Umweltfreundliche Isoliergase für gasisolierte Leitungen zur Hochspannungs-Gleichstrom-Übertragung

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors der technischen Wissenschaften

von

Dipl.-Ing. Denis Imamovic

1. Begutachter: O. Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Dr. h.c. Michael Muhr

2. Begutachter: Prof. Dipl.-Ing. Dr.-Ing. Ernst Gockenbach

3. Begutachter: Em. O. Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Helmut Jäger

Institut für Hochspannungstechnik und Systemmanagement Technische Universität Graz

Graz, März 2011

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

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

(Unterschrift)

Graz, am 20.03.2011

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.

.....

20.03.2011

date

(signature)

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Projektmitarbeiter am Institut für Hochspannungstechnik und Systemmanagement der Technischen Universität Graz im Rahmen der Forschungskooperation "Gasisolierte Leitungen für hohe Gleichspannung" mit der Firma Siemens AG. Ein Grund für diese Arbeit waren vor allem die in letzter Zeit international geführten Diskussionen über die Übertragung elektrischer Energie mit hoher Gleichspannung sowie die Möglichkeit für eine solche Energieübertragung.

In erster Linie möchte ich meinem Doktorvater Prof. Michael Muhr nicht nur für die Anregung zu diesem spannenden und verheißungsvollen Thema sondern vielmehr für seine persönliche, wissenschaftliche und fachliche Betreuung und Anleitung während meiner gesamten (Studien)-Zeit an der TU Graz recht herzlich danken. Darüber hinaus sind seine soziale Intelligenz, sein persönlicher Umgang sowie seine effiziente und konsequente Entscheidungsgestaltung als ausgezeichnet und vorbildlich zu bezeichnen. Auch dafür gebührt ihm meine aufrichtige Dankbarkeit.

Prof. Ernst Gockenbach danke ich für die Übernahme des 2. Gutachtens und ganz besonders für seine schnelle und gründliche Durchsicht der Arbeit sowie seine wertvollen Hinweise vor allem in der Endphase dieser Arbeit.

Bereits in der ersten Phase des Vorhabens wurde der Schwerpunkt der theoretischen und experimentellen Untersuchungen auf neue umweltfreundliche Isoliergase für diese Anwendung gelegt, wodurch ein "Eintauchen" ins (für einen Hochspannungstechniker) unbekannte "Gewässer" der Gasentladungsphysik notwendig war. Daher ist es mir eine ausgesprochen angenehme Pflicht, Prof. Helmut Jäger für das Näherbringen von "Grundsätzlichem über Gasentladungen" nicht nur den gebührenden Dank sondern vielmehr meine Hochachtung für seine uneingeschränkte Geduld sowie stete und zeitaufwändige Hilfsbereitschaft in unzähligen Diskussionen auszusprechen. Seine Betreuung kann aus meiner Sicht als einmalig bezeichnet werden.

Mein aufrichtiger Dank gilt den Kolleg/inn/en am Institut für Hochspannungstechnik und Systemmanagement für die wertvolle Unterstützung, vor allem den Studierenden die im Rahmen verschiedener Projekt- und Diplomarbeiten maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Zum Dank verpflichtet bin auch Dr. Ulrich Kogelschatz für seine wertvollen Literaturhinweise.

Auch meinen vielen Weggefährten am Institut und im "Hochspannungszeichensaal" möchte ich für ihre zahlreichen inspirierenden Gespräche (sehr oft zur späten Stunde im HSZS) meine große Dankbarkeit zum Ausdruck bringen.

Nicht zuletzt danke ich Dr. Hermann Koch, stellvertretend für die Firma Siemens AG, für die finanzielle Unterstützung des Projekts sowie auch für viele fachliche Diskussionen.

Wie in allen Belangen gilt auch hier "errare humanum est".

Graz, März 2011

Denis Imamovic

Mojoj Porodici (Für meine Familie)

Inhaltsverzeichnis

1	Einl	leitung	7		
2	Gas	sförmige Isolierstoffe für hohe Spannungen	11		
	2.1	Allgemeines	11		
	2.2	Schwefelhexafluorid (SF6)	11		
	2.3	SF6-Alternativen und Stand der Technik	13		
	2.4	Beurteilungskriterien und Systematik der Wahl der Gase	14		
	2.5	Untersuchte umweltfreundliche Gase und Gasgemische	16		
3	Gas	sphysik	20		
	3.1	Allgemeines	20		
	3.2	Klassische Gasgesetze	21		
	3.3	Freie Weglänge und Wirkungsquerschnitt	21		
	3.4	Atomarer und molekularer Aufbau der Gase	22		
		3.4.1 Elektronegativität und Elektronenaffinität	22		
		3.4.2 Energieniveaus und Ionisierungsenergie	24		
		3.4.3 Metastabile Zustände	24		
	3.5	Elektrische Polarisierbarkeit von atomaren Teilchen	25		
	3.6	Gasgemische	25		
	3.7	Übersicht der atomaren Daten der untersuchten Gase	26		
4	Gru	undsätzliches über Gasentladungen	28		
	4.1	Allgemeines	28		
	4.2	2 Emissionen aus der Kathode	28		
	4.3	Elastischer und unelastischer Stoß			
	4.4	Fundamentale Prozesse in einer Gasentladung	31		
	4.5	Elektronenanlagerung und Rekombination	32		
5	Theorie des elektrischen Durchschlags in Gasen				
	5.1	Allgemeines	34		
	5.2	lonisierungskoeffizienten	34		
	5.3	Durchschlagmechanismen im homogenen Feld			
		5.3.1 Selbstzündung			
		5.3.2 PASCHEN-Gesetz			
		5.3.3 Streamer-Theorie			
	5.4	Durchschlagmechanismen im inhomogenen Feld			
		5.4.1 Allgemeines			
		5.4.2 Polaritätsettekt	40		
6	Ant	torderungen an Isoliergase für hohe Spannungen			
	6.I	Allgemeines			
	6.2	Dielektrische Antorderungen	43		
	6.3	Physikalische und chemische Antorderungen	45		
	0.4	Umweitvertraglichkeit			
-	0.5	Besonaere Antorderungen an Isoliergase tur hohe Gleichspannungen			
/	versuchsplanung und -durchtunrung				
	/.I 70	Allgemeines			
	1.2	versuchsmatrix	52		

	7.3	Versuo	hsaufbau	53
		7.3.1	Entladungsgefäß	53
		7.3.2	Prüfkreis	55
		7.3.3	Messtechnik	56
	7.4	Durch	führung der Versuche	58
	7.5	Versuo	hsanordnung	60
		7.5.1	Allgemeines	60
		7.5.2	Berechnung der maximalen Feldstärke im homogenen Feld	61
		7.5.3	Ausnutzungsfaktor der homogenen Elektrodenanordnung	63
		7.5.4	Berechnung der maximalen Feldstärke im inhomogenen Feld	64
		7.5.5	Ausnutzungsfaktor der inhomogenen Elektrodenanordnung	65
	7.6	Unters	suchungen der Elektrodenoberfläche	66
		7.6.1	Allgemeines	66
		7.6.2	Beschaffenheit der Elektrodenoberfläche	67
		7.6.3	Einfluss von Sauerstoff auf das Elektrodenmaterial	70
8	Erg	ebnisse	e der experimentellen Untersuchungen	73
	8.1	Statist	ische Auswertung	73
		8.1.1	Allgemeines	73
		8.1.2	Überprüfung der Unabhängigkeit innerhalb einer Stichprobe	74
		8.1.3	Überprüfung der Unabhängigkeit der Grundgesamtheit	75
		8.1.4	Identifikation der Verteilungsfunktion	77
	8.2	Berec	nnung der normierten Durchschlag-Feldstärke	80
	8.3	Ergeb	nisse der Untersuchungen im homogenen Gleichspannungsfeld	81
	8.4	Ergeb	nisse der Untersuchungen im inhomogenen Gleichspannungsfeld	85
	8.5	Ergeb	nisse der Untersuchungen im quasi-homogenen Feld	88
9	Disk	kussion	der Ergebnisse	91
	9.1	Allgen	neine Anmerkungen	91
	9.2	Polari	tätseffekt im inhomogenen Feld	92
	9.3	Einflus	ss von Sauerstoff auf das Durchschlagverhalten der untersuchten Gase	94
	9.4	Einflus	ss von Argon auf das Durchschlagverhalten der untersuchten Gase	97
1C	Res	ümee d	er Ergebnisse	99
11	Zus	ammen	fassung	102
	Lite	raturve	erzeichnis	104

1 Einleitung

"La curiosità è sempre la priorità assoluta di un problema da risolvere." (Die Neugier steht immer an erster Stelle eines Problems, das gelöst werden will.) **Galileo Galilei**

Die elektrische Energietechnik ist im stetigen Wandel begriffen. So sieht sich der Elektro-Energietechniker mit dem steigenden Bedarf an Elektrizität, vor allem in Schwellenländern wie China, Indien oder Brasilien, dem erhöhten öffentlichen und politischen Druck auf Umweltbedingungen von Hochspannungseinrichtungen und -anlagen, der Integration von erneuerbarer Energie in bestehende Systeme und im Allgemeinen einer immer bedeutsamer werdenden Rolle von Elektrizität im gesamten Energiesektor konfrontiert [FroO9]. Weiters werden aufgrund des wachsenden Energiebedarfs Kraftwerke mit hohen Leistungen errichtet, die meist von Zentren, in denen Energie benötigt wird, weit entfernt liegen. Grundsätzlich wird neben der weitverbreiteten Hochspannungs-Drehstromübertragung (HDÜ) die Hochspannungs-Gleichstromübertragung (HGÜ) als eine Möglichkeit der elektrischen Energieübertragung in Betracht gezogen [KimO9]. Speziell bei Übertragungsdistanzen über 300 km kommt aufgrund des effizienten Transports hoher Leistungen über große Strecken dieser Technologie eine immer größere Rolle zu, wobei zurzeit bei Übertragung über Land ausschließlich die Freileitung als Übertragungsmedium verwendet wird [AdaO7], [RamO9], [RieO8], [TayO8], [YonO9]. Innerhalb beider Übertragungstechnologien existieren Freileitungs- und Kabelsysteme als erprobte und in ihrem Anwendungsbereich effiziente Übertragungsvarianten. Die Übertragung mittels gasisolierter Leitungen (GIL) wird derzeit nur im Drehstromsystem angewandt, wobei hauptsächlich kurze Strecken in Ballungszentren bzw. Kraftwerksausleitungen betroffen sind. Ein weiterer wichtiger Aspekt, vor allem im Zusammenhang mit den zukünftigen Zielen der Energie- und Klimapolitik der Europäischen Union, ist der Energietransport bzw. Energieaustausch über Verbindungen, welche über oder durch große Gewässer geführt werden. Hierbei sind Offshore-Windparks in der Nord- bzw. Ostsee mit einer geplanten installierten Leistung von 27 GW¹ sowie die Nutzung von enormen Energiepotenzialen im Rahmen des DESERTEC-Projekts als Schlüsselfaktoren dieser Ziele hervorzuheben. In beiden Fällen ergibt sich für den Übertragungsbereich eine Situation, bei der der Einsatz von Freileitungen nicht in Frage kommt, sondern Kabel (HDÜ und HGÜ) bzw. GIL (Stand der Technik HDÜ) derzeit als realistische Übertragungsmöglichkeiten gesehen werden. Allerdings ergibt sich bei der HDÜ mittels Kabel ab einer Übertragungslänge von 40-50 km eine Längenbegrenzung aufgrund des hohen Kapazitätsbelags der Kabel und des damit verbundenen hohen kapazitiven Stroms, die nur durch zusätzliche Maßnahmen (Drosselspulen) kompensiert werden kann [Ari98].

¹ Quelle: Das Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (Deutschland) entsprechend der "Strategie für die Entwicklung der Windenergienutzung im Meer"; Download von http://www.offshore-wind.de am 14.09.2010

EINLEITUNG

Ziel dieser Arbeit ist es, eine wissenschaftliche Untersuchung der GIL für hohe Gleichspannung durchzuführen, wobei ein besonderer Aspekt in der Verwendung umweltfreundlicher elektrisch isolierender Gase bzw. Gasgemische liegt. Daraus soll eine grundlegende Entwicklungsmöglichkeit für GIL erarbeitet werden, die für den Betrieb unter Gleichspannungen bis zu ±500kV (höhere Betriebsspannungen sind auch vorstellbar) vorgesehen ist. Diese Technologie soll als ein System für den effizienten Transport hoher Leistungen (5 bis 7 GW) innerhalb neuer Rahmenbedingungen, wie Integration erneuerbarer Energie und "pan-europäisches Stromnetz "eingesetzt werden.

In einem theoretischen Beispiel zur Übertragung der durch Windanlagen im Bereich der Nordsee erzeugten elektrischen Leistung (7 GW) von einem fiktiven Netzanschlusspunkt bis in das Ballungszentrum Frankfurt am Main (Übertragungsstrecke 600 km) wurde die GIL für hohe Gleichspannung mit verschiedenen, für den Transport dieser Leistung relevanten technischen Parametern analysiert und anhand dieser mit anderen Übertragungstechnologien verglichen [Ker10], [Ima10]¹. Dabei konnten in erster Annäherung bereits wesentliche Vorteile dieser Technologie aufgezeigt werden, beispielsweise die hohe Übertragungskapazität pro System, der hohe Trassennutzungsgrad, die Einhaltung aller relevanten internationalen Grenzwerte für elektrische und magnetische Felder.

Während gasisolierte Leitungen bzw. Schaltanlagen für Wechselspannungen bis in den 500 kV-Bereich als Stand der Technik gelten, existieren speziell für hohe Gleichspannungen kaum ausgereifte Komponenten, obwohl eine Vielzahl an wissenschaftlichen Untersuchungen über gasisolierte Schaltanlagen (GIS) für hohe Gleichspannungen durchgeführt wurden [Coo82], [Nak83], [MesO2]¹ und überdies eine in Betrieb befindliche Anlage in Japan existiert [HirO1], [MakO1]. Einer der wesentlichsten Unterschiede zu Wechselspannungsfeldern ist die Tatsache, dass die Feldverteilung bei Gleichspannung hauptsächlich durch die elektrische Leitfähigkeit (Konduktivität) des isolierenden Materials bestimmt wird. Darüber hinaus spielen Polaritätseffekte eine wichtige Rolle (d. h., ob der nicht geerdete Leiter an positivem oder negativem Potenzial anliegt). Der Grund dafür liegt in den unterschiedlichen Mechanismen der Ladungsträgerbildung. Weiters ist das Phänomen der Zeitabhängigkeit der Raumladungsbildung beim Einschalten der Gleichspannung zu berücksichtigen. Nach dem Abschalten der Spannung ist die Isolierstrecke nicht sofort vollständig entladen, sondern wird erst entsprechend einer materialabhängigen Zeitkonstante wieder ladungsfrei. Diese Prozesse sind vorwiegend von der elektrischen Leitfähigkeit des Isoliermaterials abhängig und können mehrere Stunden dauern. Dies ist beim Polaritätswechsel (Umschalten von positiver auf negative Polarität der erdfreien Elektrode) besonders wichtig, da dieses Verhalten sogar zu lokalen Feldüberhöhungen führen kann [Ima10]². Darüber hinaus wurde im Rahmen der Untersuchungen von GIS für hohe Gleichspannung der aufgrund des hohen und homogen verteilten Widerstands des verwendeten festen Isolierstoffes auftretende Effekt der Akkumulation der Ladungsträger an der Oberfläche des Schott- oder Stützisolators als kritischer Punkt dieser Technologie erkannt. Dieser kann zu einer signifikanten Reduktion der Durchschlagfestigkeit der Anlage führen [Fuj89], [OkaOO], [MesO2]². Eine besondere Herausforderung bei gasisolierten Anlagen für hohe Gleichspannungen im Gegensatz zur Wechselspannungsbeanspruchung stellt das Verhalten von leitfähigen Teilchen und deren Einfluss auf das Isoliervermögen des Gases dar [Coo77]. Als Standardisoliergas wurde dabei Schwefelhexafluorid (SF₀) verwendet und bei hohen Gleichspannungen untersucht [End8O], [Has96], [Men78].

Ein weiterer wichtiger Aspekt in der Betrachtung der Eigenschaften von Isoliergasen ist das Umweltwirkpotenzial. Obwohl SF₆ nicht zum Ozonabbau in der Stratosphäre beiträgt und keine biologische Akkumulation in der Nahrungskette nachweisbar ist [GlaO5], wurde es aufgrund der hohen Lebensdauer in der Erdatmosphäre (Athmospheric Life Time, ALT=65O-3200 Jahre) und des hohen Treibhauspotenzials (Global Warming Potential, GWP=23900) im Protokoll von Kyoto als Treibhausgas deklariert [Int96].

Aufgrund der oben genannten Überlegungen wurde bei der vorliegenden Dissertation der Schwerpunkt der wissenschaftlichen Untersuchungen und theoretischen Betrachtungen auf umweltneutrale Gase bzw. Gasgemische gelegt, welche leicht verfügbar und einfach handhabbar sind.

Den ersten Schwerpunkt dieser Arbeit stellt die experimentelle Ermittlung der Durchschlagfestigkeit verschiedener Gase und Gasgemische im homogenen Gleichspannungsfeld bei unterschiedlichen Drücken unter definierten Laborbedingungen dar. Da die Durchschlagspannung bei Isoliergasen aufgrund der hohen Anzahl der Einflussfaktoren eine große Streuung aufweist, werden notwendigerweise statistische Überlegungen und Wahrscheinlichkeitsrechnung verwendet, um ein aussagekräftiges Ergebnis zu erzielen. Wie aus der Gasentladungsphysik bekannt ist, weisen Gase, im Vergleich zu anderen Hochspannungsisolierstoffen, sehr hohe Regenerationsfähigkeit nach einem elektrischen Durchschlag auf. Diese Tatsache ist bei der Versuchsplanung bzw. -durchführung zu berücksichtigen, wodurch es möglich ist, eine genügend hohe Anzahl an Versuchen auszuführen. Somit können statistische Methoden sinnvoll anwendet werden und eine statistisch präzise Aussage über den Wert der jeweiligen Durchschlagspannung getroffen werden.

Das Design gasisolierter Hochspannungsanlagen lässt die Annahme einer quasi-homogenen Feldverteilung zu. Allerdings können mögliche Fehlerquellen, wie zum Beispiel frei bewegliche leitfähige Partikel, die auf dem Innenleiter oder am Isolator anhaften und somit die Feldverteilung innerhalb der Anlage bzw. die elektrische Festigkeit beeinflussen und allenfalls reduzieren [Sab98]. Dabei kann es zu lokalen Feldüberhöhungen mit stark inhomogener Verteilung kommen. Aus diesem Grund wurde als zweiter Schwerpunkt dieser Arbeit das Durchschlagverhalten der geprüften Gase und Gasgemische bei stark inhomogener Feldverteilung und Beanspruchung mit hohen Gleichspannungen unterschiedlicher Polaritäten untersucht. Das inhomogene Feld wurde mittels einer Spitze-Platte-Elektrodenanorddabei auftretenden Polaritätseffekt realisiert. Dem (unterschiedliche nung Durchschlagmechanismen aufgrund der Polarität der Spitzenelektrode) wird eine besonders hohe Aufmerksamkeit sowohl versuchstechnisch als auch in der theoretischen Betrachtung gewidmet. Neben dem Polaritätseinfluss durch Raumladungsbildung, insbesondere in der Nähe der stark gekrümmten Elektrode, wobei sich abhängig von der Polarität der Spitzenelektrode eine unterschiedliche Feldverteilung und Entladungsentwicklung ergibt [Bey86], wird hier zusätzlich die Polarisierbarkeit der Moleküle vor allem von Stickstoff und Sauerstoff berücksichtigt.

Der dritte und letzte Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit ist den Untersuchungen bei quasi-homogener (schwach-inhomogener) Feldverteilung gewidmet. Da in gasisolierten Hochspannungsschaltanlagen vorwiegend ein quasi-homogenes elektrisches Feld vorherrscht, werden experimentelle Untersuchungen an einer Kugel-Platte-Elektrodenanordnung durchgeführt. Dabei wurde für die Kugel ein Durchmesser von 15 mm und für die Schlagweite (Abstand zu der Platte) 5 mm gewählt. Bei dieser Anordnung ergibt sich ein Homogenitätsgrad von ca. 65 %, welcher der Feldausnutzung einer typischen gasisolierten Hochspannungsanlage entspricht.

Die Wahl geeigneter Gase stellt aus wissenschaftlicher Sicht die größte Herausforderung bei dieser Arbeit, da man hier neue Wege gehen muss, um eine optimale Lösung zu finden. Eine erste Beurteilung der Gase efolgt durch die Berücksichtigung der Ionisierungsund Elektronen-Anlagerungsquerschnitte. Wie die Erfahrungen gezeigt haben, können ab initio Berechnungen der Ionisierungsquerschnitte bislang nur für zweiatomige Moleküle im homogenen Feld mit einer Genauigkeit von 15-20 % durchgeführt werden. Eine zuverlässige Berechnung der Anlagequerschnitte insbesondere bei komplexen Molekülen ist derzeit noch nicht möglich. Darüber hinaus besteht aber die Tatsache, dass in einer Gasentladung eine Vielzahl von Teilvorgängen ablaufen, über die heute noch viel zu wenig bekannt ist. Nach wie vor ist man daher darauf angewiesen gewünschte spezielle Eigenschaften einer Gasentladung experimentell direkt zu messen. Eine ausreichend hohe Festigkeit kann nur dann erreicht werden, wenn die eingesetzten Gase die Tendenz haben (d. h. ihre neutralen Teilchen), die Elektronen an sich zu ziehen (Elektroneneinfang, vor allem im Anfangsstadium einer Gasentladung) und darüber hinaus viele Energieniveaus der Elektronenanregung samt vielen Energieniveaus der Schwingungs- und der Rotationszustände (also viele Freiheitsgrade) besitzen. Aufgrund dieser Anforderung an alternative Gase liegt zusammen mit der ökotoxikologischen Anforderung aus gasphysikalischer Sicht eine paradoxe Situation vor. Der Grund dafür liegt in der Tatsache, dass mit steigender Komplexität der Moleküle generell auch das Treibhauspotenzial steigt und eine lange Lebensdauer in der Atmosphäre zu erwarten ist. Zudem ist eine technologisch sinnvolle Lösung gefordert, was bedeutet, dass umweltfreundliche Isoliergase auch leicht verfügbar und einfach handhabbar sein sollen.

