

Alternative Isoliergase für Anwendungen bei Gleichspannungsbeanspruchung

Masterarbeit

durchgeführt von

Angelika Straka

Institut für Hochspannungstechnik und Systemmanagement
der Technischen Universität Graz



in Zusammenarbeit mit:

SIEMENS



Betreuer: Em.Univ.-Prof. Michael MUHR

Mitbetreuer: Em.Univ.-Prof. Helmut JÄGER

Graz, im März 2013

Deutsche Fassung:
Beschluss der Curricula-Kommission für Bachelor-, Master- und Diplomstudien vom 10.11.2008
Genehmigung des Senates am 1.12.2008

EIDESSTÄTTLICHE 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 entnommene Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am 28.03.2013

Angelika Jgraber
(Unterschrift)

Englische Fassung:

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.

28.03.2013
date

Angelika Jgraber
(signature)

Danksagung

Mit der Fertigstellung dieser Masterarbeit, welche mir durch eine Kooperation zwischen dem *Institut für Hochspannungstechnik und Systemmanagement* und der Firma *Siemens Erlangen* ermöglicht worden ist, endet für mich ein aufregender und lehrreicher Lebensabschnitt. Somit möchte ich die Chance nutzen und all jenen danken, die mich in meiner Studienzeit und speziell während der Masterarbeit begleitet haben.

Ein besonderer Dank gilt meinem Betreuer Herrn Em.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Dr.h.c. Michael Muhr für die wertvolle Unterstützung während der Masterarbeit und auch in den Jahren davor, in denen ich bereits am Institut für Hochspannungstechnik tätig sein durfte. Weiters bedanke ich mich sehr herzlich bei Herrn Em.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Helmut Jäger für die Mitbetreuung dieser Masterarbeit. Aufgrund seines hervorragenden fachlichen Wissens konnte er mir den Einstieg in das Gebiet der elektrischen Gasentladungen wesentlich erleichtern. Ich bedanke mich auch bei Herrn Dipl.-Ing. Dr.techn. Denis Imamovic für die gute Kooperation und das Zustandekommen dieses Projekts.

Mein aufrichtiger Dank gilt *allen* Mitarbeitern des Institutes, die mich während der letzten fünf Jahre begleitet haben. Ausdrücklich danken möchte ich Herrn Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Rudolf Woschitz, der mir sehr abwechslungsreiche und praxisnahe Tätigkeiten am Institut ermöglicht hat. Unsere fachlichen Diskussionen und Besprechungen werden mir immer in bester Erinnerung bleiben. Hervorheben möchte ich auch die Mitarbeiter der Werkstatt, vorallem Anton Schriebl und Matthias Kainz, da sie mich bei meinen Versuchsaufbauten mit ihrer langjährigen Erfahrung unterstützt haben. Ich bedanke mich auch bei meinen Kollegen aus dem FM1-Büro, die dafür gesorgt haben, dass meine Tätigkeit am Institut in einem spannenden, angenehmen und konstruktiven Umfeld erfolgen konnte.

An dieser Stelle möchte ich mich bei meinen Freunden bedanken, durch die meine Studienzeit sehr angenehm und humorvoll gestaltet worden ist.

Ein außerordentlicher Dank geht an meine Familie, insbesondere an meine Eltern Irma und Erich, die mich in jeder Lebenslage unterstützen und es mir ermöglicht haben, meine Ziele zu erreichen. Ein besonders großes Dankeschön gilt meinem Freund Andreas, der mir in jeder Hinsicht verständnisvoll zur Seite steht.

Vielen Dank!

Kurzfassung

Für gasisolierte Anlagen im Bereich der Energietechnik werden zur Zeit hauptsächlich SF_6 bzw. SF_6/N_2 -Gemische als Isoliergase verwendet. Aufgrund der SF_6 -Problematik und den damit verbundenen umweltschädigenden Einflüssen auf die Ozonschicht wird in dieser Arbeit die Möglichkeit untersucht, SF_6 durch umweltfreundliche Gase bzw. Gasgemische zu ersetzen.

Zur einfachen und schnellen Herstellung solcher Gasgemische wurde zunächst eine Gasmischanlage konstruiert und gebaut. Diese Anlage ermöglicht es, mehrere Gase miteinander und auch zusätzlich mit Dämpfen von Flüssigkeiten zu mischen. Das Gasgemisch wurde entweder in einen Zwischenspeicher (Druckgasflasche) oder direkt in das Entladungsgefäß gefüllt. In diesem Entladungsgefäß befand sich eine homogene Elektrodenanordnung zur Bestimmung der Durchschlagfestigkeit des jeweiligen Gasgemisches. Die Untersuchungen wurden mit Gleichspannungen bis zu 150 kV durchgeführt.

Es wurden Durchschlagspannungen von zwei- und mehrkomponentigen Gemischen aus Stickstoff mit Sauerstoff, Edelgasen, Kohlendioxid, Ethan, Butan, Ethylalkohol oder Hexamethyldisiloxan weitgehend bei einem Druck von 0,8 MPa gemessen. Dabei zeigte sich, dass für die Erreichung einer höheren elektrischen Festigkeit im Vergleich zu Stickstoff ein gewisser Sauerstoffanteil eine ganz wesentliche Rolle spielt. Die höchste elektrische Festigkeit wurde bei einem Gemisch von $N_2/O_2/CO_2/Ar$ im Verhältnis 47,5%/28,5%/19%/5% erreicht. Bei den Gemischen von N_2 mit den organischen Gasen wurden unerwarteter Weise niedrigere elektrische Festigkeiten als bei N_2 festgestellt. Ein Verhalten das sich beim Übergang zu niedrigeren Drücken qualitativ in die erwarteten Relationen umkehrte, bei denen die genannten Gemische höhere elektrische Festigkeiten als N_2 aufweisen.

Schlüsselwörter: Isoliergas, SF_6 , Gasmischungen, Gasmischanlage, homogene Elektrodenanordnung, Gleichspannung, Durchschlagspannung, elektrische Festigkeit, Stickstoff, Sauerstoff, Edelgase, Kohlendioxid, Ethan, Butan, Ethylalkohol, Hexamethyldisiloxan

Abstract

For gas-insulated systems in the field of power engineering mainly SF_6 or SF_6/N_2 mixtures are used as insulating gases. Due to the SF_6 problem and the related environmentally harmful effects on the ozone layer, this thesis deals with the possibility of SF_6 replacement by environmentally friendly gases or gas mixtures.

For a simple and quick preparation of the gases a gas mixing plant was designed and built. This system enables to mix different types of gases together and also to add vapors from liquids. For proper handling of a gas mixture it is possible to lead it to a pressure bottle for storage or insert it directly into the discharge vessel. This vessel contains a homogeneous electrode assembly to determine the dielectric strength of the respective gas mixture. The investigations were performed with voltages up to 150 kV DC.

The breakdown voltage of various gas mixtures was determined mainly at a pressure of 0,8 MPa. The gas mixtures consisted of two or more different gases. For the mixtures nitrogen with either oxygen, noble gases, carbon dioxide, ethane, butane, ethyl alcohol or hexamethyldisiloxane were used. It was found that in order to achieve a higher dielectric strength compared to nitrogen, a certain percentage of oxygen plays a very important role. The highest value of dielectric strength was reached for a mixture of $N_2/O_2/CO_2/Ar$ in the proportions of 47,5%/28,5%/19%/5%. Surprisingly, mixtures of N_2 with organic gases showed lower values of the breakdown voltage than pure N_2 . At lower pressures this behavior qualitatively reversed to the expected ratio, where the mentioned mixtures have higher dielectric strengths than N_2 .

Keywords: insulating gas, SF_6 , gas mixtures, gas mixing plant, homogeneous electrode assembly, DC voltage, breakdown voltage, dielectric strength, nitrogen, oxygen, carbon dioxide, noble gases, ethane, butane, ethyl alcohol, hexamethyldisiloxane

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Zur Entstehung elektrischer Durchschläge in Gasen	3
2.1	Vorgänge bei der Zündung eines Durchschlags	3
2.1.1	Abläufe in einem Durchschlag	3
2.1.2	PASCHEN-Kurven	5
2.1.3	Metastabile Zustände	6
2.1.4	Zur Theorie des Durchschlagsverhaltens	7
2.2	Zusammenfassung einiger für die Durchschlagspannung wesentlicher Einflussgrößen	7
2.2.1	Ionisierungsenergie	7
2.2.2	Elektronegativität	7
2.2.3	Elektronenaffinität	8
2.2.4	Dissoziationsenergie	8
2.2.5	Anregungsenergien	9
2.2.6	Polarisierbarkeit	10
2.2.7	Querschnitte	10
2.2.8	Beschaffenheit der Elektrodenoberflächen	11
2.2.9	Relevante Daten zu den Einflussgrößen	13
3	Isoliergase	16
3.1	Anforderungen an Isoliergase für gasisolierte Leitungen	16
3.2	Zu den bisherigen Untersuchungen über Isoliergase	17
4	Versuchsaufbau und Messeinrichtung	20
4.1	Gasmischanlage	20
4.2	Entladungsgefäß	23
4.3	Messeinrichtung	24
4.4	Arbeitsablauf bei der Durchführung der Messungen	25
5	Messungen und Messergebnisse	27
5.1	Auswahl der zu untersuchenden Gase	27
5.2	Durchschlagspannungen von „Synthetischer Luft“ bei verschiedenen Drücken	28

5.3	Durchschlagspannungen von Gemischen aus Stickstoff, Sauerstoff und Edelgasen sowie von Stickstoff und Sauerstoff bei 0,8 MPa	29
5.4	Durchschlagspannungen von Gemischen aus N_2 , O_2 und CO_2 sowie einem Gemisch dieser Gase mit einem Zusatz von Ar bei 0,8 MPa	33
5.5	Durchschlagspannungen von Gemischen aus Stickstoff mit Ethan oder Butan bei 0,8 MPa	33
5.6	Durchschlagspannungen von Gemischen aus Stickstoff und verschiedenen anderen Gasen bei 0,1 MPa	36
5.7	Durchschlagspannungen von Gemischen aus Stickstoff und verschiedenen anderen Gasen bei 0,01 MPa	36
5.8	Diskussion der Messergebnisse	40
6	Resümee	45
7	Ausblick	47
	Literaturverzeichnis	48
	Abbildungsverzeichnis	51

1 Einleitung

Die elektrische Energieübertragung gewinnt immer mehr an Bedeutung, da der Energiebedarf kontinuierlich steigt. Aus Umweltgründen steht der Einsatz erneuerbarer Energiequellen im Vordergrund, wobei diese zwangsläufig in die bestehenden Übertragungsnetze zu integrieren sind. Da meist eine große Entfernung von der Erzeugung zu den Ballungszentren besteht, wie z.B. bei Offshore-Windparks, muss die erzeugte hohe Leistung über weite Entfernungen übertragen werden. Aus technischen und wirtschaftlichen Gründen eignet sich dazu besonders die Hochspannungs-Gleichstrom-Übertragung (HGÜ). Bei dieser Übertragungsart muss keine Blindleistung aufgewendet werden, es wird nur Wirkleistung übertragen. Ein weiterer technischer Vorteil ist das problemlose Koppeln von Netzen. Bei der Hochspannungs-Drehstrom-Übertragung (HDÜ) ist das Koppeln von Netzen verschiedener Frequenzen bzw. Leistungs-Frequenzregelungen nicht einfach möglich. Bei Gleichstrom gibt es darüber hinaus keine Stromverdrängung im Leiter und auch keine Wirbelstromverluste. Wirtschaftlich gesehen wird eine HGÜ bei langen Leitungen rentabel und günstiger als eine HDÜ. [1–3]

Da es heute schon viele Fälle gibt, bei denen ein Bau einer Hochspannungsfreileitung aus Umwelt- oder Platzgründen nicht mehr erwünscht ist, bleibt nur die Möglichkeit die Energie über Erdkabel zu übertragen. Bei der Übertragung von hohen Leistungen wird jedoch der finanzielle Aufwand sehr viel höher. Als Alternative dazu gibt es die gasisolierten Leitungen (GIL). Diese können für die Übertragung höherer Leistung über weitere Strecken eingesetzt werden. Ihr Aufbau ähnelt dem eines Kabels, bei dem das System nach außen hin abgeschlossen und abgeschirmt ist. Als Isolierung zwischen Gehäuse und Innenleiter wird ein Gas oder ein Gasgemisch verwendet. Ein weiterer Vorteil ist, dass die GIL im Außenraum eine sehr geringe magnetische Feldstärke aufweist. [1, 4]

In der aktuellen GIL wird heute als Isoliermedium Schwefelhexafluorid SF_6 (allenfalls in einem Gemisch mit Stickstoff) eingesetzt, da dieses Gas hervorragende chemische, dielektrische und thermische Eigenschaften aufweist. In ökologischer Hinsicht bietet jedoch das SF_6 einen großen Nachteil. Wegen des hohen Treibhauspotentials und der damit verbundenen umweltschädigenden Einflüsse auf die Ozonschicht (Global Warming Potential (GWP¹) = 23900) wird von der Verwendung von SF_6 und ähnlicher Substanzen abgeraten [5]. Es wird daher nach alternativen Gasen gesucht.

Mit dieser Fragestellung hat sich D. Imamovic in [6] beschäftigt. Bei diesen Untersuchungen wurden Durchschlagspannungen von Gemischen der Gase Stickstoff N_2 , Sauerstoff O_2 und Argon Ar gemessen, worauf im Kapitel 3 noch näher eingegangen wird.

¹SAR: Second Assessment Report (IPCC, 1996)

Die vorliegende Masterarbeit hatte zunächst zur Aufgabe, die Untersuchungen von [6] fortzuführen. Es sollten Durchschlagmessungen an Gemischen der genannten Gase in noch anderen Mischungsverhältnissen durchgeführt werden. Darüber hinaus sollte dann versucht werden, bei Stickstoff oder bei Stickstoff/Sauerstoffgemischen durch geringe Zumischungen von anderen Gasen, die einen relativ niedrigen GWP-Wert haben, noch höhere Durchschlagspannungen zu erzielen.

2 Zur Entstehung elektrischer Durchschläge in Gasen

2.1 Vorgänge bei der Zündung eines Durchschlags

Es gibt eine Reihe von zusammenfassenden Darstellungen über elektrische Gasentladungen, vorwiegend älteren Datums. Die grundsätzlichen Erkenntnisse wurden von Anfang bis Mitte des 20. Jahrhunderts gewonnen. In der Zwischenzeit sind viele neue relevante atomare Daten bestimmt und auf einigen Spezialgebieten der Gasentladungsphysik große Fortschritte erzielt worden. Bei einer Berücksichtigung der neuesten Daten werden gewisse Details in den Anschauungen über die Vorgänge in solchen Entladungen modifiziert werden müssen und neue Erkenntnisse hinzukommen. Bezüglich der elementarsten Vorgänge beim Zustandekommen einer *selbstständigen Gasentladung* bzw. eines Durchschlags in einem Gas werden sich aber wahrscheinlich keine gravierenden Änderungen in den Modellvorstellungen mehr ergeben. Nachstehend wird versucht, das Wesentlichste dieser Vorstellungen in kurzen Worten wiederzugeben, um einige der in den nachfolgenden Abschnitten gebrauchten Begriffe zu veranschaulichen. Bei der Erstellung der Kapitel 2.1 und 2.2 wurde vorwiegend die zusammenfassende Literatur zu „Elektrische Gasentladungen“ verwendet [7–13] und für physikalische und chemische Daten die Tabellenwerke [14, 15].

2.1.1 Abläufe in einem Durchschlag

Der Ablauf in einer elektrischen Gasentladung ist im Gegensatz zur Stromleitung in Metallen, Elektrolyten oder Halbleitern viel komplizierter. Die in einem Gas vorhandenen Atome oder Moleküle sind elektrisch neutral. Aus diesem Grund ist ein Gas bei niedrigen Feldstärken ein relativ guter Isolator. Freie Elektronen und Ionen als Ladungsträger sind nur in geringem Ausmaß vorhanden, wenn sie infolge der Einwirkung radioaktiver und kosmischer Strahlung sowie im Zusammenhang mit der Geschwindigkeitsverteilung der Gasteilchen entstehen. Zuzufolge dieser gibt es unter den Teilchen immer solche, die eine so hohe Geschwindigkeit haben, dass sie beim Stoß gegen ein anderes Teilchen eine Ionisation bewirken können.

Beim Anlegen einer niedrigen Spannung an zwei Elektroden in einem Gas kommt ein verschwindend kleiner Stromfluss zustande. Dieser Prozess wird als *unselbstständige Entladung* bezeichnet. Bei dieser Art von Entladung wird eine Energie- oder Ladungsträgerzufuhr von

außen benötigt, um Elektronen oder Ionen zu bilden. Die Elektronen in einer solchen Entladung können aber auch aus der negativen Elektrode, der Kathode, herrühren, was im späteren Verlauf einer Gasentladung im überwiegenden Maße der Fall sein kann. Für das Herauslösen der Elektronen aus der Kathode vor dem Auftreffen von Ionen sind im wesentlichen drei Mechanismen verantwortlich:

- *Photoemission*
- *Thermoemission*
- *Feldemission*

Beim Erhöhen der Spannung zwischen den Elektroden werden die vorhandenen Elektronen und Ionen in gegensätzlichen Richtungen immer schneller bewegt. Die Elektronen werden wegen ihrer viel geringeren Masse wesentlich mehr beschleunigt und erreichen höhere Driftgeschwindigkeiten als die Ionen. Sie stoßen auf ihrem Weg viel öfter als die Ionen mit Atomen zusammen, bei denen es dann zu Ionisation bzw. Anregungen kommen kann.

Die Ionisation eines gestoßenen Atoms oder Moleküls wird dann einsetzen, wenn das beschleunigte Elektron auf dem Weg bis zum Stoß, der *freien Weglänge*, eine genügend hohe kinetische Energie aufnehmen kann. Das eine Stoßionisation bewirkende Elektron wird nach dem Stoß erneut beschleunigt bewegt, desgleichen aber auch die neu entstandenen Ladungsträger, Elektron und Ion, die nun ebenfalls Stoßionisationen bewirken können. Die positiven Ionen, die zur Kathode wandern, setzen dort zusätzlich Elektronen frei, indem sie mit Leitungselektronen des Metalls rekombinieren. Die dabei frei werdende Bindungsenergie wird als Ablösearbeit für ein anderes Leitungselektron der Kathode verwendet, so dass solche dadurch aus der Kathode austreten können. Es kommt auf diese Weise zu einer lawinenartigen Zunahme an Ladungsträgern und damit zu einem entsprechend schnellen Anstieg der Leitfähigkeit der Gasstrecke. Man spricht dann von der Zündung einer selbstständigen Gasentladung (einer Entladung, die ihre Ladungsträger selbst produziert) bzw. dem *elektrischen Durchschlag* einer Gasstrecke.

Über diesen hier sehr grob geschilderten Mechanismus hinaus laufen gleichzeitig noch viele andere Prozesse ab, wie etwa Elektronen/Ion-Rekombinationen, Abbremsung und Einfang von Elektronen oder Moleküldissoziationen. Diese sind von Gas zu Gas in verschiedenem Ausmaß vorhanden und abhängig u.a. vom Gasdruck und den Feldkonfigurationen. Insbesondere bei mehratomigen Molekülgasen entstehen Bruchstücke verschiedenster Art, die sich ihrerseits wieder zu anderen, kurzzeitig existierenden Quasimolekülen mit neuen, eigenen Eigenschaften zusammensetzen können. In den meisten Fällen hat man dann bis zu einem gewissen Grad undurchschaubare Zustände vorliegen. Die komplexen Prozesse in einer Gasentladung werden in Abbildung 2.1.1 sehr grob veranschaulicht.

