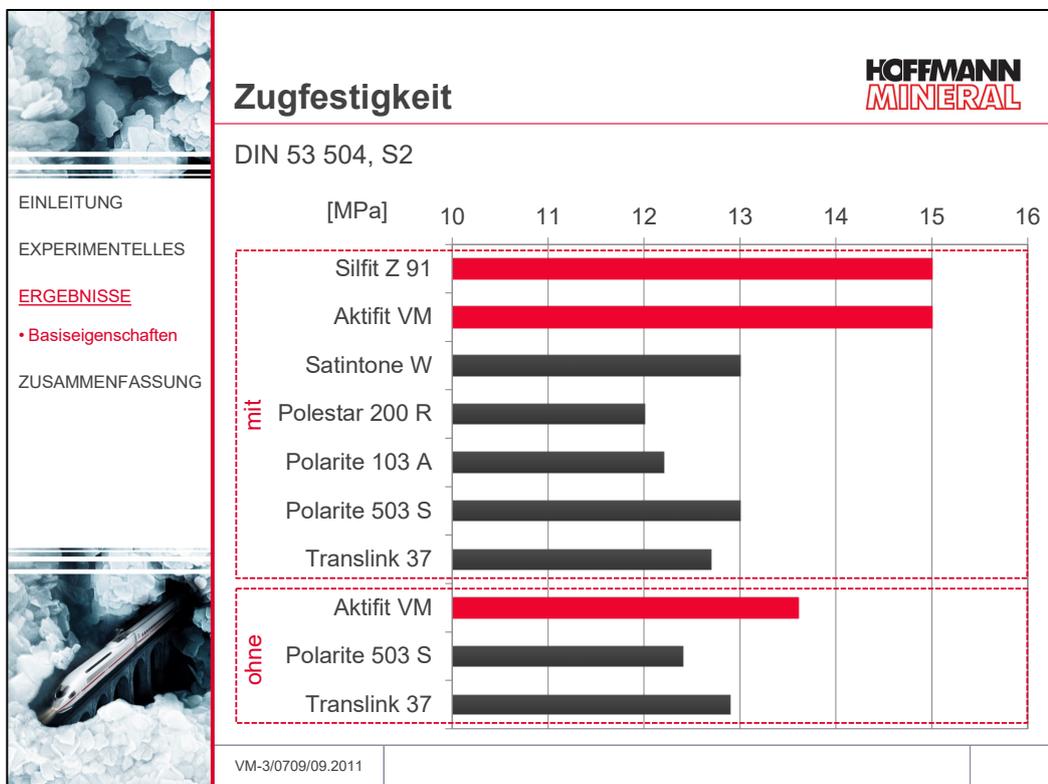


Mit den kalzinierten Neuburger Kieselerden sind im Vulkameter etwas höhere Drehmoment-Maxima erreichbar als mit den übrigen eingesetzten Füllstoffen.