Die alternativen Isoliergase bzw. Gasgemische werden hier einheitlich bis zu einem maximalen Druck von O,8 MPa untersucht, da aus Gründen der mechanischen Konstruktion der Anlage extrem hohe Drücke vermieden werden sollten (deutlich unter 1,0 MPa) und das verwendete Entladungsgefäß für eine Spannungsfestigkeit (AC_{peak} bzw. DC) von 150 kV konstruiert wurde und somit bei O,8 MPa diese maximale Stehspannung erreicht wird. SF₆ wird als Referenzgas verwendet und wird aufgrund seiner hohen Durchschlagfestigkeit bzw. der Spannungsbegrenzung durch das Entladungsgefäß bei einem Druck von O,3 MPa geprüft. Da N₂/SF₆-Gasgemische neben reinem SF₆ als Standardisoliergase (für den Einsatz in GIL) gelten, wird eine Mischung mit 80 % N₂ und 20 % SF₆ bei einem Druck von O,5 MPa ebenfalls untersucht, obwohl diese Gasmischung nicht als alternatives Isoliergas (wegen des SF₆-Anteils) angesehen wird.

2 Gasförmige Isolierstoffe für hohe Spannungen

"Ubi natura non opus liberum" (Wo die Natur nicht will, ist die Arbeit umsonst) **Lucius Amnaeus Seneca**

2.1 Allgemeines

Das hohe Treibhauspotenzial des SF₀-Gases und die daraus resultierenden Konsequenzen auf politischer Ebene² machen die Erforschung umweltfreundlicher Isoliergase bzw. -gasgemische für gekapselte Hochspannungsanlagen notwendig. Neben der Ausarbeitung der Anforderungen an das Isoliergas (Kapitel 6) für die jeweilige Anwendung (hier GIL für hohe Gleichspannung) bedarf es auch einer Systematik zur Beurteilung der Gase nach ökologischen Kriterien (Abschnitt 2.4), welche auf deren chemischen und physikalischen Eigenschaften basiert und eine möglichst qualifizierte Aussage über das ökotoxikologische Verhalten der Gase zulässt. Einigen wichtigen Anforderungen muss das Isoliergas auf jeden Fall genügen, wie hohe elektrische Festigkeit, gutes Verhältnis der Durchschlagspannung zum Druck-Schlagweite-Produkt, gute Wärmeleitfähigkeit, Bildung von stabilen negativen Ionen, gute chemische Stabilität, Elektronen-Dämpfung, keine Entflammbarkeit unter Betriebsbedingungen und stabiles Langzeitverhalten. Zudem sind die Umweltverträglichkeit der Isoliergase und die bei einem möglichen Überschlag entstehenden Zersetzungsprodukte als besonders kritisch einzustufen.

Im Folgenden wird auf die Ausgangssituation zur Wahl der hier zu untersuchenden Gase und Gasgemische näher eingegangen.

2.2 Schwefelhexafluorid (SF₆)

SF₆ ist neben atmosphärischer Luft das am häufigsten verwendete Isoliergas in der elektrischen Energietechnik. Es wurde erstmals bereits im Jahre 1900 von den französischen Chemikern MOISSAN und LEBEAU synthetisch aus einer chemischen Reaktion von Schwefel und Fluor hergestellt. Eine Anwendung in der Hochspannungstechnik als Isolier- und Löschgas für Leistungsschalter fand SF₆ erst Ende der 1950er Jahre. Dies führte 1965 zur Entwicklung und Inbetriebnahme der ersten gekapselten SF₆-gasisolierten Schaltanlage (GIS) [Mos79]. Seitdem wird SF₆ einerseits als Isolier- und anderseits als hervorragendes Löschgas in Hochspannungsschaltanlagen verwendet und findet darüber hinaus Einsatz in verschiedenen anderen Einrichtungen der Hoch- und Mittelspannungstechnik. SF₆ ist ein chemisch inaktives

² Zusatzprotokoll zum Rahmenübereinkommen der Vereinten Nationen über Klimaänderungen (1/CP3 vom 11.12.1997); wird auch als "Kyoto-Protokoll" bezeichnet

Isoliergas mit hoher dielektrischer Durchschlagfestigkeit und außergewöhnlich hoher thermischer Stabilität. Reines SF₆ ist außerdem geruchlos, geschmacksneutral, ungiftig, korrosionsbeständig und nicht entzündbar. Darüber hinaus machen die hohe Regenerationsfähigkeit nach einem Durchschlag, die überragenden Lichtbogenlöscheigenschaften, die starke Elektronegativität und die gute Wärmeleitfähigkeit das SF₆ zum wichtigsten gasförmigen Isoliermedium in der elektrischen Energietechnik.

Das SF₆-Molekül besteht aus einem Schwefelatom und sechs Fluoratomen, die in Form eines Oktaeders um das Schwefelatom angeordnet sind. Im Grundzustand erreicht das Schwefelatom die Edelgaskonfiguration schon mit zwei Elektronenbindungen. Das bedeutet, dass eine Bindung des Schwefelatoms mit sechs stark elektronegativen Fluoratomen nur dann möglich ist, wenn das Schwefelatom durch geringe Energiezufuhr angeregt werden kann, um weitere ungepaarte Elektronen zu erzeugen. Dadurch, dass die Struktur des Moleküls streng symmetrisch ist, ergeben sich sehr kleine Bindungsabstände und hohe Bindungsenergien, was zu einer hohen thermischen und chemischen Stabilität der SF₆-Moleküle führt. Diese Eigenschaft, zusammen mit den physikalischen Eigenschaften, wie hohe Ionisierungsenergie und Elektronenaffinität, machen SF₆ zu einem außergewöhnlichen Isoliergas [Mos79].

Wie bereits erwähnt, weist SF₆ das höchste Treibhausgaspotenzial aller bekannten Treibhausgase auf. Der Anteil von SF₆ Emissionen in der Energietechnik an den gesamten Treibhausgasemissionen wird heute weltweit mit O,1 % und EU-weit mit O,O5 % beziffert [WarO5]. Verschiedene Ökobilanzstudien haben aber gezeigt, dass unter Berücksichtigung der Auswirkung auf das Gesamtsystem (nach ISO 14O4O) der umweltbelastende Einfluss von SF₆, vor allem im Mittelspannungsbereich, als gering einzuschätzen ist [MerO3]. Trotzdem gibt es Bestrebungen, politische Maßnahmen zu ergreifen, die den vollständigen Ausstieg aus der Nutzung von fluorierten Gasen denkbar machen [BunO3].

Die weltweite SF₆-Produktion steigt seit den 1970iger Jahren stetig an [Chr97]. Zwischen 1982 und 1997 betrug der jährliche Anstieg des SF₆ Anteils in der Atmosphäre durchschnittlich 8,7 %. Schätzungen zufolge ist etwa die Hälfte dieses Anstieges auf Anwendungen im Elektro-Energietechnikbereich zurückzuführen. Die Leckrate liegt bei älteren Anlagen im 1 %-Bereich, bei modernen Komponenten und Anlagen bei < 0,5 % [Chr97]. So gibt zum Beispiel die Amerikanische Umweltschutzagentur (U.S. Environmental Protection Agency) den SF₀-Ausstoß, welcher von der Energietechnikindustrie verursacht wird, mit 589 Tonnen für das Jahr 2002 an [BlaO4]. Anderseits haben Berechnungen gezeigt, dass für eine 600 Kilometer lange 400 kV-GIL mit 90 % N2 und 10 % SF6 bei einem Nenngasdruck von 0,67 MPa eine Füllmenge von knapp 2400 Tonnen SF₆ erforderlich wäre [Ker10], [Ima1O]². Obwohl die meisten Industriestaaten durch die Erneuerung von Schaltanlagen den globalen SF₆-Ausstoß kurzfristig senken konnten (bis 1995), wird seit 1998 wieder ein stetiger Anstieg von SF₆ in der Atmosphäre verzeichnet³. Der Grund dafür liegt in der Tatsache, dass nur jene Staaten, welche den UNFCCC⁴-Vertrag unterzeichnet haben (sie haben sich damit verpflichtet, die Emissionen von Triebhausgasen zu überwachen und zu protokollieren), auch geeignete Maßnahmen ergriffen haben, um SF₆-Emission so gering wie möglich zu halten.

³ Quelle: Earth System Research Laboratory (U.S. Department of Commerce), Chromatograph for Atmospheric Trace Species (CATS)

⁴ UNFCCC (United Nations Framework Convention of Climate Change) - E.U., U.S.A., Kanada, Australien, Japan, Russland und Türkei

Daten über Treibhausgasemissionen aus Schwellenländer wie China, Indien und Brasilien sind nicht bekannt und können nur über globale Messeinrichtungen festgestellt werden, was zu Fehlinterpretationen führen kann. Der Anteil von SF₆ in der Atmosphäre liegt derzeit bei ca. 7 ppt [Lev10].

2.3 SF₆-Alternativen und Stand der Technik

Neben SF₆ wurde von verschiedenen Forschungsgruppen auch das Isolationsverhalten zahlreicher anderer Gase untersucht. Dabei wurde allerdings nicht immer auf umweltfreundliche Gase gesetzt. So wurde zum Beispiel eine überschaubare Anzahl von Untersuchungen mit verschiedenen Fluor-Kohlenstoffverbindungen (PFC), wie zum Beispiel C₃F₈, C₂F₆ [OkuO2], und mit einigen Fluorkohlenwasserstoffen (FCKW), wie zum Beispiel CCl₃F, C₂Cl₃F₃ [Goc80], durchgeführt. Auch Distickstoffmonoxid (N₂O), besser bekannt als Lachgas, wurde als Option angesehen [SchO3]. Abgesehen davon, dass diese Versuche, welche mit verschiedenen Gasmischverhältnissen bei verschiedenen Versuchsbedingungen durchgeführt wurden, nicht zu einem befriedigenden Ergebnis führten, stellen diese Gase keine Alternative zu SF6 dar. Obwohl das Treibhauspotenzial dieser Gase deutlich unter dem von SF6 liegt, ist es dennoch beträchtlich. So besitzen zum Beispiel die erwähnten Gase C3F8 und C2F6 ein GWP von 7000 bzw. 9200 und Lachgas ein Treibhauspotenzial von immerhin noch 298 [Ima10]². Auch die Beimischung von Stickstoff zu SF₆ beispielsweise für eine Anwendung in gasisolierten Leitungen führt in diesem Zusammenhang zu keiner zufriedenstellenden Lösung. Unter dem Produktnamen Biogon werden verschiedene Stickstoff/Kohlendioxid-Gemische zusammengefasst, z. B. C2O (N₂ 80 %, CO₂ 20 %), C3O (N₂ 70 %, CO₂ 30 %), C4O (N₂ 6O %, CO₂ 4O %). Bereits einige Untersuchungen sind zur Durchschlagfestigkeit dieser Gasgemische durchgeführt worden [OkuO3], [OkuO4], [KynO4]. Bei den hier durchgeführten Untersuchungen wurden Biogon-Gase nicht in Betracht gezogen. Der Grund dafür liegt in der Tatsache, dass CO₂ auch ein Treibhausgas ist und somit keine umweltfreundliche Alternative zu SF₆ darstellt.

Es wurde zusätzlich eine Literaturrecherche über alternative Isoliergase durchgeführt, welche als umweltfreundlich gelten. Dabei stellte es sich als äußerst schwierig heraus, alle Ergebnisse in eine entsprechende Übersicht zusammenzufassen, da es keine genormte Prüfanordnung gibt und verschiedene Verfahren und Methoden angewendet werden. Die eher spärliche Quellenlage zum gegenständlichen Thema bietet einige ältere Arbeiten, die sich mit dem Themenbereich Durchschlagverhalten von alternativen Isoliergasen unter Druck befassen. Allerdings konnten trotz eingehender Literaturrecherche nur wenige thematisch relevante Quellen gefunden werden. Dieser Umstand lässt keine qualifizierte und daher eindeutig belegbare Aussage über mögliche SF₆-Alternativen zu.

2.4 Beurteilungskriterien und Systematik der Wahl der Gase

Im ersten Schritt werden allgemein gültige Beurteilungskriterien für Isoliergase definiert. Hierbei handelt es sich um Anforderungen an Gase, die nur für das Isoliervermögen relevant sind, da in einer GIL keine Schalthandlungen durchgeführt werden. Wie aus folgender Abbildung ersichtlich ist, erfolgt dabei die Unterteilung in drei Gruppen: dielektrische, chemisch-physikalische und ökologische Kriterien.



Abb. 1: Allgemein gültige Beurteilungskriterien für Gase

Als die wichtigsten dielektrischen Parameter werden die kritische Feldstärke (Kapitel 5) und die infolge von Teilentladungen entstehenden Zersetzungsprodukte in Gasen definiert. In diesem Zusammenhang ist auch die Leitfähigkeit der Zersetzungsprodukte wichtig, da sich leitfähige Teilchen an den Isolatoren anlagern können und somit die Oberflächen-Gleitentladungseigenschaften der Isolatoren beeinflussen. Dies ist besonders bei der Beanspruchung mit Gleichspannung relevant, da hierbei eine genau definierte Oberflächenleitfähigkeit der Isolatoren gefordert wird.

Neben der Toxizität, die aufgrund der Personensicherheit berücksichtigt werden muss, werden bei den chemisch-physikalischen Parametern die Kondensationstemperatur des Gases bei einem gegeben Betriebsdruck der Anlage und die Zersetzungstemperatur des Gases (ein Maß für die chemische Stabilität) zur Beurteilung des Gases für den Einsatz als Isoliergas herangezogen. Die Kondensationstemperatur T_k (in °C) ist vom Druck p (in bar) abhängig und kann näherungsweise von der Siedetemperatur (bei atmosphärischem Druck) T_s (in °C) abgeleitet werden [Nie98]:

$$T_{k}(\boldsymbol{p}) = T_{s} + 27 \cdot \ln(\boldsymbol{p}) \tag{2.1}$$

Die obige Gleichung kann aus der CLAUSIUS-CLAPEYRON-Gleichung für die Dampfdruckkurve abgeleitet und als Kriterium für die minimale Betriebstemperatur T_{min} (in °C), bei welcher keine Verflüssigung des Gases stattfindet, wie folgt ausgedrückt werden.

$$T_{s} < T_{min} - 27 \cdot \ln(p) \tag{2.2}$$

Aus ökologischer Sicht wurden bei dieser Beurteilungsmethode Treibhauspotenzial, Ozonschichtabbaupotenzial und atmosphärische Lebensdauer eines Stoffes als wichtigste Kriterien eingestuft. Entsprechend dem Montreal-Protokoll⁵ wird gefordert, dass das

⁵ Multilaterales Umweltabkommen über Stoffe, die zu einem Abbau der Ozonschicht führen. Montreal, 1987

Ozonabbaupotenzial eines Stoffes⁶, der durch Emissionen in die Stratosphäre gelangen kann, gleich Null sein soll. Somit müssen in diesem Fall alle chlor- oder bromhaltigen Verbindungen als ungeeignet eingestuft werden. Weiters wurde bei dieser Beurteilungsmethode ein Treibhauspotenzial von Null gefordert, womit eine Vielzahl von Gasen mit einer komplexen Molekülstruktur ebenfalls eliminiert wird. Aus dieser Forderung ergibt sich eine aus physikalischer Sicht paradoxe Situation. Durch die hohe Komplexität der molekularen Struktur wird die Anzahl der Rotations- und Schwingungsfreiheitsgrade erhöht und somit das Isoliervermögen des Gases verbessert, anderseits wird dadurch die Infrarot-Absorption des Stoffes gesteigert und der damit verbundene Treibhauseffekt vergrößert.

Unter Berücksichtigung der oben genannten Anforderungen wurde in einem nächsten Schritt das Periodensystem der Elemente dahingehend näher betrachtet. Dabei wurden jeweils alle Elemente einer Periode in Bezug auf ihre möglichen Gaszustände bzw. gasförmigen Verbindungen hin evaluiert. Alle Elemente der Perioden 7 bis inklusive 4 sind Metalle bzw. Halbleiter (außer Elemente der Gruppe 18 – Edelgase) und können in gasförmigen Verbindungen wie z. B. in Hydriden, Karbonylen oder Fluoriden gebunden werden. Alle diese Verbindungen sind chemisch instabil und toxisch. Von den Elementen der dritten Periode können die Metalle Natrium, Magnesium und Aluminium ebenfalls ausgeschlossen werden, da sie keine stabilen gasförmigen Verbindungen bilden können. Gasförmige Verbindungen mit Silizium und Phosphor sind ebenfalls toxisch (z. B. SiH₄, SiF₄ und PH₄) und können daher nicht berücksichtigt werden. Die Metalle der zweiten Periode Lithium und Beryllium sowie das Halbmetall Bor werden ebenfalls aus den oben beschriebenen Gründen ausgeschlossen. Die Edelgase können keine stabilen Moleküle mit anderen Elementen bilden und werden daher im nächsten Schritt ebenfalls nicht berücksichtigt. Es bleiben somit sechs Elemente (H, C, N, O, F und S), welche die Fähigkeit zur Bildung von stabilen, nicht toxischen, gasförmigen Verbindungen besitzen.

Der dritte Schritt dieses Vorgehens umfasst die molekulare Kombinatorik der oben genannten Elemente. Für diesen Zweck werden sie in zwei Blöcke unterteilt. Der erste Block umfasst die monovalenten Elemente Wasserstoff und Fluor, welche als "Nebenelemente" bezeichnet werden. Im zweiten Block werden die mehrwertigen Elemente Sauerstoff, Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel als "Hauptelemente" der jeweiligen Verbindung zusammengefasst. So können beispielsweise durch Kombination von zwei "Hauptelementen" mit einem der "Nebenelemente" ganze "Familien" von Verbindungen generiert werden, z. B. mit den "Hauptelementen" S und O und dem "Nebenelement" F können SOF2, SO2F2, SOF4 usw. gebildet werden. Durch diese Kombinatorik ergibt sich eine Vielzahl verschiedener Moleküle, welche im Weiteren tabellarisch zusammengefasst und auf ihre Eignung als Isoliergas untersucht worden sind. Dadurch konnten für ganze Gruppen von Molekülen mit den gleichen "Hauptelementen" relevante Eigenschaften mit den Werten aus der einschlägigen Literatur aufgelistet werden. So wurde festgestellt, dass beispielsweise Gase mit der Kombination von C-N, N-O, N-S oder S-O für eine Anwendung als Isoliergas nicht geeignet sind, da sie alle toxisches Verhalten aufweisen. Weiters weisen alle Perfluorkohlenwasserstoffe (P-FKW), hydratisierte Fluorkohlenstoffe (FKW), Kohlenwasserstoffe und einige mehr ein hohes

⁶ Ozonabbaupotenzial (engl. Ozone Depletion Potential - ODP) eines Stoffes, das ozonschichtschädigend ist, wird als s. g. ODP-Wert angegeben; dieser wird relativ zum Ozonabbaupotenzial des Stoffes R11-CCl₃F (ODP von R11 ist gleich 1) berechnet

Treibhauspotenzial auf und wurden daher nicht weiter betrachtet. Für einige der denkbaren "Familien" konnten in der Literatur keine Hinweise auf ein stabiles Verhalten gefunden werden. Auf eine systematische Betrachtung der Gase mit drei oder mehr "Hauptelementen", wodurch eine enorme kombinatorische Komplexität entsteht, wurde ebenfalls verzichtet. Der Grund dafür liegt in der Tatsache, dass mit steigender Komplexität der Moleküle generell auch das Treibhauspotenzial steigt und eine lange Lebensdauer in der Atmosphäre zu erwarten ist. Zudem ist eine technologisch sinnvolle Lösung gefordert, was bedeutet, dass umweltfreundliche Isoliergase auch leicht verfügbar und einfach handhabbar sein sollen.

In einem weiteren Schritt dieser Beurteilung wurden die verbliebenen Gase katalogisiert und auf ihre chemisch-physikalischen bzw. dielektrischen Eigenschaften hin geprüft, welche für das Isolierverhalten der Gase signifikant sind. Mit der Forderung, dass das Treibhauspotenzial gleich Null sein soll, wurden auch Gase wie beispielsweise CO₂, CH₄ und C₂H₆ eliminiert. Nach der Berücksichtigung der Verfügbarkeit und des Preises der übrigen möglichen Alternativen konnten Stickstoff, Sauerstoff, Edelgase und Gemische davon wie auch Luft als einzige Gase identifiziert werden, die allen gestellten Anforderungen gerecht werden; allerdings mit der Einschränkung, dass diese Gase nur etwa ein Drittel der elektrischen Festigkeit des SF₆ aufweisen.

Mit Sauerstoff und Stickstoff können luftähnliche synthetische Gasgemische erzeugt werden. Bei den hier durchgeführten Untersuchungen wurde versucht, durch Variation der Anteile der beiden Gase im Gasgemisch eine optimale Lösung im Hinblick auf die dielektrische Festigkeit zu erzielen. Im letzten Schritt wurde noch das Edelgas Argon in geringen Mengen beigemischt, um dessen Einfluss auf diese Gasgemische und auf eine mögliche Anwendung hin zu untersuchen. Der Grund für die Beimischung von Argon liegt in der, aus der Literatur bekannten, Tatsache, dass es instabile Moleküle mit Argon gibt, die unter Umständen zu einer Erhöhung der Durchschlagspannung führen können.⁷ Im folgenden Abschnitt ist eine kurze Beschreibung dieser Gase gegeben.

Die oben beschriebene Beurteilungsmethode wurde in Anlehnung an [Nie98] durchgeführt.

2.5 Untersuchte umweltfreundliche Gase und Gasgemische

Wie aus der einschlägigen Literatur bekannt, weist hoch verdichtete Luft geringfügig höhere elektrische Festigkeitswerte als Stickstoff auf, vor allem bei jenen Drücken, die aus technologischer Sicht von Interesse sind. Diese Tatsache wird meist auf den Einfluss des Sauerstoffs (O_2) zurückgeführt, da Sauerstoff eine hohe Elektronegativität aufweist. Diese Eigenschaft wiederum ist ausschlaggebend für die Bildung von stabilen negativen Ionen in Isoliergasen. Im Allgemeinen beschreibt die Elektronegativität die Fähigkeit eines Atoms, freie Elektronen an sich zu binden, und gibt den Ionenbildungscharakter einer Bindung an. Entsprechend der Tabelle nach Pauling [Pau6O] besitzt das Sauerstoffatom die zweit höchste Elektronegativität im Periodensystem der Elemente. Allerdings besitzt das Sauer

⁷ theoretische Grundlagen dazu siehe Abschnitt 4; Erklärungen und Literaturhinweise siehe Abschnitt 9

stoffmolekül eine Elektronegativität von gleich Null (unpolare Bindung). Die Elektronegativität muss jedoch im Zusammenhang mit der Elektronenaffinität betrachtet werden, welche als Energie bezeichnet wird, die bei der Bindung eines freien Elektrons an ein neutrales Atom frei wird. Diese Energie wird auch als entgegengesetzte Ionisierungsenergie des reinen Anions angegeben [Ans92]. Die Elektronenaffinität wird in kJ/mol oder in eV (Elektronenvolt) angegeben. Die höchste Elektronenaffinität weisen Elemente der Gruppe 17 des Periodensystems der Elemente (Fluor, Chlor und Brom) auf [HoiO7]. Ein Sauerstoffatom besitzt etwa die Hälfte der Elektronenaffinität der oben genannten Elemente, ein Stickstoffatom weist nur ca. 2 % davon auf. Aus diesem Grund haben aus Halogenen gebildete Verbindungen besonders große Neigung zur Bildung negativer Ionen, wobei die Bindungsenergie der angelagerten Elektronen ebenfalls groß ist. Für das Durchschlagverhalten der Gase bedeutet das, dass SF₆-Gas beispielsweise wesentlich größere Anlagerungsquerschnitte insbesondere bei niedrigeren Elektronenenergien als Sauerstoff/Stickstoff Gemische (Stickstoff lagert keine Elektronen an) aufweist. Diese Tatsache wird als Nachteil (gegenüber dem SF₆) von Sauerstoff/Stickstoff Gasgemischen betrachtet (siehe auch Tabelle 2) [Bey86].