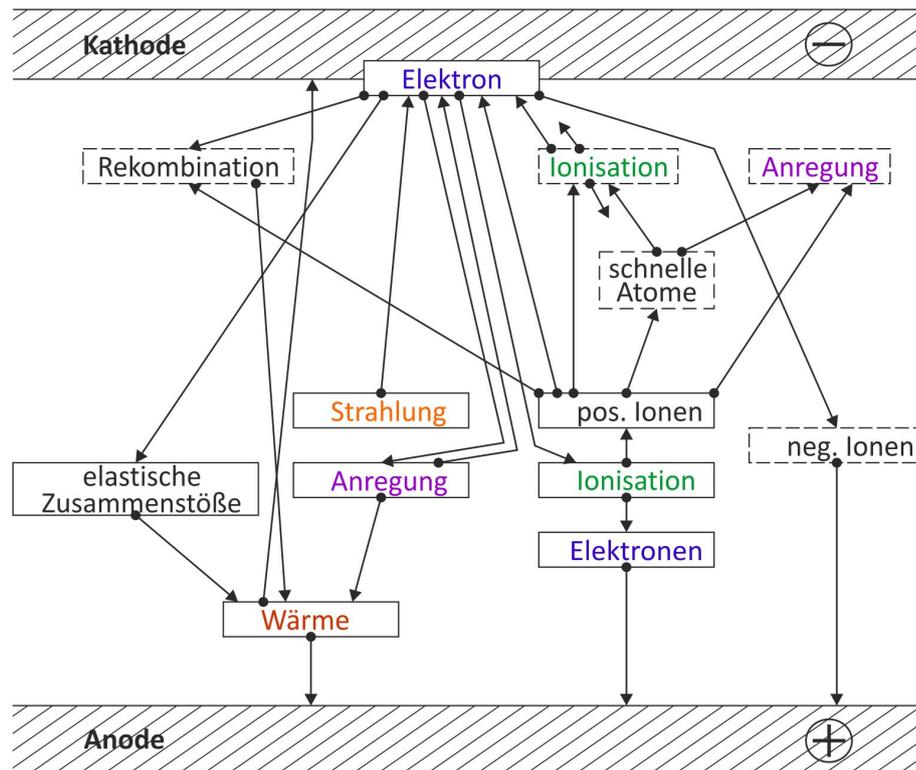


Abbildung 2.1.1: Schematische Darstellung elementarer Prozesse in Gasentladungen (aus [10])

2.1.2 PASCHEN-Kurven

Bei einer Verringerung des Gasdrucks nimmt die freie Weglänge der Ladungsträger zu und diese werden dadurch auf höhere Geschwindigkeiten beschleunigt. Es wird die Anzahl der Ionisationen größer und die Zündspannung zu einer selbstständigen Gasentladung immer niedriger je geringer der Gasdruck ist. Dies gilt allerdings nur bis zu einem bestimmten Minimaldruck. Denn mit dem Gasdruck nimmt proportional dazu die Teilchendichte und damit auch die Anzahldichte der erzeugbaren, stromliefernden Ladungsträger ab. Dadurch sinkt die Leitfähigkeit der Gasstrecke wieder und die Zündspannung steigt an. Der funktionelle Zusammenhang zwischen Zündspannung und dem Produkt von Gasdruck mal Elektrodenabstand pd wird *PASCHEN-Kurve* genannt. Der Verlauf einer solchen Kurve ist in Abbildung 2.1.2 beispielhaft dargestellt. Ausgehend vom Minimum nach „rechts“, wo die pd Werte zunehmen, zeigen die Kurven für die einzelnen Gase zumeist, bis zu einem bestimmten Druckbereich, einen weitgehend linearen Verlauf. Diese für die einzelnen Gase charakteristischen Kurven besitzen demnach alle ein individuelles Zündspannungsminimum, das beispielsweise für die Zündung und den Betrieb von Gasentladungslampen von großer Bedeutung ist.

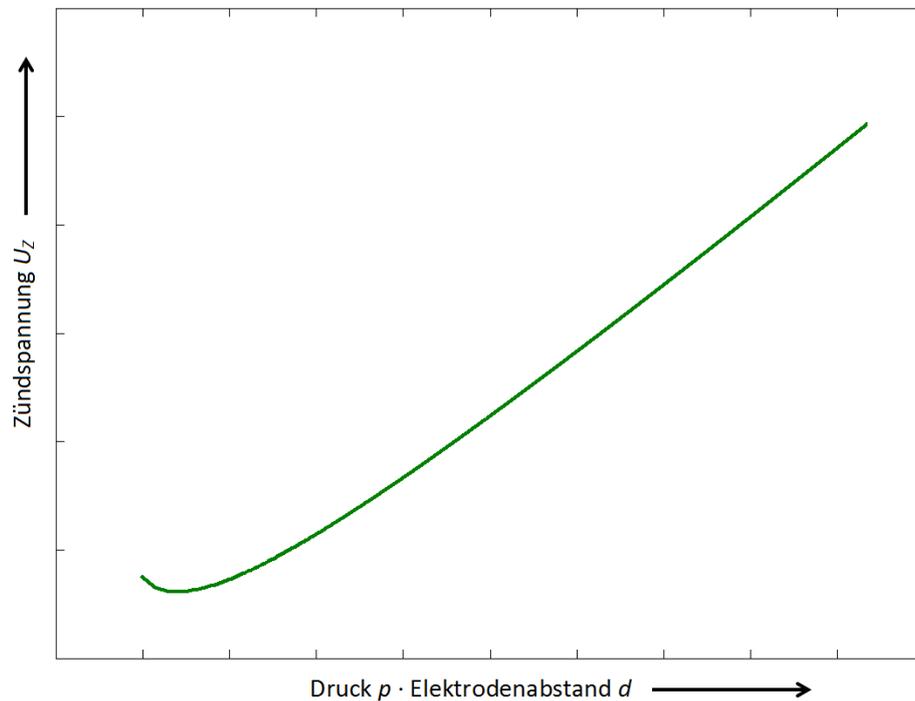


Abbildung 2.1.2: Charakteristischer Verlauf einer PASCHEN-Kurve

2.1.3 Metastabile Zustände

Der Vollständigkeit halber ist noch hinzuzufügen, dass schon im Anfangsstadium einer selbstständigen Gasentladung, vor der Zündung, neben den genannten Arten der Freisetzung von Elektronen unter bestimmten Bedingungen auch noch andere Freisetzungsmechanismen eine gewisse Rolle spielen können. Dies ist beispielsweise dann der Fall, wenn atomare Teilchen vorliegen, die sogenannte metastabile Zustände besitzen. Man versteht darunter Elektronen-Anregungszustände mit besonders langer mittlerer Lebensdauer. Während „normale“ Anregungszustände eine mittlere Lebensdauer (d.h. eine Zeitdauer bis zum spontanen Übergang zu einem tiefer liegenden Energieniveau unter Emission eines Lichtquants) in der Größenordnung von etwa 10^{-7} bis 10^{-9} sec haben, ist bei den metastabilen Anregungszuständen diese mittlere Lebensdauer im Allgemeinen sehr viel höher (10^{-2} bis 10^{-3} sec). Dies hat zur Folge, dass Teilchen in diesem Zustand bei Zusammenstößen mit anderen Teilchen ihre Anregungsenergie bevorzugt an diese abgeben. Wenn sich nun die gestoßenen Teilchen gerade schon in einem entsprechend hohen Anregungszustand befinden, dann kann der Stoß mit einem Teilchen metastabilen Zustands dazu führen, dass das gestoßene Teilchen ionisiert wird (PENNING-Ionisation). Die Edelgase beispielsweise besitzen derartige metastabile Zustände, die sehr „hoch liegen“ gegen die Ionisierungsgrenze zu. Dieser Sachverhalt ist für die geringen elektrischen Festigkeiten dieser Gase mitverantwortlich.

2.1.4 Zur Theorie des Durchschlagsverhaltens

Was die Theorie des Durchschlagsmechanismus anbelangt, so ist immer wieder versucht worden, die klassische Townsendtheorie durch Einfügen zusätzlicher Terme in die grundlegenden Gleichungen dahingehend zu erweitern, dass eine gewisse Übereinstimmung mit dem Experiment nicht nur bei Edelgasen erzielt wird. Bei den zweiatomigen Molekülgasen ist dies bereits nicht mehr in befriedigender Weise gelungen. Bei mehratomigen Molekülen ist man auf Grund der außerordentlichen Komplexheit der Vorgänge und dem Mangel an notwendigen atomaren Daten und Querschnitten nach wie vor weitgehend auf Vermutungen angewiesen.

Es ist aber bekannt, dass es bestimmte atomare bzw. molekulare Eigenschaften sowie reaktionskinetische Vorgänge gibt, die auf das Durchschlagsverhalten eines Gases bzw. Gasgemisches einen - von Fall zu Fall verschieden - starken Einfluss haben können. Im nachfolgendem Kapitel wurde versucht einige der wichtigsten dieser Einflussgrößen aufzuzeigen.

2.2 Zusammenfassung einiger für die Durchschlagspannung wesentlicher Einflussgrößen

2.2.1 Ionisierungsenergie

Die erste Ionisierungsenergie ist jene Energie, die einem von Feldern weitgehend ungestörten Atom oder Molekül zugeführt werden muss, um ein Elektron abzuspalten. Die Bereiche dieser Energien liegen zwischen der des Cäsiumatoms von 3,9 eV und der des Heliumatoms von 24,6 eV. Die zweite Ionisierungsenergie ist die Energie für die Abspaltung eines zweiten Elektrons. Sie liegt meistens mehr als doppelt so hoch als die erste und spielt daher in den meisten Gasentladungen eine untergeordnete Rolle. Die elektrische Festigkeit eines Gases, d.h. die Zündspannung einer selbstständigen Gasentladung bzw. die Durchschlagspannung eines Gases, hängt in der Regel nicht allein von der ersten Ionisierungsenergie der atomaren Teilchen ab.

Bei der Rekombination eines Ions mit einem Elektron wird die zur Ionisation aufgewendete Bindungsenergie wieder frei, als Lichtquant oder in Form von Zuwachs an kinetischer Energie der Teilchen bei einem Stoß mit einem dritten Teilchen. Die zeitliche Anzahl der Rekombinationen ist jedoch im Allgemeinen wesentlich geringer als die der Ionisierungen.

2.2.2 Elektronegativität

Elektronegativität ist eine Größe, die in der Chemie für das Zustandekommen einer chemischen Bindung eine Rolle spielt. Sie gibt an, wie groß die Tendenz eines Atoms in einem

Molekül ist, Bindungselektronen an sich zu ziehen. Die Angaben erfolgen in Form von Zahlenwerten für deren Errechnung verschiedene Beziehungen vorgeschlagen wurden. Die nach diesen Formeln für die einzelnen Atome jeweils errechneten Werte unterscheiden sich nicht sehr.

Die Zahlenwerte für die einzelnen Atome liegen zwischen Null (bzw. instabil) bei Edelgasen und dem Fluoratom bei 4,1 [14]. Wie die Erfahrung gezeigt hat, spielt die Elektronegativität offensichtlich auch für die Durchschlagspannung bei Gasen hoher Teilchendichte eine wichtige Rolle, insofern als die Atome bzw. Moleküle Elektronen auf ihrem Weg mehr oder weniger einfangen und diese dadurch kinetische Energie verlieren.

2.2.3 Elektronenaffinität

Die Elektronenaffinität ist definiert als die Energie, die frei wird, wenn ein Elektron sich an ein neutrales Atom oder Molekül anlagert. Voraussetzung ist dabei, dass sowohl das vorgegangene neutrale Teilchen als auch das dann entstehende negative Ion sich jeweils im Grundzustand befinden. Die Elektronenaffinität ist in Analogie zu der bei einer Elektron/Ion-Rekombination freiwerdenden Energie betrachtbar. Die Werte für die einzelnen Atome liegen zwischen 0 und 3,6 eV. Am höchsten sind sie - wie auch die der Elektronegativität - bei den Halogenatomen, da bei diesen eine besonders starke Tendenz besteht ein Elektron in der äußeren Schale aufzunehmen, um zu der dem stabilen Energieminimum entsprechenden Achtelektronen-Konfiguration zu kommen. Bei den Molekülen liegen die Elektronenaffinitäten, soweit das heute überblickt werden kann, vielfach auch bei relativ hohen Werten.

Bei sehr stoßbedingten Gasen, also solchen von hoher Teilchendichte bzw. hohem Druck und hoher Temperatur oder in starken elektrischen Feldern würde man erwarten, dass wegen der großen kinetischen Energien der stoßenden Teilchen und der relativ niedrigen Elektronenaffinität es gar nicht zu lang andauernder Bildung von solchen negativen Ionen kommen kann. Gleichwohl kann die Elektronenaffinität in gewisser Weise als ein Maß für die Bindungsfestigkeit eines angelagerten Elektrons betrachtet werden. Auf jeden Fall zeigt sich ein Einfluss der Elektronenaffinität auf die elektrische Festigkeit in gleicher Richtung wie die Elektronegativität, ist aber schwer von der letzteren zu trennen.

2.2.4 Dissoziationsenergie

Dies ist die Energie die aufgewendet werden muss, um eine Bindung zwischen Atomen eines Moleküls aufzubrechen. Dieses Zerschlagen spielt insofern eine Rolle, da dann die Eigenschaften des ursprünglichen Moleküls für die elektrische Festigkeit nicht mehr bestehen und die resultierenden Bruchstücke bzw. im Grenzfall die einzelnen Atome des Moleküls ganz andere Eigenschaften bezüglich elektrischer Festigkeit aufweisen können. Die Dissoziationsenergien liegen bei einem Molekül in der Regel niedriger als seine Ionisierungsenergien, insbesondere bei

großen Molekülen. Wenn dies der Fall ist, werden die Elektronen vorzugsweise durch das Verursachen der Dissoziationsvorgänge Energie verlieren und damit nicht mehr die für Ionisation erforderliche Energie besitzen.

2.2.5 Anregungsenergien

*Unelastische Stöße*² können neben Ionisations- und Dissoziationsvorgängen auch schon davor zu Anregungszuständen führen. Dies ist dadurch möglich, dass ein Atom oder Molekül außer dem Grundzustand noch andere gebundene Energiezustände aufweist. Diese Energiezustände (Energieniveaus) werden allerdings nur angeregt, wenn das stoßende Elektron gerade die dafür jeweils notwendige kinetische Energie besitzt. Bei Atomen sind dies zunächst die Zustände, bei denen eines der äußeren Elektronen auf eine der noch weiter außen liegenden möglichen „Bahnen“ gehoben wird. Bei Molekülen kommen noch andere mögliche Anregungszustände hinzu. Ein Molekül kann auch Energie dadurch aufnehmen, dass die Atome darin immer stärker gegeneinander schwingen oder dadurch, dass das Molekül immer stärker rotiert (bei einem Atom ist das Trägheitsmoment für nennenswerte Rotationsenergien zu gering). Änderungen von Schwingungs- wie auch von Rotationsenergie können in atomaren Bereich nur gequantelt, also in Stufen erfolgen (nur die Translationsenergie ist eigenartigerweise auch in der „Mikromechanik“ nicht gequantelt). Die Quantelung der Schwingungs- und der Rotationsenergie bei einem Molekül hat zur Folge, dass hier zusätzlich zu den Energieniveaus der Elektronenanregung sehr viele Energieniveaus der Schwingungen und der Rotation gegeben sind. Sie liegen in dichter Folge zwischen den Energieniveaus der Elektronenzustände. Je größer ein Molekül ist, umso mehr und dichter sind solche Energieniveaus vorhanden. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Elektron auf diese Weise durch einen Anregungsstoß seine kinetische Energie verliert, ist also beim Molekül ungleich größer als beim Atom. Bei einem derartigen unelastischen Stoß wird dem stoßenden Elektron Energie entzogen, so dass seine Geschwindigkeit auf nahezu Null abgebremst wird, um von da an erst wieder beschleunigt zu werden.

Durch unelastische Stöße, die zu Anregungszuständen führen, wird daher auch auf diese Weise die Stoßionisation atomarer Teilchen und damit die Produktion neuer Ladungsträger behindert, weil weniger Elektronen so hohe Geschwindigkeiten bzw. kinetische Energien erreichen, dass sie Stoßionisationen herbei führen können.

Auf Grund dieser Gegebenheiten können Moleküle, insbesondere mehratomige, in Gasentladungen ebenfalls eine Art „Löschwirkung“ haben bzw. eine Erhöhung der Durchschlagspannung bewirken. Dies gilt nicht nur für die ursprünglichen Moleküle des Gases sondern auch für solche, die infolge von Dissoziations- und Umlagerungsvorgängen u.U. nur für kurze Zeit neu

²Unelastische Stöße: Stöße, bei denen die Summe der kinetischen Energien der Stoßpartner nach dem Stoß niedriger ist als vor dem Stoß, weil ein Teil der anfänglichen kinetischen Energien in eine andere Energieform umgewandelt wurde.

entstehen („Quasimoleküle“, Excimere³). Derartige „sekundär“ entstandenen Moleküle können übrigens dann auch durch besondere Elektronegativität zündverzögernd wirksam sein.

2.2.6 Polarisierbarkeit

Eine weitere Größe, die mit der Durchschlagfestigkeit in Zusammenhang gebracht wird, ist die Polarisierbarkeit α der Gasmoleküle in einem elektrischen Feld. Sie ist definiert als der Proportionalitätsfaktor zwischen wirkender Feldstärke E und dadurch entstehendem Dipolmoment p des Moleküls

$$\vec{p} = \alpha \vec{E}. \quad (2.1)$$

α ist im Allgemeinen eine tensorielle Größe, weil die Verformbarkeit eines Moleküls nach verschiedenen Richtungen hin unterschiedlich sein kann. Für qualitative Vergleiche wird dann in der Regel ein skalarer Mittelwert von α verwendet.

In der Literatur findet man einen Hinweis darauf, dass die Durchschlagfestigkeit eines Gases mit der Polarisierbarkeit seiner Moleküle bei einer bestimmten Gruppe von Molekülen ansteigt. Dies wird darauf zurückgeführt, dass beim Stoß eines Elektrons gegen ein leicht polarisierbares Molekül dieses mehr „verformt“ wird und damit das Elektron eher vorübergehend einfängt [16]. Bei hohen Feldstärken erwartet man das Umgekehrte: Es ist bekannt, dass Atome eines Gases durch Einwirkung eines sehr starken elektrischen Feldes allein durch die Feldkraft ionisiert werden können. Die Feldkraft ist so groß, dass dem Teilchen ein Elektron „entrissen“ wird [17]. Es ist daher naheliegend anzunehmen, dass bei Feldstärken, die unter dieser ionisierenden Feldstärke liegen, die Energie für eine Stoßionisation geringer ist als die tabellarische Ionisationsenergie für das ungestörte Teilchen; und zwar umso geringer je stärker das Teilchen zu einem Dipol auseinander gezogen ist, d.h. je größer seine Polarisierbarkeit ist. (Messungen von Ionisierungsenergien polarisierter Teilchen sind offensichtlich noch nie erfolgt.)

Als Folge dieser verringerten Ionisierungsenergie in starken elektrischen Feldern müsste bei einer gleichartigen Gruppe von Molekülen die Durchschlagfestigkeit mit zunehmender Polarisierbarkeit der Moleküle abnehmen. Wie Messungen bei inhomogenen Feldern gezeigt haben [6], tritt dieser Mechanismus aber erst bei höheren Feldstärken auf.