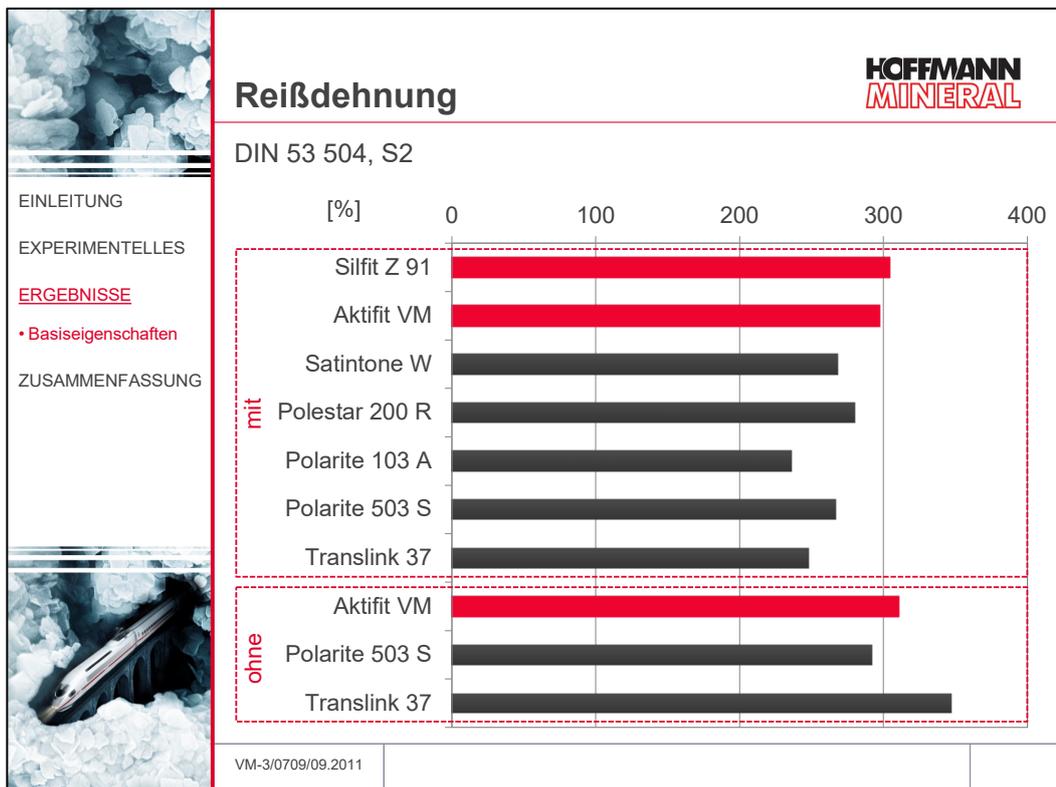
3.2 Mechanische Eigenschaften



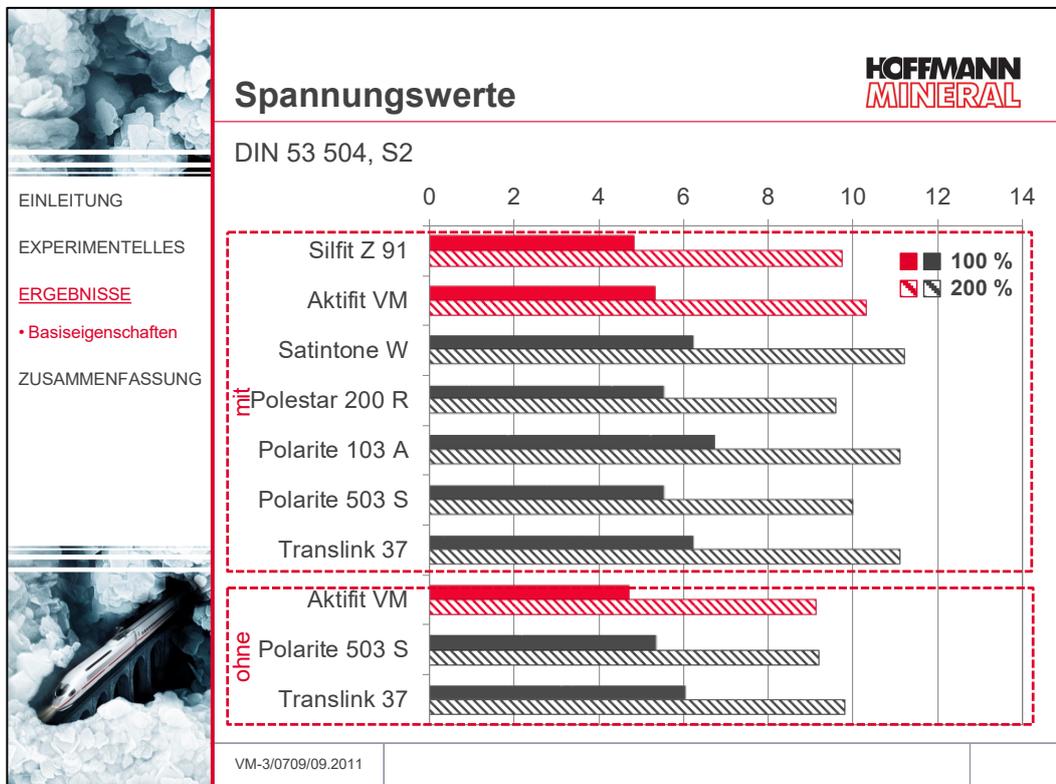
Die Härte wurde an je drei aufeinander gestapelten S2-Stäben ermittelt. Zwischen den einzelnen Füllstoffen ist kein signifikanter Unterschied in Bezug auf die Härte festzustellen. Auch das Entfernen des zusätzlichen Vinylsilans hat keinen Einfluss.