Die erhöhte elektrische Festigkeit der so genannten elektronegativen Isoliergase (in erster Linie Gase und Gasgemische mit den Elementen der Gruppe 17 im Periodensystem und Gase mit Sauerstoff, wie zum Beispiel CO₂ oder N₂O) wird auf die große Anzahl der Schwingungsanregungen der Moleküle bei Elektronenstößen und den damit verbundenen hohen Energieverlusten der im Feld entlang der freien Weglänge beschleunigten Elektronen zurückgeführt. Durch diese Vorgänge wird der Ionisierungsgrad (Anzahl der ionisierten Gasatome) des Gases vermindert. Gleichzeitig wirken mehrere Effekte auf die Bildung träger negativer Ionen ein, wie zum Beispiel die Dissoziation der Moleküle beim Elektronenstoß, die hohe Elektronenaffinität der elektronegativen Molekülbruchstücke und die dadurch bedingte Anlagerung von Elektronen an diese. Dadurch werden freie Elektronen am Aufbau einer zum Durchschlag der Gasstrecke benötigten Elektronenlawine behindert. Dementsprechend kann sich diese erst bei höheren Feldstärken ausbilden [Gae53].

Stickstoff (**N**₂) wurde bereits mehrfach auf seine dielektrischen Eigenschaften hin ausführlich untersucht, vorwiegend aufgrund der effektiven Elektronendämpfung während der Gasentladungsprozesse, der hohen chemischen Stabilität (chemisch inaktiv) und der Verfügbarkeit. Eine für Anwendungen in der Isoliergastechnik wichtige Eigenschaft des Stickstoffs ist die vergleichsweise hohe Ionisierungsenergie. Das heißt, dass für das Herauslösen von Elektronen aus der äußeren Elektronenschale eine hohe Energie benötigt wird (vergleichbar mit SF₆). Anderseits besitzt Stickstoff eine sehr geringe (keine) Elektronenaffinität, eine wichtige Eigenschaft für Isoliergase (Bildung von stabilen negativen Ionen). Darüber hinaus besitzt N₂ eine kürzere Verzögerungszeit (engl. formative time lag – wird als Zeit, die für die Entwicklung des Durchschlags benötigt wird) als z. B. SF₆ (oder andere elektronegative Gase), was bedeutet, dass ein Anfangselektron (kann z. B. durch UV-Strahlung oder Kathodenemissionen zur Verfügung gestellt werden) "sofort" eine vollständige Ionisation (und somit den Durchschlag) des Gasraumes hervorrufen kann [Chr97].

Argon (**Ar**) ist ein farbloses, besonders reaktionsträges Edelgas, das in Gasgemischen in atomarer Form vorkommt. Darüber hinaus ist es geruchlos und nicht brennbar. Argon wird in der Regel aus Luft mittels des Linde-Verfahrens gewonnen. Aufgrund seiner sehr geringen elektrischen Festigkeit (relative Festigkeit bezogen auf SF₆ beträgt O,O4 bis O,I) hat Argon keine Relevanz in der Hochspannungsisoliertechnik [Mos79]. Argon-Atome können metastabile Zustände einnehmen, wodurch Ionisierungsprozesse nicht durch die direkte Ionisierung bestimmt werden, sondern durch die Ionisierungen aus einem solchen Anregungszustand, und daher durch Elektronen niedriger Energie entstehen können [DenO8]. Anderseits findet man in der Literatur Ergebnisse von Untersuchungen an Gemischen von Ar mit N₂ und/oder O₂, die vermuten lassen, dass hier unter bestimmten Bedingungen instabile (Quasi-) Moleküle bzw. Excimere auftreten, die zufolge ihrer vielen Niveaus den Elektronenenergie-Entzug durch unelastische Stöße verursachen können [Lec65]. Metastabile Argon Atome haben eine lange Lebensdauer und können in einem breiten Energiespektrum angeregt werden [SanO9].

In der folgenden Tabelle sind alle wichtigen Eigenschaften der untersuchten Gase noch einmal zusammengefasst, wobei weitere physikalische Eigenschaften in den nachfolgenden Kapiteln ausführlicher behandelt bzw. aufgelistet sind.

Parameter	SF ₆	N ₂	O ₂	Ar
E/p_{crit} in kV·mm ⁻¹ ·MPa ⁻¹ (Θ =20–25 °C)	88,4	33	27	6,5
Taupunkt Θ_{D} in °C (p=0,0103 MPa)	-63,9	-195,8	-65	-63
Wärmeleitfähigkeit λ in W·m ⁻¹ ·K ⁻¹ (Θ=25°C p=0,01013 MPa)	O,O155	0,0238	0,0267	0,0178
Wärmekapazität C _p in kJ·kg¹·K¹ (⊕=20°C p=0,01013 MPa)	O,657	1,038	O,92	O,52
Gasdichte bezogen auf Luft $ ho$ in kg·m 3	6,07	1,25	1,15	1,38
Relatives Molekulargewicht <i>M</i> in g·mol ⁻¹	146,06	28,01	32	40
Schallgeschwindigkeit c₅ in m·s⁻¹ (@=0°C p=0,01013 MPa)	138	336	317,5	319
Kritischer Druck p _c in MPa	3,755	3,394	5,040	4,898
Kritische Temperatur <i>T</i> c in K	318,72	126,04	154,58	150,86
Kritische Dichte $ ho_{ m c}$ in kg·m ⁻³	735	311	436,18	535,7
Elektronenanlagerung	stark	keine	mittel	keine
Elektronendämpfung	hoch effizient	effizient	-	effizient
Treibhauspotenzial (1000 Jahre)	23900	kein	kein	kein
Atmospheric Life Time (ALT) in Jahren	3200	~107	~107	-
Recycling	CIGRÉ	kein	kein	kein
Entflammbarkeit (bei natürlichen Temperaturen)	nicht brennbar	nicht brennbar	nicht brennbar	nicht brennbar
Max. Fülldruck in MPa	2,1	30	30	30

Tabelle 1: Wichtige Eigenschaften der untersuchten Gase [AllO2], [PolO7], [SchO3]

Bei den Untersuchungen zur vorliegenden Schrift wurden verschiedene N₂/O₂-Gasgemische, aber auch N₂/O₂-Gemische unter Beimischung geringer Anteile des Edelgases Argon auf ihre Anwendbarkeit als Isoliergase in der Hochspannungstechnik hin untersucht. Das Hauptaugenmerk lag dabei auf dem Einfluss von Sauerstoff bzw. Argon auf die dielektrische Festigkeit des jeweiligen Gasgemisches. In der Abbildung 2 werden alle hier untersuchten Gase und Gasgemische zur Übersicht dargestellt.



Abb. 2: Überblick aller hier untersuchten Gase bzw. Gasgemische bei verschiedenen Feldanordnungen

3 Gasphysik

"Die Welt ist voller Widerspruch" Johann Wolfgang von Goethe

3.1 Allgemeines

Um die in der Diskussion der Ergebnisse der hier durchgeführten Untersuchungen (Kapitel 9) dargelegten Überlegungen bezüglich der Ursachen für die gemessenen Durchschlagwerte verständlich zu machen, werden nachstehend die wichtigsten Vorgänge in Gasentladung und damit in Zusammenhang stehende Begriffe erläutert, wobei auch kurz auf die elementaren Gasgesetze und die hier relevanten atomaren Kerngrößen der Gase eingegangen wird.

Die fundamentalen Prinzipien von Bewegung und Verteilung der Teilchen in Gasen werden mittels "Kinetischer Theorie der Gase" und den dazugehörigen klassischen Gasgesetzen beschrieben. Da sich die Moleküle in Gasen im Gegensatz zu flüssigen Stoffen die meiste Zeit nicht in unmittelbarem Kontakt befinden und außer bei Kollisionen von den zwischenmolekularen Kräften weitgehend unbeeinflusst bleiben, kann hier die elementare Theorie mit guter Approximation auf reale Gase, deren Zustand fern vom Kondensationsgebiet ist, angewendet werden. Das Nichtvorhandensein von elektrischem und magnetischem Feld wird hier für eine erste Annäherung vorausgesetzt. Die vollständige kinetische Theorie der Gase beinhaltet auch statistische Methoden zur Berechnung von Verteilungsfunktionen für Teilchengeschwindigkeiten. Diese werden hier nicht beschrieben, da die Zustandsbeschreibung (z. B. Druck, Temperatur, Volumen usw.) für ein gutes Verständnis völlig ausreichend ist.

Weiters werden die wichtigsten physikalischen und chemischen Eigenschaften von Gasen, die zur Beschreibung von Gasentladungen notwendig sind, erläutert. Da im Allgemeinen (ohne Energiezufuhr) die atomare Konfiguration nur bei Edelgasen oder Metalldämpfen vorkommt und alle übrigen Gase und Gasgemische aus Molekülen bzw. Ionen und freien Elektronen bestehen, werden die freien Weglängen von Molekülen und Elektronen besonders betrachtet. Darüber hinaus werden die für das Isoliervermögen eines Gases wichtigen Merkmale wie die Elektronegativität und die Fähigkeit zur Bildung negativer Ionen beschrieben.

3.2 Klassische Gasgesetze

Aufgrund der Beziehungen von BOYLE, MARIOTTE und GUY-LUSSAC für ideale Gase lässt sich zwischen den Zustandsgrößen Druck *p*, Volumen *V* und Temperatur *T* folgender einfacher Zusammenhang herleiten:

$$\frac{p \cdot V}{T} = R \tag{3.1}$$

Für $6,022 \cdot 10^{23}$ Teilchen, die so genannte AVOGARDO-Zahl N_A , heißt die Konstante R universelle Gaskonstante. Die Gleichung (3.1) wird dann gewöhnlich in der Form $p \cdot V = R \cdot T$ geschrieben. Wird diese durch die AVOGARDO-Zahl dividiert, dann erhält man nach der Umformung:

$$p=n\cdot k\cdot T \tag{3.2}$$

n ist die Anzahl der Teilchen pro Volumeneinheit; *k* ist die BOLTZMANN-Konstante – "Gaskonstante für ein Teilchen". Woraus zu sehen ist, dass der Druck bei konstanter Temperatur zur Anzahldichte der Teilchen proportional ist.

Unter einem idealen Gas versteht man ein solches, bei dem die Teilchen kein bzw. ein vernachlässigbares Eigenvolumen und keine Anziehungskräfte untereinander besitzen. Dies ist am ehesten bei niedrigen Drücken und hohen Temperaturen gegeben, was häufig näherungsweise zutrifft. Für Bereiche, in denen diese Voraussetzungen nicht mehr gelten, gibt es eigene Beziehungen. Die bekannteste und für weite Bereiche geltende ist die VAN DER WAALsche-Zustandsgleichung, die gegenseitige Anziehung der Moleküle wie auch ihres Eigenvolumens berücksichtigt und somit weitgehend für reale Gase anwendbar ist [KicO8]. Sie erfasst auch den Mischbereich flüssig/gasförmig und bis zu einem gewissen Grad auch den flüssigen Bereich.

Die thermodynamischen Prozesse in Gasen werden hier nicht weiter betrachtet, da man bei einem Isoliermedium in der Hochspannungstechnik von homogenen Systemen ausgehen kann. Die Temperatur, der Druck und das Volumen eines gasförmigen Dielektrikums sind über lange Betriebszeiten nahezu konstante Größen und ändern sich nur bei etwaigen elektrischen Durchschlägen bzw. bei elektrischen Entladungen in Gasen.

3.3 Freie Weglänge und Wirkungsquerschnitt

Der Ausgang zur Erklärung der freien Weglänge von Teilchen in Gasen fußt auf der Annahme, dass diese kugelförmig sind. Zwei Teilchen müssen mindestens einen Mittelpunktabstand haben, der kleiner ist als die Summe ihrer Radien, damit sie in Wechselwirkung treten, d. h. aufeinander stoßen. Dieser Radius *R*_{1,2} wird als Wirkungsradius bezeichnet, woraus sich der Wirkungs- bzw. Stoßquerschnitt ergibt:

$$q_{1,2} = R_{1,2}^2 \cdot \pi$$
 (3.3)

Bewegt sich ein Teilchen 1 mit einer Geschwindigkeit ⊽ durch eine Ansammlung ruhender Teilchen 2, so ist das für einen Stoß maßgebende Volumen, die so genannte Wirkungssphäre, durch

$$V_{12} = q_{12} \cdot \bar{v} \tag{3.4}$$

gegeben ("in einer Sekunde getroffenes Volumen").

Die Anzahl der Stöße (Stoßfrequenz) des Teilchens 1 mit dem Teilchen 2 pro Sekunde ist:

$$v = \mathbf{q}_{1,2} \cdot \overline{\mathbf{v}} \cdot \mathbf{n}_2 \tag{3.5}$$

*n*₂ ist die Anzahl der Teilchen 2 pro Volumeneinheit. Betrachtet man die Stöße aller Teilchen 1 pro Volumeneinheit, dann gilt:

$$v = \mathbf{q}_{1,2} \cdot \overline{\mathbf{v}} \cdot \mathbf{n}_2 \cdot \mathbf{n}_1 \tag{3.6}$$

Bewegen sich auch die Teilchen 2, so gilt für ⊽ die mittlere Relativgeschwindigkeit der Teilchen 1 gegenüber den Teilchen 2. Berücksichtigt man, dass in einem thermodynamischen Gleichgewicht Kugeln verschiedener Masse zwar die gleiche mittlere Energie, aber dadurch zwangsläufig verschiedene Geschwindigkeiten haben und darüber hinaus unter allen möglichen Winkeln aufeinander stoßen können, ergibt eine Herleitung für den Wirkungsquerschnitt bei gleichen Kugeln (Radius *r*) die Beziehung

$$\mathbf{q} = \mathbf{4} \cdot \mathbf{r}^2 \cdot \pi \cdot \sqrt{\mathbf{2}} \quad . \tag{3.7}$$

Die Zeitdauer zwischen zwei Zusammenstöße ist:

$$\tau = \frac{1}{v} \tag{3.8}$$

wird auch als Relaxationszeit bezeichnet. Für die so genannte mittlere freie Weglänge eines Teilchens zwischen zwei aufeinander folgenden Stößen gilt dann (bei Teilchen 1 = Teilchen 2)

$$\lambda = \overline{\mathbf{v}} \cdot \tau = \frac{1}{\mathbf{4} \cdot \sqrt{2} \cdot r^2 \cdot \pi \cdot n} \quad . \tag{3.9}$$

Beim Stoß eines Elektrons gegen ein Schwerteilchen ist (Elektronenradius ist vernachlässigt)

$$\lambda = \frac{1}{r^2 \cdot \pi \cdot n} \quad . \tag{3.10}$$

In der Realität stellen die atomaren Teilchen keine Kugeln dar (sie haben keine starren Grenzen), sondern die Stöße bestehen aus Wechselwirkungen der Teilchen-Felder. Unter diesen gegebenen Umständen ist der Wirkungsquerschnitt $q_{l,2}$ von der Geschwindigkeit v abhängig. Daher ist es sinnvoll, den Querschnitt im Zusammenhang mit v also in der Form $\overline{q \cdot v}$ anzugeben, und so wird er auch gemessen [Gae53].

3.4 Atomarer und molekularer Aufbau der Gase

3.4.1 Elektronegativität und Elektronenaffinität

Viele Eigenschaften der Isoliergase bzw. der Elemente im Allgemeinen werden durch deren atomaren Aufbau bzw. durch deren Elektronenstruktur bestimmt. Bei Isoliergasen sind Elektronegativität und Elektronenaffinität hervorzuheben (siehe auch Kapitel 4). Beide Eigenschaften bestimmen die Bildung von stabilen negativen Ionen in einem Isoliergas und beeinflussen somit das Isolierverhalten der Gase. Die Elektronegativität ist eine Maßzahl für die Anziehungskraft eines neutralen Atoms auf ein Elektron [HoiO7]. Als elektronegativ werden Moleküle bzw. Atome bezeichnet, welche die Tendenz haben, ein freies Elektron oder ein Bindungselektron an sich zu ziehen. Atome mit dieser Eigenschaft vermissen in ihrer äußersten Elektronenschale ein oder zwei Elektronen. Dieses Bestreben der Elemente nach einer stabilen Elektronenkonfiguration bestimmt das chemische Verhalten des jeweiligen Stoffes. Die Elektronegativität ist somit ein wichtiger Parameter für die Polarität einer Bindung und ist auch maßgebend für die Bildung stabiler negativer Ionen. Das bedeutet, dass Atome mit nahezu vollständiger äußerster Elektronenschale dazu neigen, ein weiteres Elektron ("Valenzelektron") an sich zu binden und somit ein negatives Ion zu bilden.

Elemente mit vollbesetzter äußerster Schale sind chemisch inaktiv. Diese Elemente werden als Edelgase bezeichnet und haben ihre Vertreter in Helium, Neon, Argon usw. Jene Atome, die nur ein Elektron benötigen, um ihre äußerste Schale zu vervollständigen, besitzen die höchste Elektronegativität und werden der Gruppe der Halogene zugeordnet. Es sind dies die Elemente Fluor, Chlor, Brom usw. Das bedeutet aber nicht, dass diese Elemente in ihrer Aufeinanderfolge die höchste Elektronegativität aufweisen, sondern, dass jene Elemente, die den günstigsten Energiezustand bzw. die höhere Ionisierungsenergie und somit die Fähigkeit zur Bildung stabilerer negativer Ionen besitzen, auch höhere Elektronegativität haben können. In der Praxis heißt das, dass beispielsweise das Sauerstoffatom, obwohl zwei Elektronen in der äußeren Schale fehelen, eine höhere Elektronegativität als Chlor aufweist.

Die Elektronegativität ist keine messbare Größe. Die meist benutzte Definition der Elektronegativität ist jene nach PAULING [Pau6O], welche auf der Energie zur Spaltung einer Bindung (Bindungsdissoziationsenergie) basiert. Eine andere ist die nach MULLIKEN [Mul34]:

$$x = f \cdot \frac{E_i + E_{Af}}{2} \quad , \tag{3.11}$$

wobei $f \approx 0.56 \text{ eV}^{-1}$ der Proportionalitätsfaktor, E_I die Ionisierungsenergie und E_{Af} die Elektronenaffinität ist.

Die Elektronegativität ist eine dimensionslose Größe. Neben den genannten wird auch die Definition nach ROCHOW [Roc58] verwendet. Allgemein kann man aber sagen, dass im Periodensystem der Elemente die Elektronegativität innerhalb einer Periode von links nach rechts zunimmt und innerhalb einer Gruppe von oben nach unten abnimmt.

Die Elektronenaffinität wird als jene Energie definiert, die bei der Bindung eines Elektrons an ein neutrales Atom oder Molekül aufgewendet bzw. freigesetzt wird [Ans92]. Wie bereits erwähnt, haben die Elemente der siebenten Hauptgruppe im Periodensystem – die Halogene – eine hohe Elektronenaffinität. Sie alle streben vollbesetzte äußere Schale und somit die Elektronenkonfiguration der Edelgase an. Dabei wird das Elektron mit besonders hoher Bindungsenergie angelagert. Für SF₆ ergibt sich eine anfängliche Elektronenaffinität von O,O5-O,I eV. Allerdings wird das angelagerte Elektron schon nach sehr kurzer Zeit (einigen μ s) mit wesentlich höherer Bindungsenergie (1,O-1,7) eV gebunden [Bey86]. In Tabelle 2 werden Werte für die Elektronenaffinitäten E_{Af} der hier untersuchten Gase wie auch die Elektronegativitäten X_A dieser Gase (nach Pauling) wiedergegeben.

3.4.2 Energieniveaus und Ionisierungsenergie

Die möglichen Energiezustände eines Atoms sind in erster Linie dadurch gegeben, dass sich ein Elektron in verschiedenen Abständen vom Kern befinden kann. Der Energiezustand eines Atoms kann für die groben Energiestufen wie folgt ausgedrückt werden:

$$E_{ges} = -\frac{2 \cdot \pi^2 \cdot \mathbf{m} \cdot Z^2 \cdot \mathbf{e}^4}{\left(4 \cdot \pi \cdot \varepsilon_0 \cdot \mathbf{n} \cdot \mathbf{h}\right)^2}$$
(3.12)

dabei ist *m* die Masse des Atoms, *Z* die Ordnungszahl, e die Elementarladung, ε_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums, n die Hauptquantenzahl und h das Planck'sche Wirkungsquantum. Für die Feinstruktur des Energiezustands eines Atoms gelten dann auch andere Quantenzahlen. Wie aus obiger Gleichung ersichtlich, werden alle Energieniveaus mit negativen Vorzeichen angegeben, was daran liegt, dass darauf die Energie des Atoms beim Ablösen des Elektrons gleich Null gesetzt wird; in der Praxis wird zudem die Anregungsenergie vom Grundzustand aus gezählt. Somit folgt, dass das niederwertigste Energieniveau mit der Quantenzahl n=1 bzw. das höchstwertige Energieniveau mit $n=\infty$ korrespondiert. Die Energie, die zur Ablösung eines Elektrons aus dem Atom benötigt wird, entspricht der Energiedifferenz zwischen diesen beiden Energieniveaus. Sie wird als erste Ionisierungsenergie bezeichnet, welche aufzubringen ist, um ein Elektron aus dem Grundzustand des Atoms zu entfernen. Wenn die zugeführte Energie nicht ausreichend ist, um eine Ionisierung des Atoms (Ablösung des Elektrons) zu bewirken, so kann durch diese Energiezufuhr das Elektron von einem niedrigen Energiezustand in einen höherenergetischen diskreten Zustand wechseln. Man bezeichnet diese Energien als Anregungsenergien und die dahin wirkenden Prozesse als Anregungsprozesse. Tabelle 2 zeigt die Werte für die erste lonisierungs- (E_l) bzw. erste Anregungsenergie (E_A) der in dieser Arbeit untersuchten Gase.

3.4.3 Metastabile Zustände

Neben den Grund- und den "normalem" Anregungszuständen können manche Atome oder Moleküle auch so genannte metastabile Anregungszustände einnehmen, wobei es sich hier jeweils um ein Energieniveau handelt, aus welchem ein Elektron nicht "von selbst" "rasch" in den Grundzustand durch spontane Emission eines Lichtquants übergehen kann. Atome in metastabilem Zustand können in erster Linie nur durch Stoß mit anderen Atomen oder durch Abstrahlung, welche bei diesen Atomen außerordentlich lange dauern kann, in einen energetisch niedrigeren Anregungszustand übergehen. Die auf einem "normalen" Energieniveau angeregten Atome haben eine mittlere Lebensdauer von 10⁻⁷ bis 10⁻⁹ Sekunden, während die Energieabstrahlung bei einem metastabilen Atom erst nach 10⁻¹ Sekunden erfolgen kann [Fri75].