2.2.7 Querschnitte

Fast jede Art von Reaktion, die beim Zusammentreffen zweier oder mehrerer Teilchen stattfindet, tritt mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit ein. Beispielsweise beim Stoß eines

³Excimer: Kurzlebiger molekularer Zustand, bei dem wenigstens eines der enthaltenen Atome sich im angeregten Zustand befindet.

Elektrons gegen ein atomares Teilchen, eine Ionisation oder eine Anregung in einen bestimmten Zustand, eine Anlagerung des Elektrons an ein atomares Teilchen oder die Dissoziation eines Moleküls. Ein Maß für diese Wahrscheinlichkeit ist der sogenannte Querschnitt dieser Reaktion. Die Querschnitte für alle möglicherweise eintretenden Reaktionen in einer Gasentladung müssen bekannt sein, wenn man Aussagen über die Vorgänge in dieser Entladung, beispielsweise die Anzahldichten der neu entstandenen Teilchen oder darüber hinaus auch die Veränderungen äußerer Parameter, wie z.B. die elektrische Festigkeit der Gasstrecke machen will. Erschwerend kommt hier noch dazu, dass diese Querschnitte im Allgemeinen von der Energie der stoßenden Elektronen abhängen, die ja ihrerseits noch dazu keine einheitliche Geschwindigkeit haben [18]. Besonders unübersichtlich werden die Verhältnisse bei mehratomigen Molekülgasen. Hier entsteht in einer Entladung durch Auseinanderbrechen der Moleküle in mehr oder weniger große Bruchstücke eine außerordentlich große Vielfalt von verschiedensten neuen Teilchen. Für deren Entstehung, wie auch für Neuaggregationen der Bruchstücke zu anderen Molekülen bzw. Quasimolekülen oder Excimeren sind wiederum die jeweiligen Querschnitte maßgebend. In der Regel kennt man nun nicht einmal alle durch das Auseinanderbrechen der Moleküle neu entstehenden Teilchen. In den seltenen Fällen, wo die unmittelbar ersten Bruchstücke bekannt sind, weiß man dann meist noch immer nicht die Querschnitte der Entstehungs- und dann Umlagerungsreaktionen und schließlich der Wechselwirkungen der neu entstandenen Teilchen mit den Elektronen.

Für die bei den Untersuchungen zur vorliegenden Arbeit relevanten Gasteilchen sind derzeit noch zu wenige gesicherte Daten über Querschnitte bekannt, um solche in Überlegungen über ihre Einflüsse auf die elektrischen Festigkeiten der untersuchten Gase bzw. Gasmischungen einbeziehen zu können.

2.2.8 Beschaffenheit der Elektrodenoberflächen

Die strukturelle und chemische Beschaffenheit der Elektrodenoberflächen spielt für die elektrische Festigkeit einer Gasstrecke u.U. eine ganz entscheidende Rolle. Das Zünden einer selbstständigen Gasentladung bzw. der elektrische Durchschlag einer Gasstrecke, ist meist stark bestimmt durch die Emission von Elektronen aus der Kathode. Die Stromdichte dieser Elektronen wird, wie in Kapitel 2.1 erwähnt, hauptsächlich durch vier Effekte besonders bestimmt: durch Photoemission (lichtelektrischer Effekt), Thermoemission, Feldemission sowie nachfolgend durch das Auftreffen von Ionen auf die Kathodenoberfläche.

Im ersten Fall werden die Elektronen durch einfallende Lichtquanten freigesetzt. Dieser Vorgang spielt meist erst dann eine Rolle, wenn in der Gasentladung Lichtemission einsetzt.

Die thermische Elektronenemission hängt mit der thermischen Bewegung der Elektronen in der Elektrode zusammen. Der dadurch bedingte, zu der Anode hin fließende Elektronenstrom ist von der Temperatur T und von den Oberflächeneigenschaften der Kathode abhängig. Die

diesbezügliche Stromdichte I_S wird durch die RICHARDSON-(DUSHMAN)-Gleichung [7] beschrieben:

$$I_S = A \cdot T^2 \cdot e^{-\frac{B}{T}}. \quad (2.2)$$

Die Konstante A in dieser Gleichung ist eine universelle Konstante, gilt also für alle Metalle gleich, allerdings nur bei reinen, gasfreien Metalloberflächen. In der Realität kann diese Konstante durch spezielle chemische und festkörperphysikalische Eigenschaften der Oberfläche um mehrere Größenordnungen höher sein. B ist die Ablösearbeit für ein Elektron.

Der Dritte Einfluss, sind die Kräfte die das Feld auf die Elektronen im Bereich der Kathodenoberfläche ausüben. Durch Verringerung der Potenzialbarrieren, wie dies von SCHOTTKY beschrieben wurde, kommt es zu einem Austritt von Elektronen aus der Kathodenoberfläche. Der Einfluss der Feldstärke auf die dadurch entstehende Stromdichte I ist gegeben durch

$$I = c_1 \cdot E^2 \cdot e^{-\frac{c_2}{E}}. \quad (2.3)$$

Die Formel 2.3 wurde von der SCHOTTKY-Formel ausgehend von FOWLER und NORDHEIM erweitert. Sie haben bewiesen, dass Elektronen schon bei viel kleineren Geschwindigkeiten austreten können als SCHOTTKY angenommen hat [8, 13]. Die Konstanten c_1 und c_2 stellen Größen für die Eigenschaften der Elektrodenoberfläche dar, wie z.B. das Austrittspotential. In Abbildung 2.2.1 ist der prinzipielle Verlauf einer Funktion $E^2 \cdot e^{-1/E}$ und im Vergleich dazu einer e-Funktion $u \cdot e^E$ (mit einer Konstante u) aufgezeichnet.

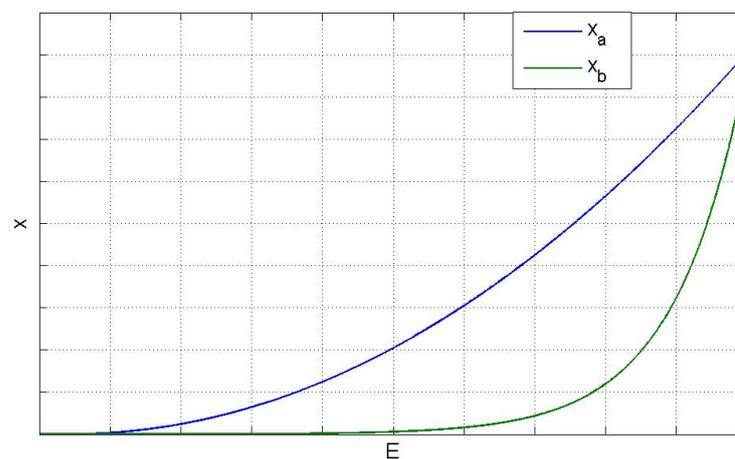


Abbildung 2.2.1: Gegenüberstellung der Funktionen $x_a = E^2 \cdot e^{-1/E}$ und $x_b = u \cdot e^E$

Wie ein Vergleich von Gleichung 2.2 mit Gleichung 2.3 zeigt, ist die funktionelle Abhängigkeit der Stromdichte von der elektrischen Feldstärke gleich wie die von der Temperatur. Dabei ist zu bedenken, dass die absolute Temperatur einer Kathode sich maximal um etwa eine Größenordnung von der Zimmertemperatur nach „oben“ ändern kann, während die Werte

der Feldstärke an einer Kathodenoberfläche bei gleichem Potenzial um viele Größenordnungen variieren kann. Sie hängt u.a. von der Krümmung der Oberfläche ab, und kann daher an mikroskopisch kleinen Spitzen, wie sie oft zwangsläufig an Mikrokristalliten vorliegen, außerordentlich hohe Werte annehmen.

In diesem Zusammenhang spielen auch Oberflächenbeschichtungen eine Rolle. Meistens haben schon die an den Elektroden immer vorhandenen, nicht „abpumpbaren“ Gasbeläge, beispielsweise wenn sie von einem anderen, vorher verwendeten Gas herrühren, einen verfälschenden Einfluss auf die elektrische Festigkeit einer Gasstrecke.

Oberflächenbeschichtungen oder schon allein chemische Veränderungen an der Oberfläche spielen jedoch nicht nur bezüglich der durch die elektrische Feldstärke bedingten Freisetzung von Elektronen eine Rolle, sondern auch im Zusammenhang mit der zuvor schon erwähnten Freisetzung von Kathodenelektronen durch auftreffende positive Ionen, was als der vierte wesentliche Elektronenemissions-Mechanismus anzusehen ist. Insbesondere dielektrische Schichten werden also zwangsläufig nicht nur die Feldemission, sondern auch die Freisetzung von Elektronen durch auftreffende Ionen herabsetzen. (Für Ladungsträger, die im Gasraum vor der Kathodenoberfläche gebildet werden, spielt naturgemäß nur eine durch eine allfällig vorhandene Elektrodenspitze hervorgerufene hohe Feldstärke eine Rolle, unabhängig vom Grad des Elektronenaustritts aus der Kathode). Die Präparation der Elektrodenoberflächen muss daher mit besonderer Sorgfalt erfolgen, was bei vielen früheren Untersuchungen nicht ausreichend geschehen ist, wie sich aus den z.T. sehr voneinander abweichenden Ergebnissen schließen lässt. Im Kapitel 5.8 „Diskussion der Messergebnisse“ wird noch näher darauf eingegangen.

2.2.9 Relevante Daten zu den Einflussgrößen

In der nachfolgenden Tabelle sind, soweit sie gefunden werden konnten, atomare bzw. molekulare Daten zusammengestellt, die im Zusammenhang mit den Ergebnissen der im Rahmen der vorliegenden Masterarbeit durchgeführten Untersuchungen von Interesse sind. Wenn man die einzelnen Werte mit den in der Literatur vorhandenen Ergebnissen der Messungen der elektrischen Festigkeiten von Gasen vergleicht, so sieht man, dass in der Regel nicht nur eine dieser Einflussgrößen allein für die elektrische Festigkeit der Gase ausschlaggebend sein kann. Beispielsweise kann die Ionisierungsenergie eine ausschlaggebende Rolle spielen, ist sie aber sehr oft auch nicht. So müsste der ersten Ionisierungsenergie nach die elektrische Festigkeit von Helium weit höher liegen als die von Stickstoff. In Wirklichkeit ist es gerade umgekehrt: Die elektrische Festigkeit von Helium beträgt größenordnungsmäßig nur etwa 1/10 der von Stickstoff. Oder: In der Literatur findet man mehrfach Nachweise dafür, dass die elektrische Festigkeit eines Gases mit der Molekülmasse der Teilchen ansteigt [19, 20]. Dagegen spricht beispielsweise: Die Molekülmasse von He ist doppelt so hoch wie die von H_2 . Die elektrische Festigkeit von He beträgt nur etwa 1/3 der von H_2 .

In der Literatur wird die Durchschlagfestigkeit gelegentlich auch noch mit anderen Eigenschaften der Gase wie z.B. Siedepunkt oder Dichte in Verbindung gebracht. Meist gilt dies allerdings nur für eine bestimmte Gruppe von Molekülen. Es scheint aber, dass es sich hier um eher „sekundäre“ Abhängigkeiten handelt, die durch ein bestimmtes Zusammenspiel der hier aufgelisteten primären Einflussgrößen zustande kommt.

Tabelle 2.1: Daten relevanter Atome und Moleküle ^a

Atome und Moleküle	Relative Atom- bzw Molekülmasse	Ionisierungsenergie	Elektro-negativität	Elektronen-affinität	Dissoziationsenergie ^b	Polarisierbarkeit	Elektrische Festigkeit ^c
	–	eV	–	eV	eV	Å ³	kV/cm
He	4,003	24,59	(0)	(0)	–	0,2050522	3,7
Ar	39,948	15,76	(0)	(0)	–	1,6411	6,7
Ne	20,180	21,56	(0)	(0)	–	0,39432	4,2
N ₂	28,014	15,58	(0)	(0)	9,77	1,7403	35,4
O ₂	31,998	12,07	–	0,45	5,15	1,5689	27,1
N	14,006	14,53	3,04	0,3	–	1,1	–
O	15,999	13,62	3,44	1,46	–	0,802	–
NO	30,006	9,26	–	0,026	6,53	1,7	–
NO ₂	46,006	9,58	–	2,37	3,17	3,02	–
N ₂ O	44,010	12,89	–	(0)	1,731	3,03	51,1
CO ₂	44,010	13,77	–	–	10,0	2,911	24,4
CO	28,010	14,00	–	–	11,13	1,95	42,4
C ₂ H ₆ Ethan	30,069	11,56	–	–	4,35	4,47	24,4
C ₄ H ₁₀ Butan	54,091	10,53	–	–	4,25	8,2	44,4
C ₂ H ₆ O Ethylalkohol	46,068	10,43	–	–	4,04	5,41	–
C ₆ H ₁₈ OSi ₂ Hexamethyldisiloxan	162,377	–	–	–	–	–	–
SF ₆	146,055	15,32	4,66 [6]	1,20	4,05	6,54	85 [21]
CO ₃	–	–	–	2,69	–	–	–
F	18,998	17,42	3,98	3,40	–	0,557	–
Cl	35,446	12,97	3,16	3,61	–	2,18	–
Si	28,085	8,15	1,90	1,39	–	5,53	–
H	1,008	13,59	2,20	0,75	–	0,666793	–
C	12,011	11,26	2,55	1,26	–	1,67	–

^a Daten vorzugsweise entnommen aus [15]^b Umrechnung 1 kJ/Mol = 0,0103427 eV (aus [15])^c des Gases bei 0,1 MPa, 20 °C für 50 Hz Wechselspannung (aus [7])

3 Isoliergase

3.1 Anforderungen an Isoliergase für gasisolierte Leitungen

Schwefelhexafluorid ist das am häufigsten verwendete Isoliergas (neben Luft bzw. Stickstoff) in der elektrischen Energieversorgung. Auf Grund der hervorragenden Isolationseigenschaften wie z.B. hohe elektrische Festigkeit und der Lichtbogenlöschfähigkeit. SF_6 findet vorwiegend Anwendung in gasisolierten Leistungsschaltern, Transformatoren, Schaltanlagen und Leitungen. Jedoch hat dieses Gas ein hohes Treibhauspotential und sollte aus Umweltgründen reduziert bzw. nicht mehr verwendet werden. Eine Möglichkeit das SF_6 zu reduzieren sind SF_6/N_2 - Gemische. Derartige Gemische können jedoch nur in gasisolierten Leitungen angewendet werden, da SF_6/N_2 eine geringere Lichtbogenlöschfähigkeit als SF_6 aufweist. Ein vergleichbares und gleichzeitig umweltfreundliches Gas oder Gasgemisch ist offensichtlich bis heute noch nicht bekannt. Die einzigen derzeit bekannten Alternativen zu SF_6 mit hohen elektrischen Festigkeiten sind andere halogenhaltige Gase, die allerdings auch ein hohes Treibhauspotential aufweisen oder negative Eigenschaften gegenüber SF_6 haben, wie z.B. dass sie toxisch sind. [22–25]

Nachfolgend werden einige Anforderungen für ein GIL-Gas aufgelistet: [23, 24]

Elektrische Eigenschaften: hohe elektrische Festigkeit (weit höher als die von Luft), unempfindlich gegenüber der Oberflächenrauigkeit des Leiters und frei herumbewegende Partikel, gute Selbstheilungseigenschaften und keine Bildung von Zersetzungsprodukten.

Chemische und Physikalische Eigenschaften: gute Eigenschaften um Elektronen zu bremsen oder einzufangen, geringer Ionisierungsquerschnitt, chemisch stabil und inert (keine Reaktion mit anderen Isolierstoffen, Gasbestandteilen oder Komponenten in der Anlage), hoher Dampfdruck, hohe Wärmeleitfähigkeit, nicht entzündbar.

Langzeiteigenschaften: stabile dielektrische Eigenschaften über einen längeren Zeitraum, keine Flüssigkeitsbildung bei niedrigen Außentemperaturen.

Politische und Umwelt-Anforderungen: umweltverträglich, nicht toxisch, nicht explosiv, leicht zu recyceln, verfügbar in großen Mengen, niedriger Preis, leichte Speicherbarkeit.

3.2 Zu den bisherigen Untersuchungen über Isoliergase

Elektrische Durchschläge in Gasen sind ein Spezialgebiet der Gasentladungsphysik. Die ersten experimentellen Untersuchungen, die hauptsächlich an Edelgasen bei niedrigen Drücken durchgeführt wurden, begannen schon zu Anfang des vorigen Jahrhunderts im Zusammenhang mit der damals entwickelten *Townsend'schen Theorie*. Sie hatte den Zündvorgang einer Gasentladung erstmals elementar beschrieben. Aus ihr geht bereits hervor, dass die Zündspannung eines Gases, ausgehend von einem bestimmten Minimum, mit dem Druck zunimmt.

Die ersten systematischen Untersuchungen über das Zünd- bzw. Durchschlagsverhalten von Gasen bei Atmosphärendruck und höheren Drücken begannen etwa in den Dreißigerjahren. Damals wurden bereits Untersuchungen an zwei- und mehratomigen Molekülgasen durchgeführt. Dabei erkannte man bald, dass die elektrische Festigkeit solcher Gase nicht nur mit dem Druck sondern vielfach auch mit der „Molekülgröße“ zunimmt. Im Besonderen wurde auch festgestellt, dass der Einbau von Halogenatomen, insbesondere Fluor und Chlor, in ein Gasmolekül einen starken Anstieg der elektrischen Festigkeit mit sich bringt. Im Jahr 1940 wurde in den USA bereits ein Patent erteilt, dass die Verwendung von dem heute verbreiteten Isoliergas SF_6 in einem gasisolierten Kabel vorschlägt [26].

Bald nach dem Krieg, in den Fünfzigerjahren, begannen umfangreiche Forschungsarbeiten auf der Suche nach noch „besseren“ Isoliergasen, an mehreren Orten. Dabei gab es auch Arbeiten, die sich mit den elektrischen Festigkeiten von speziellen Kohlenwasserstoffgasen beschäftigten. Sie sind vor allem deshalb interessant, weil sie mit großer Sorgfalt unter Reinstbedingungen durchgeführt wurden. Die Apparaturen bestanden zum Großteil aus Glas, wurden ausgeheizt und viele Stunden lang auf weniger als 10^{-6} Pa ausgepumpt, um die zwangsläufig an den Elektrodenoberflächen absetzenden Gasbeläge zu entfernen. Untersucht wurden beispielsweise homologe Reihen wie Methan bis Hexan oder eine analoge Reihe mit jeweils einer oder mehreren Doppelbindungen im Molekül. Dabei wurde festgestellt, dass die elektrische Festigkeit dieser Gase mit der Molekül-Kettenlänge zunimmt und bei den ungesättigten Molekülen größer ist als bei den gesättigten. Die Messungen erfolgten allerdings nur bis zu Drücken von etwa 0,02 MPa. [19, 27–29]

Wie sich später zeigte, sind diese Durchschlagswerte nicht immer - entsprechend einer PASCHEN-Kurve - in linearer Extrapolation auf höhere Drücke erweiterbar. Man hat auch festgestellt, dass, jeweils innerhalb bestimmter Gruppen von Gasen, die elektrische Festigkeit mit der Ionisierungsenergie, dem Siedepunkt, der Dichte bzw. der Molekülmasse oder der Polarisierbarkeit seiner Moleküle zunimmt (siehe z.B. [16, 20]).