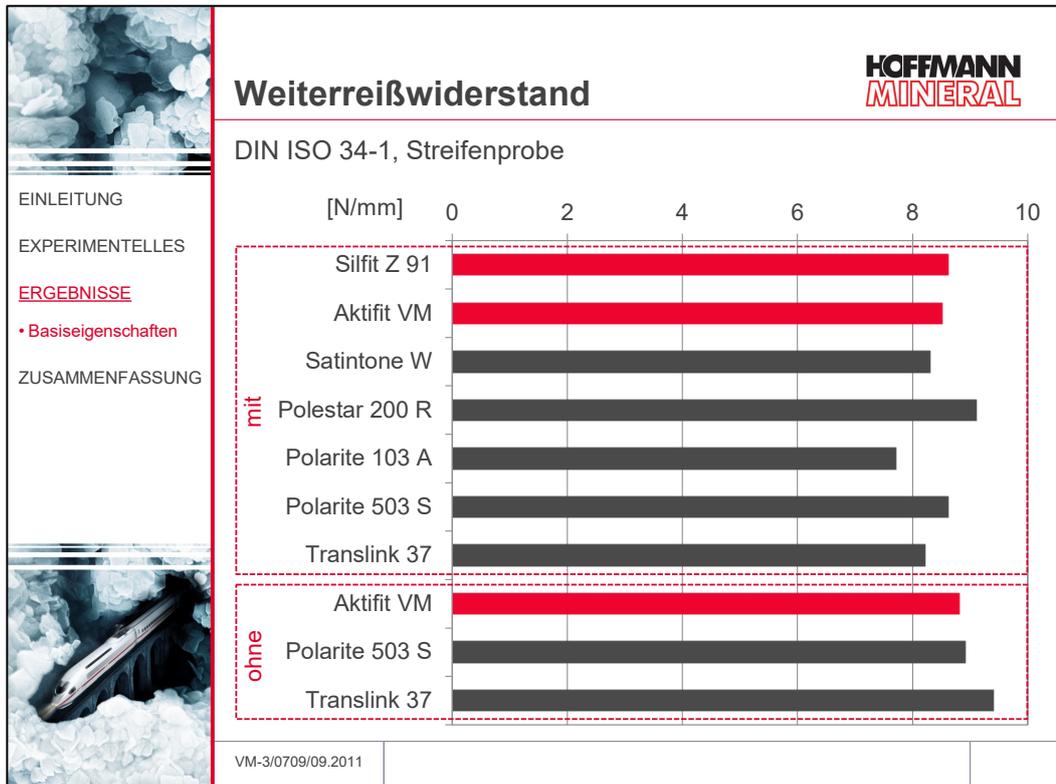
Sowohl mit, als auch ohne zusätzlichem Vinylsilan wird mit kalzinierter Neuburger Kiesel-erde ein höheres Zugfestigkeitsniveau erreicht. Wie aus der Grafik deutlich wird, erzielt bereits das nicht oberflächenbehandelte Silfit Z 91 eine höhere Zugfestigkeit, als alle Vergleichsfüllstoffe. Für Aktifit VM trifft dies ebenfalls zu. Ohne zusätzliches Vinylsilan verringert sich der Wert von Aktifit VM zwar, doch er liegt immer noch etwa 1 MPa über den Werten von Polarite 503 S oder Translink 37.



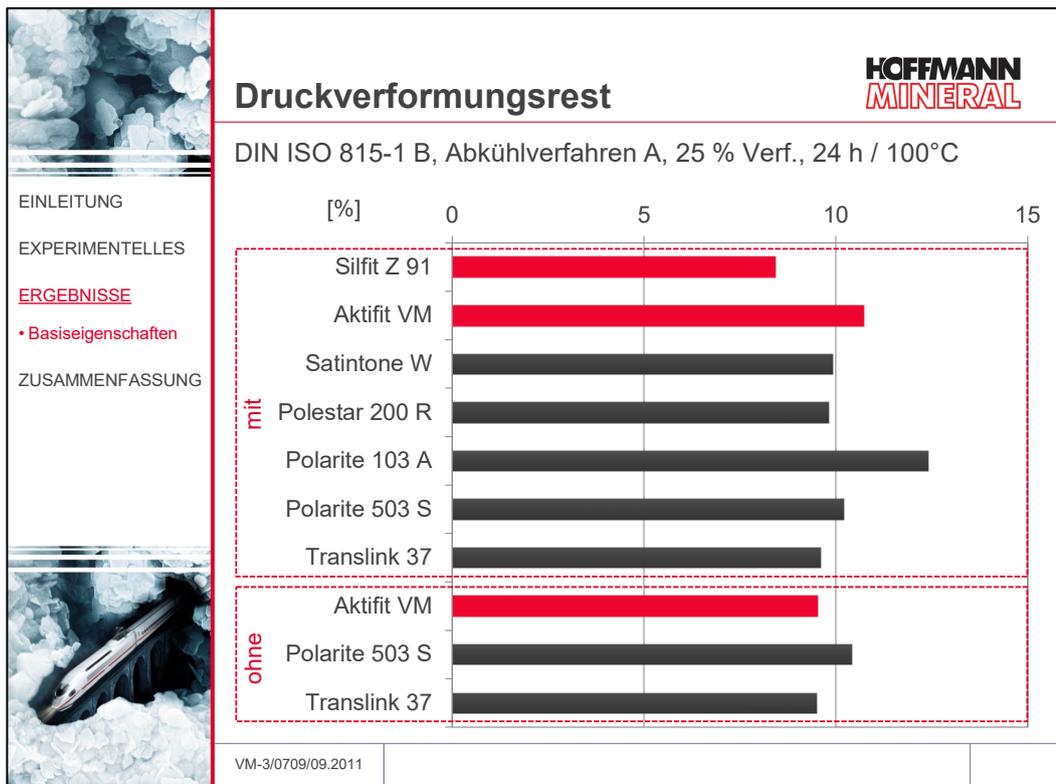
Die Reißdehnungswerte, die mit kalzinierter Neuburger Kieselerde realisiert werden, sind etwas höher als die Werte der v.a. oberflächenbehandelten kalzinierten Kaoline. Durch das Entfernen des zusätzlichen Vinylsilans gleichen sich die Wertenniveaus aneinander an.