Für gewöhnlich werden aber metastabile Atome in einem Gas oder Gasgemisch mit hoher Wahrscheinlichkeit mit anderen Gasteilchen (Elektronen) zusammenstoßen und ihre Anregungsenergie dadurch abgeben (Umwandlung in kinetische Energie des Stoßpartners). Es kann aber auch vorkommen, dass das metastabile Atom beim Stoß kinetische Energie aufnimmt, und dadurch auf einen höheren Anregungszustand gehoben bzw. ionisiert wird. Dieses Elektron benötigt dazu aber nicht die volle Ionisierungsenergie, sondern nur die Energiedifferenz zwischen Ionisierungs- und Anregungsenergie. Auf diesem Weg können Elektronen auch über Stufen ionisieren [Eng32]¹.

Bei Argonatomen beispielsweise (ein Teil der hier untersuchten Gasmischungen enthält Argonatome) kommen zwei metastabile Zustände des neutralen Argonatoms (11,55 eV bzw. 11,72 eV) besonders häufig vor und haben eine lange Lebensdauer [Joh71].

3.5 Elektrische Polarisierbarkeit von atomaren Teilchen

Wenn ein Gasteilchen einem elektrischen Feld ausgesetzt wird, kann durch die Feldwirkung dem Teilchen ein Dipolmoment induziert oder ein schon vorhandenes Dipolmoment vergrößert werden. Die Differenz zwischen den Dipolmomenten vor und nach dem Anlegen des elektrischen Feldes wird als induziertes Dipolmoment μ^* bezeichnet und kann wie folgt ausgedrückt werden:

$$u^* = \zeta \cdot \mathbf{E} \tag{3.13}$$

(ζ ist die Polarisierbarkeit, *E* ist die elektrische Feldstärke). Da die meisten polarisierbaren Teilchen eine lineare Abhängigkeit zwischen dem Dipolmoment und der elektrischen Feldstärke aufweisen, wird der Proportionalitätsfaktor ζ als skalare Polarisierbarkeit des Teilchens bezeichnet. Für einige Fälle reicht diese Größe nicht aus, um die induzierte Polarisierbarkeit zu beschreiben, wenn das induzierte Dipolmoment nicht in Richtung des elektrischen Feldes ausgerichtet ist. Daher muss anstelle der skalaren Größe ein Tensor zur Beschreibung der Polarisation herangezogen werden. Allgemein kann die Polarisierbarkeit als Grundeigenschaft eines Teilchens bezeichnet werden, welche das Verhalten des Teilchens in einem elektrischen Feld charakterisiert. In der Literatur wird jedoch meist das Polarisierbarkeitsvolumen in (Å³) angegeben [Boe73]:

$$\zeta = \mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\zeta} \tag{3.14}$$

n ist die Anzahl der Teilchen pro Volumeneinheit. In Tabelle 2 werden Werte für die Polarisierbarkeit der untersuchten Gase angegeben.

3.6 Gasgemische

Binäre Gasgemische, wie beispielsweise N₂/SF₆-Gemische in bestimmten Konzentrationsverhältnissen, gelten als Standardisoliergase in der Hochspannungsisoliertechnik. Diese wurden bereits auf ihre dielektrischen Eigenschaften wie auf Synergismus der verwendeten Gase hin umfangreich untersucht [BoeO4]. Dabei wurden hohes Treibhauspotenzial des SF₆-Gases, SF₆-Gasverflüssigung bei niedrigen Umgebungstemperaturen als auch ökonomische Aspekte (SF₆ ist sehr teuer im Vergleich zu N₂) als Hauptbeweggründe für die Untersuchungen genannt [SchO3].

Die Erforschung der elektrischen Festigkeit der binären und tertiären Gasgemische umweltfreundlicher Gase stellt einen Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit dar. Die innere elektrische Festigkeit des jeweiligen Gasgemisches, unbeeinflusst durch die Oberflächenrauhheit der Elektrode oder andere Umgebungseffekte, ist entscheidend für die Wahl des Mischungsverhältnisses der jeweiligen Gase und des Betriebsdrucks wie auch für das Design des gasisolierten Systems. Ein Maß dafür ist der effektive Ionisierungskoeffizient $\bar{\alpha}$ (siehe Kapitel 4 und 5), der die Ladungsträgerbildung in Gasen und somit den elektrischen Durchschlag beschreibt. Eine erste Abschätzung des effektiven Ionisierungskoeffizienten eines Gasgemisches kann durch lineare Addition der Ionisierungskoeffizienten der einzelnen Gase durchgeführt werden [BoeO4] (siehe auch Abschnitt 6.2):

$$\bar{\alpha} = \mathbf{x} \cdot \bar{\alpha}_{\mathbf{A}} \cdot \left(\frac{\mathbf{E}}{\mathbf{p}}\right) + (\mathbf{1} - \mathbf{x}) \cdot \bar{\alpha}_{\mathbf{B}} \cdot \left(\frac{\mathbf{E}}{\mathbf{p}}\right)$$
(3.15)

dabei sind x der Anteil eines Gases in der Mischung, $\bar{\alpha}$ der effektive Ionisierungskoeffizient der Mischung, $\bar{\alpha_A}$ der effektive Ionisierungskoeffizient des Gases A, $\bar{\alpha_B}$ der effektive Ionisierungskoeffizient des Gases B, E die elektrische Feldstärke und p der Druck.

Ein weiterer Aspekt, der zu berücksichtigen ist, ist die Homogenität der Mischung, d. h. das Verhältnis der Molekülmassen der jeweiligen Gase. Die Gase mit einer größeren molaren Masse sinken zu Boden und die mit einer geringeren molaren Masse steigen nach oben. Bei den hier untersuchten binären Gasgemischen kann man stets weitgehend von homogenen Gemischen ausgehen, da es sich dabei um Gase mit vergleichbar großen Molekülmassen handelt [HoiO7].

Bei den Gasgemischen mit Stickstoff, Sauerstoff und Argon ist das Argon das Gas mit der größten Atommasse (siehe Tabelle 2). Allerdings ist eine Entmischung des Gasgemisches nicht zu erwarten, da vermischte Gase nach einiger Zeit durch Diffusion infolge der thermischen Eigenbewegung der Gasmoleküle ein homogenes Gemisch bilden.

Im Hinblick auf eine Anwendung bei hohen Drücken in klimatisch kalten Zonen ist es sinnvoll, für die hier untersuchten Gasgemische ein Phasendiagramm zu erstellen, um Bereiche der verschiedenen Aggregatszustände darstellen zu können, da ein tiefer Taupunkt wünschenswert ist.

Bei ihrer Anwendung in den gasisolierten Hochspannungsanlagen müssen Isoliergasgemische die an der Oberfläche des Hochspannungsleiters entstehende Wärme nach Außen ableiten können (siehe Kapitel 6.3). Dabei findet der Energietransport (Wärmeleitung) durch die Wechselwirkung zwischen den Atomen bzw. Molekülen statt [FraO5].

3.7 Übersicht der atomaren Daten der untersuchten Gase

In folgender Tabelle werden alle relevanten atomaren Daten, die in diesem Kapitel beschrieben wurden, aufgelistet. Es sind neben den mittleren freien Weglängen λ die molekularen Massen m_M , mittlere Geschwindigkeiten \bar{v} , Kollisionshäufigkeiten (Stoßfrequenz) vund Durchmesser d der Teilchen bei einem Druck von O,1 MPa und der Temperatur von 298,15 K für die im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Gase angegeben [Das93], [HinO2], [Mac99], [AllO2]. Gasphysik

Zudem sind weitere wichtige atomare Daten wie die erste Ionisierungs- E_i bzw. die erste Anregungsenergie E_A , die Elektronegativität X_A , die Elektronenaffinität E_{Af} und das Polarisierbarkeitsvolumen ζ' gegeben.

	Gase					
<u>Eigenschaften</u>	N ₂	N	O ₂	0	Ar	SF ₆
Polarisierbarkeit ζ΄ in (ų) ⁸	1,77	1,1	1,6	0,802	1,66	4,47
Elektronegativität $X_{\scriptscriptstyle A}$	O,O	3,07	0,0	3,44	3,18°	4,66 ¹⁰
Elektronenaffinität E_{Af} in (eV)	instabil	-0,0711	-0,44	-1,46	O,3	-1,05
Erste lonisierungsenergie E_1 in (eV) ¹²	15,576	14,534	12,063	13,618	15,759	15,6
Dissoziationsenergie E_A in (eV)	9,82	-	5,18	_	5,09	4,0713
Erste Anregungsenergie E_A in (eV)	6,3	10,1714	7,9	9,05 ¹³	11,4	6,8
Mittlere freie Weglänge λ in (10 ⁻⁸ m) ¹⁵	6,91	3,5	7,36	4,0	7,22	2,5
Kollisionshäufigkeit v in (10 ⁹ s ⁻¹) ¹⁴	8,07	2,55	7,57	2,39	6,08	8,84
Mittlere Geschwindigkeit $\ensuremath{\overline{v}}$ in (m/s) ¹⁴	509,21	720,13	478,02	676,23	427,87	223,78
Molare Masse <i>m</i> _M in (mol ⁻¹)	28,02	14,01	32,00	15,990	39,94	146,01
Durchmesser <i>d</i> in (Å)	3,7	1,48	3,55	1,51	3,58	~6

Tabelle 2: Einschlägige atomare Daten der untersuchten Gase [Ans92], [Hay10]

- 10 eigene Berechnung nach Gleichung 3.11
- 11 [And99]
- 12 [Bey86], [Llo72], [Eng32]¹
- 13 gilt für F–SF₅
- 14 [Moo71]

^{8 [}Boe78], [Hay10]

^{9 [}Nag89]

¹⁵ bei 298,15 K und O,1 MPa

4 Grundsätzliches über Gasentladungen

"Die Technik selbst ist nur ein Instrument und insofern moralisch ein unbeschriebenes Blatt" **Heinrich von Pierer**

4.1 Allgemeines

Die Vorgänge in elektrischen Gasentladungen sind außerordentlich komplex. Schon allein nach dem äußeren Erscheinungsbild findet man viele sehr verschiedene Entladungsformen. Zu den bekanntesten Entladungstypen zählen die Glimmentladungen, Bogenentladungen, Gleitentladungen, Barrierenentladungen und Dunkelentladungen. Selbst innerhalb jeder dieser Entladungstypen findet man verschiedenste Entladungsvarianten, abhängig von Gasart, Gasdruck, Entladungsvolumen, Art und Form der Elektroden, Eigenschaften der Stromquelle usw. Bezüglich der Zündvorgänge bis zum Einsetzen der Stromleitung bzw. des "Durchschlags" der Gasstrecke sind die Vorgänge bei den verschiedenen Entladungstypen bis zu einem gewissen Grad ähnlich, sofern man jeweils dasselbe Füllgas verwendet¹⁶.

In jeder Gasentladung, gleichgültig welchen Typs, spielen die **Elektronen** schon von den ersten Stadien der Zündung an eine besondere Rolle. Sie haben gegenüber den atomaren Teilchen (Atome, Moleküle und Ionen) eine weitaus geringere Masse (größenordnungsmäßig 1/1000 bis 1/100000) und erreichen dadurch in einem elektrischen Feld vergleichsweise sehr viel höhere Driftgeschwindigkeiten. Sie treten dadurch in der Zeiteinheit sehr viel öfter als die ebenfalls beschleunigten Ionen in Wechselwirkungen mit den anderen Teilchen, ihre "Stoßhäufigkeit" ist größer. Damit ist aber bei den Elektronen auch die Wahrscheinlichkeit viel höher, bei einem Stoß im gestoßenen Teilchen irgendeine "Wirkung" (beispielsweise **Anregung, Ionisation** oder **Dissoziation**) zu erzielen. Aufgrund ihrer höheren Driftgeschwindigkeiten tragen sie übrigens auch zum Stromtransport in der Entladung in der Regel mit mehr als 90 % bei.

4.2 Emissionen aus der Kathode

Eine Gleichstromentladung ist schon vom Beginn des Zündvorgangs an bestimmt durch den Austritt von Elektronen aus der Kathode. Dieser Austritt ist zunächst – sofern nicht UV-Strahlung auf die Elektrode fällt – in der Regel bedingt durch die Mechanismen der Thermoemission und/oder der Feldemission.

Für die Thermoemission sind die Temperatur der Kathode sowie deren chemische und

¹⁶ Die eher spärliche Quellenlage zum Themenbereich "Elektrische Gasentladungen" bietet einige ältere grundlegende Bücher wie [Eng32]¹², [Kap55], [Pen57], [Sch23], [Sir55] und [Sch68].

festkörperphysikalischen Oberflächeneigenschaften, u. a. bezüglich der Elektronenaustrittsarbeit, ausschlaggebend. Allgemein gilt: Wenn ein Metall erhitzt wird, können sich die Elektronen aufgrund der Wärmebewegung und der dabei erhöhten thermischen Energie selbst aus dem Atomverband befreien, unabhängig davon, ob sich das Metall im leeren oder gasgefüllten Raum befindet. Der dabei entstehende Emissionsstrom ist temperaturabhängig und kann durch die so genannte RICHARDSON-DUSCHMANN-Gleichung für die Sättigungsstromdichte ausgedrückt werden:

$$I_{s} = A \cdot T^{2} \cdot e^{-\frac{W_{a}}{k \cdot T}}$$
(4.1)

dabei ist A eine universelle Konstante, die nur für ideale Metalloberflächen gilt, T die absolute Temperatur und W_{α} die Austrittsarbeit. Die Konstante A beeinflusst maßgeblich die Thermoemission, da ihr Wert in der Praxis sowohl kleiner als auch sehr viel größer als der theoretische Wert sein kann. Sie ist wie die Austrittsarbeit eine Funktion u. a. der chemischen und festkörperphysikalischen Struktur der Kathodenoberfläche.

Unter **Feldemission** wird das "Herausreißen" von Elektronen aus der Kathodenoberfläche durch die Kraftwirkung hoher elektrischer Feldstärken verstanden, die bei starken Krümmungen der Elektrodenoberfläche oder dort vorhandenen mikroskopisch kleinen Spitzen von Metallkristallen im besonderen Maße vorhanden sind. Die Feldemission ist eine häufige Ursache für die Erzeugung von freien Elektronen in gasförmigen Isolierstoffen. Beim Anlegen eines sehr hohen elektrischen Feldes zwischen Anode und Kathode wird das Austreten von Elektronen durch Absinken der Potentialbarrieren (elektrostatische Anziehungskräfte zwischen dem Elektron und der im Metall influenzierten positiven Ladung) erleichtert. Die dabei benötigte Ionisierungsenergie bzw. die Austrittsarbeit wird durch die hohe Spannung herabgesenkt. Dieser Effekt (Deformation) wurde nach dem deutschen Physiker Walter SCHOTKY benannt [Gae53]. In der Praxis bedeutet dies, dass die Iokalen Feldüberhöhungen durch Spitzen an der Kathode oder ungleichmäßige Beschaffenheit der Oberfläche schon sehr früh zu Feldemissionen führen können. Die Stromdichte (Emissionsstrom) hat dabei exponentiellen Verlauf und ist durch die nachstehende Beziehung beschreibbar:

$$I = \mathbf{C} \cdot \mathbf{E}^2 \cdot \mathbf{e}^{-\frac{D}{E}} \tag{4.2}$$

Die Konstanten *D* und C beinhalten von den Eigenschaften der Oberfläche abhängige Größen. Dieser Emissionsstrom ist unabhängig von der Temperatur, allerdings nur bei niedrigeren Temperaturen, was für Isoliergase in der Hochspannungstechnik völlig ausreichend ist.

Bei der **photoelektrischen Emission** werden die Elektronen durch Photonen aus der Kathodenoberfläche ausgelöst. Damit dies möglich ist, muss die Energie eines Photons bestimmter Frequenz bzw. Wellenlänge gleich oder größer sein als die Austrittsarbeit W_{α} eines Elektrons:

$$h \cdot v \ge W_{\alpha} \tag{4.3}$$

Diese Bedingung ist für die meisten metallischen Leiter bei der Bestrahlung mit UV-Licht erfüllt. Dabei ist der Emissionsstrom der Intensität der Bestrahlung weitgehend proportional. Wenn die Energie des Photons die erforderliche Austrittsarbeit übersteigt, wird die überschüssige Energie von dem Elektron als kinetische Energie aufgenommen.

Wenn die so genannte Volumensionisation, d. h. die Produktion von Ladungsträgern durch Stöße der Elektronen gegen neutrale atomare Teilchen, einsetzt, dann werden zu einem großen Teil Elektronen aus der Kathode dadurch frei gesetzt, dass Ionen, die auf die Kathode auffallen, dort mit Leitungselektronen des Metalls rekombinieren (**Elektronenemission durch positive Ionen – Ioneneinfall**). Die dabei frei werdende Bindungsenergie wird als Ablösearbeit für ein anderes Leitungselektron der Kathode verwendet. Die Effizienz dieses Vorgangs (die Anzahl der dabei "produzierten" Elektronen) wird durch den so genannten Ausbeutefaktor γ_1 beschrieben. Dieser ist von der Beschaffenheit der Kathodenoberfläche sowie der Art und Energie der auftreffenden Ionen abhängig.

4.3 Elastischer und unelastischer Stoß

Frei gewordene Elektronen werden durch das elektrische Feld zur Anode hin längs ihrer "freien Weglänge" (siehe Abschnitt 3.3) beschleunigt, bis sie gegen ein anderes Teilchen des Entladungsraumes stoßen. In der Mehrzahl dieser Fälle wird das Elektron dabei lediglich seine Bewegungsrichtung ändern, so wie auch das gestoßene Teilchen. Die Summe der kinetischen Energien der Stoßpartner ist nach dem Stoß gleich groß wie vor dem Stoß. Man spricht in einem solchen Fall von einem **elastischen Stoß**.

Es gibt aber auch Fälle, bei denen die kinetische Energie des stoßenden Elektrons dazu verwendet wird, in dem gestoßenen atomaren Teilchen einen Energieübergang zu erzeugen, d. h. dieses in einen Anregungszustand zu versetzen oder in diesem ein Elektron freizusetzen. Man spricht dann von einem **unelastischen Stoß**, der eben dadurch definiert wird, dass bei einem solchen kinetische Energie in irgendeine andere Energieform umgewandelt wird. Bei einem unelastischen Stoß wird dem stoßenden Elektron Energie entzogen, so dass seine Driftgeschwindigkeit auf nahezu Null abgebremst wird, und von da an erst wieder beschleunigt zu werden beginnt. Unter der Voraussetzung, dass das gestoßene Teilchen 2 vor dem Zusammenstoß ruhend ist, und unter Einbezug der Gleichung für das Impulserhaltungsgesetz kann die nach dem Stoß zur Verfügung stehende Energie (Energieübertragung) wie folgt berechnet werden¹⁷:

$$\frac{\mathsf{Q}}{\mathsf{W}_{kini}} = \frac{\mathsf{m}_2}{\mathsf{m}_1 + \mathsf{m}_2} \tag{4.4}$$

Q ist die umgewandelte Energie z. B. Anregungs- oder Ionisationsenergie und $W_{k,inl}$ ist die kinetische Energie des stoßenden Teilchens. Aus obiger Gleichung lässt sich ableiten, dass beim Stoß eines Elektrons mit einem Atom oder Molekül aufgrund der verschwindend kleinen Masse des Elektrons gegenüber dem gestoßenen Teilchen nahezu die gesamte dem Elektron zur Verfügung stehende kinetische Energie zur Anregung bzw. Ionisierung des gestoßenen Teilchens eingesetzt wird. Unelastische Stöße, die zu Anregungszuständen führen treten nur dann auf, wenn das stoßende Elektron eine Energie besitzt, die gerade so groß ist, wie für eine Anregung des gestoßenen Teilchens vom Grundzustand aus in irgendeinen der mögli-

¹⁷ Quelle: Jäger H.; Skriptum "Experimentalphysik 1"; TU Graz; 1977

chen Anregungszustände, d. h. in irgendeines der darüber liegenden Energieniveaus (siehe Abschnitt 3.4.2), notwendig ist. Das klassische Beispiel dafür ist der Elektronenstoßversuch von FRANCK-HERTZ. Bei Atomen sind dies zunächst die Zustände, bei denen eines der äußeren Elektronen auf eine der noch weiter außen liegenden möglichen "Bahnen" gehoben wurde. Bei Molekülen kommen zu den Elektronen-Anregungszuständen noch andere mögliche Anregungszustände hinzu. Ein Molekül kann auch Energie aufnehmen, dadurch, dass die Atome darin immer stärker gegeneinander schwingen, oder dadurch, dass das Molekül immer stärker rotiert, wobei bei einem Atom das Trägheitsmoment für eine nennenswerte Rotationsenergie zu gering ist. Anderungen von Schwingungs- als auch von Rotationsenergie können im atomaren Bereich auch nur gequantelt, also in Stufen erfolgen. Dies hat zur Folge, dass bei einem Molekül zusätzlich zu den Energieniveaus der Elektronenanregung sehr viele Energieniveaus der Schwingung und der Rotation gegeben sind. Sie liegen in dichter Folge zwischen den Energieniveaus der Elektronenanregung. Je größer ein Molekül ist, umso mehr und dichter sind solche Energieniveaus vorhanden. Aufgrund dieser Gegebenheiten haben Moleküle, insbesondere mehratomige, in Gasentladungen eine Art "Löschwirkung". Elektronen werden darin gehindert, so hohe Geschwindigkeiten zu erreichen, dass sie dann beim Stoß gegen ein atomares Teilchen dieses ionisieren können. Dieser Mechanismus behindert naturgemäß die Entstehung eines elektrischen Durchschlags in einem Gas, führt also zu einer Erhöhung der Durchschlagspannung.

4.4 Fundamentale Prozesse in einer Gasentladung

Ein neutrales Teilchen kann bei dem Stoß mit einem Elektron oder mit einem anderen atomaren Teilchen abhängig von der dabei umgesetzten Energie angeregt oder ionisiert werden (siehe auch Abschnitt 3.4.2). Diese Wechselwirkungen zwischen den Teilchen können durch folgende Reaktionsgleichungen dargestellt werden, wobei die Stoßprozesse eines neutralen Teilchens mit atomaren Teilchen analog zu denen mit Elektronen verlaufen.

Anregung:	$e^{+}A + W_{kinl} \rightarrow e^{+}A^{*} + W_{kin2}$
"Abregung":	$e^{+}A + W_{kinl} \leftarrow e^{+}A^{*} + W_{kin2}$
lonisation:	$e^{i} + A + W_{kinl} \rightarrow e^{i} + A^{*} + e^{i} + W_{kin2}$
Dreierstoß-Rekombination:	$e^{T} + A + W_{kin1} \leftarrow e^{T} + A^{+} + e^{T} + W_{kin2}$

Dabei ist A^* das angeregte Teilchen, W_{kin1} und W_{kin2} die kinetische Energie vor bzw. nach dem Stoß, und es gilt $W_{kin1} > W_{kin2}$. Darüber hinaus kann ein neutrales Teilchen auch durch ein Lichtquant angeregt bzw. ionisiert werden.