Der weitaus überwiegende Teil aller Messungen der elektrischen Festigkeit beschäftigt sich bis heute mit Gasen, deren Moleküle Halogenatome enthalten. Man findet in der Literatur lange Listen unzähliger Gase, die schon untersucht oder vorgeschlagen wurden (siehe z.B. [20, 30]). Nahezu alle dieser sind „halogenhaltige Gase“, enthalten Moleküle mit wenig-

tens einem Halogenatom (meistens Fluor). Bei der Durchsicht der Listen dieser Gase fällt auf, dass die elektrische Festigkeit hier weniger mit der Molekülmasse sondern mit der Anzahl der enthaltenen Fluor- oder Chloratome ansteigt. Bis heute am weitesten verbreitet ist das SF_6 , das - wie schon erwähnt - neben großer elektrischer Festigkeit, besten Lichtbogen-Löscheigenschaften auch noch andere günstige Eigenschaften besitzt: es ist nicht toxisch, nicht brennbar und hat günstige thermodynamische Eigenschaften. Ein großes Problem sind seine umweltschädigenden Eigenschaften. Es hat eine atmosphärische Lebensdauer von 3200 Jahren und einen GWP-Wert, der 23900 mal höher ist als der von Kohlendioxid [5].

Später wurden auch andere halogenhaltige Gase gefunden, die noch bessere elektrische Festigkeiten aufweisen, wie z.B. das Dichlordifluormethan, die aber andere Nachteile haben. Kürzlich wurde eine neue Gruppe von Isoliergasen vorgeschlagen: die Perfluorketone. Es sind Substanzen, bei denen am Keton- CO „links“ und „rechts“ kurze aliphatische Gruppen hängen, in denen alle Wasserstoffatome durch Fluoratome ausgetauscht sind, beispielsweise von der Art $CF_3CF_2C(O)CF(CF_3)_2$. Verschiedene Gase dieser Gruppe haben ebenfalls weit höhere elektrische Festigkeiten als das SF_6 . Sie werden derzeit an mehreren Orten eingehend untersucht. [31]

Interessanterweise gibt es generell relativ wenige Daten über die elektrischen Festigkeiten von Gasgemischen, obwohl namhafte Leute auf diesem Gebiet darauf hingewiesen haben, dass mehr Untersuchungen an Gemischen mit zwei oder besser noch mehr Komponenten durchgeführt werden sollten (siehe z.B. [18]). Viele Untersuchungen wurden nur bei Gemischen von SF_6/N_2 , in geringem Umfang auch von SF_6/He durchgeführt [24]. Von den Gemischen umweltfreundlicherer Gase gibt es hauptsächlich Daten der elektrischen Festigkeiten von CO_2/N_2 -Gemischen (siehe z.B. [32], [33]). Bei einem Vergleich derartiger Daten von verschiedenen Autoren hat man naturgemäß immer zu berücksichtigen, dass deren Untersuchungen meist unter verschiedenen experimentellen Bedingungen, wie Elektrodenkonfiguration oder zeitlichem Verlauf der angelegten Spannung, durchgeführt wurden.

Man geht davon aus, dass letztlich alle halogenhaltigen Gase als umweltschädigend anzusehen sind. Desgleichen auch die mitunter als Alternativgase vorgeschlagenen Oxide von Schwefel oder Stickstoff SO_2 und N_2O . Reine Kohlenwasserstoff-Gase bei hohem Druck scheiden aus, da es, wie auch hier im Rahmen der vorliegenden Arbeit diesbezüglich durchgeführte Experimente zeigten, bei Durchschlägen zu Kohlenstoffausscheidungen in Form kleiner Partikel kommen kann, die dann eine Abnahme der elektrischen Festigkeit bewirken.

In den letzten Jahren ist zunehmend ein Trend zur Auffindung von Isoliergasen entstanden, die weniger oder nicht umweltschädigend sind. Eingehende Überlegungen in dieser Richtung sind in [6] durchgeführt worden. Der Autor kam zum Schluss, dass von allen denkbaren Gasen nur Stickstoff, Sauerstoff und die Edelgase als am wenigsten umweltschädigend in Frage kommen, wobei letztere in reiner Form wegen ihrer geringen elektrischen Festigkeiten wegfallen. Ausgeschlossen wurde auch Kohlendioxid, das von anderen Autoren doch als „tragbar“ angesehen wird. Es wurden in [6] im großen Umfang Gemische der genannten Gase untersucht. Die

Messungen erfolgten weitgehend bei Gasdrücken bis 0,8 MPa mit drei verschiedenen Elektrodenanordnungen (homogenes, inhomogenes und quasi-homogenes Feld). In der Literatur findet man verschiedentlich die Feststellung, dass für Luft (im wesentlichen 80 % N_2 /20 % O_2) höhere Durchschlagspannungen als für reinen Stickstoff erhalten wurden. In [6] wurde festgestellt, dass bei bestimmten Mischungsverhältnissen von Stickstoff und Sauerstoff z.T. ausgeprägt höhere Durchschlagswerte als bei den reinen Gasen erhalten werden.

Angeregt durch Hinweise aus der Literatur, dass bestimmte instabile Molekülverbindungen (Quasimoleküle) in Gasentladungen existieren können, wurden die genannten Gase bzw. Gasgemische auch mit Zumischungen von Argon untersucht. Dabei zeigte sich, dass bei geringen Zumischungen von Argon (5 %) zusätzliche Erhöhungen der Durchschlagspannung auftreten, was als ein besonders interessantes Ergebnis der Arbeit angesehen werden kann.

Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es, diese Untersuchungen fortzusetzen, zunächst bei weiteren Mischungsverhältnissen von N_2/O_2 , dann bei Gemischen von $N_2/O_2/Ar$, mit Austausch von Ar durch andere Edelgase. Anschließend sollen auch Messungen an Gemischen von N_2/CO_2 und schließlich an mehrkomponentigen Gemischen der genannten Gase durchgeführt werden. In Anbetracht der Tatsache, dass Kohlenwasserstoff-Gase den Angaben in der Literatur entsprechend mit steigender Molekülmasse zunehmend höhere elektrische Festigkeiten aufweisen, sollen schließlich einige dieser Gase in geringen Zumischungen zu Stickstoff auf ihren Einfluss bezüglich einer Änderung der elektrischen Festigkeit untersucht werden.

Alle Messungen sollten stichprobenartig in gewisser Variationsbreite der zu Stickstoff zugemischten Gase erfolgen, um allfällige Richtungen herauszufinden, bei deren eingehenderer Verfolgung in späteren Untersuchungen Gemische mit noch wesentlich höheren elektrischen Festigkeiten gefunden werden könnten.

4 Versuchsaufbau und Messeinrichtung

4.1 Gasmischanlage

Nachstehend wird das Konzept und der Aufbau der Gasmischanlage beschrieben. In Abbildung 4.1.1 ist der schematische Aufbau dargestellt. Die gesamte Anlage ist für einen Maximaldruck von 1,2 MPa ausgelegt. Es können bis zu drei verschiedene Gase gemischt werden, wobei der dritte Eingang auch für Dämpfe von Flüssigkeiten verwendet werden kann. Über Druckreduzierventile (Hochdruck 20 MPa, Niederdruck 1 MPa) und Dosierventile werden die Gase in die Anlage eingebracht. Durch die Verwendung von Dosierventilen können die Mischungsverhältnisse über die Drücke der zu vermischenden Gase eingestellt werden. Mit Hilfe von Kugelhähnen können alle Zugänge wahlweise geöffnet oder geschlossen werden.

Die Drücke werden mittels eines piezoelektrischen Drucksensors über das Steuergerät APR 266 (Fa. Pfeiffer-Vakuum) gemessen und angezeigt. Die Messgenauigkeit dieses Sensors beträgt 2% F.S. (Full Scale). Analog-Manometer dienen zusätzlich zur groben Überprüfung des Druckes. Die Gasmischung wird in einer Mischgasflasche oder im Entladungsgefäß direkt erzeugt.

Vor der Herstellung eines Mischgases wird das ganze System mittels einer Vakuumpumpe auf weniger als 0,1 Pa evakuiert, was mit einem digitalen Vakuummessgerät über das Steuergerät TPG 281 gemessen und angezeigt wird. Im Hinblick auf den geplanten Einsatz von brennbaren Gasen musste eine niedrige Leckrate sichergestellt werden (Vermeidung des Ansaugens von Luft). Zur Bestimmung der Leckrate wird nach dem Schließen des Ventils zur Vakuumpumpe diese über die Druckzunahme Δp und das Volumen V_{geom} in einer Zeit t berechnet (siehe Formel 4.1 aus [34])

$$L_{Vak} = \frac{\Delta p \cdot V_{geom}}{t}. \quad (4.1)$$

Es wurde vor jedem Mischvorgang dafür gesorgt, dass die ermittelte Leckrate vor dem Befüllen der Mischgasflasche unter $2 \cdot 10^{-4} \text{ mbar m}^3 \text{ s}^{-1}$ liegt.

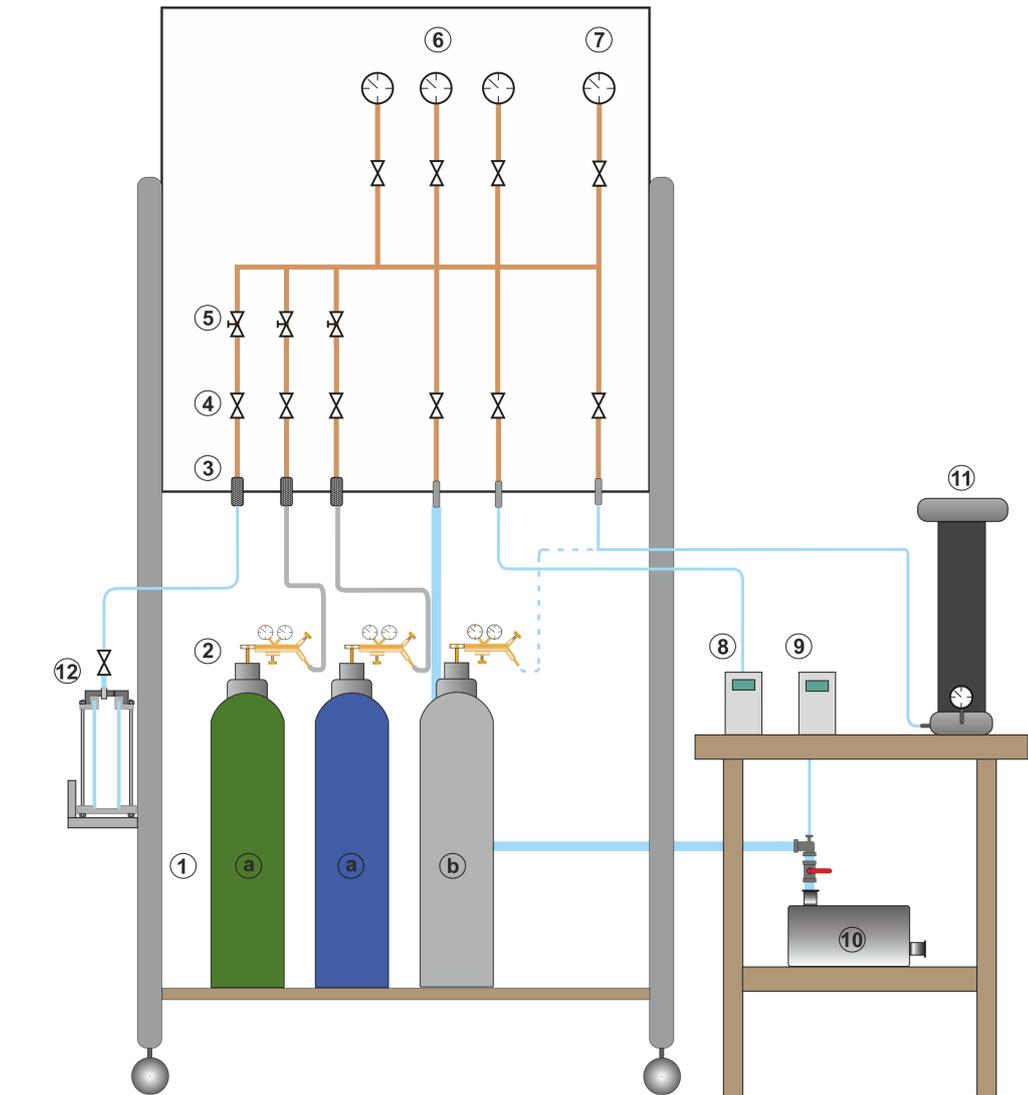


Abbildung 4.1.1: Schematischer Aufbau der Gasmischanlage

1a Gasflaschen mit den Ausgangsgasen, 1b Mischgasflasche; 2 Druckreduzierventile; 3 Übergänge von flexiblen Leitungen zu Kupferrohren (Innendurchmesser 6 mm); 4 Kugelhähne; 5 Dosierventile; 6 Manometer, Analoganzeige (Druckbereiche: 0-1 MPa, 0-0,1 MPa, 0-0,001 MPa); 7 Vakuum-Manometer, Analoganzeige; 8 Piezoelektrischer Drucksensor, Digitalanzeige (Active Piezo Transmitter APR 266, 0,1 bis 1100 hPa); 9 Vakuummessgerät, Digitalanzeige (Active Pirani Transmitter TPR 281 0,0005 bis 1000 hPa); 10 Vakuumpumpe (Pfeiffer Vacuum HenaLine, Hena 25, PK D02 212); 11 Entladungsgefäß; 12 Flüssigkeitsbehälter

Die Gasmischanlage wurde in einem großen, gut durchlüfteten Raum aufgebaut, um gefährliche Gaskonzentrationen vermeiden zu können. Die Kupferrohre und die Armaturen (Kugelhähne, Dosierventile, Manometer) sind auf einer massiven Platte mittels Klemmringverschraubungen befestigt. Die Ein- und Ausgänge wurden mit Schnellkupplungen versehen, um ein flexibles Arbeiten zu gewährleisten. Der ganze Aufbau wurde aus Sicherheitsgründen mit einem Metallgitter inklusive einer Vollplatte aus Polycarbonat (Lexan, Stärke 8 mm) abgeschirmt (Abb. 4.1.2).



Abbildung 4.1.2: Foto der Gasmischanlage

Die Verbindungen von den Schnellkupplungen auf der Platte zu den Gasflaschen wurden zunächst mit Hochdruckschläuchen hergestellt (kostengünstige Variante). Beim Erzeugen des Vakuums in der Anlage erwiesen sich die Hochdruckschläuche jedoch als nicht geeignet. Die gewünscht niedrige Leckrate wurde nicht erreicht. Die Schläuche wurden dann durch biegsame Metallrohre (Innendurchmesser 6 mm) ausgetauscht. Da sich diese Rohrverbindungen nicht durchgehend hinter dem Sicherheitsglas befinden, wurden aus Sicherheitsgründen Edelstahlrohre verwendet. Zwei der Verbindungen mussten mit kurzen Schläuchen (Polytetrafluorethylen) erfolgen: Die Verbindung zum ersten Anschluss oder zum Flüssigkeitsgefäß und die Verbindung zur Mischgasflasche, da diese oft ausgebaut werden müssen. Für die Verbindung zur Vakuumpumpe wurde ein Vakuumschlauch mit einem Innendurchmesser von 30 mm gewählt.

Für die Zumischung von Flüssigkeitsdämpfen wurde ein spezieller Flüssigkeitsbehälter (druckfest bis ca. 0,3 MPa) angefertigt, der es gestattet, dosiert Dämpfe von Flüssigkeiten oder von verflüssigbaren Gasen zu entnehmen (Abb. 4.1.3).



Abbildung 4.1.3: Flüssigkeitsbehälter

4.2 Entladungsgefäß

Das Entladungsgefäß war mit geringfügigen Veränderungen das bei den Untersuchungen in [6] verwendete. Es besteht aus einem Zylinderrohr (Hochdruckpolyethylen PE100) mit einer Wandstärke von 20 mm, einem Innendurchmesser von 100 mm und einer Höhe des Innenraums von 525 mm (Volumen 4,32 l). Dieses Entladungsgefäß kann bis zu einem Druck von 1,5 MPa verwendet werden.

Die koaxial angeordneten Elektroden bestehen aus zwei Edelstahlkugeln von jeweils 75 mm Durchmesser. Der Durchschlagsabstand wurde durchgehend auf 5 mm eingestellt (Genauigkeit $\pm 0,1$ mm). Das Feld im Durchschlagsbereich ist demnach als weitgehend homogen anzusehen. Es ist die schon in [6] u.a. verwendete „Homogenfeldanordnung“ (Abb. 4.2.1a). Diese Anordnung wurde für die Untersuchungen zur vorliegenden Arbeit gewählt, da sich, wie die Untersuchungen von [6] gezeigt haben, bei dieser - zum Unterschied zu den anderen Anordnungen - die Durchschlagswerte für positives oder negatives Potential an der erdfreie Elektrode nur wenig unterscheiden. Bei den nachstehend beschriebenen Untersuchungen lag die erdfreie Elektrode durchgehend auf negativem Potential.

Die Elektroden wurden vor jeder Entladungsserie auf einer Drehbank mit einem Schleifpapier der Körnung 1000 poliert, um bei allen Versuchen dieselbe Oberflächenrauigkeit zu gewährleisten. Die Kugeln wurden vor dem Einbau mit Aceton abgespült und mit einem fusselfreien Tuch nachbehandelt.

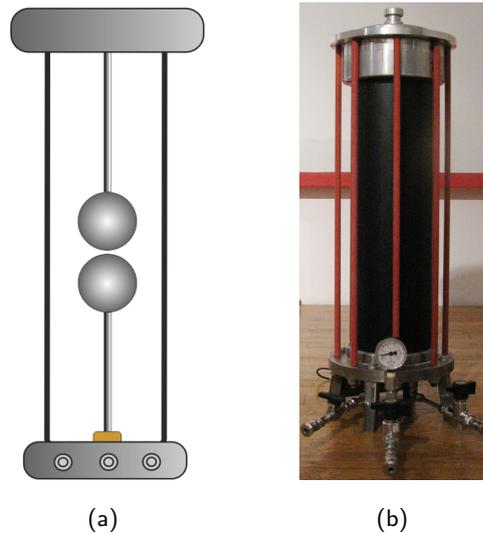


Abbildung 4.2.1: (a) Schema (b) Foto des Entladungsgefäßes

4.3 Messeinrichtung

Die Untersuchungen wurden mit demselben Gleichspannungsprüfkreis durchgeführt, wie er bereits bei [6] verwendet wurde. Durch das Gleichrichten einer Wechselspannung wird eine Gleichspannung bis zu 150 kV erzeugt. Der Hochspannungstransformator und der Gleichrichter sind zu einer Komponente zusammengefasst (Fa. Bauer Prüf- und Messtechnik). Durch eine zweistufige Glättungseinrichtung, die jeweils aus einem 10 nF Kondensator und einem 10 MΩ Widerstand besteht, wird eine sehr geringe Welligkeit gewährleistet. Ein zum Glättungskondensator paralleler Erdungsschalter (ES) leitet einen großen Teil des Durchschlagstromes ab, um die im Entladungsgefäß umgesetzte Energie gering zu halten (Abb. 4.3.1 und Abb. 4.3.2).

Über ein Schalterpult kann die Gleichspannung in Rampen unterschiedlicher Steigungen hochgefahren werden. In dieser Arbeit wurde durchgehend eine Spannungssteigerung von 1 kV/s gewählt. Über einen Transienten-Recorder (Yokogawa DL750 Scoperecorder) wird die Spannung und der Strom aufgezeichnet. Steigt der Strom bei einem Durchschlag stark an, so wird ein Triggerimpuls ausgelöst und die Anlage abgeschaltet.