Bezüglich der Spannungswerte gibt es mit zusätzlichem Vinylsilan keine Unterschiede zwischen den Füllstoffen. Ist kein zusätzliches Vinylsilan enthalten, sinken die Spannungswerte etwas ab, was mit allen hier geprüften Füllstoffen in vergleichbarem Maße der Fall ist.



Auch in Bezug auf den Weiterreißwiderstand können keine Unterschiede festgestellt werden - weder zwischen den einzelnen Füllstoffen, noch hinsichtlich des Entfernens des zusätzlichen Vinylsilans.



Der Druckverformungsrest stellt zwar keinen unmittelbaren Kennwert für Kabelisierungen dar, jedoch gibt er Aufschluss über das elastische Rückstellverhalten nach Deformation.

Die Auswahl des Füllstoffs hat keinen merklichen Einfluss auf den Druckverformungsrest. Mit allen geprüften Füllstoffen werden vergleichbare Werte erreicht. Das Entfernen des zusätzlichen Vinylsilans wirkt sich ebenfalls nicht auf die Werte aus.

3.3 Heißluftalterung

Die Heißluftalterung (in Anlehnung an DIN 53 508) wurde jeweils 168 h, 500 h und 1000 h bei 135 °C mit S2-Stäben durchgeführt.

Es wurden jeweils die Zugfestigkeit, Spannungswerte, Reißdehnung und Härte bestimmt und die Änderungen zu den Ausgangswerten nach der Vulkanisation berechnet.

Dabei wurde deutlich, dass keine signifikanten Unterschiede zwischen den einzelnen Füllstoffen und den Mischungen mit und ohne zusätzlichem Vinylsilan auftreten.

Ferner haben weder Temperatur, noch die Dauer der Heißluftalterung einen Einfluss. Die Änderungen liegen z.B. bei den Zugfestigkeiten und Reißdehnungen bei ca. (\pm) 5 %, die Härten ändern sich um ca. (\pm) 3 Shore A.

Da die Änderungen aller Mischungen in etwa miteinander vergleichbar sind, wird hier nicht näher darauf eingegangen.

3.4 Elektrische Eigenschaften

Die elektrischen Eigenschaften wurden an 1 mm dicken Probepplatten durchgeführt, die - wie bereits erwähnt - in Folie vulkanisiert wurden.

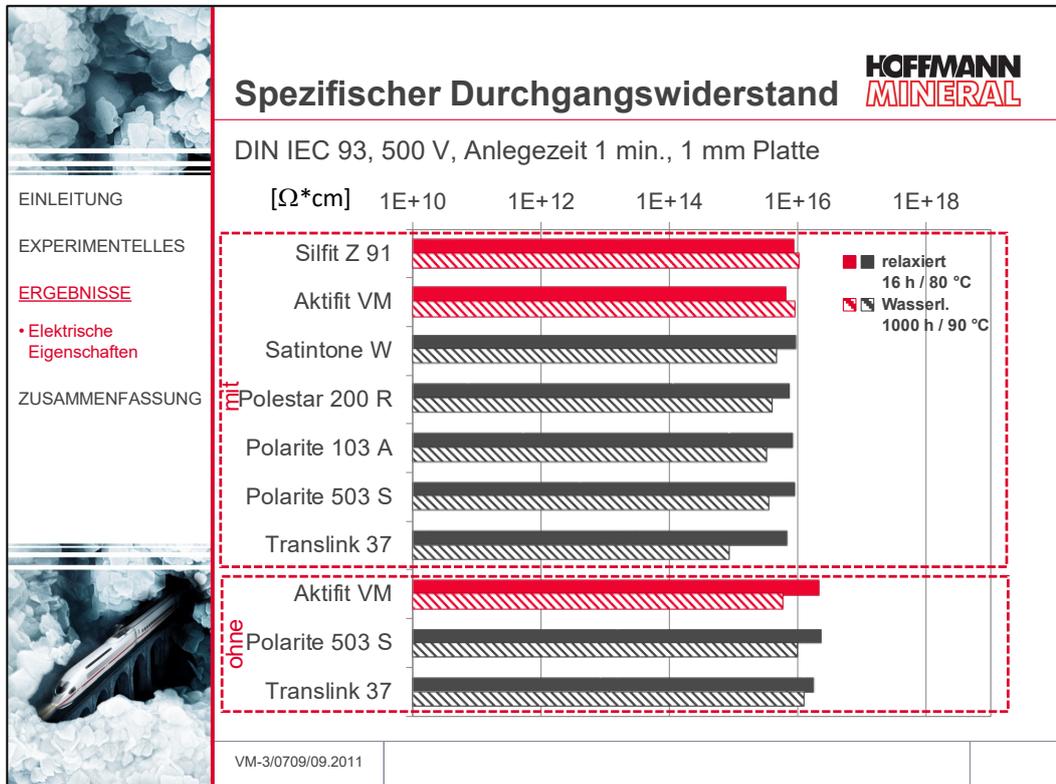
Die Relaxation (16 h bei 80 °C) und die Wasserlagerungen der Probepplatten fanden bei Hoffmann Mineral statt.