Photoanregung:	$h \cdot v + A \rightarrow A^*$
spontane Emission:	$h \cdot v + A \leftarrow A^*$
Photoionisation:	$h \cdot v + A \rightarrow A^{+} + e^{-} + W_{kin}$
Rekombinationsstrahlung:	$h \cdot v + A \leftarrow A^{+} + e^{-} + W_{kin}$

Bei einem Stoß eines neutralen Teilchens mit einem bereits angeregten atomaren Teilchen kann es zur so genannten PENNING-Ionisation kommen. Die Voraussetzung dafür ist, dass ein angeregtes atomares Teilchen eine Anregungsenergie besitzt, die größer oder gleich der Ionisierungsenergie des neutralen Teilchens ist [Pfa7O].

Penning-Ionisation: $B^* + A \rightarrow B + A^* + e^* + W_{kin}$

Bei Zusammenstößen von Elektronen oder anderen atomaren Teilchen mit neutralen Molekülen kann es zu einer Dissoziation dieser kommen, wodurch Ionen oder Radikale (Atome oder Moleküle mit mindestens einem ungepaarten Elektron) entstehen.

Dissoziation beim Elektronenstoß: $e^+ AB + W_{kinl} \rightarrow A^+ + B^+ + e^+ + W_{kinl}$

Dissoziation durch Lichtquant: $h \cdot v + AB \rightarrow +A^{\dagger} + B^{-}$

Die Stoßionisierung, verursacht durch Stöße zweier Teilchen, wobei die Übertragung der Anregungsenergie von einem zum anderen Teilchen über die kinetische Energie stattfindet, wird als Stoß zweiter Art sowie auch als Umladung bezeichnet. Diese Stöße zweiter Art können außer zur Ionisierung durch angeregte Atome auch zur Dissoziation eines Moleküls führen [Chr9O]. Durch unelastische Stöße, die zu Anregungszuständen führen, wird auf diese Weise eine Stoßionisation von atomaren Teilchen und damit die Produktion neuer Ladungsträger behindert, weil weniger Elektronen so hohe Geschwindigkeiten bzw. kinetische Energien erreichen, dass sie Stoßionisationen durchführen können.

Wie bereits erwähnt, wirken bei allen oben genannten Prozessen die Elektronen aufgrund ihrer hohen Geschwindigkeiten (gegenüber den Schwerteilchen) und den damit verbundenen hohen "Stoßhäufigkeiten" weitaus am "effektivsten". Sie können aus einem angelegten elektrischen Feld Energie nahezu "verlustlos" aufnehmen, bis sie genügend Energie für eine Anregung oder eine Ionisation besitzen.¹⁸

4.5 Elektronenanlagerung und Rekombination

Eine derartige Verringerung der Wirkung beschleunigter Elektronen kann auch noch durch einen anderen Mechanismus schon im Anfangsstadium einer Gasentladung eintreten: dem Elektroneneinfang durch neutrale Teilchen bzw. die **Bildung negativer Ionen**. Für die Tendenz neutraler Teilchen Elektronen an sich zu ziehen, wurde der Begriff **Elektronegativität** eingeführt (siehe Abschnitt 3.4.1). Die Elektronegativität kann bei bestimmten atomaren Teilchen unter bestimmten Bedingungen eine wesentliche Rolle spielen, beispielsweise bei Halogenatomen, bei denen durch das Hinzukommen eines Elektrons eine abgeschlossene äußere Elektronenschale erreicht wird. Bei Molekülen wird der Begriff häufig in einer erweiterten Form verstanden, wenn nämlich auch Bruchstücke davon diese Tendenz aufweisen. Das bekannteste Beispiel dafür ist das Isoliergas SF₆.

In Gasentladungen hoher Teilchendichte und hoher Temperatur spielt der Anlagerungseffekt u. U. eine geringe Rolle, weil die Bindungsenergie eines Elektrons an ein neutrales atomares Teilchen, die so genannte **Elektronenaffinität** nicht sehr hoch ist. Wenn die kineti-

¹⁸ Quelle: Zum Teil entnommen aus dem Vorlesungsskriptum "Elektrische Gasentladungen"; Prof. Pietsch G.; RWTH Aachen; 1975

schen Energien der stoßenden Teilchen so groß werden wie die Bindungsenergie des im atomaren Teilchen aufgenommen Elektrons, dann kommt es gar nicht mehr zu solchen negativen lonen.

Das oben Gesagte bezieht sich auf die Vorgänge in den ersten Stadien einer Gasentladung vor der Zündung bzw. dem Durchschlag. Danach, wenn die Elektronenstoßionisierung, also die Anzahldichte der positiven Ionen hinlänglich groß geworden ist, wird der Einfluss der Elektronenstöße im starken Maße verringert durch die **Rekombination** solcher Ionen mit Elektronen. Naturgemäß ist die Wahrscheinlichkeit des Zusammenstoßes eines positiven Ions mit einem negativ geladenen Ladungsträger in einem Zeitintervall umso größer, je größer die Anzahl der vorhandenen Elektronen oder negativ geladenen Ionen ist.

Die Geschwindigkeit der Selbstregeneration ist insbesondere von der Art der negativen Ladungsträger abhängig (Elektronen oder negative Ionen). Bei nicht zu hohen Gasdrücken kann dann u. U. ein Zustand eintreten, bei dem sich Stoßionisierung und Rekombination die Waage halten, so dass eine solche Entladung dann ohne Vorwiderstand stationär betrieben werden kann.

Der Vollständigkeit halber muss noch darauf hingewiesen werden, dass schon im Anfangsstadium einer Gasentladung, vor der Zündung, neben den genannten Arten der Freisetzung von Elektronen auch ein anderer Freisetzungs-Mechanismus eine gewisse Rolle spielen kann. Dies ist dann der Fall, wenn atomare Teilchen vorliegen, die so genannte metastabile Zustände besitzen (siehe auch Abschnitt 3.4.3). Man versteht darunter Elektronen-Anregungszustände mit besonders langer mittlerer Lebensdauer.

5 Theorie des elektrischen Durchschlags in Gasen

"Nil admirari!" (Nichts anstaunen!) **Quintus Horatius Flaccus – Horaz**

5.1 Allgemeines

Bei einer Beschreibung von elektrischen Feldern wird zwischen einem homogenen Feld (konstante elektrische Feldstärke entlang einer Potentiallinie) und inhomogenen Feldern (hohe Feldstärke beispielsweise nur im Nahbereich einer stark gekrümmten Elektrode) unterschieden. Da die Durchschlagmechanismen in Gasen von der Feldstärkeverteilung bestimmt werden, wird im Folgenden auf die dabei wirkenden unterschiedlichen Mechanismen gesondert eingegangen.

Die einfachste Methode zur Beurteilung des elektrischen Verhaltens eines Gases in einem elektrischen Feld vor dem bzw. nahe dem Durchschlag ist die Aufnahme der Strom-Spannungs--Kennlinie. Dabei wird die Gleichspannung an ebene Elektroden angelegt und der Strom als Funktion der Spannung gemessen. Aus dieser Kennlinie ist ersichtlich, dass verschiedene Prozesse an dem Durchschlag beteiligt sind, da der Strom nicht durchgehend linear mit der Spannung ansteigt. TOWNSEND war der Erste, der dieses Verhalten mit Ionisierungsprozessen in Gasen zu erklären versuchte. Bei hohen Inhomogenitäten eines Feldes treten zusätzlich Vorentladungen auf und beeinflussen die Entladungsprozesse durch die Bildung von Raumladungen in der Nähe der Spitze. Diese Vorgänge werden im Nachfolgenden näher erläutert, wobei eingangs die Ionisierungskoeffizienten beschrieben werden.

5.2 lonisierungskoeffizienten

Wie bereits erwähnt, sind Gase bei nicht zu hohen Temperaturen und nicht zu großen Feldstärken sehr gute Nichtleiter. Legt man eine Spannung an, so entsteht ein Strom durch driftende Elektronen, die im Gas in geringer Konzentration (zufolge Austritts aus der Kathode oder lonisation von Gasteilchen durch Strahlung von Außen) immer vorhanden sind. Der Strom steigt am Anfang proportional zur Spannung an und wird nach Erreichen eines bestimmten Wertes (Sättigungsstrom) bei einer weiteren Erhöhung der Spannung vorerst konstant bleiben. Ab einem gewissen Wert der Spannung werden die Elektronen beim Zusammenstoß mit atomaren Teilchen Ionisierungen verursachen, der Strom steigt von da an exponentiell. Dieser Anstieg des Stromes wurde zuerst von TOWNSEND erkannt. Er beschrieb die Anzahl der neu gebildeten Elektronen (bzw. Elektron-Ion-Paare) mit einem Ionisierungskoeffizienten. Dieser Koeffizient wird als 1. TOWNSEND-Koeffizient α bezeichnet. Wenn n die Anzahl der Elektronen pro Volumeneinheit ist, so ist Δn der Anstieg der Elektronendichte längs eines Weges dx:

$$\Delta n = \alpha \cdot n \cdot dx \tag{5.1}$$

Daraus ergibt sich für die Anzahl der Elektronen, die nach Durchlaufen der gesamten Strecke zwischen den Elektroden durch Stoßionisation erzeugt werden:

$$n = n_{o} \cdot e^{\alpha \cdot d} \quad , \tag{5.2}$$

was einem Stromanstieg

$$I = I_{o} \cdot \mathbf{e}^{\alpha \cdot d} \tag{5.3}$$

entspricht, da der dabei entstandene Strom proportional zu n ist. Der Term $e^{\alpha \cdot d}$ wird mitunter als "Elektronenlawine" bezeichnet und repräsentiert die Anzahl der freien Elektronen, welche von einem Elektron auf seinem Weg von einer Elektrode zur anderen durch die Zusammenstöße "produziert" wurden. Die Wahrscheinlichkeit der Ionisierung des Gasraumes hängt, bei konstanter Energieverteilung und Temperatur, hauptsächlich von der Gasdichte bzw. dem Druck p ab [KufOO]. Weiterführende Überlegungen haben gezeigt, dass dann gilt:

$$\alpha = p \cdot f\left(\frac{E}{p}\right) \quad bzw. \quad \frac{\alpha}{p} = f\left(\frac{E}{p}\right)$$
 (5.4)

E ist die Feldstärke. Unter der Berücksichtigung der CLAUSIUS-Verteilung für einfache Gase $n(x)=n_0 \cdot e^{-x/\lambda}$ (n_0 Anzahl der Moleküle bei dem Abstand x=0, λ mittlere freie Weglänge), kann der Ionisierungskoeffizient in Abhängigkeit von der für die Ionisierung notwendigen freien Weglänge ausgedrückt werden als:

$$\alpha = \frac{1}{\lambda} \cdot \mathbf{e}^{-(\lambda_i/\lambda)} \tag{5.5}$$

 λ_i ist die freie Weglänge, die für eine Ionisierung benötigt wird.

Zusammenfassend gilt also, dass der erste Ionisierungskoeffizient vom Druck bzw. der mittleren freien Weglänge der Elektronen und vom angelegten elektrischen Feld abhängig ist.

Analog zum 1. TOWNSEND-Ionisierungskoeffizient lässt sich der Prozess der Elektronenanlagerung erklären. Einige der freien Elektronen werden auf ihrem Weg zur Anode von der Elektronegativität atomarer Teilchen entsprechend angezogen und dabei gebunden. Die Anzahl der angelagerten Elektronen wird als Anlagerungskoeffizient η bezeichnet. Stromanstieg ist gegeben durch:

$$I = I_{o} \cdot e^{-\eta \cdot d} \quad . \tag{5.6}$$

Da der Anlagerungskoeffizient von der Geschwindigkeit bzw. der Energie der Elektronen und vom Anlagerungsquerschnitt bestimmt wird, ist die rechnerische Bestimmung äußerst komplex. Daher kann der Einfluss der Elektronenanlagerung auf das Entladungsverhalten von Isoliergasen im Allgemeinen nur experimentell ermittelt werden. Unter der Annahme, dass die kinetische Energie des Elektrons kleiner als die Anlagerungsenergie und seine mittlere freie Weglänge kleiner als die Anlagerungsweglänge λ_{α} ist, ergibt sich für den Anlagerungskoeffizienten [Bey86]:

$$\eta = \frac{1}{\lambda} \cdot \left[1 - \mathbf{e}^{-(\lambda_a/\lambda)} \right]$$
(5.7)

Dementsprechend werden die Ionisierungsvorgänge reduziert und für den effektiven Ionisierungskoeffizienten $\bar{\alpha}$ gilt dann:

$$\bar{\alpha} = \alpha - \eta \tag{5.8}$$

Darüber hinaus stellte sich heraus, dass der Strom bei einer noch weiteren Erhöhung der Spannung dem exponentiellen Verlauf nicht folgt. Vielmehr steigt er ab einem gewissen Wert der Spannung noch etwas schneller. In einer logarithmischen Darstellung würde das bedeuten, dass der Strom, bei konstantem Verhältnis von elektrischer Feldstärke zum Druck (E/p), nicht linear ansteigt. TOWNSEND folgerte daraus, dass noch weitere Prozesse an der Elektronenerzeugung beteiligt sein müssen. Diese wurden dann als sekundäre Kathodenprozesse (Loslösung von Elektronen durch Aufprall positiver Ionen und Entladungsphotonen auf die Kathode) charakterisiert (siehe Kapitel 4). Die Anzahl der Elektronen, die durch diese Vorgänge herausgelöst werden, wird durch den 2. TOWNSEND-Koeffizient (Rückwirkungskoeffizient) γ bestimmt.

Die Beziehung für den Strom lässt sich demnach wie folgt herleiten:

$$n = (n_{o} + n_{\star}) \cdot e^{\alpha \cdot d}$$
(5.9)

$$\boldsymbol{n}_{\star} = \boldsymbol{\gamma} \cdot [\boldsymbol{n} - (\boldsymbol{n}_{o} + \boldsymbol{n}_{\star})] \tag{5.10}$$

$$n = \frac{n_{o} \cdot e^{\alpha \cdot d}}{1 - \gamma \cdot (e^{\alpha \cdot d} - 1)}$$
(5.11)

Wenn man in Gleichung (5.11) die Elektronendichten durch die Ströme substituiert, so erhält man für den Strom an der Anode bzw. den Gesamtstrom:

$$I = I_{o} \cdot \frac{\mathbf{e}^{\alpha \cdot d}}{1 - \gamma \cdot (\mathbf{e}^{\alpha \cdot d} - 1)} \quad .$$
 (5.12)

Es konnte gezeigt werden, dass sich neben der sekundären Kathodenemission auch Prozesse zwischen Ionen, metastabilen Atomen oder Photonen durch den zweiten TOWN-SEND-Koeffizienten beschreiben lassen [Dat92], [Hun89].

5.3 Durchschlagmechanismen im homogenen Feld

5.3.1 Selbstzündung

Bei der Zündung eines Durchschlags steigt der Strom im Grenzfall gegen ∞ (unendlich) an. Das bedeutet, dass in Gleichung 5.12 der Nenner gegen Null gehen muss. Daraus folgt:

$$e^{[\alpha \cdot d]} - 1 \ge 1 \tag{5.13}$$

Dieser Durchschlagkriterium wird als TOWNSEND -Zündbedingung bezeichnet. Sie gilt nur, wenn $\lambda < d$ ist, keine Raumladungen vorhanden sind, keine Feldverzerrung vorherrscht
und in der allerersten Phase eines Durchschlags. Somit gilt unter Berücksichtigung der Prozesse der Elektronenanlagerung in erster Linie für elektronegative Gase folgende Beziehung:

$$\frac{\alpha \cdot \gamma}{\alpha - \eta} \cdot \left[\mathbf{e}^{(\alpha - \eta) \cdot \mathbf{d}} - \mathbf{1} \right] = \mathbf{1} \quad \text{bzw. näherungsweise } \gamma \cdot \mathbf{e}^{(\alpha - \eta) \cdot \mathbf{d}} = \mathbf{1}$$
(5.14)

Entsprechend Gleichung (5.8) und unter den Voraussetzungen, dass e^{α·d}≫1 und α≫η sind, kann obige Gleichung umgeschrieben werden:

$$\gamma \cdot \mathbf{e}^{\bar{\alpha} \cdot d} = \ln\left(\frac{1}{\gamma} + 1\right) = K \tag{5.15}$$

Wenn obige Bedingung erfüllt ist, ist die Anzahl der durch ein Anfangselektron im Entladungsraum erzeugten Ladungsträger genügend groß, damit nach dem Eintreffen der positiven Ionen an der Kathode mindestens ein erneutes Anfangselektron bereitgestellt werden kann. Die rechte Seite der Gleichung kann über einen weiten E/p-Bereich als eine Konstante K der Größenordnung von 8 bis 10 betrachtet werden, da γ sehr kleine Werte einnimmt $(10^{-2} \cdots 10^{-3})$ und α stark von der Gasdichte und dem wirkenden elektrischen Feld abhängt [KufOO].

5.3.2 PASCHEN-Gesetz

Aus $\gamma \cdot e^{(\alpha - \eta) \cdot d} = 1$ ergibt sich für ein homogenes Feld eine bestimmte Zündschlagweite d:

$$d = \frac{1}{\bar{\alpha}} \ln\left(\frac{1}{\gamma} + 1\right)$$
(5.16)

Die durch die Beschleunigung der Elektronen im elektrischen Feld erreichten kinetischen Energien der Elektronen hängen von der Feldstärke und der freien Weglänge ab, die ihrerseits umso größer ist, je geringer die Teilchendichte bzw. der Gasdruck ist. Da α die Anzahl der Elektronen angibt, die ein Elektron pro Weglängeneinheit durch Stoßionisation erzeugt, muss ein funktioneller Zusammenhang

$$\frac{\alpha}{\rho} = f\left(\frac{E}{\rho}\right) \tag{5.17}$$

bestehen. Für den Ausbeutefaktor γ , Anzahl der Elektronen, die beim Einfall von Ionen auf die Kathode dort ausgelöst werden, muss folgender Zusammenhang

$$\gamma = g\left(\frac{E}{\rho}\right) \tag{5.18}$$

gelten, weil für die Beschleunigung der Ionen und damit deren kinetischen Energien das Gleiche wie für die Elektronen gilt und der Ausbeutefaktor γ ja von dieser Energie abhängt. Da im homogenen Feld $E = \frac{U}{d}$ gilt, lässt sich Gleichung 5.16 für das Einsetzen eines Durchschlags (Zündung) schreiben in der Form

$$\boldsymbol{p} \cdot \boldsymbol{d} = \frac{1}{f\left(\frac{\boldsymbol{U}_z}{\boldsymbol{p} \cdot \boldsymbol{d}}\right)} \ln\left(\frac{1}{\boldsymbol{g}\left(\frac{\boldsymbol{U}_z}{\boldsymbol{p} \cdot \boldsymbol{d}}\right)} + 1\right) \quad .$$
(5.19)

 $(U_z Z \ddot{u} n dspannung)$. Der funktionelle Zusammenhang

$$U = f(p \cdot d) \tag{5.20}$$

wird PASCHEN-Gesetz genannt und kann als so genannte PASCHEN-Kurve graphisch dargestellt werden. Diese Kurven besitzen für bestimmte $p \cdot d$ -Werte ein Minimum, das beispielsweise für die Zündung von technischen Gasentladungen bei möglichst niedrigen Spannungen eine Rolle spielt. Sie sind sehr von Gasart, Kathodenmaterial und -temperatur abhängig. An dieser Stelle sei erwähnt, dass es Gasdurchschläge gibt, die als anomale PASCHEN-Effekte bezeichnet werden. Bei diesen links vom PASCHEN-Minimum beobachteten Effekten handelt es sich um Durchschläge in inhomogenen Randbereichen von grundsätzlich homogenen Elektrodenanordnungen. Diese Effekte spielen für die Betrachtungen hier keine Rolle, da sie nur bei relativ niedrigen Spannungswerten sowie sehr kleinen $p \cdot d$ -Werten auftreten; d. h. entweder bei sehr niedrigem Gasdruck oder bei sehr geringen Elektrodenabständen (p im Bereich 10⁻² Pa bzw. d im Bereich 10⁻¹ mm) [Ped74], [OsmO5].

5.3.3 Streamer-Theorie

Die TOWNSEND-Theorie setzt voraus, dass der Anstieg der Ladungsträger innerhalb einer Lawine in einem homogenen elektrischen Feld durch die Ionisierungsprozesse beschreibbar ist. Dies wird durch den Exponenten e^{α·d} bestimmt, ist aber nur dann gültig, wenn die Felder der Raumladungen (Elektronen und Ionen) gegenüber dem angelegten elektrischen Feld vernachlässigt werden können.