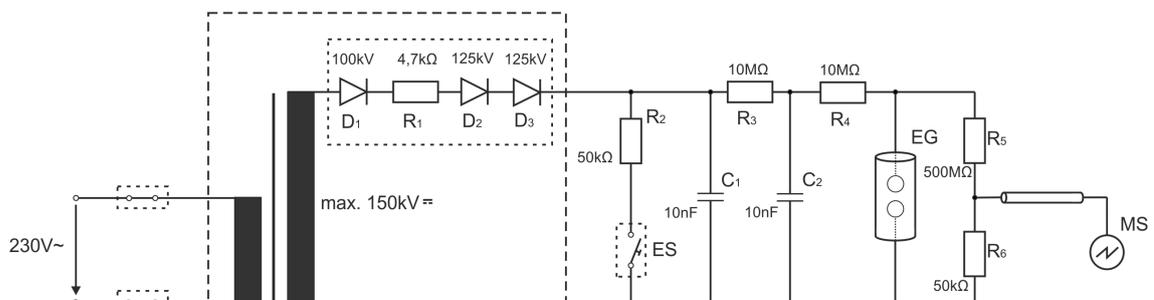


Abbildung 4.3.1: Schaltung des Gleichspannungsprüfkreises (aus [6])



Abbildung 4.3.2: Foto des Gleichspannungsprüfkreises mit dem Entladungsgefäß (vorne)

4.4 Arbeitsablauf bei der Durchführung der Messungen

Der Arbeitsablauf bei den Messungen lässt sich in vier Abschnitte unterteilen (Abb. 4.4.1). Im ersten werden die Vorbereitungen für die Prüfgasmischung getroffen. Es folgt die Auswahl der Gase und das Mischungsverhältnis sowie der Prüfdruck werden festgelegt. Danach wird das Prüfgasgemisch hergestellt. Der dritte Abschnitt beinhaltet die Vorbereitungen am Entladungsgefäß für die Messung. Im vierten Schritt erfolgen die Messungen. Vor der eigentlichen Durchschlagsreihe des Prüfgasgemisches wird immer zuerst eine Referenzmessreihe mit Stickstoff als Füllgas durchgeführt. Es werden 10-15 Durchschläge für eine Messreihe vorgenommen. Zwischen den einzelnen Durchschlägen wird eine Wartezeit von 90 s eingehalten, um eine Wiederdurchmischung und allfällige Rekombinationsabläufe zuzulassen. Bei den Messungen an der zu prüfenden Gasmischung wird analog vorgegangen, jede Messserie wird einmal wiederholt.

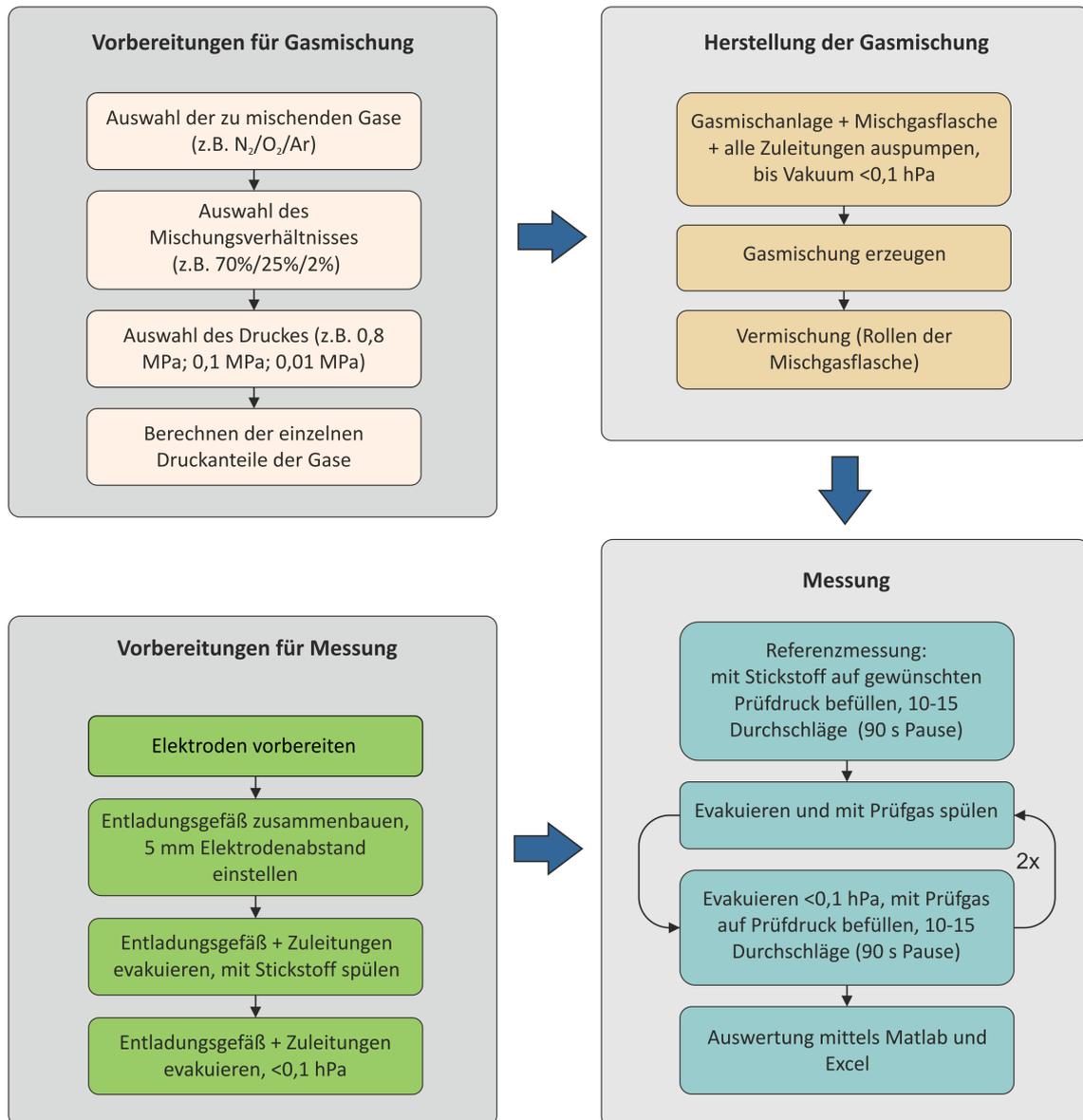


Abbildung 4.4.1: Arbeitsablauf-Diagramm

In Fällen, in denen die Messwerte der beim ersten oder gegebenenfalls auch noch beim zweiten Durchschlag Abweichungen von den bei den nachfolgenden Durchschlägen erhaltenen Werten von mehr als 5 % zeigten (die vermutlich zufolge von Belägen der Elektrodenoberflächen aus den vorangegangenen Stickstoffuntersuchungen herrühren), wurden diese ersten Werte nicht in die Bewertung der Messserie einbezogen.

5 Messungen und Messergebnisse

5.1 Auswahl der zu untersuchenden Gase

Wie in Kapitel 3 beschrieben führte D. Imamovic [6] seine Untersuchungen mit den umweltfreundlichen Isoliergasen Stickstoff, Sauerstoff und Argon unter verschiedenen äußeren Bedingungen, wie Elektrodenkonfiguration oder Gasdruck, durch.

Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es, mit der als am zweckmäßigsten erkannten Elektrodenanordnung bei noch anderen Mischungsverhältnisse der genannten Gase noch höhere elektrische Festigkeiten zu erzielen. Zusätzlich sollten dann auch noch Gemische mit geringen Zusätzen von einigen anderen Gasen untersucht werden, die einen niedrigen GWP-Wert haben und bei denen die Vermutung bestand, dass sie allenfalls eine weitere Erhöhung der elektrischen Festigkeit bewirken könnten.

Die nachfolgend beschriebenen Ergebnisse sind in mehrere Abschnitte unterteilt. Im ersten und zum Teil auch im zweiten Teil werden zunächst selbst erhaltene Werte von Durchschlagspannungen mit analogen Werten der Untersuchungen von [6] verglichen. Die letzteren werden nachstehend jeweils als „Referenzwerte“ bezeichnet. Sie wurden alle mit Gasmischungen der Firma Air Liquide erhalten. Alle übrigen im Rahmen der vorliegenden Arbeit gemessenen Werte sind an „neuen“, bisher noch nicht untersuchten Gasmischungen erhalten worden. Sie lassen sich in 3 Gruppen von Gemischen unterteilen:

1. Stickstoff und Sauerstoff
2. Stickstoff, Sauerstoff und Edelgase
3. Stickstoff und mehratomige Molekülgase.

Die Auswahl der Gasmischungen innerhalb jeder dieser drei Gruppen erfolgte in nachstehender Reihenfolge:

In einem ersten Schritt wurden Gemische von Stickstoff und Sauerstoff sowie von Stickstoff, Sauerstoff und Argon erneut untersucht. Es wurden auch Untersuchungen mit anderen Mischungsverhältnissen durchgeführt, als dies bei Messungen von [6] der Fall war.

Im Verlauf aller dieser Untersuchungen zeichnete sich ab, dass ein hoher Sauerstoffanteil für die Erreichung höherer Durchschlagspannungen von Vorteil sein kann. Daher wurde in den nächsten Untersuchungen allein bei N_2/O_2 -Gemischen stufenweise der Sauerstoffanteil erhöht. Anschließend folgten auch Gemische von N_2/O_2 mit Zumischungen von Helium oder Neon.

Bei der dritten Gruppe wurden Messungen an Stickstoff mit Zumischungen mehratomiger Molekulgase durchgeführt. Wie schon erwähnt, findet man in der Literatur Hinweise darauf, dass verschiedene derartige Gase höhere elektrische Festigkeiten aufweisen als Stickstoff [7, 19, 27, 28]. Dadurch angeregt wurden Gemische mit Stickstoff und geringen Mengen von solchen Gasen, mit relativ niedrigem GWP-Wert, untersucht. Nach anwendungspraktischen Eigenschaften wie Kosten, Dampfdruck oder Dichte wurden hier Kohlendioxid, Ethan, Butan, Ethylalkohol, und Hexamethyldisiloxan ausgewählt. Eine zusätzliche Beimischung von Sauerstoff ist in den meisten dieser Fälle aufgrund der Explosionsgefahr verboten.

Ein Großteil der genannten Messungen wurden bei einem Gasdruck von 0,8 MPa durchgeführt. Jedoch wurden, um Vergleiche mit Literaturwerten, bei denen überwiegend mit niedrigen Drücken gearbeitet wurde, anstellen zu können, auch Messungen in niedrigeren Druckbereichen durchgeführt.

5.2 Durchschlagspannungen von „Synthetischer Luft“ bei verschiedenen Drücken

Vor Beginn der eigentlichen Untersuchungen wurden Messungen der Durchschlagspannung an N_2/O_2 -Gasgemischen 80 %/20 % bei verschiedenen Drücken mit dem Zweck durchgeführt, die eigenen Messergebnisse mit Referenzwerten zu vergleichen. Wie schon erwähnt, wurden die Referenzwerte an Gasmischungen der Firma Air Liquide erhalten. Eine derartige Mischung von 80 % N_2 /20 % O_2 wird nachfolgend jeweils als „Synthetische Luft“ bezeichnet. Wie aus Abbildung 5.2.1 zu ersehen ist, weisen die Werte der selbst erzeugten Mischungen gegenüber den Referenzwerten in zwei Fällen Abweichungen von weniger als 10 % nach oben auf, in einem Fall, bei 0,6 MPa eine Abweichung von 13,4 %. Bei einem derartigen Vergleich ist zu berücksichtigen, dass das Entladungsgefäß wegen eines Defekts vor Beginn der eigenen Messungen etwas umgebaut werden musste. Dadurch ist nicht auszuschließen, dass sich der Elektrodenabstand um einige hundertstel Millimeter verändert hat. Außerdem war die Rauigkeit der Elektrodenoberflächen mit großer Wahrscheinlichkeit nicht dieselbe wie bei D. Imamovic [6], was eine nicht zu vernachlässigende Rolle spielen kann.

5.3 Durchschlagspannungen von Gemischen aus Stickstoff, Sauerstoff und Edelgasen sowie von Stickstoff und Sauerstoff bei 0,8 MPa

Bei den Vergleichsuntersuchungen der Durchschlagspannungen von verschiedenen $N_2/O_2/Ar$ -Gasgemischen (Abb. 5.3.1) wurde ebenfalls festgestellt, dass die eigenen Durchschlagswerte den Referenzwerten überwiegend ähnlich sind. Die Durchschlagspannung von reinem Sauerstoff ist höher als jene von Stickstoff und die von Argon ist, wie bekannt, sehr niedrig. Geringfügige Zumischungen von Argon zwischen 2 % und 30 % zu N_2/O_2 -Gemischen bewirken eine zusätzliche Erhöhung der Durchschlagspannung, wenn der Sauerstoffgehalt nicht zu niedrig ist.

Gemische von Stickstoff mit Argon haben eine niedrigere elektrische Festigkeit als reiner Stickstoff infolge von PENNING-Ionisation, wie in [6] schon festgestellt wurde.

Im nächsten Schritt wurde auch bei den Gemischen N_2/O_2 der Sauerstoffanteil erhöht (Abb. 5.3.2). Es zeigte sich eine Erhöhung der Durchschlagspannung bei Vergrößerung des O_2 -Anteils im Gemisch über die Durchschlagspannung von O_2 hinaus.

Schließlich wurden „luftähnliche“ Gemische mit Zusätzen von Helium oder Neon versehen. Eine Beimischung von Helium bringt zwar eine Erhöhung gegenüber reinem N_2 , die Durchschlagspannung ist aber nicht so hoch wie bei der analogen Beimischung von Argon bzw. wie beim reinem Sauerstoff. Eine Beimischung von Neon bewirkt keine Erhöhung der Durchschlagspannung.

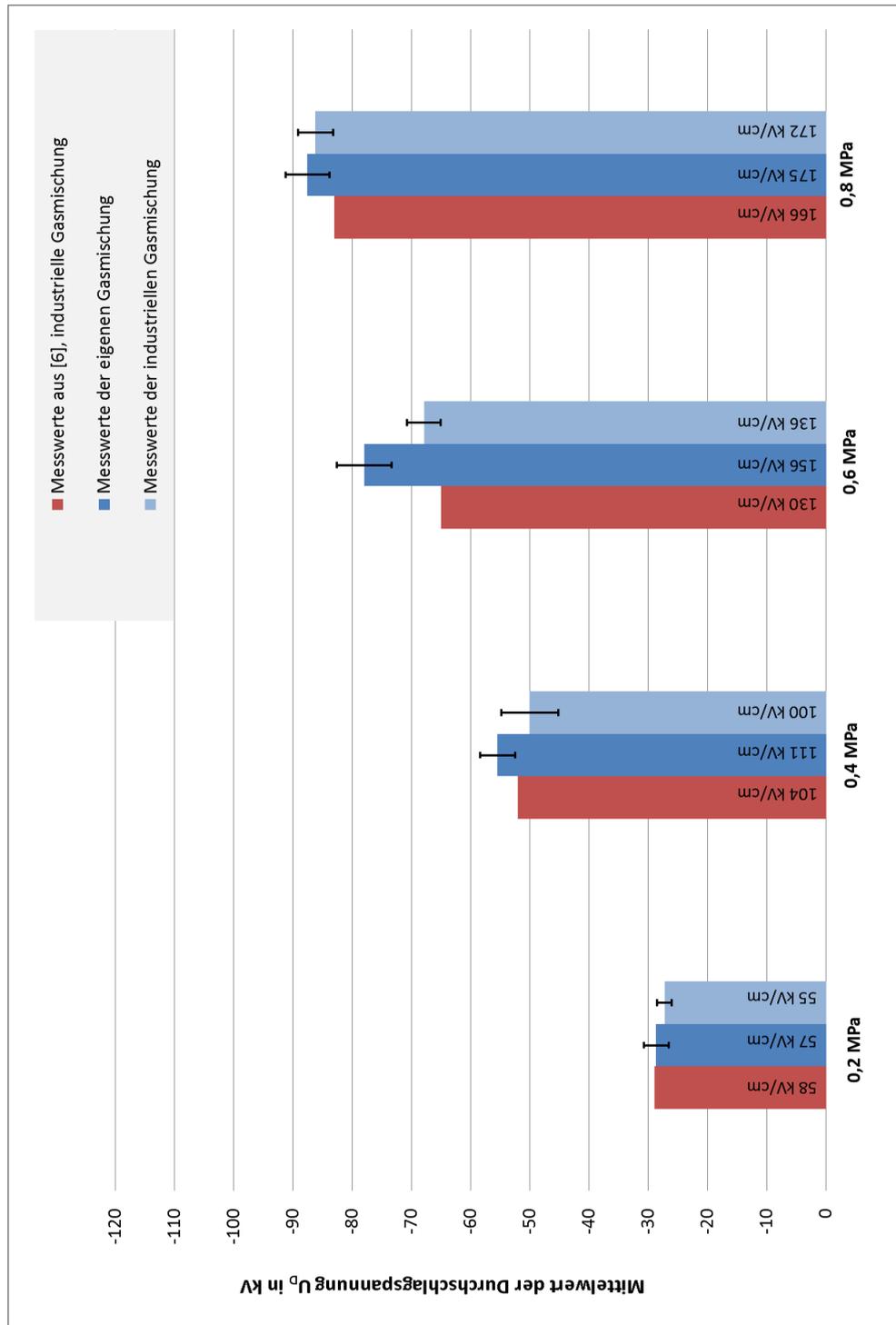


Abbildung 5.2.1: Vergleich von Durchschlagspannungen einer Gasmischung von 80% N₂/20% O₂ („Synthetische Luft“) bei verschiedenen Drücken. Die Balken an den oberen Enden der „Säulen“ geben die jeweilige durchschnittliche absolute Abweichung der Einzelmesswerte vom Mittelwert an; in den „Säulen“ sind die entsprechenden elektrischen Festigkeiten in kV/cm angegeben.