Der spezifische Durchgangswiderstand und der Verlustfaktor $\tan \delta$ wurden jeweils nach Relaxieren und nach 1000 h Lagerung in 90 °C warmem, deionisiertem Wasser gemessen.

Die Bestimmungen des spezifischen Durchgangswiderstandes wurden bei Hoffmann Mineral immer an denselben Probepplatten durchgeführt. Das heißt die Probepplatten wurden nach der zu lagernden Zeit aus dem Wasser genommen, für zwei Stunden abgekühlt und dann vermessen. Danach wurden die Platten zurück ins Wasser gegeben.

Vor den Messungen wurden die jeweiligen Dicken der Platten bestimmt, um eine eventuelle Quellung der Proben detektieren zu können. Da sich an den Dicken über die Lagerungszeit nichts geändert hat, wird auf diesen Punkt nicht näher eingegangen.

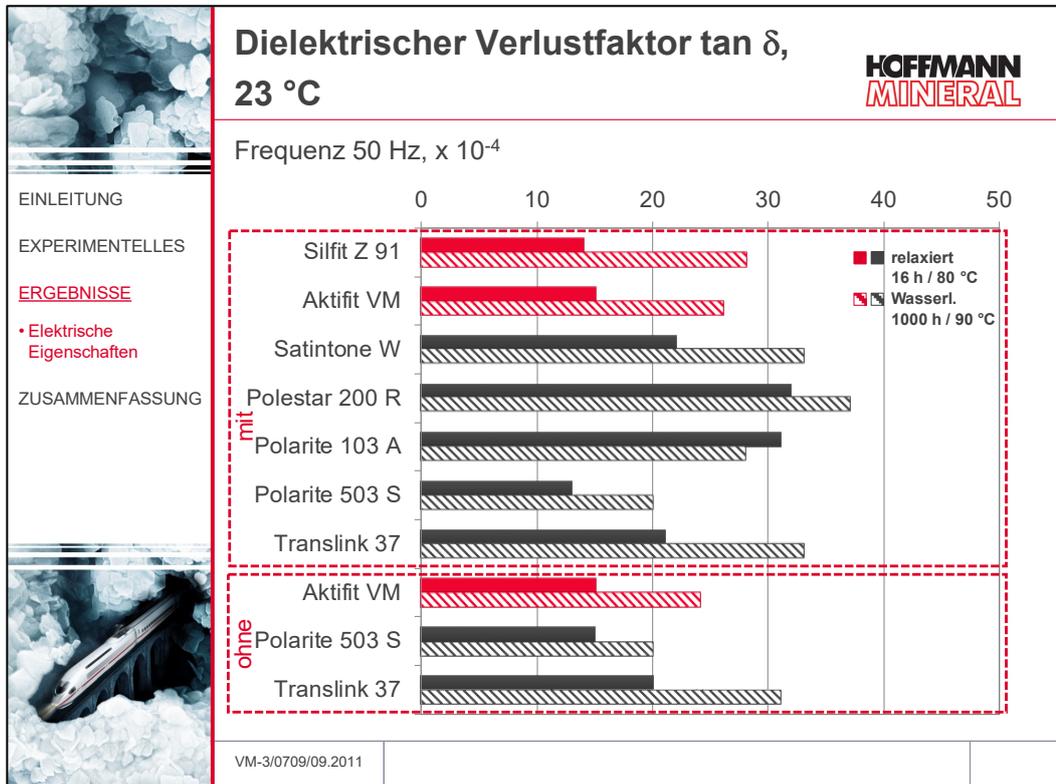
Zur Bestimmung des Verlustfaktors $\tan \delta$ wurden pro Lagerungsdauer und Mischung jeweils drei Ronden mit einem Durchmesser von ca. 50 mm aus den 1 mm Platten ausgestanzt. Nach Ablauf der Lagerungszeit wurden die jeweiligen Ronden aus dem Wasser genommen und, nach Mischung sortiert, in dichtschießende PE-Tütchen verpackt. Um ein Austrocknen der Proben zu vermeiden, wurde in die Tütchen etwas deionisiertes Wasser gegeben. Anschließend wurden die Proben zur Kabel Brugg AG in die Schweiz geschickt, wo die Messungen des Verlustfaktors $\tan \delta$ erfolgten.