Es wurde allerdings beobachtet, dass der Lawinenstrom plötzlich sehr schnell ansteigt und es zu einem Durchschlag kommt, wenn die Raumladungen im Entladungsraum eine kritische Anzahl übersteigt. Außerdem stellte RAETHER in seinen Experimenten fest, dass die Lawine verlangsamt wurde, wenn die Raumladungen unter bestimmten Werten liegt [Rae64]. Beide Effekte lassen sich durch die Modifikation des elektrischen Feldes durch Raumladungsfelder erklären. Die Feldstärke an der Spitze der Ladungswolke wirkt in Richtung des angelegten Feldes und führt somit zur Feldüberhöhung. Anderseits wirkt das Feld zwischen den Elektronen und den positiven Ionen dem äußeren Feld entgegen. Es konnte gezeigt werden, dass der Übergang von der Lawine zum Streamer generell immer dann erfolgt, wenn die Raumladungen an der Lawinenspitze den Wert von etwa 10⁸ Teilchen übersteigt [Mee78]. MEEK konnte beobachten, dass durch die überhöhten Feldstärken in der Lawinenspitze die Rekombination zwischen Elektronen und positiven Ionen zur Erzeugung weiterer Photonen führt, die ihrerseits dann durch den photoelektrischen Effekt weitere Elektronen aus der Kathode befreien und somit neue Sekundärlawinen erzeugen. Basierend auf experimentellen Beobachtungen und unter Berücksichtigung der oben genannten Annahmen konnten RAETHER und MEEK unabhängig von einander den empirischen Ausdruck für den Streamer-Einsatz ableiten:

$$\bar{\alpha} \cdot d = y + \ln(d) + \ln\left(\frac{E_r}{E}\right)$$
(5.21)

y ist ein Faktor für den RAETHER 17,7 bzw. MEEK 18,6 angeben, *E*_r die elektrische Raumladungsfeldstärke und *E* die angelegte elektrische Feldstärke. Der Übergang von der Ladungsträgerlawine zur Streamer-Entladung ist dann gegeben, wenn sich der Wert des Raumladungsfeldes dem Wert des angelegten elektrischen Feldes annähert (E,≈E). Es gilt dann nachstehende empirische Bedingung für den Durchschlag nach dem Streamer-Kriterium:

$$\bar{\alpha} \cdot d = y + \ln(d) \tag{5.22}$$

d ist der Elektrodenabstand. Allgemein lässt sich damit die Zündbedingung für den Streamer-Mechanismus, auch Kanal-Mechanismus bezeichnet, folgendermaßen angeben:

$$\mathbf{e}^{\left(\int_{\circ}^{d} \bar{\alpha} \cdot dx\right)} \geq N_{kr}$$
(5.23)

 N_{kr} ist die Anzahl der Elektronen. Grundsätzlich können diese erhöhten Raumladungen entweder bei erhöhtem Druck oder durch hohe Spannungen entstehen. Die Durchschlagzeiten sind sehr kurz, und der Durchschlag findet in einem sehr engen Entladungskanal mit hoher Energiedichte statt. Der "reine" Streamer-Durchschlag ist nur im homogenen bzw. schwach inhomogenen Feld möglich, da die so genannte Streamer-Entladung beim Übersteigen eines kritischen Wertes des elektrischen Feldes und beim Erreichen der Gegenelektrode innerhalb kurzer Zeit erfolgt. In stark inhomogenen Feldern dagegen wird zunächst die kritische Feldstärke nur in einem räumlich begrenzten Gebiet in der unmittelbaren Umgebung der stark gekrümmten Elektrode (Spitze) überschritten. Somit sind Ionisierungsprozesse wie auch Streamer-Entwicklung vorwiegend auf dieses Gebiet begrenzt. Dabei treten im Nahbereich der Spitze Vorentladungen auf. Ein vollständiger Durchschlag nach dem Streamer-Kriterium findet nur bei weiterer Erhöhung der elektrischen Feldstärke statt, wenn ein Streamer bis zur geerdeten Elektrode vorwachsen kann [Nie89], [Rei91].

5.4 Durchschlagmechanismen im inhomogenen Feld

5.4.1 Allgemeines

Beim Entwurf gasisolierter Hochspannungsanlagen wird aufgrund der Anforderungen an die Isolationskoordination stets eine quasi-homogene bzw. schwach-inhomogene Feldverteilung angestrebt. Betriebserfahrungen zeigen dennoch, dass bewegliche elektrisch leitende Partikel oder ortsfeste Störstellen (Elektrodenrauigkeit) die Feldverteilung so beeinflussen, dass örtlich stark inhomogene Felder vorherrschen können, welche das Durchschlagverhalten des Isoliergases dann bestimmen.

Die Theorie des Durchschlags in Gasen bei stark inhomogenen Anordnungen bei verschiedenen Spannungsbeanspruchungen und großen Schlagweiten (über 1 m) wurde durch mehrere Arbeiten kontinuierlich weiterentwickelt und vervollständigt, wobei in diesem Zusammenhang BOECK (Volumen-Zeit-Gesetz) [Boe75], GALLIMBERTI (Streamer-Entwicklung und Streamer-Leader-Übergang) [Gal72], [Gal83], [Gal86]², KINDERSBERGER (statistische Streuzeit) [Kin86], WIEGERT und NIEMEYER (Streamer-Leader Übergang und Leader-Entwicklung) [Wie85], [Nie89] besonders hervorzuheben sind. Der dabei eingeführte Begriff "Leader" bezeichnet den bei diesen Entladungen entstehenden stromleitenden "Entladungskanal", der sich aus der Streamer-Entladung aufgrund zusätzlicher Thermoemissionen ausbildet. Eine Zusammenfassung der dazu angestellten Überlegungen ist in [Wie88]^{1,2,3} zu finden. In weiterer Folge wurde festgestellt, dass bei Beanspruchung mit steilen transienten Überspannungen bzw. mit monofrequenten Steilstoßspannungen geringer Amplitude die Beschreibung des Streamer-Leader Übergangs nach [Gal86]² bzw. [Nie89] nicht ausreichend ist. Dazu wurden Modelle zur Beschreibung der Entladungsentwicklung mittels Hochfrequenz-Mechanismus [Hie91] bzw. Energie-Mechanismus [Buc96] erarbeitet. Auf die eben erwähnten Mechanismen wird im Rahmen dieser Arbeit nicht näher eingegangen. Es wurde nur der Vollständigkeit halber auf sie hingewiesen, da es sich bei den im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen des Durchschlagverhaltens der Gase im inhomogenen Feld um Beanspruchungen mit Gleichspannung (keine rasche Spannungsänderung) bei kleinem Elektrodenabstand handelt. Dabei findet der Durchschlag nach dem Streamer-Mechanismus statt (siehe Abschnitt 5.3.3). Im Folgenden wird lediglich der aufgrund des Potenzials der Spitzenelektrode auftretende Polaritätseffekt näher beschrieben.

5.4.2 Polaritätseffekt

Bei elektrischen Feldern mit sehr hohem Inhomogenitätsgrad und entsprechend großem Elektrodenabstand treten ab einem bestimmten Wert der Spannung dem Streamer-Kriterium folgend Vorentladungen in der Nähe der stark gekrümmten Elektrode auf [Bey86]. Dabei werden Raumladungen gebildet, welche bei solchen Feldanordnungen entscheidend die Feldverteilung und die Entladungsprozesse im Gasraum bestimmen. Abhängig von der stark gekrümmten Elektrode (Spitze) kommt es aufgrund verschiedener Prozesse während des Raumladungsaufbaues zu unterschiedlichen Feldverteilungen. Da allgemein gilt, dass das Linienintegral über die Feldstärke die Durchschlagspannung ergibt ($\int E(x) \cdot dx = U$), kann theoretisch durch die Integration des durch Raumladungen "gestörten" Feldes bei einer Spitze-Platte-Anordnung gezeigt werden, dass die Durchschlagspannung bei positiver Polarität der Spitze stets niedrigere Werte als bei negativer Polarität der Spitze annimmt.



Dieser Einfluss von Raumladungen auf das Durchschlagverhalten von Gasen in einem stark inhomogenen elektrischen Feld wird als Polaritätseffekt bezeichnet [Ber58]. Der Polaritätseffekt wurde experimentell sowohl bei stark elektronegativen Isoliergasen (SF₆) und Gasgemischen (N₂/SF₆ oder Luft) als auch bei neutralen Gasen (N₂) festgestellt [Qiu93], [Gue83]. Liegt bei einer Spitze-

Abb. 3: Schematische Darstellung der Raumladungsverteilung für den Gasen (N₂) festgestellt [Qiu93], Fall dass an der Spitze positives Potenzial anliegt, blau: positive Teilchen; rot: Elektronen [Bey86]

Platte-Anordnung positives Potential an der Spitze (Abb. 3), so werden im Bereich hoher Feldstärken in der Nähe der Spitze durch Kollisionen vermehrt Elektronen erzeugt. Diese wandern aufgrund ihrer hohen Beweglichkeit sehr schnell zur spitzen Anode und lassen träge positive Raumladungen im Nahbereich zurück. Dadurch wird das elektrische Feld in Richtung Spitze geschwächt und gleichzeitig in Richtung Kathode verstärkt. Der Bereich der hohen Feldstärke wird sich weiter zur Kathode bewegen, wobei aus dem "Kopfbereich" ständig neue Lawinen ausgelöst werden, die durch intensive Photonenstrahlung verursacht werden. Dadurch werden neue Ionisierungsprozesse gestartet. Die elektrische Feldstärke an der Spitze der Raumladungswolke kann anschließend genügend hohe Werte erreichen (der neutrale Bereich wird verkürzt), und eine Streamer-Entladung in Richtung Kathode initialisieren, die anschließend zum Durchschlag führt.



Bei negativer Spitze (Abb. 4) werden Elektronen (Anfangsgroßteils elektronen werden durch Feldemissionen aus der Kathode erzeugt) zunächst in den Bereich der niedrigeren Feldstärke abgestoßen (im treten Nahbereich stabile Vorentladungen auf). Bei elektronegativen Gasen (z. B. SF_6) werden sie dabei zum Teil an Gasmoleküle angelagert und bilden somit stabile negative lonen, welche den Bereich der

Abb. 4: Schematische Darstellung der Raumladungsverteilung für den Fall, dass an der Spitze negatives Potenzial anliegt, blau: positive Teilchen; rot: Elektronen [Bey86]

positiven Raumladungen begrenzen. Dadurch wird das Feld in unmittelbarer Nähe der Spitzenelektrode zunächst erhöht und gleichzeitig der Ionisierungsraum reduziert. Bei einer weiteren Vermehrung der negativen Raumladungen wird das Feld im Nahbereich wieder abgebaut, bis die Ionisierungsprozesse nicht mehr stattfinden und die Vorentladungen erlöschen (Trichel-Impulse). Durch die Wirkung des äußeren Feldes werden die verbliebenen negativen Ionen in Richtung Anode wandern, wodurch das Feld im Nahbereich der Spitze wieder ansteigen kann. Bei einer weiteren Steigerung des äußeren Feldes wird die Zeit immer kürzer, welche die Raumladungen für ihren Weg zur Anode benötigen, sodass ab einer entsprechend hohen äußeren Feldstärke eine stabile Entladung stattfindet [KufOO]. Obige Überlegung ist nur für elektronegative Gase (also nicht für Edelgase und Stickstoff) in einem stark inhomogenen Feld bei lange andauernden Spannungsbeanspruchungen gültig. Bei Blitz- und Stoßspannungen reicht die Beanspruchungszeit zur Bildung von negativen Ionen auf die beschriebene Art und Weise nicht aus.

6 Anforderungen an Isoliergase für hohe Spannungen

"Auch der Zufall ist nicht unergründlich er hat seine Regelmäßigkeit" **Novalis**

6.1 Allgemeines

Bevor "spezielle" Anforderungen an alternative Isoliergase festgelegt werden können, sollten im Vorfeld die allgemein gültigen Anforderungen an Isoliergase erwähnt werden.

Dielektrische Eigenschaften	Physikalische und chemische Eigenschaften
 Hohe elektrische Festigkeit (geringe Leitfähigkeit) 	Elektronegativität, Bildung von negativen, stabilen lonen
 Gute Rekombinationseigenschaften (Selbstregeneration) 	Chemische Beständigkeit
Gute Lichtbogenlöschfähigkeit	Hohe Wärmeleitfähigkeit
 Geringe Neigung zur Bildung von Zersetzungsprodukten 	• Hoher Dampfdruck ¹⁹
 Geringe Empfindlichkeit gegenüber Partikeln 	Hohe thermische Stabilität
 Keine Empfindlichkeit gegenüber der Oberflächenrauigkeit von Elek- troden 	• Nicht brennbar
Langzeitanforderungen	Umweltrahmenbedingungen
 Keine Gasspaltung Gas-Degradation 	 Geringe Toxizität (Gesamtwirkung auf die Umwelt)
 Unempfindlichkeit gegen Verschmut- zung (Feuchte) 	 Gesetzgebung bezüglich der geringen Treibhausgasemissionen
 Keine Verflüssigung bei niedrigen Umgebungstemperaturen 	 Niedriger ODP (Ozonschicht- abbaupotential)
Stabile dielektrische Eigenschaften	• Einfaches Recycling

Tabelle 3: Anforderungen an Isoliergase [PfeO4], [Chr97]

¹⁹ bei Gasen, die bei Normaltemperatur verflüssigbar sind

6.2 Dielektrische Anforderungen

Hohe **elektrische Festigkeit** ist die wichtigste Anforderung an gasförmige Isoliermedien, die in gekapselten Hochspannungsanordnungen eingesetzt werden. Eine ausreichend hohe Festigkeit kann nur dann erreicht werden, wenn die eingesetzten Gase die Tendenz haben (d. h. ihre neutralen Teilchen), die Elektronen an sich zu ziehen (Elektroneneinfang, vor allem im Anfangsstadium einer Gasentladung) und darüber hinaus viele Energieniveaus der Elektronenanregung samt vielen Energieniveaus der Schwingung und der Rotation (also viele Freiheitsgrade) besitzen [Jam8O].

Wichtig in diesem Zusammenhang ist die Berechnung der elektrischen Festigkeit von Mischungen zweier oder mehrere Gase. Prinzipiell wird zwischen drei verschiedenen Methoden zur Bestimmung der elektrischen Festigkeit von Gasmischungen unterschieden: die lineare Addition der dielektrischen Festigkeiten der einzelnen Komponenten in der Mischung, die Bestimmung der Festigkeit mittels Querschnittskoeffizienten, die für den Elektronentransport in Gasen ausschlagend sind (Ionisierungs-, Elektronenanlagerungskoeffizient, Geschwindigkeitsverteilung, Impulsübertragung), und die so genannte WIELAND-Approximation [Wie73].

Die lineare Addition ist die einfachste, aber ungenaueste Methode zur Bestimmung der dielektrischen Festigkeit, da in der Berechnung nicht alle Eigenschaften der Gaskomponenten Berücksichtigung finden und somit eventuelle Synergieeffekte nicht erklärt werden können. Der zweite Ansatz verwendet die lineare Aufsummierung aller relevanten Querschnittskoeffizienten, gewichtet nach dem Volumenanteil der einzelnen Gasgemischskomponenten. Obwohl diese Methode der physikalischen Realität am besten entspricht, ist die Verfügbarkeit der Daten für die einzelnen Koeffizienten nicht ausreichend, um exakte Berechnungen durchführen zu können. Die dritte und am meisten verwendete Methode (da nicht alle Koeffizienten berücksichtigt werden müssen) ist die Wieland-Approximation. Sie setzt eine konstante Gasdichte und eine dem homogenen bzw. guasi-homogenen elektrischen Feld entsprechende Feldstärkeverteilung voraus. In diesem Fall wird die elektrische Festigkeit nur von der Bildung der freien Ladungsträger im Gasraum bestimmt, und der effektive Ionisierungskoeffizient ($\bar{\alpha} = \alpha - \eta$) hängt vom angelegten elektrischen Feld ab. Somit ist die Berechnung des effektiven Ionisierungskoeffizienten durch die Superposition der einzelnen effektiven Ionisierungskoeffizienten entsprechend dem Verhältnis der einzelnen Gaskomponenten möglich [GraO2].

Allgemein gilt, dass die **Bildung von Zersetzungsprodukten** in einer Gasisolation durch elektrische Entladungen hervorgerufen wird. Die häufigste Ursache für eine ungewollte elektrische Entladung ist die Teilentladung, verursacht durch partielles Versagen der Isolierstrecke. Da diese Entladungen von relativ kleiner Intensität sind, ist die Anzahl der Zersetzungsprodukte relativ gering im Vergleich zum Gesamtvolumen des Gasraumes. Dazu muss betont werden, dass umfangreiche Untersuchungen nur zu den Zersetzungsprodukten des SF₆-Isoliergases durchgeführt wurden und dementsprechend wenige Daten über alternative Gase oder Gasgemische vorhanden sind [BoeO4], [DerO1], [DiaO1].

Weiters können Teilentladungen durch leitfähige, im Gasraum schwebende Teilchen (z. B. Aluminium oder Eisen) verursacht werden. Die dabei entstandenen Zersetzungsprodukte reagieren mit Feuchtigkeit bzw. Wassermolekülen zu Säuren mit ätzender Wirkung ([Fe(H₂O)₆]³⁺, [Al(H₂O)₆]³⁺). Da diese Entladungen ebenfalls energiearm verlaufen, ist die Menge der dadurch aufgelösten Produkte nicht von Relevanz. Dennoch sind Teilentladungen in gasisolierten Anlagen nicht erlaubt. Größere Bedeutung hingegen haben elektrische Entladungen, die durch Schalthandlungen in gasisolierten Betriebsmitteln hervorgerufen werden. Hier werden Funken oder Lichtbögen hoher Temperatur erzeugt, wodurch das Gasmedium äußerst stark beansprucht wird. Die Anzahl der dabei entstehenden Zersetzungsprodukte ist signifikant hoch. Da aber bei der hier betrachteten Anwendung (GIL) keine Schalter vorhanden sind, sind solche Entladungen nicht zu erwarten, und es muss das Hauptaugenmerk bei der Gasauswahl auf die Teilentladungen gelegt werden. Die Existenz von leitfähigen Teilchen in gasisolierten Leitungen kann nicht gänzlich vermieden werden. Diese Teilchen bewegen sich durch den Gasraum, bis sie entweder auf einem Isolator oder einem Leiter "haften" bleiben und somit den grundsätzlich quasi-homogenen Feldverlauf entlang des Isolators bzw. an der Oberfläche des Leiters hinsichtlich der lokalen Feldüberhöhungen maßgeblich beeinträchtigen. Weiters verursachen sie Teilentladungen, wodurch Raumladungen erzeugt werden und in weiterer Folge die Durchschlagfestigkeit der Gasstrecke herabgesetzt wird. In mehreren Untersuchungen wurde bereits die Abhängigkeit der elektrischen Festigkeit der Isoliergase von der Anzahl der leitfähigen Teilchen im Gasraum nachgewiesen [ImaO1], [Har87]. Dabei konnte gezeigt werden, dass die dielektrische Festigkeit der untersuchten Gase beträchtlich mit der steigenden Anzahl der leitfähigen Teilchen sinkt, unabhängig von deren Form oder Größe. Im Gegensatz zum Gleichspannungsfeld, wo Teilchen aufgrund der Feldverteilung bevorzugt in eine Richtung hin bewegt werden (ein Sonderfall ist der s. g. "firefly-effect" – siehe dazu Abschnitt 6.5), können im Falle einer Wechselspannungsbeanspruchung Teilchen relativ lange oszillieren, ehe sie entweder im "feldfreien" Raum gefangen werden (Teilchenfalle) oder sich an einem Isolator anlagern.

Die **Beschaffenheit der Elektrodenoberfläche** als auch das **Elektrodenmaterial** sind wichtige Faktoren für das einwandfreie Verhalten des Isoliergases. Verschiedene Prozesse an der Elektrodenoberfläche und in ihrer unmittelbaren Nähe beeinflussen die dielektrischen Eigenschaften des Gases. Diese Prozesse sind: Emissionen von Ladungsträger aus der Elektrode, Oxidationsprozesse an der Elektrodenoberfläche (durch Bildung einer Oxidschicht werden die Elektronenemission und die Feldverteilung beeinflusst), Feldüberhöhungen durch geometrische Mikroinhomogenitäten der Elektrodenoberfläche und somit Beeinflussung der dielektrischen Festigkeit der Gase, Entstehung von leitfähigen Mikropartikeln aus der Elektrode aufgrund einer elektrischen Entladung und Bildung einer halbleitenden Schicht an der Elektrodenoberfläche durch Verunreinigungen und Zersetzungsprodukte im Gasraum, welche die Feldverteilung der Anordnung ebenfalls maßgeblich beeinflussen können [UshO4].

In mehreren Untersuchungen konnte nachwiesen werden, dass lokale Feldüberhöhungen, die durch eine große Oberflächenrauigkeit der Elektroden (Spitzen) verursacht werden, die Durchschlag- wie auch die Teilentladungs-Einsetzspannung deutlich reduzieren [HikO8], [LedO5]. Der Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit kann nur bedingt in die Berechnung des Feldes Eingang finden. Daher kann die Verminderung der elektrischen Festigkeit nur entweder durch empirische Werte oder durch rechnerische Abschätzung ermittelt werden. In letzterem Fall geschieht dies beispielsweise anhand eines Reduktionsfaktors *m* für die Durchschlagsspannung bei gekrümmten Elektroden [BoeO3].

6.3 Physikalische und chemische Anforderungen

Die Fähigkeit der Isoliergase zur **Bildung stabiler negativer Ionen** kann als eine der wichtigsten Eigenschaften von Isoliergasen definiert werden (siehe dazu Kapiteln 3 und 4).

Der Einfluss der **Elektronenanlagerung** auf die Ionisierung ist maßgebend und kann durch den Anlagerungskoeffizienten η beschrieben werden (Abschnitt 5.2). Er gibt die Anzahl derjenigen Elektronen wieder, welche auf ihrem Weg durch den Gasraum angelagert werden, bzw. beziffert die Wahrscheinlichkeit, dass ein Elektron eingefangen wird. Da der Anlagerungskoeffizient von der Geschwindigkeit bzw. der Energie der Elektronen und vom Anlagerungsquerschnitt abhängt, ist die rechnerische Bestimmung sehr schwierig. Der Einfluss der Elektronenanlagerung auf das Entladungsverhalten von Isoliergasen kann daher im Allgemeinen nur experimentell ermittelt werden.

Neben der Beanspruchung durch hohe elektrische Felder sind im Allgemeinen alle Isolierstoffe der Hochspannungstechnik auch einer Beanspruchung durch Stromwärmeverluste ausgesetzt. Daher ist eine gute **Wärmeleitfähigkeit** des Isoliermediums ebenfalls sehr wichtig für die Betriebssicherheit von Hochspannungsanlagen.

Für gasisolierte Anlagen gilt allgemein, dass die Wärmeverluste sowohl im stromdurchflossenen Leiter als auch durch Wirbelstrombildung im Gehäuse entstehen können. Obwohl bei einer Gleichspannungsbeanspruchung keine Wirbelstromverluste auftreten, muss neben den thermischen Widerständen des Leiters und des Gasmediums auch der thermische Widerstand des Gehäuses in der Berechnung Berücksichtigung finden. Der Grund dafür liegt in der Tatsache, dass ein Wärmeaustausch mit der Umgebung erfolgt, wobei der Emissionsfaktor des Gehäusematerials und die thermischen Eigenschaften des umgebenden Mediums (Erde oder Luft) ausschlaggebend sind. Prinzipiell kann Wärme durch Wärmeleitung, Abstrahlung sowie durch natürliche oder erzwungene Konvektion abgeführt werden [Ita78]. Die Bestimmung des Wärmetransports vom Leiter zum Gehäuse durch natürliche Konvektion erweist sich als äußerst schwierig. Einerseits sind physikalische Parameter der Gase bezüglich Wärmeleitfähigkeit teils nicht bekannt bzw. teils ungenau, anderseits ist eine experimentelle Untersuchung besonders aufwendig. Bestimmungsmöglichkeiten sind durch die Anwendung einer der nachfolgenden Methode gegeben: Itaka-Methode [Ita78], Minaguchi-Methode [Min86] sowie die Methode, die von CIGRÉ Working Group 21.12 ausgearbeitet und empfohlen wurde (wird hier als CIGRÉ-Methode bezeichnet) [Cig86]. Es ist aus allen drei Methoden ersichtlich, dass die konvektive Wärmleitfähigkeit hauptsächlich von der Gasart, von Abmessungen und Form der Leitung, vom Gasdruck und von der Temperaturdifferenz abhängig ist. Allerdings ergeben diese Methoden sehr unterschiedliche Resultate.