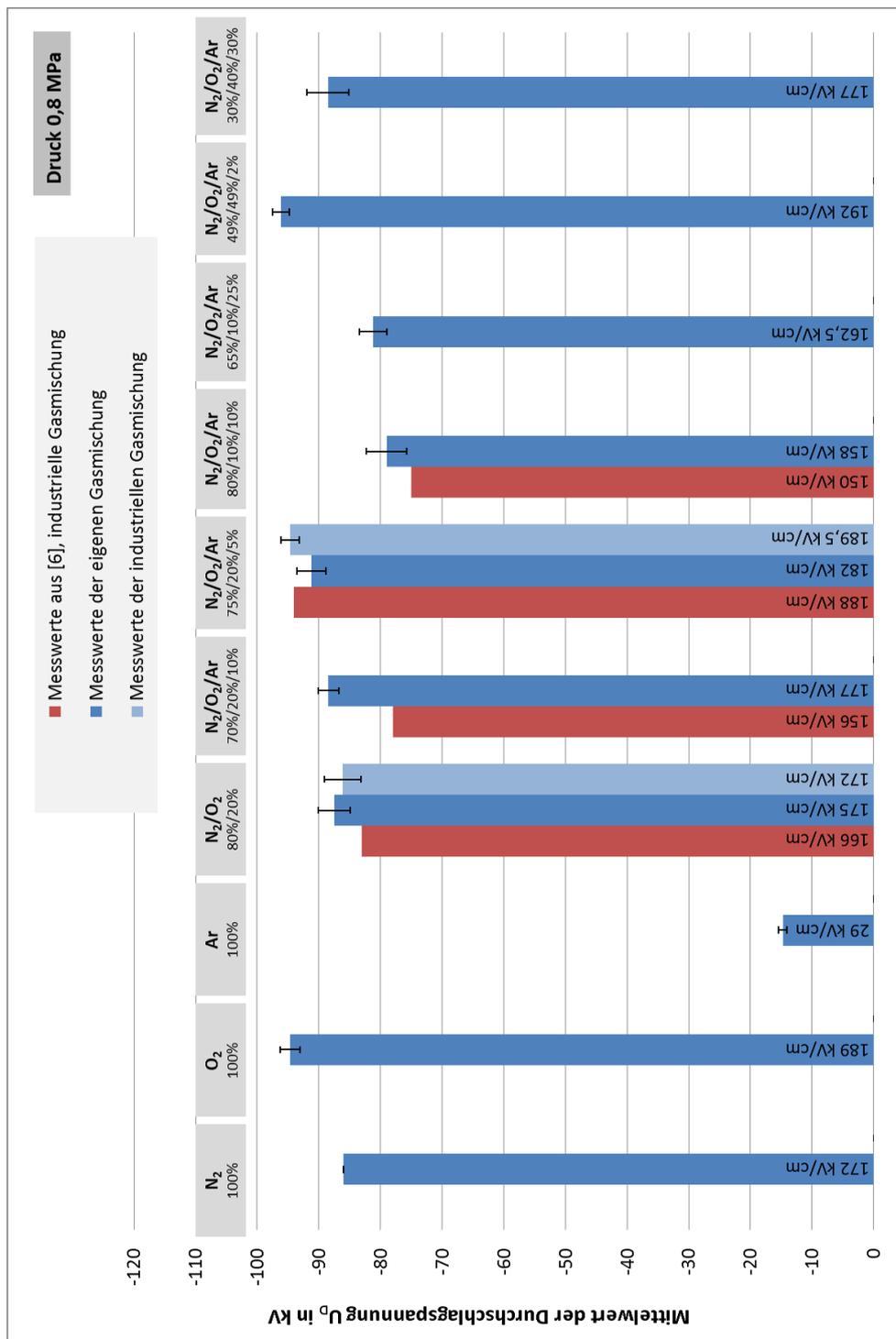


Abbildung 5.3.1: Durchschlagsspannungen von Stickstoff, Sauerstoff und Argon sowie von Gemischen dieser Gase bei einem Druck von 0,8 MPa. Die Balken an den oberen Enden der „Säulen“ geben die jeweilige durchschnittliche absolute Abweichung der Einzelmesswerte vom Mittelwert an; in den „Säulen“ sind die entsprechenden elektrischen Festigkeiten in kV/cm angegeben.



Abbildung 5.3.2: Durchschlagsspannungen von Stickstoff, Sauerstoff, Helium und Gemischen dieser Gase sowie von einem Gemisch von Stickstoff, Sauerstoff und Neon, bei einem Druck von 0,8 MPa. Die Balken an den oberen Enden der „Säulen“ geben die jeweilige durchschnittliche absolute Abweichung der Einzelmesswerte vom Mittelwert an; in den „Säulen“ sind die entsprechenden elektrischen Festigkeiten in kV/cm angegeben.

5.4 Durchschlagspannungen von Gemischen aus N_2 , O_2 und CO_2 sowie einem Gemisch dieser Gase mit einem Zusatz von Ar bei 0,8 MPa

Wie sich bei diesen Untersuchungen zeigte ist bei einem Druck von 0,8 MPa die Durchschlagspannung von Kohlendioxid geringer als die von Stickstoff, was nicht bei Drücken unter 0,1 MPa der Fall ist, wie aus der Literatur [35] und auch aus Abbildung 5.7.1 hervorgeht. Wie in Abbildung 5.4.1 zu sehen ist, kann auch schon bei 0,8 MPa durch eine Zumischung von Kohlendioxid zu Stickstoff eine Erhöhung der Durchschlagspannung gegenüber jener von Stickstoff erreicht werden. Noch höhere Durchschlagspannungen werden erhalten, wenn man die N_2 , O_2 und CO_2 in einem Verhältnis mischt, bei dem der Gehalt von Sauerstoff hoch und der von Kohlendioxid nicht zu hoch ist. Bei einer zusätzlichen Zumischung von Argon zu einem Gemisch der drei Gase wurde die höchste aller bei diesen Untersuchungen gemessenen Durchschlagspannungen erzielt. Hierbei lagen Einzelmesswerte zum Teil über 100 kV.

5.5 Durchschlagspannungen von Gemischen aus Stickstoff mit Ethan oder Butan bei 0,8 MPa

Im nächsten Schritt sind Messungen an N_2 /Ethan- und N_2 /Butan- Mischungen vorgenommen worden. Hier ergaben sich aufgrund der Dichteunterschiede der zu mischenden Gase, gewisse Schwierigkeiten eine homogene Mischung herzustellen. Erst nach Auffinden einer geeigneten Vermischungsmethode (Rollen der Mischgasflasche mit raschem Richtungswechsel) gelang es, Schwankungen der Durchschlagspannung von weniger als 5% zu erreichen.

Wie die vorliegenden Ergebnisse zeigen, bringen diese organischen Gase gegenüber N_2 keine Erhöhung der Durchschlagspannung (Abb. 5.5.1). Dies widerspricht der Annahme, dass durch Zumischung mehratomiger Molekülgase zu Stickstoff, Erhöhungen der Durchschlagspannung erzielt werden könnten. Da die Messungen der diesbezüglichen Literaturangaben [7, 36], die reinen Gase betreffend, bei niedrigeren Gasdrücken ermittelt wurden, war es naheliegend, analoge Messungen bei niedrigeren Drücken durchzuführen. Die ersten diesbezüglichen Messergebnisse bestätigten die bisher offensichtlich noch nicht bekannte Tatsache, dass sich bei solchen Gasgemischen das Verhältnis der Durchschlagspannung zu jener von Stickstoff bei Erhöhung des Gasdrucks „umkehrt“ (Abb. 5.6.1).



Abbildung 5.4.1: Durchschlagspannungen von Stickstoff, Sauerstoff, Kohlendioxid und Gemischen dieser Gase sowie einem Gemisch mit einem Zusatz von 5 % Ar, bei einem Druck von 0,8 MPa. Die Balken an den oberen Enden der „Säulen“ geben die jeweilige durchschnittliche absolute Abweichung der Einzelmesswerte vom Mittelwert an; in den „Säulen“ sind die entsprechenden elektrischen Festigkeiten in kV/cm angegeben.



Abbildung 5.5.1: Durchschlagsspannungen von Stickstoff und von Gemischen mit Ethan oder Butan bei einem Druck von 0,8 MPa; die Balken an den oberen Enden der „Säulen“ geben die jeweilige durchschnittliche absolute Abweichung der Einzelmesswerte vom Mittelwert an; in den „Säulen“ sind die entsprechenden elektrischen Festigkeiten in kV/cm angegeben

5.6 Durchschlagspannungen von Gemischen aus Stickstoff und verschiedenen anderen Gasen bei 0,1 MPa

Ein weiterer Grund, auch Messungen bei Drücken unter 0,8 MPa durchzuführen, ergab sich bei Ethylalkohol und Hexamethyldisiloxan dadurch, da es bei diesen Flüssigkeiten infolge ihres niedrigen Dampfdrucks bei Zimmertemperatur (55 hPa bzw. 65 hPa) nicht möglich war, bei 0,8 MPa wenigstens 0,5 % Anteil des Dampfs zu erreichen. Um den Anteil zu erhöhen müssten der Flüssigkeitsbehälter und die Zuleitungen zum Entladungsgefäß beheizt werden, was einen aufwendigen Zusammenschluss der Gasmischanlage mit dem Entladungsgefäß erfordert hätte.

Abbildung 5.6.1 gibt eine Zusammenstellung der Ergebnisse, die bei einem Druck von 0,1 MPa erhalten wurden. Wie zu sehen ist, treten hier bei bestimmten Gasmischungen von Stickstoff mit CO_2 oder Butan höhere Durchschlagspannungen gegenüber jenen von Stickstoff auf. Im Fall von 90 % N_2 /10 % CO_2 war dies auch schon bei 0,8 MPa gegeben (Abb. 5.4.1).

Bei dem untersuchten Gemisch von N_2 /Hexamethyldisiloxan ist eine erhebliche Verringerung der Durchschlagspannung auffallend (Abb. 5.6.1). Dieser Durchschlagmittelwert enthält nicht den Wert des Erstdurchschlags. Der ist, wie auch bei den Gemischen von N_2 /Alkohol und N_2 /Butan festzustellen war, erheblich höher als die nachfolgenden Durchschlagspannungen (Abb. 5.6.2).

Die hohe Durchschlagspannung beim Erstdurchschlag ist möglicherweise auf die Bildung einer Kondensations-Oberflächenschicht auf den Elektroden zurückzuführen, die bei Hexamethyldisiloxan nach dem Ausbau der Elektroden auch da festgestellt werden konnte. Sie wird im Verlauf des ersten Durchschlages zerstört, wonach sich die für das Gemisch typischen Durchschlagswerte einstellen.

5.7 Durchschlagspannungen von Gemischen aus Stickstoff und verschiedenen anderen Gasen bei 0,01 MPa

Diese Messungen wurden lediglich durchgeführt, um aufzuzeigen, dass sich die Verhältnisse der Durchschlagspannungen von, CO_2 und Ethan sowie Gemischen von N_2 und Ethan bzw. Hexamethyldisiloxan zur Durchschlagspannung von N_2 „umkehren“, wenn der Druck weiter verringert wird. Ein Vergleich von Abbildung 5.7.1 mit vorangegangenen analogen Grafiken von Durchschlagspannungen bei höheren Drücken (Abb. 5.5.1 und Abb. 5.6.1) lässt dies erkennen. Bei einem Druck von 0,01 MPa ist bei allen vier in Abbildung 5.7.1 gezeigten Vergleichsbeispielen die Durchschlagspannung höher als die von N_2 . Verantwortlich dafür sind vermutlich mehrere, vor dem Durchschlag zugleich ablaufende Vorgänge auf die später noch kurz eingegangen wird.

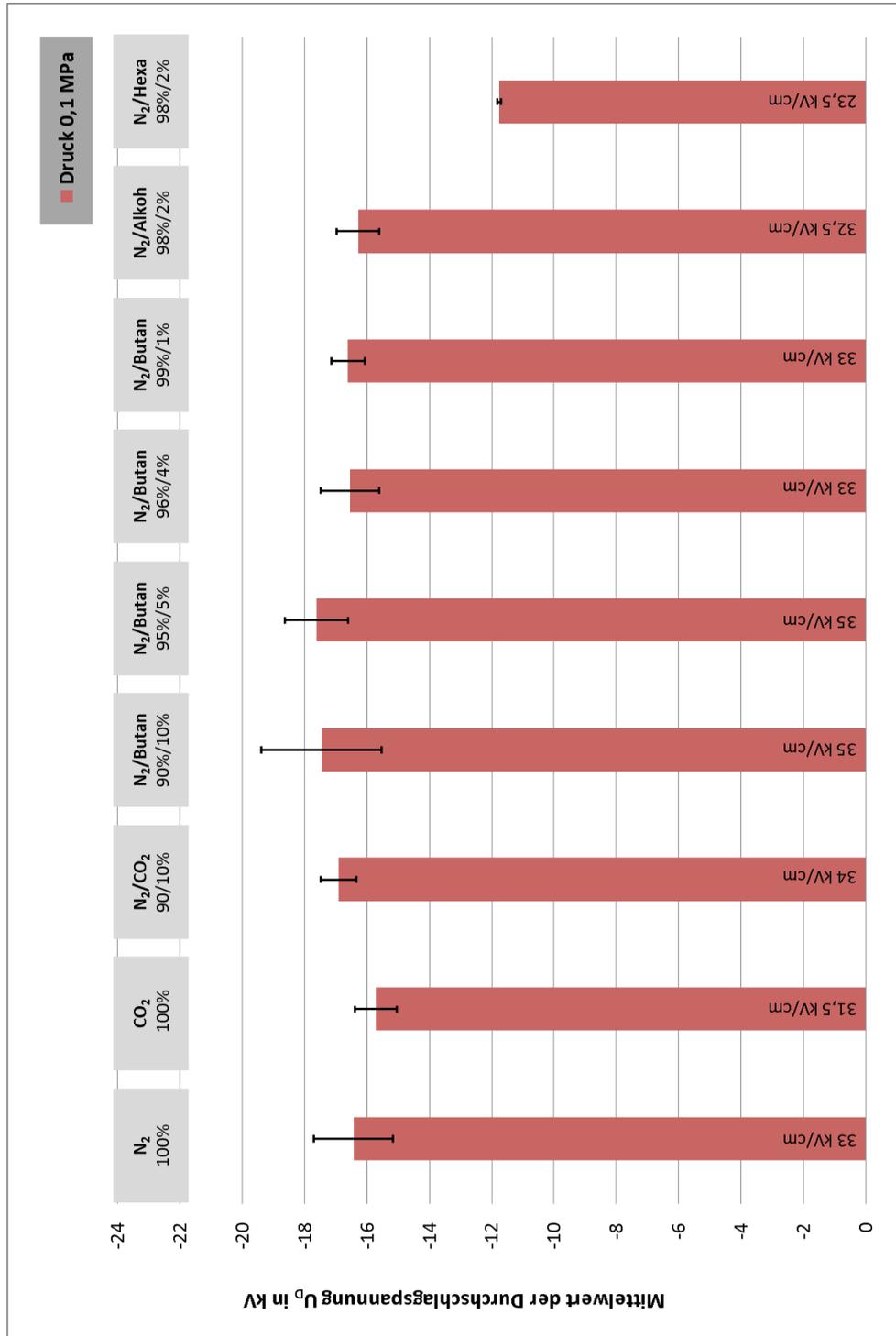


Abbildung 5.6.1: Durchschlagsspannungen von Stickstoff und von Kohlendioxid sowie von Stickstoff mit geringfügigen Zumischungen von Kohlendioxid, Butan, Alkohol und Hexamethyldisiloxan bei einem Druck von 0,1 MPa; die Balken an den oberen Enden der „Säulen“ geben die jeweilige durchschnittliche absolute Abweichung der Einzelmesswerte vom Mittelwert an; in den „Säulen“ sind die entsprechenden elektrischen Festigkeiten in kV/cm angegeben

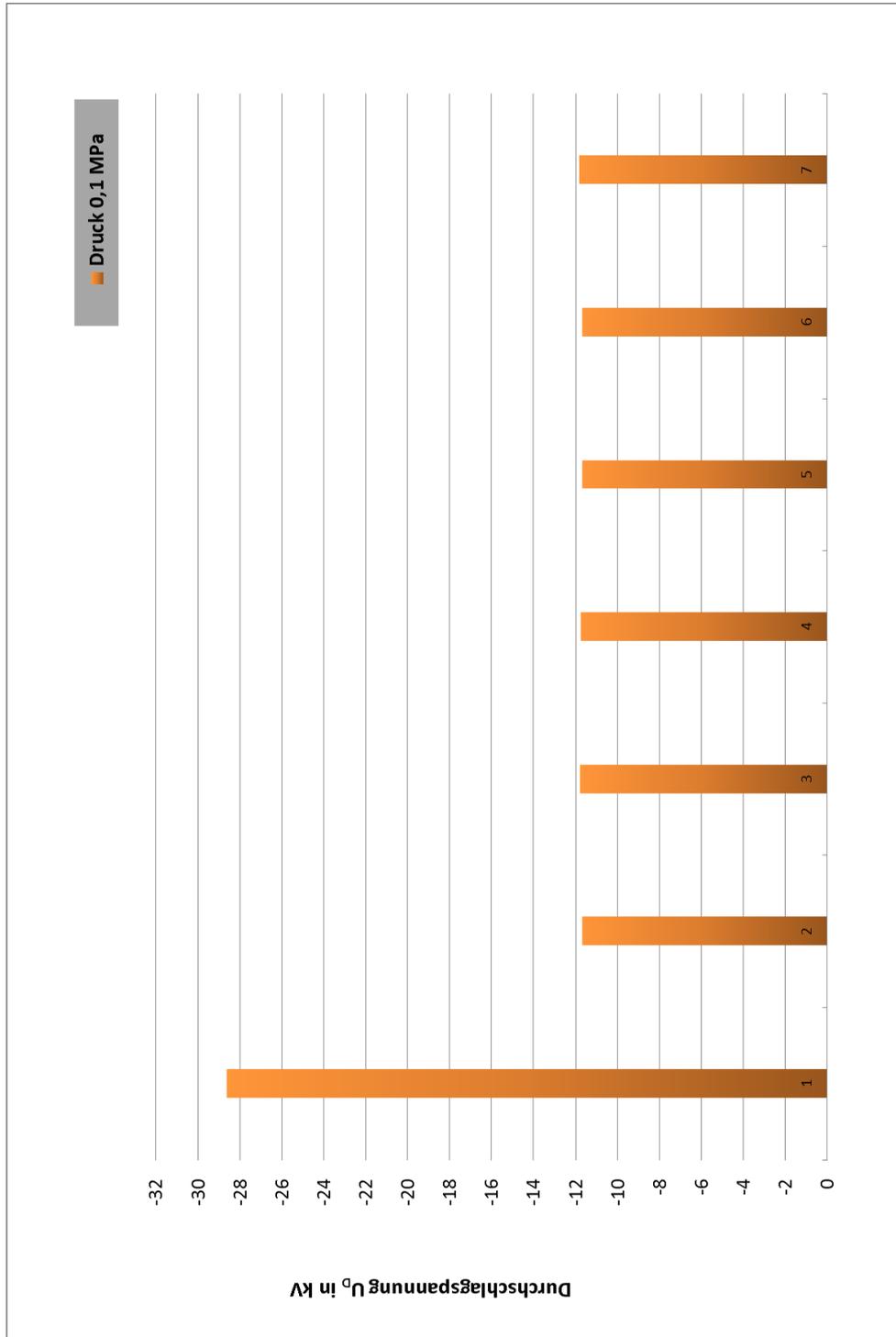


Abbildung 5.6.2: Durchschlagsspannungen bei einer Reihenfolge von Einzeldurchschlägen in einem Gemisch von Stickstoff mit 2% Hexamethyldisiloxan bei einem Druck von 0,1 MPa

