



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **256 008 A1**4(51) **H 01 B 3/12**
H 01 B 17/50**AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP H 01 B / 298 369 6

(22) 23.12.86

(44) 20.04.88

(71) VEB Transformatorenwerk „Karl Liebknecht“, Wilhelminenhofstraße 83–85, Berlin, 1160, DD
(72) Winkler, Bodo, Dipl.-Chem.; Burghardt, Dieter, Dipl.-Ing.; Grasselt, Herbert, Dr.-Ing., DD(54) **Verfahren zur Herstellung einer Oberflächenschutzbeschichtung von glasierten dielektrischen keramischen Körpern**(55) Dielektrischer keramischer Körper, Reaktions- und Zersetzungsprodukte von SF_6 -Isoliergaszersetzung, Oberflächenschutz für glasierte Oberfläche

(57) Die Erfindung bezieht sich auf die Ausbildung eines Oberflächenschutzes von glasierten Oberflächen von keramischen Isolatoren gegenüber aggressiven Zersetzungs- und Reaktionsprodukten von Schwefelhexafluorid. Erfindungsgemäß wird die glasierte Oberfläche eines dielektrischen keramischen Körpers mit einer Schutzbeschichtung versehen, indem eine Glasklebstoffschicht auf Epoxidharzbasis auf die glasierte Oberfläche aufgetragen wird, in die Polymethylmethacrylat in Form von Feinstpartikeln eingelagert werden. Nach dem Aushärten der aus Epoxidharz bestehenden Haftbrücke wird die Oberflächenschicht mit einem Film von gelöstem Polymethylmetacrylat versehen.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung einer gegenüber Zersetzungs- und Reaktionsprodukten von Schwefelhexafluorid (SF_6) widerstandsfähigen Oberflächenschutzbeschichtung von glasierten dielektrischen keramischen Körpern, vorwiegend Porzellanisolatoren, für einen Einsatz in gasisolierten elektrischen Hochspannungsschaltgeräten unter Verwendung bekannter Polymerisationsklebstoffe, **dadurch gekennzeichnet**, daß auf die glasierte Oberfläche von keramischen Körpern eine Haftbrücke bestehend aus einem flexiblen silanhaftmittelhaltigen Epoxidharzklebstoff als Glasklebstoff und Polymethylmethacrylat-Pulver aufgetragen und gehärtet wird und anschließend eine Beschichtung mit einer Lösung von Polymethacrylat, Polymethylacrylat oder Polymethylmethacrylat vorgenommen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Haftbrücke ein silanhaftmittelhaltiger, flexibler Epoxidharzklebstoff auf die glasierte Oberfläche des keramischen Körpers aufgetragen, anschließend Polymethylmethacrylat-Pulver in diese Klebstoffschicht eingebracht und dann eine Harzhärtung eingeleitet und durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Haftbrücke ein kolloiddisperses System aus Glasklebstoff auf Epoxidharzbasis und beigegebenen Feinstpartikeln aus Polymethylmethacrylat auf die glasierte Oberfläche des keramischen Körpers aufgetragen wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung wird im Bereich der Elektroenergieversorgung wirksam und bezieht sich auf die Herstellung von Keramik-Isolatoren für den Einsatz in metallgekapselften gasisolierten Hochspannungsanlagen, bei denen das Isoliergas, Schwefelhexafluorid (SF_6) auch als Löschmittel für einen Schaltlichtbogen eingesetzt wird.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Das in gasisolierten Leistungsschaltern als Isoliergas und Löschmedium eingesetzte Schwefelhexafluorid ist im Bereich der üblichen Betriebstemperaturen, die in den Hochleistungsschaltgeräten herrschen, zwar beständig und reagiert chemisch nicht mit den Konstruktionswerkstoffen der Schaltgeräte, jedoch findet unter dem Einfluß elektrischer Entladungen insbesondere durch einen Schaltlichtbogen eine thermische Dissoziation statt. Dabei zerfällt das SF_6 -Molekül in verschiedene Spaltprodukte von mehr oder weniger Reaktivität, z. B. SOF_2 , SO_2F_2 , HF, welche mit den durch einen Schaltlichtbogen entstandenen Metalldämpfen reagieren. Es entstehen dabei Metallfluoride und Metallsulfide.

Da die Zerfallsprodukte nach Wegfall der Beanspruchung nur unvollständig rekombinieren finden noch Nebenreaktionen mit anderen im Gefäßsystem befindlichen Stoffen statt.