Chemische Stabilität kann einerseits als jene Eigenschaft eines Gases bzw. Gasgemisches beschrieben werden, nach einer geringen Störung im Gasraum (z. B. Teilentladung) wieder dem Gleichgewichtszustand zuzustreben (gute Selbstregenerierung). Anderseits wird sie als chemische Trägheit bzw. Beständigkeit eines Gases gegenüber einer chemischen Reaktion mit anderen Werkstoffen bezeichnet. In einer gasisolierten Hochspannungsanordnung werden neben Gasen oder Gasgemischen verschiedene andere Materialien verwendet. Zum einen sind dies feste Isoliermaterialien für die Isolatoren bzw. Stützer, und zum anderen sind es die elektrisch leitenden Metalle für das Gehäuse und den Innenleiter.

Da durch die Bildung von Oberflächenschichten und Zersetzungsprodukten die elektrischen Eigenschaften von Isolieranordnungen beträchtlich verschlechtert werden können, sollten solche Materialien gewählt werden, die eine stabile Molekularstruktur besitzen und somit keine extensive Zersetzung aufweisen. Eine chemische Reaktion zwischen der gasförmigen und der festen Isolierung als auch zwischen den Gasen und den verwendeten Metallen muss vermieden werden.

Der Einfluss der Feuchtigkeit hat eine große Bedeutung, da durch sie die Durchschlagspannung der gesamten Anordnung erheblich vermindert werden kann, indem sich Wassermoleküle an der Oberfläche der Isolatoren/Stützer anlagern und somit ihre Oberflächenleitfähigkeit verändern. Demzufolge kommt es bei der kritischen Feldstärke zu einer so genannten **Gleitentladung** (Gasentladung entlang einer Grenzschicht), die sich in ihrer Charakteristik deutlich von der "reinen" Gasentladung unterscheidet. Dadurch werden Ladungsträgererzeugung, -vermehrung und -transport maßgeblich von ihrer Wechselwirkung mit der Oberfläche des festen Isolators beeinflusst. Bei der Verwendung von organischen (kohlenstoffhältigen) Isolierstoffen ist die Erhöhung der Leitfähigkeit durch einen steigenden Feuchtigkeitsgehalt ganz besonders markant, und dadurch sinkt die elektrische Festigkeit stark ab [Kah88].

Die chemische Stabilität eines Stoffes kann auch durch **thermische Veränderung** beeinflusst werden. Obwohl die Betriebstemperatur bei gasisolierten Leitungen relativ unproblematisch ist (<110 °C), kann erhöhte thermische Beanspruchung durch elektrische Entladungen zur Bildung von Zersetzungsprodukten im Gasmedium oder zur Zersetzung der Oberfläche von Isolatoren führen [Chr97]. Gasisolierungen müssen daher über einen Temperaturbereich von mehreren hundert Grad chemisch träge sein. Bei manchen Isoliergasen können durch thermische Zersetzung oder auch durch Mikroentladungen giftige Spaltprodukte entstehen. Diese Produkte können dann bei Vorhandensein von Feuchtigkeit sehr korrosiv wirken [MorO4], [Cla96].

6.4 Umweltverträglichkeit

Ein wichtiger Aspekt bei der Wahl neuer Isoliergase ist ihr Einfluss auf das Ökosystem bzw. die Umwelt. In Abbildung 5 sind Anforderungen an Isoliergase bezüglich des Umweltschutzes aufgelistet. Anforderungen an Isoliergase für hohe Spannungen



Abb. 5: Anforderungen an Isoliergase bezüglich des Umweltschutzes

Wie bereits erwähnt, ist SF₆ neben Luft das am meisten verwendete gasförmige Isoliermedium in Anlagen zur Erzeugung, Übertragung und Verteilung von elektrischer Energie. Aufgrund sehr guter elektrischer Festigkeit und hervorragender Lichtbogenlöscheigenschaften wird SF₆ als Isoliergas vorwiegend in gasisolierten Leistungsschaltern, Schaltanlagen, Transformatoren und Leitungen eingesetzt. Für diese Anwendungen werden ca. 80 % des weltweit eingesetzten SF6-Gases verwendet [Mau96]. Mit steigendem Energiebedarf steigt auch die Menge des verwendeten SF6 und somit, bedingt durch unvermeidlichen Leckverlust, auch die Menge des SF6 in der Atmosphäre. Schätzungen zufolge könnte die SF6-Konzentration in der Luft bis zum Jahr 2012 ca. 10 ppt betragen [Mai94]. Die so genannten Treibhausgase absorbieren einen Teil der Infrarotstrahlung der Erde und emittieren diese Strahlung anschließend zur Erde zurück. SF6 ist von allen Treibhausgasen jenes Gas mit dem höchsten Absorptionsvermögen in einem breiten Wellenlängenspektrum. Wie aus dem Protokoll von Kyoto hervorgeht, haben sich die unterzeichnenden Industrieländer erstmals zur Reduktion der Treibhausgasemission verpflichtet. Die Länder der Europäischen Union haben in diesem Rahmen die Reduzierung der klimaschädlichen Emissionen bis zur Periode 2008 -2012 um 8 % gegenüber dem Wert von 1990 zugesagt. Entsprechend einer Vereinbarung innerhalb der Europäischen Union haben sich die EU-Länder auf eine Lastverteilung geeinigt. So müssen in Österreich zum Beispiel Treibhausgasemissionen um 13 % und in der Bundesrepublik Deutschland sogar um 21 % gesenkt werden. Im Kyoto-Protokoll wurden erstmals die einzelnen Treibhausgase guantifiziert. So wurden neben den klassischen Treibhausgasen Kohlendioxid (CO₂), Distickstoffoxid (N₂O) und Methan (CH₄) auch fluorhaltige Gase wie teilfluorierte Kohlenwasserstoffe (HFKW), vollfluorierte Kohlenwasserstoffe (FKW) und Schwefelhexafluorid (SF₆) in die Liste der gefährlichen Treibhausgase aufgenommen.

Aus diesem Grund wurde in verschiedenen Ländern die Emission fluorierter Treibhausgase eigenständigen Verordnungen und Regulierungen unterworfen. Die von der österreichischen Umweltbundesamt-GmbH im Jahr 2002 durchgeführte Studie beziffert den Anteil der Emissionen durch fluorierte Gase mit 2,3 % der Gesamttreibhausgasemission, bis zum Jahr 2012 wurde eine Verdoppelung des Anteils prognostiziert²⁰. Daher wurden in Österreich verschiedene Maßnahmen für Sektoren wie Energieerzeugung, Raumwärme, Industrie, Gewerbe, Verkehr oder Land- und Forstwirtschaft beschlossen und durch die Industrieversorger ratifiziert (BGBI. II 447/2002). Im Elektrizitätsbereich besteht die Meinung, dass ein Komplettausstieg aus der Nutzung von SF6 nicht sinnvoll ist, da nur geringe Mengen beim Befüllen von gasisolierten Anlagen oder durch Leckagen in gasisolierten Systemen auftreten [MuhO1]. Es wurden weitere Beobachtungen der Emissionen festgelegt, Vorschriften für die Wartung bestehender Anlagen integriert und eine Meldepflicht zur Ermittlung des Gesamtausstoßes eingeführt. In der Bundesrepublik Deutschland wurde im Jahr 2002 ein Grundsatzdokument zur "Umsetzung des nationalen Klimaschutzprogramms im Bereich der fluorierten Treibhausgase" vom Bundesministerium für Umwelt herausgegeben. Aus diesem Papier wurde dann im Jahr 2008 die "Verordnung zum Schutz des Klimas vor Veränderung durch den Eintrag bestimmter fluorierter Treibhausgase" ausgearbeitet, welche anschließend als "Chemikalien-Klimaschutzverordnung" (BGBl. I S. 1139) beschlossen wurde und dadurch verpflichtende Wirkung erlangte.

Diesen beiden nationalen Verordnungen liegt die Verordnung 842/2006 des Europäischen Rates über bestimmte fluorierte Treibhausgase zugrunde. Die für die Betreiber von Hochspannungsanlagen relevanten Auswirkungen dieser und der Ergänzungsverordnungen 305/2008 (Verordnung zur Festlegung der Mindestanforderung für die Zertifizierung von Personal, das Tätigkeiten im Zusammenhang mit der Rückgewinnung bestimmter fluorierter Treibhausgase aus Hochspannungsanlagen ausübt – Training und Zertifizierung), von 1493/2007 (Verordnung zur Festlegung des Berichts – Berichterstattung) wie auch von 1494/2007 (Verordnung zur Kennzeichnung) können wie folgt zusammengefasst werden: Gasisolierte Hochspannungsanlagen sind nicht von den Verboten bzw. der Beschränkung der Verwendung, als auch von den spezifischen Anforderungen an die Dichtheit betroffen. Weiters gelten verpflichtende Rückgewinnung und Wiederverwertung von SF₆, Mindestanforderungen an Ausbildung und Zertifizierung des Personals, Mindestanforderung an den Transport von SF₆, Meldepflicht für Verwendung von Mengen größer als 1 Tonne pro Jahr und Unternehmen sowie auch eine Hinweispflicht.

Der Betrieb von Hochspannungsanlagen, in denen umweltfreundliche Gasisolierungen wie zum Beispiel verdichtete Luft verwendet werden, ist bezüglich des Umweltschutzes unbedenklich und erfordert keine besonderen Umweltschutzmaßnahmen. Bei der Verwendung anderer alternativer Isoliergase wie Kohlendioxid, Distickstoffoxide (Treibhausgase) oder Stickstoff sollten Maßnahmen ergriffen werden, um den Gasaustritt zu stoppen und das Eindringen in Räume, in denen die Gasansammlung lebensgefährlich sein könnte, zu verhindern. Allerdings gibt es keine verpflichtende Gesetzgebung, wie das für fluorierte Treibhausgase der Fall ist.

²⁰ Umweltbundesamt: "Bestandsaufnahme der Emissionen an Treibhausgasen in Österreich von 1990 bis 2001"; Berichterstattung gemäß der Entscheidung des Rates 1999/296 EG; BE-217; Wien; 2002

Unter Recycling werden alle Methoden und Vorgänge verstanden, die zur Regenerierung, Rückgewinnung, Lagerung, Wiederverwendung, weiteren Behandlung und zur Entsorgung von Isoliergasen führen. Entsprechend der Verordnung 842/2006 werden alle Betreiber von gasisolierten Hochspannungsanlagen dazu verpflichtet, die eingesetzten Isoliergase bis zu einer Endentsorgung zurückzuführen. Da es sich größtenteils um SF₆-Isoliergas handelt, wurde von der CIGRÉ TF B3.02.01 eine Anleitung zur Behandlung von SF₆ bis zur Endentsorgung herausgegeben [GlaO3]. Der Stand der Technik entspricht allen Anforderungen, sodass die SF₆ Entsorgung heutzutage kein großes Problem darstellt. SF₆ wird durch Hochtemperaturverbrennung (>1100 °C) in einem Hochofen aufgespalten. Als Endprodukte bleiben schließlich Gips und Fluorit (Flussspat).

Wenn aber das SF₆ in Gasgemischen verwendet wird (SF₆/N₂-Gasgemisch in gasisolierten Leitungen), so wird das Extrahieren des SF₆ aus dieser Gasmischung sehr schwierig und kostenintensiv [Smi97]. Ein weiteres Problem ist die begrenzte Verfügbarkeit der Geräte zur Entsorgung von SF₆-Gasgemischen, da das Gas im Allgemeinen nur bei extrem niedrigen Temperaturen beziehungsweise unter hohen Drücken zerlegt werden kann.

Für die bereits erwähnten alternativen Isoliergase oder Gasgemische sind gegenwärtig keine speziellen Anforderungen bezüglich des Recyclings bekannt.

6.5 Besondere Anforderungen an Isoliergase für hohe Gleichspannungen

Die Isolation, die einer Gleichspannungsbeanspruchung ausgesetzt ist, muss besonders jene Übergangsvorgänge gut beherrschen, die beim Einschalten, Ausschalten oder Polaritätswechsel der Spannung auftreten. Vor allem die Zeitabhängigkeit dieser Prozesse ist von großer Relevanz, da sich die Feldverteilungen dementsprechend ändern. Dabei hängt das Isolierverhalten des jeweiligen Isoliersystems (bei einer gasisolierten Leitung werden zwangsläufig zwei Isoliersysteme verwendet, die gasförmige Isolierung und die feste Isolierung der Stützer und Durchführungen) im stationären Zustand ausschließlich von den Leitfähigkeitswerten ab. Diese wiederum werden von der Beanspruchungszeit, der Temperatur, der Feuchtigkeit, der Feldstärke und der Verschmutzung des Gasraumes stark beeinflusst.

Die dabei auftretenden unterschiedlichen Feldverteilungen bzw. lokalen Feldüberhöhungen werden zusätzlich von der Anzahl und der Verteilung der Raum- und **Oberflächenladungen** gesteuert. Darüber hinaus stellt sich bei jeder Änderung des Betriebszustandes eine neue und entsprechend veränderte Feldverteilung ein. Abbildungen 6 und 7 zeigen die Spannungsverläufe beim Ein- bzw. Ausschalten und Polaritätswechsel der Gleichspannung, die Strichlinie stellt schematisch die grundsätzliche Verteilung der Oberflächenladungen auf dem Isolator/Stützer dar, wobei nur der qualitative Verlauf entsprechend der analytischen Berechnung bei einer beliebigen Anordnung abgebildet wird [Kre95].



Abb. 6: Ein- bzw. Ausschalten der Gleichspannung, durchgezogene schwarze Linie: Verlauf der angelegten Spannung; strichlierte rote Linie: Spannungsverlauf zufolge der Zu- bzw. Abnahme der Oberflächenladungen



Abb. 7: Polaritätswechsel, durchgezogene schwarze Linie: Verlauf der angelegten Spannung; strichlierte rote Linie: Spannungsverlauf zufolge der Zu- bzw. Abnahme der Oberflächenladungen

Im Einschaltmoment hat die Isolierstrecke vorwiegend kapazitiven Charakter, und die Permittivität ε bestimmt die Feldverteilung (Bereich I). Da anzunehmen ist, dass die Zeitkonstante τ viel länger als die Ein- bzw. Ausschaltzeit ist, findet entsprechend dieser Zeitkonstante der Ubergang vom Kapazitäts- zum Widerstandsverhalten statt. Währenddessen muss für die Feldberechnung sowohl die Permittivität als auch die Konduktivität des Materials in Betracht gezogen werden (Bereich II). Die Bestimmung der Feldverteilung für diesen kurzen Zeitraum ist demzufolge ganz besonders schwierig, wenn das Isoliersystem aus mehreren Dielektrika mit verschiedenen Eigenschaften besteht. Im weiteren Verlauf stellt sich der stationäre Zustand ein, und die spezifische Leitfähigkeit des Isoliersystems wird dominant (Bereich III). Nach dem Abschalten der Gleichspannung bleibt eine bestimmte Restladung im Feld bestehen, welche auf die lokalen Oberflächenaufladungen zurückzuführen ist (Bereich IV). Die Zeitkonstante ist dabei sowohl von den Eigenschaften und dem Ionisierungsgrad des Isoliergases als auch von der Oberflächenbeschichtung und dem Oberflächenwiderstand des Isolators abhängig. Der Entladungsstrom liegt im pA-Bereich und ist annähernd konstant [Kre95]. Ähnlich wie bei den Prozessen während des Ein- bzw. Ausschaltens der Gleichspannung wird auch ein Polaritätswechsel von den Oberflächenladungen beeinflusst. Im Moment des Polaritätswechsels und kurze Zeit danach bildet sich eine kapazitive Potenzialverteilung (Feld) aus, welche dem Hauptfeld entgegengesetzt ist (Bereich V). Zur gleichen Zeit wird das Feld zusätzlich von den restlichen Oberflächenladungen beeinflusst, vorausgesetzt die Entladungszeitkonstante (abhängig von den Materialkonstanten aller Isoliermaterialien im System) ist sehr groß im Vergleich zum Zeitbedarf für den Polaritätswechsel. In der Übergangsphase werden die Oberflächenladungen graduell abgeleitet und neue Ladungen entsprechender Polarität gebildet (Bereich VI). Anschließend wird die Feldverteilung wieder einen stationären Zustand erreichen und wird nur durch die spezifische Leitfähigkeit des Isoliermaterials bestimmt (Bereich VII).

Es gibt verschiedene mögliche Quellen für Oberflächenladungen in einer GIL-Anordnung: Mikroentladungen, verursacht durch leitfähige Teilchen entweder an der Elektrode oder direkt an der Oberfläche des Isolators, Feldemission von Elektronen aus der Elektrode, Teilentladungen im Raum zwischen den Stützern und Elektroden oder Aufladung von Mikropartikeln (leitfähiger Staub) [MesO2]². Die so entstandenen Ladungen werden durch Feldkräfte entweder zur Oberfläche des Isolators oder der Elektrode transportiert. Wenn der Oberflächenwiderstand des Isolators zu groß ist, können diese Oberflächenladungen nicht abgeleitet werden und lagern sich lokal an. Die dadurch lokal erhöhte Ladungsträgerkonzentration beeinflusst die Feldstärkeverteilung entlang des Stützers. Wenn aber eine leitende Oberfläche mit der geeigneten Leitfähigkeit verwendet wird, kann eine solche Aufladung unterbunden werden [HamO7]. Neben der Oberflächenleitfähigkeit tragen auch folgende Mechanismen zum Abbau von Oberflächenladungen bei: Volumenleitfähigkeit des Isolators und Neutralisierung der Ladungen durch Elektronen oder geeignete Gasionen. Diese Ionen können durch die natürliche Strahlung gebildet werden, wobei deren Anzahl von der Art des Isoliergases (Elektronegativität), dem Gasdruck und den geometrischen Gegebenheiten des Gasraumes (die Abbaugeschwindigkeit der Oberflächenladungen wird dadurch beeinflusst) abhängig ist. Es können nur jene Ionen zur Neutralisierung der Oberflächenladungen beitragen, die in einem begrenzten Volumen um die Raumladung erzeugt werden, in dem die Feldstärke hoch genug ist, um eine Rekombination zu verhindern. Dieser Effekt konnte auch messtechnisch nachgewiesen werden [KinO8]^{1,2}.

Wie bereits erwähnt, spielen **Raumladungen** beim Durchschlag in Gasen eine wichtige Rolle. Unter Normalbedingungen allerdings haben diese Raumladungen bei Gleichspannung eine extrem kurze Lebensdauer, weshalb sie für die Feldberechnung nicht in Betracht gezogen werden. Wenn aber aufgrund der lokalen Feldüberhöhung (Spitze) in Gasen ein Teildurchschlag stattfindet, dann werden vermehrt Raumladungen gebildet, und es ist möglich, die Abhängigkeit der elektrischen Feldstärke von der Raumladungskonzentration zu bestimmen [Has96].

Eine indirekte Beeinflussung des Isolationsvermögens von Isoliergasen kann durch die "Belastung" des Gasraumes mit leitfähigen Teilchen stattfinden. Nach dem Anlegen einer Gleichspannung werden metallische Teilchen im Gasraum mit einer elektrischen Ladung Q versorgt. Abhängig von der Polarität bzw. der Stärke des äußeren Feldes und der Form und Größe der Teilchen wird sich entlang der Oberfläche sowie in unmittelbarer Nähe des betreffenden Partikels ein elektrisches Feld E einstellen. Aufgrund dieses Feldes und der Ladung Qwirkt auf das Teilchen eine elektrostatische Kraft, die vom Produkt Q-E bestimmt wird. Infolge dieser Wirkung bewegt sich das Teilchen in Richtung der entgegengesetzt gepolten Elektrode. Beim Zusammenstoß mit der Elektrode kommt es zum Ladungsaustausch. Anschließend durchquert das Partikel den Gasraum in entgegengesetzter Richtung, wobei die Geschwindigkeit des Teilchens hauptsächlich von der Art des Zusammenstoßes und von den auf das Teilchen wirkenden Trägheits- und Reibungskräften abhängt. Da die treibenden Kräfte vom Produkt Q•E und somit größtenteils durch die Ladung Q (das Feld ist nahezu konstant) bedingt werden, bestimmt auch jede Änderung der Ladung naturgemäß die Bewegung des Teilchens mit. Dieser Vorgang wird von Teilentladungen begleitet, welche ihrerseits wieder neue Raumladungen in der Umgebung des Teilchens erzeugen. Ist schließlich die Anzahl der Ladungen in der Raumladungswolke ausreichend groß, findet der Ladungsaustausch bereits auf dem Weg zur Elektrode statt. Folglich wird das Teilchen in der Mitte des Gasraumes zu "oszillieren" beginnen. Da dieser Prozess auch von Lichtemissionen (Entladungen in der unmittelbaren Umgebung des Teilchens) begleitet wird, spricht man vom "firefly"-Effekt [Coo77], [Ima10]². Dabei werden die beschriebenen Prozesse durch die Größe, die Form und die Dichte der Teilchen maßgeblich bestimmt.

7 Versuchsplanung und -durchführung

"Nur wenn man das kleinste Detail im Griff hat, kann man präzise arbeiten." **Niki Lauda**

7.1 Allgemeines

Für die experimentelle Ermittlung des Durchschlagverhaltens der verschiedenen umweltfreundlichen Gasgemische unter Beanspruchung mit verschiedenen Spannungsformen wurde bei der Versuchsplanung besonderer Wert auf präzise Bestimmung der jeweiligen Durchschlagspannungen unter Einbezug statistischer Auswertungsmethoden gelegt. Dies bedeutet, dass eine hohe Anzahl an Versuchen erforderlich war. Dafür wurde unter beträchtlichem technischen und zeitlichen Aufwand ein eigenes Laboratorium für experimentelle Untersuchungen unter Gleichspannungen mit den dazugehörigen Sicherheits-, Schutz- und Messkonzepten eingerichtet.

Bei der Versuchsplanung bzw. Durchführung der Versuche wie auch bei der statistischen Auswertung von Prüfergebnissen wurden folgende internationalen Normen berücksichtigt: IEC 60060-1,2 und IEC 60071-1,2 sowie IEC 60376.

7.2 Versuchsmatrix

Im Allgemeinen ist die Versuchsplanung ein Verfahren für die simultane Untersuchung der Einflüsse eines oder mehrerer Faktoren auf eine Ausgangsgröße. Die hier beschriebenen Versuche wurden in mehreren Durchläufen ausgeführt, wobei nach jedem Durchlauf Änderungen an Eingangsvariablen vorgenommen wurden. Es gibt eine Reihe verschiedener Verfahren für die Versuchsplanung, wie zum Beispiel: faktorielle Versuchspläne, Wirkungsflächenversuchspläne, Mischungsversuchspläne, TAGUCHI-Versuchspläne usw. [Sch97], [KleO8]. Für die hier geplanten Untersuchungen wurde der mehrstufige faktorielle Versuchsplan gewählt. Dieser bedarf einer exakten Definition der Zielgröße sowie der dazugehörigen Faktoren mit ihren Stufen und Prinzipien, wodurch bereits in der Planungsphase sowohl der zeitliche als auch der finanzielle Aufwand sinnvoll abgeschätzt werden kann.