Wie aus der Grafik für die Trockenwerte (relaxiert) zu entnehmen ist, erzielen die kalzinieren Neuburger Kieselerden hohe spezifische Durchgangswiderstände, die auf einem Niveau mit den Werten der für diese Anwendung gängigen kalzinierten Kaolinen liegen. Ebenso ist festzustellen, dass ohne zusätzliches Vinylsilan kein negativer Einfluss auf den spezifischen Durchgangswiderstand resultiert.

Die Nasswerte nach 1000 Stunden Wasserlagerung liegen mit Silfit Z 91 und Aktifit VM hervorragend hoch und zeigen keine Veränderung gegenüber den Trockenwerten. Dagegen bewirken die Wettbewerbsfüllstoffe zum Teil deutlich schwächere Werte. Ohne Zugabe von zusätzlichem Vinylsilan sind ähnliche Werte zu realisieren.

Da die Messung des spezifischen Durchgangswiderstandes mit Gleichstrom durchgeführt wird, kann mit diesen Ergebnissen lediglich ein Hinweis auf die Isolationseigenschaften der Compounds gegeben werden, nicht aber auf das Ausmaß der dielektrischen Verluste. Diese wurden explizit bestimmt, wie aus den folgenden Grafiken hervorgeht.

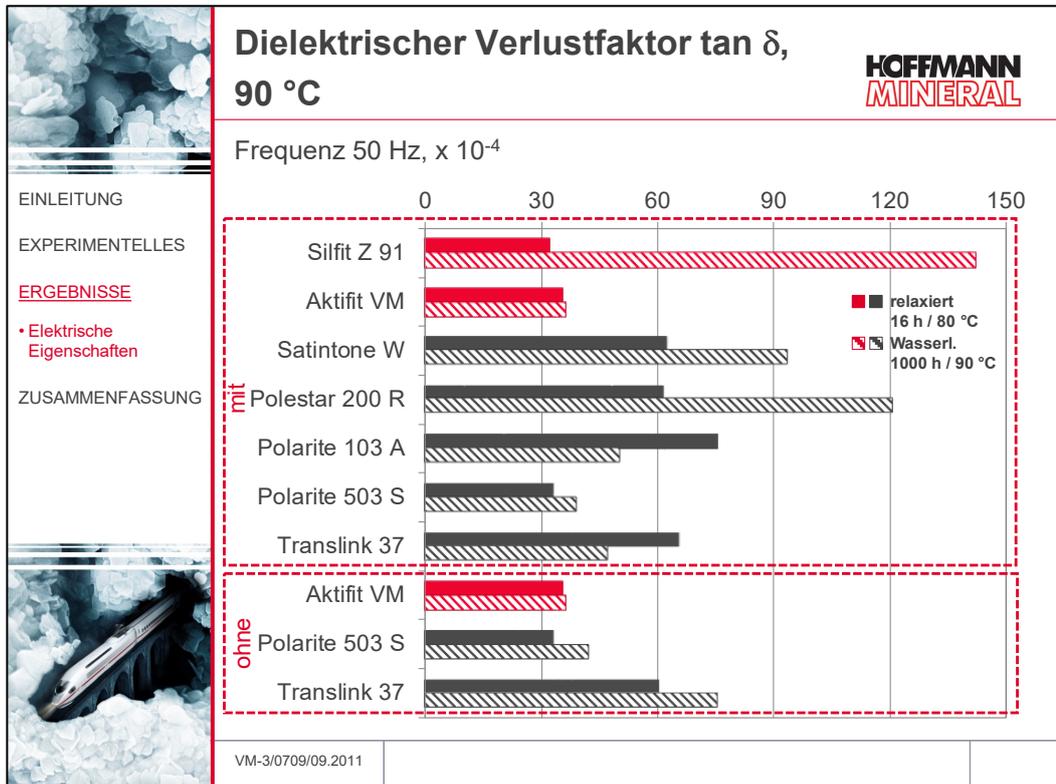


Mit Silfit Z 91 und Aktifit VM können sehr gute Werteniveaus erreicht werden.

So ist der dielektrische Verlustfaktor, der mit Silfit Z 91 nach Relaxieren (trocken) realisiert wird, vergleichbar mit dem von Aktifit VM, welcher mit dem von Polarite 503 S auf einem Niveau und damit klar auch unter dem von Translink 37 liegt.

Nach der 1000-stündigen Wasserlagerung ist der dielektrische Verlustfaktor mit Silfit Z 91 etwas niedriger als die Werte der beiden nicht oberflächenbehandelten kalzinierten Kaoline und auch Translink 37, obwohl dieser mit Vinylsilan oberflächenbehandelt ist.

Im Vergleich zu Translink 37 erzielt Aktifit VM sogar ohne Silanzusatz ein etwas niedrigeres Ergebnis, welches nur geringfügig höher ist als das von Polarite 503 S.