Die entstehenden Reaktionsprodukte und Spaltprodukte zeigen eine große Affinität zu Wasser. Schon bei einem äußerst geringen Wasserdampfanteil im Isoliergas entstehen chemisch aggressive Reaktionsprodukte. Besonders die Metallfluoride sind äußerst hygroskopisch und entziehen dem Isoliergas den geringsten Anteil des vorhandenen Wasserdampfes. Bei Ablagerungen solcher Reaktionsprodukte auf Isolierstoffoberflächen werden Schäden verursacht, die zu einer Minderung des elektrischen Oberflächenwiderstandes führen und somit das Isoliervermögen von SF_6 -Isolierungen beträchtlich herabsetzen können. Der Grad der Isolationsminderung hängt außer von dem Wasserdampfgehalt des Isoliergases von der Art des Isolierstoffes selbst ab. Porzellan und seine Glasuren sind dabei besonders anfällig gegenüber den vorgenannten Reaktionsprodukten.

Zur Vermeidung solcher Erscheinungen sind z. B. Lösungen nach den DD-PS 100108 und 183257 bekannt, mit denen die molekularen Reaktionsprodukte ausgesondert werden. Obgleich das Isoliergas Filter durchdringt, wird es nur bis zu einem technischen Grad von molekularen Reaktionsprodukten gereinigt.

Durch extreme Trocknung der Schalterräume und des Isoliergases, indem Filterwerkstoffe zum Einsatz kommen, kann man die Auswirkungen der Gaszersetzung stark vermindern und einen störungsfreien Betrieb des Schaltgerätes in vielen Fällen erreichen, jedoch treten besonders große Schäden an mechanisch festen und deshalb als Konstruktionswerkstoff geeigneten Isolierstoffen, wie z. B. oberflächenglasierten Porzellanen, vorwiegend nach einem Öffnen des Hochspannungsschalters z. B. bei einer Reparatur oder einer planmäßigen Revision auf. Mit dem Wasserdampfanteil der eindringenden Umgebungsluft reagieren sofort die auf den Isolierstoffoberflächen abgelagerten Reaktionsprodukte und die noch vorhandenen Spaltprodukte des SF_6 und bilden saure Elektrolyte. Vor einer möglichen Entsorgung der Hochspannungsschaltanlage sind bereits Oberflächenschäden eingetreten, die Isolatoren aus Porzellan für einen erneuten Analgeneinsatz unbrauchbar machen. Nach der DE-AS 1243761 ist eine Lösung bekannt geworden, wonach die keramischen Isolierstoffteile einer gasisolierten Schaltanlage, die mit dem als Löschmittel für den Unterbrechungslichtbogen dienenden Isoliergas Schwefelhexafluorid in Berührung stehen, mit einer thermoplastischen Oberflächenbeschichtung versehen sind. Dieser Lösung lastet der Nachteil an, daß eine Haftung des Beschichtungsmaterials bei einem Auftrag auf glasierten Oberflächen ungenügend ist und das eingesetzte Beschichtungsmaterial auch nicht den erwünschten Schutz bietet.

Es ist ermittelt worden, daß ein sehr guter Schutz durch eine Oberflächenbeschichtung mittels Polymethylmethacrylat erreicht werden kann. Der Mangel besteht lediglich darin, daß dieser Filmauftrag auf einer Glasoberfläche, wie sie bei einem glasierten Porzellanisolierkörper vorliegt nicht mit der erforderlichen mechanischen Festigkeit haftet.

Zur Herstellung einer Klebverbindung zwischen einer Glasoberfläche und einer Folie aus Polymethylmethacrylat sind mehrere Klebstoffe bekannt, mit denen eine Erhöhung der mechanischen Festigkeit eines Oberflächenauftrages aus Polymethylmethacrylat auf einer Glasoberfläche bzw. einer glasierten Oberfläche eines Porzellanes erreicht werden kann. So stehen z. B. Lösungsmittel wie Dichlormethan, Trichlormethan und Dichlorethan, Kleblacke auf der Basis von Polymethacrylaten und Polymerisationsklebstoffe, bei denen monomere Methacrylate durch Zuführung von Katalysatoren oder Energie gehärtet werden zur Verfügung.

Bei der Herstellung einer beschichteten Glasoberfläche mit einem der genannten Klebstoffe haftet der Nachteil an, daß die Handhabung aufwendig ist und eine befriedigende mechanische Festigkeit zwischen Glasoberfläche und Beschichtungswerkstoff Polymethylmethacrylat nicht herbeigeführt werden kann.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht in einer Erhöhung der Festigkeit einer Klebverbindung zwischen Polymethylmethacrylat und Glaswerkstoffen vorwiegend von glasierten Keramikwerkstoffen, die beim Beschichten von Oberflächen solcher Werkstoffe mit Polymethylmethacrylat vorliegt.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, zur Beschichtung von Glaswerkstoffen, Keramik und glasierten Porzellanen mit Polymethylmethacrylat ein Verfahren zur Herstellung einer Klebverbindung zwischen Glaswerkstoff und Polymethylmethacrylat zu entwickeln.