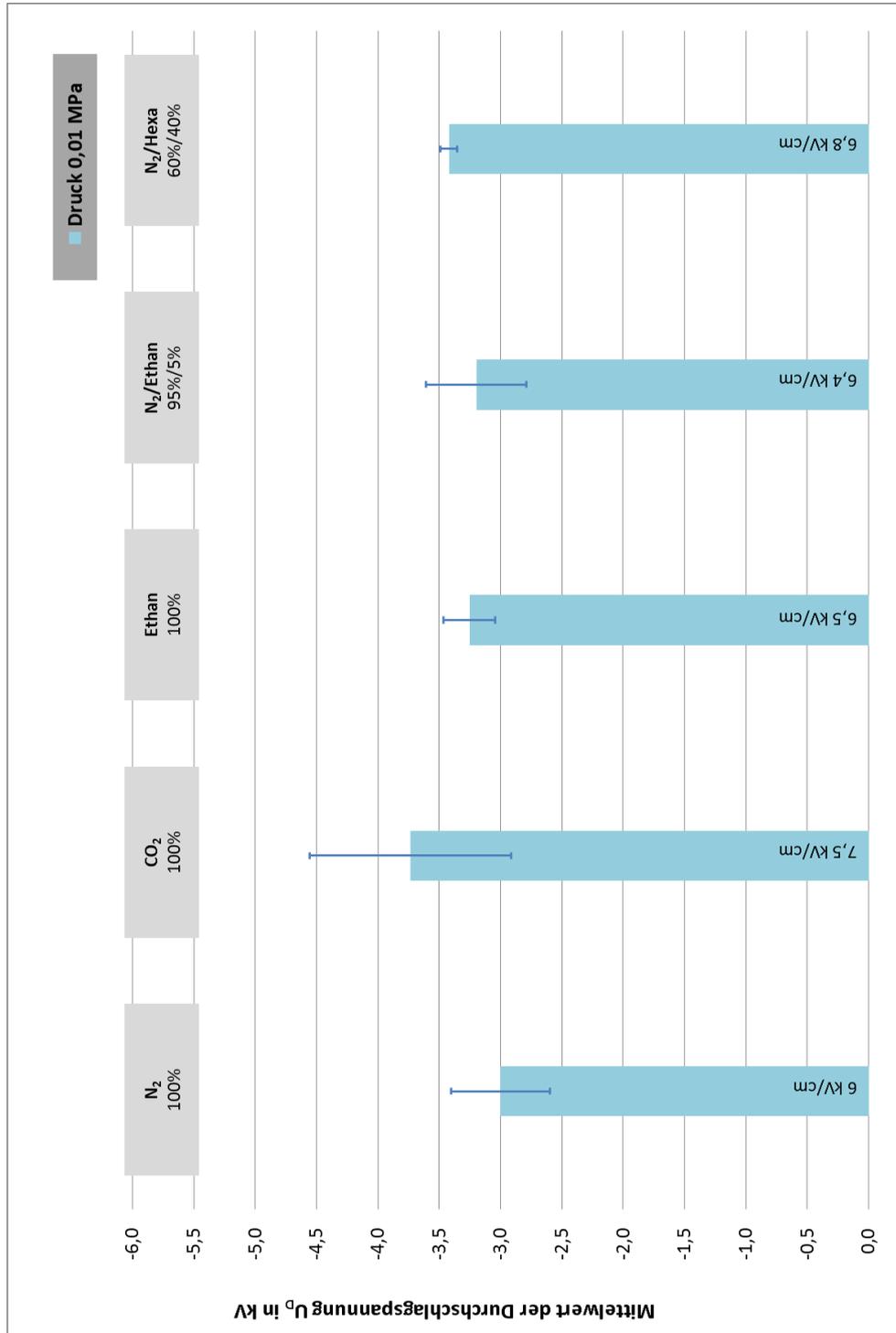


Abbildung 5.7.1: Durchschlagsspannungen von Stickstoff, Kohlendioxid und Ethan sowie von Stickstoff mit Zumischungen von Ethan und Hexamethyldisiloxan bei einem von Druck 0,01 MPa; die Balken an den oberen Enden der „Säulen“ geben die jeweilige durchschnittliche absolute Abweichung der Einzelmesswerte vom Mittelwert an; in den „Säulen“ sind die entsprechenden elektrischen Festigkeiten in kV/cm angegeben

5.8 Diskussion der Messergebnisse

Referenzmessungen

Vor Beginn der eigentlichen Messungen war es notwendig, die Verlässlichkeit der Herstellung der Gasmischungen, aber auch die Messmethode bzw. den Messvorgang zu überprüfen. Dazu wurden Gemische von N_2/O_2 und $N_2/O_2/Ar$, die von der Firma Air Liquid geliefert und von D. Imamovic [6] bereits untersucht worden waren, selbst hergestellt und daran ebenfalls die Durchschlagspannungen bestimmt. Ein Vergleich der eigenen Messwerte mit den Referenzwerten in den Abbildungen 5.2.1 und 5.3.1 ergibt Abweichungen zwischen 1,7% und 13,4%, was in Anbetracht der in Kapitel 5.2 genannten Fehlereinflüsse als tragbar angesehen werden kann. Die Druckabhängigkeit dieser Messungen zeigt, dass die Durchschlagspannung mit dem Druck etwa linear ansteigt. Die nachfolgenden, primär interessierenden Messungen erfolgten dann zunächst durchgehend bei einem Druck von 0,8 MPa.

Gemische von N_2 , O_2 , Ar

Im einem ersten Schritt wurden Mischungen von Stickstoff, Sauerstoff und Argon untersucht (Abb. 5.3.1), da an diesen Mischungen von D. Imamovic die höchsten Durchschlagspannungen gegenüber Stickstoff festgestellt worden waren. Wie sich zeigte, spielt bei diesen Gemischen ganz offensichtlich ein gewisser, nicht zu geringer Sauerstoffgehalt (20%) eine Rolle, wogegen der Anteil von Argon sehr gering sein kann (2%). Mit einer Zumischung von 49% O_2 und 2% Ar zu Stickstoff wurde die höchste elektrische Festigkeit bei diesen Gemischen festgestellt: 192 kV/cm. Argon selbst hat eine sehr niedrige Durchschlagspannung, was darauf zurückzuführen ist, dass dieses Molekül wie auch die anderen Edelgase besonders hoch liegende metastabile Zustände aufweist. Argon besitzt zwei davon, bei 11,5 eV und 11,7 eV, welche nur 4 eV unter der Ionisierungsenergie liegen [11]. In einem Argon-Gas liegt immer eine gewisse Anzahl an solchen metastabilen Zuständen vor, bei denen die Anregungsenergie nur bei einem Stoß wieder abgegeben werden kann. Möglicherweise werden metastabile Anregungszustände nicht nur durch radioaktive Strahlung oder Höhenstrahlung gebildet, sondern auch beim Anlegen einer Spannung in den ersten Stadien vor einem Durchschlag durch Elektronenstöße. Nachfolgende Stöße gegen ein metastabiles Atom benötigen dann nur eine relativ niedrige Energie, um ein Elektron abzulösen und dadurch einen Durchschlag einzuleiten.

Die Ursache für die hohe Durchschlagspannung der $N_2/O_2/Ar$ -Gemische ist möglicherweise auf die Bildung von angeregten ArO -Molekülen bzw. ArO_2 -Molekülen (Excimeren) mit großer Elektronegativität zurückzuführen (siehe z.B. [37–39]). Analog zu den ArF -Excimeren in Excimer-Lasern, wo das Argonatom im angeregtem Zustand ein Elektron an das Fluoratom abgibt, kann ein angeregtes Ar -Atom möglicherweise auch ein Elektron an ein durch

Dissoziation gebildetes Sauerstoffatom abgeben, das ja bekanntlich ebenfalls eine relativ hohe Elektronenaffinität besitzt. Das nun gebildete ArO -Excimer, bei dem dem Sauerstoffatom noch ein Elektron zu einer Acht-Elektronen-Schale fehlt, hat dann wiederum eine gewisse Elektronegativität und kann somit als „Elektronenfänger“ wirken.

Interessehalber wurden anschließend auch einige Messungen an analogen Mischungen mit He und Ne durchgeführt. Bei Helium und Neon liegen ebenfalls derartige metastabile Zustände vor wie bei Argon. Bei $N_2/O_2/He$ -Gemischen wurden tatsächlich auch erhöhte Durchschlagsspannungen im Vergleich zu Stickstoff festgestellt, jedoch bei Neon nicht (Abb. 5.3.2). Der Mechanismus der Bildung eines Edelgas/Sauerstoff-Excimers gilt möglicherweise auch für Helium.

Reiner Sauerstoff hat abweichend von manchen Tabellenwerten (siehe z.B. Tab. 2.1) bei höheren Drücken eine z.T. wesentlich höhere elektrische Festigkeit als Stickstoff (siehe auch Abb. 5.3.1 und [6]).

Gemische von N_2 , O_2 , CO_2

Auf Grund der Tatsache, dass der Sauerstoffgehalt bei den oben genannten Gemischen offensichtlich für eine hohe Durchschlagsspannung günstig ist, wurden nochmals Messungen an Gemischen aus Stickstoff und Sauerstoff vorgenommen. Dabei wurde stufenweise der O_2 -Anteil erhöht. Bei diesen Messungen wurde festgestellt, dass bei N_2/O_2 -Mischungen von 50%/50% oder 30%/70% sogar geringfügig höhere Durchschlagsspannungen erhalten wurden als bei reinem Sauerstoff (Abb. 5.3.2). Auch hier scheint also die Elektronegativität bzw. Elektronenaffinität des durch Dissoziation entstandenen Sauerstoffatoms für die Erhöhung der elektrischen Festigkeit ausschlaggebend zu sein. Auch eine Bildung von Stickoxiden ist möglich (siehe [6]).

In der Literatur wird, im Hinblick auf Umweltfreundlichkeit, mehrfach vorgeschlagen N_2/CO_2 -Gemische zu verwenden, da CO_2 nur einen GWP-Wert = 1 hat [5]. So wurden auch bei den Untersuchungen zur vorliegenden Arbeit Messungen an solchen Gemischen vorgenommen. Dabei zeigte sich zunächst, dass CO_2 bei 0,8 MPa eine niedrigere Durchschlagsspannung hat als Stickstoff (Abb. 5.4.1). Nachfolgende eigene Messungen bei niedrigen Drücken und Vergleiche mit Literaturergebnissen [35] haben gezeigt, dass es auch Druckbereiche gibt, in denen die Durchschlagsspannung von CO_2 höher ist als die von Stickstoff (siehe auch Abb. 5.7.1). Übereinstimmend dazu findet man in [40] Ergebnisse dahingehend, dass innerhalb eines Druckbereichs von etwa 0,4 MPa bis 1,8 MPa die elektrische Festigkeit von CO_2 geringer ist als die von N_2 . Ober- und unterhalb diesen Druckbereichs ist das Verhältnis umgekehrt.

Eine zusätzliche Beimischung von Sauerstoff (von 30%) brachte auch hier eine Zunahme der elektrischen Festigkeit. Möglicherweise spielt hier die Bildung eines Quasimoleküls CO_3 eine Rolle, auftretend nach Aufspaltung eines O_2 -Moleküls und Anlagerung eines Sauerstoffatoms an CO_2 , das ebenfalls eine relativ hohe Elektronenaffinität besitzt (siehe Tab. 2.1).

Gemisch von $N_2/O_2/CO_2/Ar$

Schließlich wurde noch ein Gemisch von $N_2/O_2/CO_2/Ar$ im Verhältnis 47,5%/28,5%/19%/5% untersucht. Bei diesem Gemisch ergaben sich die höchsten Durchschlagspannungen die im Laufe dieser Arbeit erreicht wurden: 197 kV/cm. Hier sind möglicherweise die zwei Moleküle ArO und CO_3 wirksam. Wie daraus zu sehen ist, könnten durch geeignete Mischungen aus diesen vier Alternativgasen allenfalls noch höhere elektrische Festigkeiten erzielt werden.

Gemische von N_2 mit Ethan oder Butan

Aus der Literatur entnimmt man auch, dass die Durchschlagspannung bei Molekülgasen mit der Molekülmasse bzw. der Dichte zunimmt (siehe Kap. 3). Es sollten daher auch im Rahmen der eigenen Messungen Gemische von Stickstoff mit geringen Anteilen von Gasen mit größeren Molekülen untersucht werden, wobei naheliegenderweise zwei Gase herangezogen wurden, die im täglichen Leben nicht selten sind: Ethan und Butan. Bei den Untersuchungen dieser Gasgemische (Abb. 5.5.1) ergab sich das unerwartete Ergebnis, dass derartige Mischungen bei 0,8 MPa geringere Durchschlagspannungen aufweisen als Stickstoff. Darüber hinaus ergab sich, dass die Durchschlagspannung des Gemisches mit Butan (mit den größeren Molekülen) eine geringere elektrische Festigkeit hat als die mit Ethan. Analog wie bei den Mischungen von N_2 mit CO_2 wurden auch hier Messungen bei niedrigeren Drücken durchgeführt. Hier ergab sich das gleiche Verhalten wie bei CO_2 : Die elektrische Festigkeit der Mischungen von N_2 mit Butan sind bei 0,1 MPa größer als die vom Stickstoff, also umgekehrt wie bei 0,8 MPa (Abb. 5.6.1). Bei 0,01 MPa tritt diese Umkehr dann auch bei den $N_2/Ethan$ -Mischungen auf (Abb. 5.7.1).

Der bisher noch wenig bemerkte Effekt der Umkehr des Verhältnisses der Durchschlagspannungen von N_2/CO_2 -, $N_2/Ethan$ - und $N_2/Butan$ -Gemischen zu der von N_2 beim Übergang zu höheren Gasdrücken (Kreuzung der PASCHEN-Kurven) sowie die Tatsache, dass die Durchschlagspannung beim Gemisch mit Butan niedriger ist als beim *Ethan*-Gemisch und dass die Umkehr des Verhältnisses der Durchschlagspannung gegenüber der von Stickstoff beim Butangemisch früher eintritt als beim Ethangemisch, wenn der Gasdruck verringert wird, liegen möglicherweise folgende Mechanismen zu Grunde:

Zunächst sei vorausgesetzt, dass das Stickstoffmolekül wegen seines inaktiven Verhaltens bezüglich Elektronegativität bei diesen Vorgängen eine untergeordnete Rolle spielt. Bei niedrigen Drücken sind die elektrischen Festigkeiten der genannten Gemische größer als die des Stickstoffs, wie Abbildung 5.6.1 und Abbildung 5.7.1 zeigen und es nach den in Kapitel 3 genannten Literaturergebnissen sowie plausiblen Überlegungen auch zu erwarten war. Ein Blick auf die Polarisierbarkeiten von Ethan und Butan in Tabelle 2.1 zeigt, dass die von Butan

größer ist als die von Ethan. In der Literatur beschriebene Ergebnisse von Messungen haben ergeben, dass auch die Durchschlagfestigkeit von Butan größer ist als die von Ethan, was sich auf die größeren „Elektroneneinfang- bzw. Bremseigenschaften“ (siehe Kap. 2.2.2 - 2.2.5) des größeren Moleküls zurückgeführt wird. Beim Übergang zu höheren Drücken kehren sich, wie die eigenen Messungen klar gezeigt haben, die Verhältnisse um, so dass die elektrischen Festigkeiten der Gemische dann niedriger sind als die des Stickstoffs.

Bei den höheren Drücken macht sich demnach offenbar ein anderer Einfluss bemerkbar: Die Verringerung der Ionisierungsenergien und Dissoziationsenergien in hohen elektrischen Feldern. Letztere führen zu einer Verformung des atomaren Teilchens zu einem Dipol, die bei größerer Polarisierbarkeit eines Atoms oder Moleküls, im vorliegenden Fall des Butanmoleküls, zwangsläufig größer ist. Bei einem Übergang zu höheren Drücken werden im Verlauf der Vorstadien eines Durchschlags zunehmend höhere Feldstärken erreicht, so dass es dabei im Zusammenhang mit der höheren Stoßfrequenz zu einem - zunehmend stärkeren - Ionisieren und Zerschlagen der Moleküle kommt. Ein klares Indiz dafür ist beispielsweise das bekannte Auftreten von kleinen Kohlenstoffpartikeln bei Entladungen in Kohlenwasserstoffgasen, vor allem, wenn diese unter hohem Druck stehen. Ein anderes Indiz könnte man darin sehen, dass, wie eine Durchsicht der Listen der elektrischen Festigkeiten der Gase zeigt, die elektrische Festigkeit bei den vielen halogenhaltigen Gasen nicht mit der Molekularmasse sondern weitgehend mit der Anzahl der im Molekül enthaltenen Halogenatome ansteigt. Offensichtlich sind die beim Zerschlagen des Moleküls letztlich resultierenden Fluor- und Chloratome mit ihrer ausgeprägten Elektronegativität für die elektrische Festigkeit ausschlaggebend.

Gemische von N_2 mit Dämpfen von Ethylalkohol und Hexamethyldisiloxan

Abschließend wurden auch Messungen an Gemischen von Stickstoff und Gasen durchgeführt, die unter Normalbedingungen flüssig sind und zwei völlig verschiedenen Stoffgruppen angehören: Ethylalkohol und Hexamethyldisiloxan. Zumischungen dieser beiden Substanzen zu Stickstoff waren nur bei niedrigeren Drücken möglich, da die Dampfdrücke dieser „Flüssiggase“ eine Zumischung von wenigstens 0,5 % bei 0,8 MPa nicht gestatten. Die Messungen wurden zunächst bei einem Druck von 0,1 MPa durchgeführt (Abb. 5.6.1). Bei der Zumischung von Ethylalkohol ergaben sich geringfügig niedrigere Durchschlagspannungen gegenüber Stickstoff, bei der von Hexamethyldisiloxan wesentlich geringere. Bei 0,01 MPa hat dann auch ein Gemisch 60 % N_2 /40 % Hexamethyldisiloxan bereits eine höhere Durchschlagspannung als N_2 . Derselbe Umkehreffekt wie bei den N_2 /Ethan- und N_2 /Butan-Gemischen tritt nun auch hier auf. Nur bei den niedrigeren Drücken kommen offensichtlich die in den Kapiteln 2.2.1 bis 2.2.6 aufgezeigten Eigenschaften des „unzerstörten“ Moleküls zum Tragen.

Bei den Messungen an diesen Gemischen ergab sich darüber hinaus ein auffallendes Verhalten der elektrischen Festigkeiten. Beim Erstdurchschlag einer Messreihe wurde eine Durchschlagspannung erhalten, die weit höher lag als die der nachfolgenden Durchschläge (Abb.

5.6.2). Dieser wurde bei den in Abbildung 5.6.1 angegebenen Mittelwerten nicht berücksichtigt. Die hohe Durchschlagspannung beim Erstdurchschlag ist möglicherweise auf die Bildung einer Kondensations-Oberflächenschicht auf den Elektroden zurückzuführen. Nachdem die Elektroden ausgebaut worden waren, konnte man diese Beläge optisch erkennen. Die Schicht wird vermutlich im Verlauf des ersten Durchschlages zerstört, wonach sich dann niedrigere Durchschlagswerte einstellen.

6 Resümee

In den letzten Jahren ist man in der Isoliergasforschung nach und nach dazu übergegangen, auch an Gemischen von Gasen die elektrische Festigkeit zu messen. In geringem Umfang waren Gemische von alternativen Gasen dabei, also solche, deren Moleküle als wenig umweltschädigend angesehen werden, wie z.B. Stickstoff und Kohlendioxid. Eigenartigerweise wurden mit Ausnahme von Luft keine Gemische untersucht, die Sauerstoff enthalten. Erst vor wenigen Jahren hat sich D. Imamovic im Rahmen seiner Doktorarbeit damit eingehend beschäftigt.

Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es, diese Untersuchungen fortzuführen. Es wurden Messungen der Durchschlagspannungen verschiedener Gemische von Stickstoff mit den Gasen Sauerstoff, Argon, Helium, Neon, Kohlenstoffdioxid, Ethan, Butan und von Ethylalkohol oder Hexamethyldisiloxan durchgeführt. Um die Mischungen herzustellen, war es zunächst notwendig, eine Gasmischanlage zu konzipieren und zu bauen. Die Messungen erfolgten in einem Gleichspannungsprüfkreis. Es wurde eine Homogenfeld-Anordnung gewählt, wobei die erdfreie Elektrode auf negativem Potential lag. Primär wurden die Messungen bei einem Druck von 0,8 MPa durchgeführt. Zusammengefasst ergaben sich dabei folgende Ergebnisse.

Bei N_2/O_2 -Gemischen erhöht sich die Durchschlagspannung gegenüber reinem Stickstoff mit zunehmendem Anteil an Sauerstoff (50 %/50 % und 30 %/70 %).