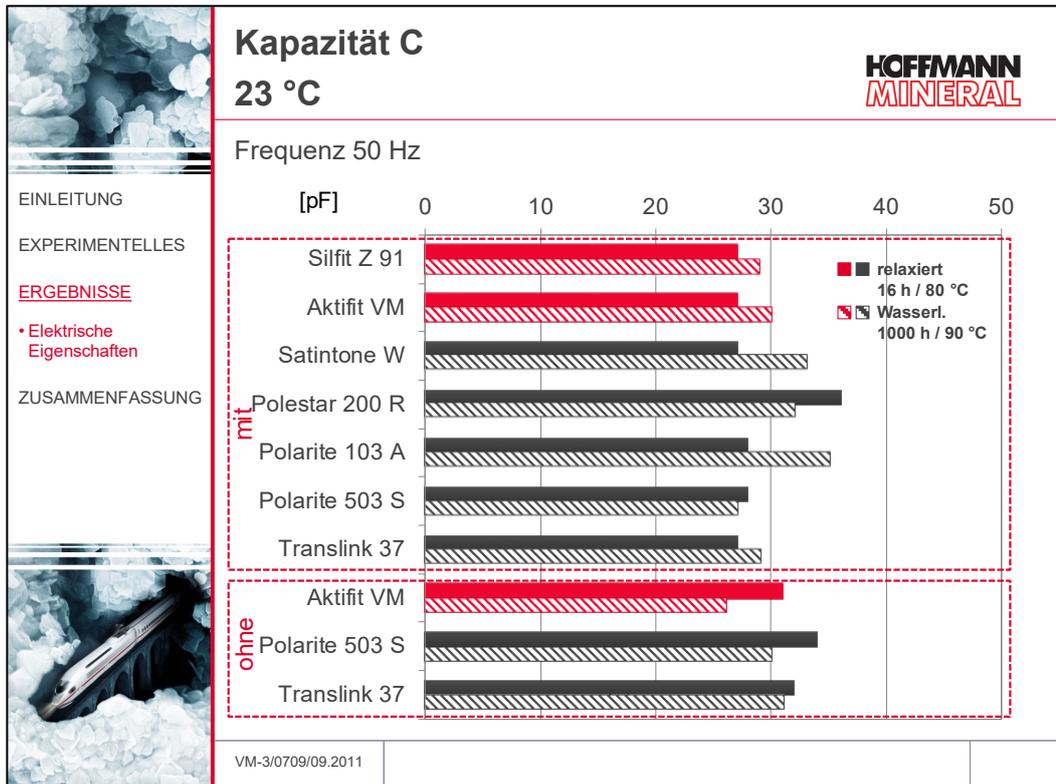
Da die übliche Betriebstemperatur am Mittel- und Hochspannungskabel bei ca. 90 °C liegt, wurde der dielektrische Verlustfaktor ebenfalls bei 90 °C Probentemperatur ermittelt. Der Industriestandard des dielektrischen Verlustfaktors liegt bei ca. 30×10^{-4} .

Mit Silanzugabe zeigt sich bei einer Probentemperatur von 90 °C nach dem Relaxieren (trocken) ein ähnliches Bild wie bei 23 °C, jedoch auf höherem Wertenniveau. So liegen Silfit Z 91 und Aktifit VM gleichauf mit Polarite 503 S und stellen damit eine Verbesserung zu Translink 37 dar.

Trotz Silanzugabe steigen die Werte des Verlustfaktors $\tan \delta$ nach 1000 h Wasserlagerung mit den unbehandelten Füllstoffen Silfit Z 91, Satintone W und Polestar 200 R an, wogegen Aktifit VM neben Polarite 503 S den niedrigsten, somit besten Wert markiert. Während Polarite 503 S nach Wasserlagerung eine leichte Zunahme des Verlustfaktors zulässt, weist Aktifit VM praktisch keinen Effekt der Feuchtbelastung auf.