Diese Aufgabe wurde dadurch gelöst, daß ein Verfahren zur Herstellung von gegenüber Zersetzungs- und Reaktionsprodukten von Schwefelhexafluorid (SF_6) widerstandsfähigen oberflächengeschützten glasierten keramischen Körpern, vorwiegend Porzellanisolatoren für einen Einsatz in gasisolierten elektrischen Hochspannungsschaltgeräten unter Verwendung bekannter Polymerisationsklebstoffe entwickelt wurde bei dem erfindungsgemäß auf die glasierte Oberfläche von keramischen Körpern eine Haftbrücke bestehend aus einem flexiblen silanhaftmittelhaltigen Epoxidharzklebstoff als Glasklebstoff und Polymethylmethacrylat-Pulver aufgetragen und gehärtet wird und anschließend eine Beschichtung mit einer Lösung von Polymethylacrylat, Polymethylacrylat oder Polymethylmethacrylat vorgenommen wird.

Die Haftbrücke kann erfindungsgemäß wahlweise durch einen Auftrag eines silanhaftmittelhaltigen, flexiblen Epoxidharzklebstoffes auf die glasierte Oberfläche des keramischen Körpers mit einem anschließenden Einbringen von Polymethylmethacrylat-Pulver in diese Klebstoffschicht oder durch Auftrag eines kolloiddispersen Systems aus Glasklebstoff auf Epoxidharzbasis und Feinstpartikeln aus Polymethylmethacrylat bei anschließender Harzhärtung hergestellt werden.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll nachfolgend an einem Ausführungsbeispiel näher erläutert werden.

Die Oberfläche eines glasierten Isolierporzellans wird mit einer Haftbrücke beschichtet. Diese besteht aus einem flexiblen, silanhaftmittelhaltigen Epoxidharzklebstoff mit darin eingeschlossenen Feinstpartikeln in Form von Pulver aus Polymethylmethacrylat. Diese Haftbrücke wird dadurch hergestellt, daß entweder nach Auftrag des als Basismaterial für die Haftbrücke dienenden Glasklebstoffes auf Epoxidharzbasis die Feinstpartikel auf die Klebstoffschicht gleichmäßig verteilt aufgetragen werden, oder daß bereits ein kolloiddisperses System aus Glasklebstoff auf Epoxidharzbasis und beigegebenen Feinstpartikeln aus Polymethylmethacrylat aufgetragen wird. Nach Ablauf der erforderlichen Härtezeit für das eingesetzte Epoxidharz wird diese Haftbrücke mit einem Polymethylmethacrylatfilm als Lösung beschichtet. Diese Haftbrücke dient als Klebverbindung zwischen der glasierten Oberfläche eines keramischen Körpers und einem Polymethylmethacrylatfilm, der als Oberflächenschutz vorwiegend von elektrischen Isolierkörpern gegenüber aggressiven Reaktionsprodukten aus der Isoliergaszersetzung von Schwefelhexafluorid (SF_6) wirksam verwendet wird. Klebverbindungen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren mit der Schichtenfolge von glasierter Oberfläche keramischer Körper/Formstoff bestehend aus einem Masseteil Epoxidharzklebstoff, Glasklebstoff und einem Masseteil Polymethylacrylat-Pulver/Polymerisationsklebstoff/Polymethylmethacrylat und einer Klebstoffschicht von 1,0 mm weisen nach einer Härtezeit von 24 Stunden bei 20°C und 2 Stunden bei 80°C eine Zugscherfestigkeit von 6,8 MPa bei 20°C auf. Die Brücke der Klebverbindung erfolgt in der Epoxidharzschicht. Die Zugscherfestigkeit der mit dem Polymerisationsklebstoff unter analogen Härtebedingungen hergestellten Glas/Polymethylmethacrylat-Klebverbindung beträgt 1,5 MPa. Das Brückenbild weist auf eine deutliche Adhäsionsbrücke am Glas hin.

Glas/Polymethylmethacrylat-Klebverbindungen, hergestellt unter Verwendung eines flexiblen, silanhaftmittelhaltigen Epoxidharzklebstoffes weisen eine Zugscherfestigkeit von 4,3 MPa auf. Die Brücke der Klebverbindung erfolgt als eindeutige Adhäsionsbrücke aus Polymethylacrylat.

Die Vorteile des vorgeschlagenen Verfahrens bestehen darin, daß eine Beschichtung einer glasierten Oberfläche eines keramischen Körpers mit einem Polymethylacrylat, einem Polymethylacrylat oder mit einem Polymethylmethacrylat erst durch die Verwendung einer erfindungsgemäß aufgetragenen Haftbrücke aus einem Glasklebstoff mit einer Einbindung von Polymethylmethacrylat in Form von Feinstpartikeln möglich geworden ist. Hierdurch kann ein wirksamer Schutz der glasierten Oberfläche vor Einwirkung von aggressiven Zersetzungs- und Reaktionsprodukten aus der SF_6 -Isoliergaszersetzung herbeigeführt werden.