Durch Zumischung geringer Mengen von Argon lassen sich die Durchschlagspannungen weiter steigern, jedoch nur wenn der Sauerstoffanteil nicht zu gering ist (mindestens 20 % O_2 , jedoch nicht über 5 % Ar).

Bei Zumischungen von CO_2 zu N_2/O_2 -Gemischen lässt sich ein ähnliches Verhalten feststellen, wenn der CO_2 -Anteil nicht zu hoch und der O_2 -Anteil nicht zu gering ist. Man erreicht auch hier Durchschlagspannungen, die höher sind als die von Stickstoff und sogar höher als die von reinem Sauerstoff.

Die höchsten Werte sind bei einem Gemisch aus $N_2/O_2/CO_2/Ar$ in den Anteilen 47,5 %/28,5 %/19 %/5 % erzielt worden: eine elektrische Festigkeit von 197 kV/cm, gegenüber der von Stickstoff N_2 : 172 kV/cm (bei einem Druck von 0,8 MPa). In der Tabelle 6.1 sind die höchsten Durchschlagswerte, die bei den Gemischen von Stickstoff mit Sauerstoff, Argon oder Kohlendioxid erhalten wurden, zusammengefasst.

Tabelle 6.1: Zusammenstellung der Gemische mit den höchsten erzielten elektrischen Festigkeiten im Vergleich zu Festigkeitsdaten von SF_6 und einem Gemisch N_2/SF_6

Gase	N_2	N_2/O_2	N_2/O_2	$N_2/O_2/Ar$	$N_2/O_2/Ar$	$N_2/O_2/CO_2/Ar$	N_2/SF_6	SF_6
Anteile in %	100	80/20	50/50	75/20/5	49/49/2	47,5/28,5/19/5	80/20	100
Elektr. Festigkeit in kV/cm bei 0,8 MPa	172	175	190	182	192	197	355 ^a	501 ^a
Relative elektr. Festigkeit ^b	1	1,02	1,10	1,06	1,12	1,15	2,06	2,91

^a Wert aus [6] linear hochgerechnet auf 0,8 MPa

^b bezogen auf Stickstoff

Zumischungen von organischen Gasen wie Butan und Ethan zu Stickstoff brachten, entgegen den Erwartungen, bei einem Druck von 0,8 MPa keine höheren Durchschlagspannungen gegenüber reinem Stickstoff. Was sich aber beim Übergang zu niedrigeren Drücken dahingehend ändert, dass diese Gemische dann eine höhere Durchschlagspannung haben als Stickstoff, den Angaben in der Literatur entsprechend. Dieser Effekt ist wenig bekannt.

Ein besonderes Verhalten zeigten die Gemische von N_2 , mit den Gasen die unter Normalbedingungen in flüssiger Form vorliegen, Ethylalkohol und Hexamethyldisiloxan: Der Erstdurchschlag einer Messserie war hier jeweils wesentlich höher als bei den nachfolgenden Durchschlägen und auch höher als bei Stickstoff (um 72,7%). Diese Erscheinung ist ganz offensichtlich auf einen sich bildenden feuchten Oberflächenbelag auf den Elektroden zurückzuführen, der bei den nachfolgenden Durchschlägen dann aufgebrochen wird.

Betrachtet man die an den verschiedenen Gasgemischen erhaltenen Ergebnisse, bei denen unter einem Druck von 0,8 MPa höhere Mittelwerte der Durchschlagspannungen als bei Stickstoff festgestellt wurden, so kommt man zum Schluss, dass in allen diesen Gasgemischen der Sauerstoffanteil, in mehrfacher Richtung wirkend, eine zentrale Rolle spielt. Dies war bisher offensichtlich noch nicht bekannt und kann als ein wesentliches Ergebnis der vorliegenden Arbeit angesehen werden.

7 Ausblick

Für die Erreichung noch höherer Durchschlagspannungen an umweltfreundlichen Gasen bieten sich drei Untersuchungsrichtungen an:

Bei den Gemischen der Gase $N_2/O_2/CO_2/Ar$ sind durch Feinabstimmung der Mischungsverhältnisse sicher noch etwas höhere Durchschlagspannungen zu erzielen. Hier wäre es allerdings notwendig, zu jener Elektrodenkonfiguration überzugehen, die in der Praxis, d.h. in diesen Fall in einer GIL, vorliegt. Man findet in der Literatur immer wieder Hinweise darauf, dass sich die Durchschlagswerte von Messungen unter geringen Elektrodenabständen häufig nicht auf größere Elektrodenabstände übertragen lassen, was z.T. auf gasdynamische Vorgänge zurückgeführt wird.

Der zweite Weg wären Untersuchungen, an Gemischen von Stickstoff mit organischen Gasen, deren Moleküle zwei- oder mehrfache Doppelbindungen enthalten. In der Literatur findet man Hinweise darauf, dass solche Doppelbindungen oder eine 3-fach Bindung - zumindest bei nicht zu hohen Drücken - eine wesentliche Erhöhung der elektrischen Festigkeit bewirken (siehe z.B. [28]). Es scheint aber durchaus möglich, dass auch hier bei einem Übergang zu höheren Drücken der Effekt der „Umkehr“ zu niedrigeren Durchschlagspannungen gegenüber N_2 auftritt.

Eine dritte Arbeitsrichtung wäre denkbar unter Verwendung geeigneter organischer Gase bzw. Dämpfe, vor allem solcher von siliciumorganischen Verbindungen. Die Konzentration dieser im Gasgemisch sollte so hoch sein, dass es zur Ausbildung gleichmäßiger Flüssigkeitsschichten niedriger Oberflächenspannung an den Elektrodenoberflächen kommt. Diese Schichten sollten sich durch genügend hohe Gaskonzentration nach einem Durchschlag wieder selbst „reparieren“, wodurch die ursprüngliche hohe Durchschlagfestigkeit erhalten bleibt. Um dies zu bewerkstelligen muss dieses Gas bei erhöhter Temperatur dem Entladungsgefäß zugeführt werden, sodass es erst in diesem Gefäß dann zu einer Abscheidung von dauerhaften Flüssigkeitsschichten kommt.

Man könnte auch an andersartige Beschichtungen der Elektroden denken, bei denen es vor dem Zustandekommen eines Durchschlags durch den Ionenaufprall zu einer dünnen Dampfschicht stark elektronegativer atomarer Teilchen über der Beschichtungsfläche kommt, die das Einsetzen eines Durchschlags behindert. Nach einem dann trotzdem erfolgten Durchschlag müsste sich die Beschichtung durch Kondensation des Dampfes wieder selbst regenerieren.

Literaturverzeichnis

- [1] Andreas Küchler. *Hochspannungstechnik: Grundlagen-Technologie-Anwendung, 3.Auflage*. Number ISBN: 978-3-540-78412-8. Springer Verlag Berlin, 2009.
- [2] D. Oeding and B.R. Oswald. *Elektrische Kraftwerke und Netze, 7.Auflage*. Number ISBN: 978-3-642-19245-6. Springer Verlag Berlin, 2011.
- [3] Chan-Ki Kim, Vijay K. Sood, Gil-Soo Jang, Seong-Joo Lim, and Seok-Jin Lee. *HVDC Transmission: Power Conversion Applications in Power Systems*. Number ISBN: 978-0-470-82295-1. John Willey & Sons (Asia) Pte Ltd, 2009.
- [4] Jörg Riedl and Thomas Hillers. Gas-insulated transmission lines. *IEEE Power Engineering Review*, pages 15–16, 2000.
- [5] IPCC, 2007: Climate Change 2007: The Physical Science Basis. *Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor and H.L. Miller (eds.)]*. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- [6] Denis Imamovic. *Umweltfreundliche Isoliergase für Gasisolierte Leitungen zur Hochspannungs-Gleichstromübertragung*. PhD thesis, Technische Universität Graz, 2011.
- [7] Berthold Gänger. *Der elektrische Durchschlag von Gasen*. Springer Verlag Berlin, 1953.
- [8] N. A. Kapzow. *Elektrische Vorgänge in Gasen und im Vakuum*. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaft Berlin, 1955.
- [9] L.I. Sirobinski. *Hochspannungstechnik - Band 1 - Teil 1: Gasentladungen*. VEB Verlag Technik Berlin, 1955.
- [10] F.M. Penning. *Elektrische Gasentladungen*. Phillips' Technische Bibliothek, 1957.
- [11] A. von Engel. *Inonized Gases, 2nd edtion*. Oxford University Press, London, 1965.
- [12] H. Pupke. *Elementare Prozesse in Gasen und Grenzschichten*. BSB. B.G. Teubner Verlagsgesellschaft Leipzig, 1970.
- [13] Paul Schulz. *Elektronische Vorgänge in Gasen und Festkörpern*. Number ISBN: 3-7650-1112-6. Verlag G. Braun Karlsruhe, 1974.

- [14] J. D'Ans and E. Lax. *Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Band 1: Physikalisch-chemische Daten, 4.Auflage*. Number ISBN: 978-3-540-52895-1. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1992.
- [15] W.M. Haynes (Herausgeber). *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 93rd Edition*. Number ISBN: 978-1439880494. CRC Press Taylor & Francis Group, 2012.
- [16] K. P. Brand. Dielectric strength, boiling point and toxicity of gases - different aspects of the same basic molecular properties. *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, Vol. EI-17, No. 5:pp. 451–456, 1982.
- [17] H. Rausch v. Traubenberg, R. Gebauer, and G. Lewin. Über die Existenzgrenzen von Anregungszuständen des Wasserstoffatoms in starken elektrischen Feldern. *Naturwissenschaften, ISSN 1432-1904*, Vol. 18:pp. 417–418, 1930.
- [18] L. G. Christophorou. Basic physics of gaseous dielectric. *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, Vol. 25, No. 1:pp. 55–74, 1990.
- [19] A. E. D. Heylen and T.J. Lewis. The electric strength of hydrocarbon gases. *British Journal of Applied Physics*, Vol. 7:pp. 411–415, 1956.
- [20] A. K. Vijh. On the relative electric strengths and the molecular weight of gases. *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, Vol. EI-17, No. 1:pp. 84–87, 1982.
- [21] J. C. Devins. Replacement gases for SF_6 . *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, Vol. EI-15, No. 2:pp. 81–86, 1980.
- [22] Hermann Koch. *GIL Gas-Insulated Transmission Lines*. Number ISBN: 978-0-470-66533-6. John Wiley & Sons, Ltd, 2012.
- [23] W. Pfeiffer and D. Schoen. Requirements for gaseous insulation for application in gitl considering N_2 , N_2O and CO_2 with low content SF_6 . *Conference Record of the 2004 IEEE International Symposium on Electrical Insulation, Indianapolis, USA*, pages pp. 536–539, 2004.
- [24] L. G. Christophorou, J. K. Olthoff, and D. S. Green. Gases for electrical insulation and arc interruption: Possible present and future alternatives to pure SF_6 . Technical report, National Institute of Standards and Technology, 1997.
- [25] X. Q. Qiu, I. D. Chalmers, and P. Coventry. A study of alternative insulating gases to SF_6 . *Journal of Physics D: Applied Physics*, 32:pp. 2918–2922, 1999.
- [26] F. S. Cooper. Gas dielectric media. US Patent 2,221,671, 1940.
- [27] J. C. Devins and R. W. Crowe. Electric strength of saturated hydrocarbon gases. *The Journal of Chemical Physics*, Vol 25, Nr. 5:pp. 1053–1058, 1956.

- [28] R. W. Crowe and J. C. Devins. Sparking potential and molecular structure of unsaturated hydrocarbon gases. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 33, Nr. 2:pp. 413–418, 1960.
- [29] A. E. D. Heylen. Influence of molecular bonding on the townsend ionization coefficients of hydrocarbon gases. *The Journal of Chemical Physics*, Vol 38, Nr. 3:pp. 765–771, 1963.
- [30] M. H. Luly and R. G. Richard. Gaseous dielectrics with low global warming potentials. US Patent 7,807,074 B2, 2010.
- [31] K. J. Warren, P. E. Tuma, and R. M. Minday. Perfluoroketones as gaseous dielectrics. US Patent 2012/0280189 A1 (Patent Application Puplication), 2012.
- [32] N. Hayakawa, J. Deng, and H. Okubo. Impulse partial discharge and breakdown characteristics under non-uniform electric field in CO_2 and N_2/CO_2 gas mixtures. In *XIIIth International Symposium on High Voltage Engineering, Netherlands (ISBN 90-77017-79-8)*, 2003.
- [33] K. Juhre and E. Kynast. High pressure N_2 , N_2/CO_2 and CO_2 gas insulation in comparison to SF_6 in GIS applications. *Proceedings of the XIVth International Symposium on High Voltage Engineering*, C-01:pp. 1–6, 2005.
- [34] Helmut Schön. *Handbuch der Reinsten Gase*. Number ISBN: 978-3-540-23215-5. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005. ISBN: 978-3-540-23215-5.
- [35] J. D'Ans and E. Lax. *Taschenbuch für Chemiker und Physiker, 2.Auflage*. Number ISBN: 978-3-540-52895-1. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1949.
- [36] M. Knoll, F. Ollendorff, and R. Rompe. *Gasentladungstabellen: Tabellen, Formeln und Kurven zur Physik und Technik der Elektronen und Ionen*. Verlag von Julius Springer, Berlin, 1935.
- [37] M.H Hutchinson. Excimers and excimer lasers. *Applied Physics*, 21::pp 95 – 114, 1980.
- [38] J. M. C. Marques, W. Wang, A. A. C. C. Pais, and A. J. C. Varandas. Dynamics study of the $H+ArO_2$ multichannel reaction. *Journal of Physical Chemistry*, 100:17513–17522, 1996.
- [39] Daniela Ascenzi, Pietro Franceschi, Paolo Tosi, and Davide Bassi. Bond-forming reactions of dications: Production of ArO^+ and ArO^2+ in the reaction of Ar^{2+} with O_2 . *Journal of Chemical Physics*, 118, Nr. 5:2159–2163, 2003.
- [40] H. Goshima, H. Shinkai, and H. Fujinami. Lightning impulse breakdown characteristics of high-pressure CO_2 compared with those of N_2 as alternative insulation gases to SF_6 . In *XIIIth International Symposium on High Voltage Engineering, Netherlands (ISBN 90-77017-79-8)*, 2003.

Abbildungsverzeichnis

2.1.1 Schematische Darstellung elementarer Prozesse in Gasentladungen (aus [10])	5
2.1.2 Charakteristischer Verlauf einer PASCHEN-Kurve	6
2.2.1 Gegenüberstellung der Funktionen $x_a = E^2 \cdot e^{-1/E}$ und $x_b = u \cdot e^E$	12
4.1.1 Schematischer Aufbau der Gasmischanlage	
1a Gasflaschen mit den Ausgangsgasen, 1b Mischgasflasche; 2 Druckreduzierventile; 3 Übergänge von flexiblen Leitungen zu Kupferrohren (Innendurchmesser 6 mm); 4 Kugelhähne; 5 Dosierventile; 6 Manometer, Analoganzeige (Druckbereiche: 0-1 MPa, 0-0,1 MPa, 0-0,001 MPa); 7 Vakuum-Manometer, Analoganzeige; 8 Piezoelektrischer Drucksensor, Digitalanzeige (Active Piezo Transmitter APR 266, 0,1 bis 1100 hPa); 9 Vakuummessgerät, Digitalanzeige (Active Pirani Transmitter TPR 281 0,0005 bis 1000 hPa); 10 Vakuumpumpe (Pfeiffer Vacuum HenaLine, Hena 25, PK D02 212); 11 Entladungsgefäß; 12 Flüssigkeitsbehälter	21
4.1.2 Foto der Gasmischanlage	22
4.1.3 Flüssigkeitsbehälter	23
4.2.1 (a) Schema (b) Foto des Entladungsgefäßes	24
4.3.1 Schaltung des Gleichspannungsprüfkreises (aus [6])	24
4.3.2 Foto des Gleichspannungsprüfkreises mit dem Entladungsgefäß (vorne)	25
4.4.1 Arbeitsablauf-Diagramm	26
5.2.1 Vergleich von Durchschlagsspannungen einer Gasmischung von 80 % N_2 /20 % O_2 („Synthetische Luft“) bei verschiedenen Drücken. Die Balken an den oberen Enden der „Säulen“ geben die jeweilige durchschnittliche absolute Abweichung der Einzelmesswerte vom Mittelwert an; in den „Säulen“ sind die entsprechenden elektrischen Festigkeiten in kV/cm angegeben.	30
5.3.1 Durchschlagsspannungen von Stickstoff, Sauerstoff und Argon sowie von Gemischen dieser Gase bei einem Druck von 0,8 MPa. Die Balken an den oberen Enden der „Säulen“ geben die jeweilige durchschnittliche absolute Abweichung der Einzelmesswerte vom Mittelwert an; in den „Säulen“ sind die entsprechenden elektrischen Festigkeiten in kV/cm angegeben.	31

5.3.2 Durchschlagsspannungen von Stickstoff, Sauerstoff, Helium und Gemischen dieser Gase sowie von einem Gemisch von Stickstoff, Sauerstoff und Neon, bei einem Druck von 0,8 MPa. Die Balken an den oberen Enden der „Säulen“ geben die jeweilige durchschnittliche absolute Abweichung der Einzelmesswerte vom Mittelwert an; in den „Säulen“ sind die entsprechenden elektrischen Festigkeiten in kV/cm angegeben.	32
5.4.1 Durchschlagsspannungen von Stickstoff, Sauerstoff, Kohlendioxid und Gemischen dieser Gase sowie einem Gemisch mit einem Zusatz von 5 % <i>Ar</i> , bei einem Druck von 0,8 MPa. Die Balken an den oberen Enden der „Säulen“ geben die jeweilige durchschnittliche absolute Abweichung der Einzelmesswerte vom Mittelwert an; in den „Säulen“ sind die entsprechenden elektrischen Festigkeiten in kV/cm angegeben.	34
5.5.1 Durchschlagsspannungen von Stickstoff und von Gemischen mit Ethan oder Butan bei einem Druck von 0,8 MPa; die Balken an den oberen Enden der „Säulen“ geben die jeweilige durchschnittliche absolute Abweichung der Einzelmesswerte vom Mittelwert an; in den „Säulen“ sind die entsprechenden elektrischen Festigkeiten in kV/cm angegeben	35
5.6.1 Durchschlagsspannungen von Stickstoff und von Kohlendioxid sowie von Stickstoff mit geringfügigen Zumischungen von Kohlendioxid, Butan, Alkohol und Hexamethyldisiloxan bei einem Druck von 0,1 MPa; die Balken an den oberen Enden der „Säulen“ geben die jeweilige durchschnittliche absolute Abweichung der Einzelmesswerte vom Mittelwert an; in den „Säulen“ sind die entsprechenden elektrischen Festigkeiten in kV/cm angegeben	37
5.6.2 Durchschlagsspannungen bei einer Reihenfolge von Einzeldurchschlägen in einem Gemisch von Stickstoff mit 2 % Hexamethyldisiloxan bei einem Druck von 0,1 MPa	38
5.7.1 Durchschlagsspannungen von Stickstoff, Kohlendioxid und Ethan sowie von Stickstoff mit Zumischungen von Ethan und Hexamethyldisiloxan bei einem von Druck 0,01 MPa; die Balken an den oberen Enden der „Säulen“ geben die jeweilige durchschnittliche absolute Abweichung der Einzelmesswerte vom Mittelwert an; in den „Säulen“ sind die entsprechenden elektrischen Festigkeiten in kV/cm angegeben	39