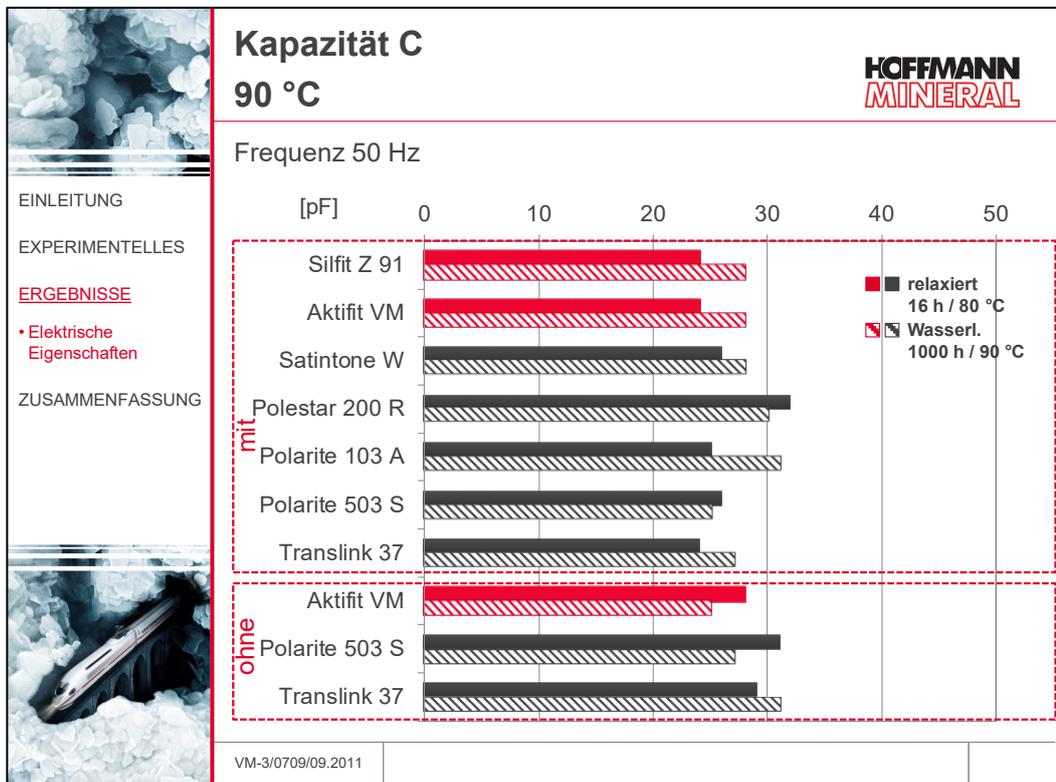
Dies gilt auch für einen Rezepturaufbau ohne zusätzliches Vinylsilan. Hierbei wird deutlich, dass der Verlustfaktor $\tan \delta$ nach Wasserlagerung mit Translink 37 und in abgeschwächter Ausprägung auch Polarite 503 S auf einen höheren Wert ansteigt, während sich der Wert mit Aktifit VM praktisch nicht ändert.

Der angestrebte Industriestandard wird bei Verwendung von Aktifit VM in hervorragender Konstanz erfüllt, und dies sogar ohne zusätzlichem Vinylsilan.



Die Kapazität C ist hier auf die Probekörpergeometrie zu beziehen und daher nicht als Materialkonstante zu verstehen. Da die Dielektrizitätskonstante ϵ_R als ein Faktor in die Berechnung der Kapazität eingeht und die Probekörperabmessungen weitgehend konstant waren, korrelieren diese beiden elektrotechnischen Parameter sehr gut miteinander.

Bei einer Messtemperatur von 23 °C lassen sich keine klaren Effekte der Füllstoffe und Mischungsvarianten feststellen. Auch nach Wasserlagerung ergibt sich ein eher uneinheitliches Ergebnis.



Auch bei 90 °C Messtemperatur – welche die gebräuchliche Betriebstemperatur darstellt – können keine deutlichen Unterschiede zwischen den Mischungsvarianten ausgemacht werden. Trotzdem sei darauf hingewiesen, dass die Ergebnisse von Silfit Z 91 und Aktifit VM meist am unteren Ende und damit im besseren Bereich liegen.

4 Zusammenfassung

Mit Kalzinierter Neuburger Kieselerde werden mit kalzinierten Kaolinen vergleichbare Baseigenschaften bei zugleich höheren Zugfestigkeitswerten erreicht.

Zugleich können mit Kalzinierter Neuburger Kieselerde beim Strainern verlängerte Filterwechselraten aufgrund niedrigerer Siebrückstände erwartet werden.

Die dielektrischen Werte, die mit Silfit Z 91 erzielt werden, liegen auf einem vergleichbaren bis leicht besseren Niveau als die der nicht oberflächenbehandelten, kalzinierten Kaoline.

Aktifit VM erreicht das beste Niveau in Bezug auf die dielektrischen Eigenschaften – mindestens wie Polarite 503 S – und liegt damit deutlich besser als Translink 37.

Durch den Einsatz von geeigneten oberflächenbehandelten Füllstoffen scheint kein zusätzliches Vinylsilan erforderlich zu sein, zumindest unter Verwendung von Aktifit VM in dieser Formulierung.

Es bleibt also festzuhalten, dass Kalzinierte Neuburger Kieselerde hervorragend für die Anwendung in Mittel- und Hochspannungskabelisolationen geeignet ist.

Unsere anwendungstechnische Beratung und die Informationen in diesem Bericht beruhen auf Erfahrung und erfolgen nach bestem Wissen und Gewissen, gelten jedoch nur als unverbindlicher Hinweis ohne jede Garantie. Außerhalb unseres Einflusses liegende Arbeits- und Einsatzbedingungen schließen einen Anspruch aus der Anwendung unserer Daten und Empfehlungen aus. Außerdem können wir keinerlei Verantwortung für Patentverletzungen übernehmen, die möglicherweise aus der Anwendung unserer Angaben resultieren.