Für die Untersuchungen wurde der Wert der jeweiligen Durchschlagspannung als Zielgröße definiert, und es galt dann, die optimale Zusammensetzung der Faktoren zu finden. Wie aus der Theorie hervorgeht, hängt die Durchschlagfestigkeit von Isoliergasen unter anderem von der Gasdichte ab. Daher sollte hier auch das optimale Verhältnis von Durchschlagspannung zu Druck untersucht werden. Für die Erstellung der Versuchsmatrix wurden folgende Einflussgrößen definiert: Anzahl der verwendeten Gase bzw. Gasgemische, Polarität der angelegten Spannung und Druck.

Für jede Kombination der drei Faktoren (siehe Abbildung 8) wurden 20 Durchschläge durchgeführt, um ein statistisch signifikantes Ergebnis zu erzielen. Dabei wurden Kombinationen mit der gleichen Zusammensetzung der Faktoren und den dazugehörigen Stufen zu Blöcken zusammengeführt. Eine Randomisierung wurde an dieser Stelle nicht durchgeführt, denn dies hätte zur Folge, dass nach jeder Versuchsreihe die Polarität der angelegten Spannung durch Umpolen hätte geändert werden müssen. Dies hätte einen deutlich höheren versuchstechnischen Aufwand, jedoch nur einen geringfügig gesteigerten Nutzen mit sich gebracht. Die Iteration der Blöcke wurde mit 5 festgelegt, was bedeutet, dass bei jeder Zusammensetzung der Faktoren und der jeweiligen Stufen eine Gesamtanzahl von 100 Durchschlägen erreicht wurde. Somit ergaben sich beispielsweise bei den Untersuchungen im homogenen Feld insgesamt 11200 Einzeldurchschläge (inklusive Vorversuche) bei 20 Messversuchen und 5 Wiederholungen.



Abb. 8: Versuchsmatrix für Untersuchungen im homogenen Feld

7.3 Versuchsaufbau

7.3.1 Entladungsgefäß

Um den versuchstechnischen Aufwand eingrenzen und ein einfacheres Modell für das Verständnis von Entladungsmechanismen entwickeln zu können, wurde vor Beginn der experimentellen Untersuchungen ein spezielles Entladungsgefäß konstruiert. Es umfasst ein Volumen von 0,00432 m³. Der Abstand zwischen den Elektroden ist von 1 bis 50 mm einstellbar. Abbildung 9 zeigt den Querschnitt des Entladungsgefäßes.



Entladungsgefäßes mit Kugelelektroden

Das Entladungsgefäß kann bei Drücken bis zu 1,5 MPa betrieben werden und ist für Gleichspannungen bis zu 150 kV ausgelegt. Um diese Druckfestigkeit zu erreichen wurde ein Zylinder aus Hochdruckpolyethylen PE100 (Betriebsdruck 2,5 MPa) mit der Wandstärke von 20 mm gewählt. Um eine mögliche Oberflächenaufladung des Zylinders abschätzen zu können, sind Messungen des Durchgangs- bzw. Oberflächenwiderstands nach IEC 60093 durchgeführt worden. Die Widerstandswerte des Zylinders liegen im Bereich 10^{14} bis $10^{16} \Omega$ (typische Werte für Polyethylen). Das Entladungsgefäß hat eine Gesamthöhe von, wobei 710 mm die Höhe des Entladungszylinders 525 mm beträgt. Der Außen- und der Innendurchmesser des Zylinders betragen 140 mm Abb. 9: Konstruktionsquerschnitt des verwendeten bzw. 100 mm. Aus der Theorie der Gase geht hervor, dass bei einer Beanspruchung mit

Gleichspannung der Sättigungsstrom im Dauerzustand nicht größer sein kann als jener Strom, welcher der Anzahl der im Gas neu gebildeten Ladungsträger pro Sekunde entspricht. Solange keine neuen Ladungsträger durch Stoßionisation gebildet werden, wird die Stromdichte einen Sättigungscharakter annehmen. Diese Überlegung kann herangezogen werden, um den Sättigungszustand der Isolierung für den Fall der Beanspruchung mit Gleichspannung zu bestimmen. Das heißt, wenn der Sättigungsstrom nicht mehr anwächst, dann kann die Spannung erhöht werden, da sich die Isolierung im stationären Zustand befindet. Dies würde die nötigen Versuchszeiten erheblich verkürzen, allerdings ist dazu die Messung des Ionisierungsstromes notwendig. Für eine derartige Messung wurde das Entladungsgefäß so präpariert, dass die Erdelektrode isoliert gegenüber dem geerdeten Boden der Gaszelle ausgeführt wurde. Eine besondere Anforderung lag in der Dichtheit (einerseits für Vakuum und anderseits für hohen Druck) der Anordnung. Abbildung 10 zeigt die konstruktive Lösung der Durchführung. Der untere Teil des Entladungsgefäßes ist eine kritische



Abb. 10: Querschnitt des unteren Teils des Entladungsgefäßes

Komponente der Gesamtanordnung, da sich hier die Anschlüsse für die Evakuierung des Gasraumes, für das Befüllen des Behälters sowie auch der Anschluss für die Druckmessung befinden. Außerdem sind an der Bodeneinheit die Vorrichtungen zur Befestigung des Zylinders und der Stütze für die Gaszelle angebracht. Aus Sicherheitsgründen wurde zur konventionellen Vakuum- bzw. Gasdruckmessung mit einem Manometer zusätzlich auch ein aktiver Piezo-Überträger (Messbereich des Sensors: 10⁻⁵ MPa bis 5,5 MPa) zur Druckmessung angebracht.

7.3.2 Prüfkreis

Die Auslegung des elektrischen Prüfkreises hängt in erster Linie vom Verhalten des zu prüfenden Isoliermediums ab. Da es sich hier um elektrische Durchschläge in einem abgeschlossenen Gasvolumen handelt, sind Regenerationsprozesse dieses Isoliermediums besonders zu beachten. Das Regeneriervermögen ist umso stärker eingeschränkt, je größer die bei einem Durchschlag in dem Gasraum umgesetzte Entladungsenergie ist. Diese Energie wirkt sich auf das Verhalten des Isoliergases nach einer elektrischen Entladung und somit auf die statistische Unabhängigkeit der einzelnen Versuchsserien besonders stark aus. Nach einem Durchschlag entstehen Raumladungen entsprechend der umgesetzten Energie, und daraus ergibt sich ein mehr oder weniger großer Einfluss auf den Folgeversuch. Dementsprechend ist bei der Versuchsplanung bzw. der Auslegung des Prüfkreises besonders auf eine Minderung der umgesetzten Energie zu achten. Dazu kann man etwa die Versuchszelle bzw. das Prüfgefäß ausreichend groß konzipieren. Dem sind meist (wie auch in diesem Fall) aus ökonomischen und fertigungstechnischen Gesichtspunkten Grenzen gesetzt. Eine andere Möglichkeit ist es, eine vom Durchschlag getriggerte Funkenstrecke parallel zum Prüfling zu schalten, um auf diese Weise den Hauptteil des Durchschlagstroms über die Funkenstrecke zu leiten. Eine dritte Möglichkeit, die auch hier angewandt wurde, ist, einen Vorwiderstand zwischen den Prüfling und die Spannungsquelle zu schalten. Im vorliegenden Fall wurde der adäquate Widerstandswert unter Berücksichtigung der Kapazität des Prüflings zu $10 M\Omega$ berechnet. Dadurch wird der Durchschlagstrom auf 2 mA begrenzt. Bei dem verwendeten Widerstand handelt es sich um einen ölgekühlten Hochspannungswiderstand.

In der Norm IEC 60060-1 ist die Welligkeit einer Gleichspannung als die periodische Abweichung vom arithmetischen Mittelwert der Prüfspannung definiert, der Welligkeitsfaktor als das Verhältnis des Wertes der Welligkeit zum Wert der Prüfspannung. Dieser sollte nicht arößer als 3 % sein. Die hohe Gleichspannung für diese Untersuchungen wird durch Gleichrichtung einer hohen Wechselspannung erzeugt, wobei der Hochspannungstransformator und der Gleichrichter eine Einheit bilden und der gesamte Hochspannungskreis kapazitätsarm ausgelegt ist. Das hier verwendete Entladungsgefäß kann als ein kapazitätsarmes Bauelement betrachtet werden. Bei vernachlässigbarer Eigenkapazität des Prüflings und Zuschaltung einer Ersatzkapazität zur Glättung der Gleichspannung ist darauf zu achten, dass die verwendeten Glättungskondensatoren niedrige Leitwerte bzw. hohe Widerstandswerte besitzen, da sonst die Messung des Ionisierungsstromes durch diese Zusatzkapazität verfälscht werden kann. Da die Gaszelle eine, z. B. im Vergleich zu den Hochspannungskabeln, kleine Kapazität besitzt und deshalb einen erheblichen Einfluss auf den Welligkeitsfaktor hat, musste für diese Untersuchungen eine zweistufige Glättungseinheit mit jeweils einem Kondensator von 10 nF und einem Vorwiderstand mit $10\,M\Omega$ eingebaut werden (siehe Abbildung 11). Damit konnte, unter Berücksichtigung des Prüflings wie auch der vorherrschenden Prüfbedingungen, eine Welligkeit von weit unter 1% erreicht werden. Außerdem waren bei allen Untersuchungen die Belastungsströme sehr gering, sodass deren Einfluss auf die Welligkeit vernachlässigbar war.

Bei Versuchen mit Dauerspannungen kann der Einfluss der Entladungsenergie zusätzlich durch Schnellabschaltung bzw. Schnellerdung anstelle eines Schaltfunkens reduziert werden. Voraussetzungen dafür sind, dass der Erdungsschalter parallel zum Glättungskondensator geschaltet wird, und dass die Durchschlagerkennungseinheit den Ausschaltbefehl schnellstmöglich an die automatische Abschaltung der Steuerspannung weiterleitet. In Abbildung 11 wird der Gleichspannungsprüfkreis dargestellt.



Das Messsignal wird über ein RG58-Koaxialkabel zum Eingang des Messinstruments übertragen. Durch die Verwendung von Koaxialkabeln können kapazitiv eingekoppelte Störspannungen vollständig eliminiert werden. Die Schirmung gegen äußere elektrische Felder funktioniert allerdings nicht ganz ideal, da bei RG58-Kabeln der Kabelmantel aus einem Drahtgeflecht besteht und ein gewisser Durchgriff in den Innenraum zugelassen wird. Ein Durchschlag im Gas ist ein schnell veränderlicher Vorgang. Dabei treten transiente Störspannungen auf, die trotz der Verwendung von Koaxialkabeln ohne zusätzliche Schutzschaltung nicht gedämpft werden können. Aus diesem Grund wurden alle Messleitungen genau so beschaltet (Betriebsdämpfung) bzw. bemessen (Länge), dass abhängig vom Verwendungszweck (Spannungsteiler oder Strommessung) alle vorhandenen Streukapazitäten berücksichtigt wurden und alle Messinstrumente vor Überspannungen geschützt werden konnte. Dies wurde durch den Einbau von Gasableitern, Varistoren und Surpressordioden mit sehr kleiner Eigenkapazität erreicht. Zudem wurden alle Messleitungen wie auch alle Leitungen, welche zu Peripherie-Geräten des Messrechners führen, mit weichmagnetischen Kernen versehen.

7.3.3 Messtechnik

Im Allgemeinen lassen sich hohe Gleichspannungen bzw. hohe Wechselspannungen niedriger Frequenz ohne besondere Schwierigkeiten mit ohmschen oder kapazitiven Spannungsteilern messen. Für die hier beschriebenen Versuche wurde ein rein ohmscher Spannungsteiler gefertigt. Eine der wichtigsten Anforderungen an den Spannungsteiler war eine Spannungsfestigkeit von mindestens 150 kV. Es wurde ein Teiler mit einem Hochspannungswiderstand von 500 $M\Omega$ und einem Niederspannungswiderstand von 500 $k\Omega$ angefertigt (mit einer Spannungsfestigkeit von jeweils 90 kV), sodass sich ein Teileverhältnis von 1:10.000 ergab (unbelastet). Auf diese Weise konnte ein Spannungsteiler für Spannungen bis zu 180 kV realisiert werden. Beide Widerstände haben eine Toleranz von 1% und einen Temperaturkoeffizienten von 25 ppm/°C. Das Übersetzungsverhältnis kann durch den Anschluss von Messkabel und Messsystem frequenzabhängig verfälscht werden. Zudem werden durch die geometrischen Abmessungen des Hochspannungswiderstands verteilte Erdkapazitäten bzw. Streukapazitäten wirksam. Diese Kapazitäten beeinflussen vor allem die

schnell veränderlichen Signale, sodass die Anstiegszeit wie auch die Antwortzeit des Teilers verlängert wird. Darüber hinaus ist aufgrund der Erdkapazität die Potentialverteilung entlang der Widerstandskette nicht linear, sodass das Übersetzungsverhältnis dadurch ebenfalls beeinflusst wird. Im vorliegenden Fall handelt es sich allerdings um einen vergleichsweise kleinen Spannungsteiler (Höhe, h=65cm), das heißt, der Einfluss der Erdkapazität auf die Antwortzeit ist dementsprechend gering. Außerdem wurde durch die Verwendung von toroiden Schirmelektroden die kapazitive Feldverteilung der ohmschen Feldverteilung angeglichen. Die Wirkung der Streukapazitäten konnte durch den Einsatz von Kondensatoren sehr gut kompensiert werden, die parallel zum unteren Widerstand geschaltet wurden.



Neben der analogen Druckmessung (Manometer) wurde zusätzlich eine digitale **Druckmessung** eingebaut, um einerseits die Vakuummessung exakter durchführen zu können und anderseits die Druckänderung während des Durchschlags im Gasraum zu erfassen. Es wurde ein Messsystem der Firma Pfeiffer Vakuum verwendet. Der Sensor arbeitet auf dem Prinzip eines piezo-resistiven Aufnehmers. Solche Aufnehmer zeichnen sich durch ihre Unempfindlichkeit gegen Gaseinbrüche und durch hohe Genauig-

Abb. 12: Druckmessung für N_2/O_2 (80/20 %) Gemisch, positives Potential der erdfreien Elektrode, Druck: 0,2 MPa

keit aus. Aus Abbildung 12 ist ersichtlich, dass die Druckerhöhung ca. 1 bis 10 % des jeweiligen Druckbereichs beträgt. Dies ist möglicherweise auf die geringe Entladungsenergie zurückzuführen.

Für die Durchschlagserkennung wurden zwei verschiedene Schaltungen entworfen und gebaut. Die erste Variante basiert auf der Messung des Wechselanteils des Messsignals und reagiert auf schnelle Spannungsänderungen (±du/dt). Das Signal wird am Eingang mittels Hochpass vom Gleichspannungsanteil getrennt und in der anschließenden Stufe verstärkt. Eine zweite Stufe dient zur Gleichrichtung des Signals. Eine dritte Stufe treibt den Transistor BC298, der die Ansteuerung einer Leuchtdiode und das Triggern eines 555 Timer IC übernimmt. Dieser IC-Baustein wird primär als Flip/Flop verwendet. Per Reset-Taste wird das Schaltpult über das eingebaute Relais freigegeben. Beim Triggern des 555 IC fällt das Relais ab, wodurch auch das Prüfrelais im Schaltpult abfällt und der Erdungsschalter betätigt wird. Diese Schaltung erwies sich im niederen Spannungsbereich als geeignete Lösung, sie reagierte jedoch bei höheren Spannungen aufgrund der Schaltungsstruktur zu empfindlich auf äußere Störeinflüsse und funktionierte deshalb nicht mehr exakt. Aus diesem Grund wurde eine andere Art der Durchschlagserkennug mit einem Yokogawa "Transient Recorder" Type DL750 im Dual-Capture-Betrieb durchgeführt. In diesem Betriebsmodus wird das Eingangssignal überwacht und bei positiver oder negativer Flanke (je nach Polarität der Prüfspannung) ein Trigger-Signal ausgegeben. Dabei handelt es sich um ein 5 V-TTL-Signal, das über einen Optokoppler, einen Transistor und Überspannungsschutzelemente einen 24 V-Sicherheitskreis anspricht. Diese Variante erwies sich aufgrund der Möglichkeit zur

flexiblen Konfiguration und zur Markierung des Auslösezeitpunktes im Datensatz des "Transient Recorder" als zuverlässige und genaue Lösung. Ein weiterer Vorteil dieser Einstellung war die Möglichkeit einer exakten Anpassung des Trigger-Levels auf die jeweilige Prüfspannung. Dadurch konnte sichergestellt werden, dass nur bei einem Durchschlag (tatsächliches Zusammenbrechen der Prüfspannung zwischen den Elektroden) im Gasraum eine Abschaltung erfolgte.

7.4 Durchführung der Versuche

Für die Höhe der Durchschlagspannung können die Art und die Geschwindigkeit der **Spannungssteigerung** von Bedeutung sein. ERMEL und PESCHKE haben bereits umfangreiche Untersuchungen der Durchschlagfestigkeit verschiedener Isoliergase (SF₆ und Luft) bei der Beanspruchung mit Gleichspannung durchgeführt [Erm77], [Pes68]. Dabei haben sie unabhängig voneinander festgestellt, dass die Spannungssteigerung bei Gleichspannung für Anstiegsgeschwindigkeiten von 2,5 und 5 bzw. 50 kV/s innerhalb der ersten 70 bis 80 % der geforderten Spannungshöhe keinen Einfluss auf das Prüfergebnis hat. Es wurde allerdings herausgefunden, dass im Bereich der letzten 20 % der Durchschlagspannung die Geschwindigkeit der Spannungsänderung schon einen Einfluss auf die Höhe der Spannung hat. Die dabei durchgeführten Versuchen ergaben, dass der Einfluss der Geschwindigkeit dann minimal bleibt, wenn für diesen Bereich geringe Spannungssteigerungen gewählt werden. In diesem Fall handelte es sich um 2,5 bzw. 5 kV. Da eine maximale Prüfspannung von 150 kV möglich war, wurde bei den hier durchgeführten Untersuchungen die Spannungssteigerungs-Geschwindigkeit von 1 kV/s gewählt.

Der Polaritätswechsel musste manuell durchgeführt werden. Dies beeinflusste die Planung der Versuche insofern, als zuerst alle Versuche mit positiver Spannung und anschließend jene mit negativer Spannung (bei jeweils gleichem Gasgemisch) durchgeführt werden mussten. Nach jeder Messung wurde die Spannung abgeschaltet und das Versuchsgefäß über den Erdungsschalter geerdet, um einerseits die Energie aus den Glättungskondensatoren (Gleichspannung) gegen Erde abzuleiten und anderseits, um eventuelle Restladungen aus dem Entladungsgefäß zu entfernen. Die nächste Messung wurde stets erst nach einer bestimmten Wartezeit begonnen.

Die Rekombinationsprozesse, die nach dem Durchschlag im Isoliergas stattfinden, beeinflussen die Versuchsplanung bzw. die erforderliche **Wartezeit** zwischen den einzelnen Durchschlägen maßgeblich. Diese Rekombinationsprozesse werden durch die Lebensdauer der nach einem Durchschlag verbleibenden Ionen und Zerfallsprodukte bestimmt. Über den Einfluss von Ionen auf die Höhe der Durchschlagspannung oder die Ausbildung der verschiedenen Vorentladungsformen in N₂/O₂-Gasgemischen bei Beanspruchung mit hoher Gleichspannung ist in der Literatur nur wenig zu finden. Die Untersuchungen in SF₆ zeigen, dass die Rekombinationszeit der nach einer Entladung noch vorhanden negativen Ionen nur wenige Mikrosekunden beträgt. Weiters konnte gezeigt werden, dass in einem geschlossenen Gasvolumen sich die elektrische Festigkeit des durch stabile Zerfallsprodukte veränderten SF₆ gegenüber der Festigkeit des reinen SF₆ nicht markant ändert. Das bedeutet, dass für Untersuchungen der elektrischen Festigkeit von SF₆ bei hoher Gleichspannung eine sehr kurze Rekombinationszeit von wenigen Sekunden besteht und damit eine entsprechend kurze Wartezeit zwischen den einzelnen Durchschlagversuchen ausreichend ist.

Bei Untersuchungen in Luft (kann hier bis zu einem gewissen Grad als Vergleich herangezogen werden, da es sich bei Luft ebenfalls um ein N₂/O₂-Gasgemisch handelt, allerdings mit geringen Beimischungen wie CO₂, Ar u. a.) konnte gezeigt werden, dass bei Funkenentladungen neben Ozon verschiedene Stickoxide entstehen. Negative Ionen können nur von Sauerstoffatomen gebildet werden. Von Stickstoff entstehen nur positive Ionen (von kurzer Lebensdauer) in nennenswertem Umfang. Einige Autoren geben außerdem an, dass bei Versuchen in kleinen Gasgefäßen nach einer Wartezeit von einer Minute weder die Höhe der Durchschlagspannung, noch die Ausbildung von Vorentladungen durch Zersetzungsprodukte beeinflusst werden [Mue61]. Andere Autoren haben (bei gleicher Wartezeit und ähnlichen Abmessungen der Gaszelle) selbst nach über 1000 Durchschlägen bei Beanspruchung mit Gleichspannung keine größeren Abweichungen als ca. ±0,1 % vom Mittelwert der Durchschlagspannung gemessen [Bla63]. PESCHKE hat in seinen Voruntersuchungen eine statistische Auswertung des möglichen Einflusses der Wartezeit zwischen aufeinanderfolgenden Spannungsbeanspruchungen an verschiedenen Anordnungen durchgeführt. Dabei wurde die Wartezeit von einer bis zu fünf Minuten variiert. Er konnte nachweisen, dass mit einer statistischen Wahrscheinlichkeit von über 95 % bei Wartezeiten von über einer Minute keine Beeinflussung der Durchschlagspannung zu erwarten ist. Dieses Ergebnis konnte bei mehreren Elektrodenformen und Prüfanordnungen bestätigt werden.

Aufgrund obiger Überlegungen wurde bei allen eigenen Versuchen zwischen zwei Spannungsbeanspruchungen eine einheitliche Wartezeit von 90 s eingehalten. Diese Zeit wurde als ausreichend angesehen, da auch die Glättungskondensatoren über Erdungsschalter schnell geerdet wurden und somit deren Entladungszeit keinen Einfluss auf die Wartezeit hatte. Eine nachträgliche statistische Auswertung der Ergebnisse zeigte, dass die Zeit ausreichend war und keine zeitliche Abhängigkeit der Durchschlagwerte auftrat. Zur Gasberuhigung wurden nach dem Evakuieren und Neubefüllen des Gasgefäßes mit dem Versuchsgas die experimentellen Untersuchungen jeweils erst nach einer Wartezeit von fünf Minuten begonnen.

Der **Verfestigungseffekt** (auch Konditionierungseffekt bezeichnet) beschreibt den Einfluss vorangegangener Durchschläge auf die nachfolgenden Durchschlagwerte in Druckgasisolierungen. Dieser Effekt beeinflusst maßgeblich die Versuchsplanung als auch die statistische Auswertung der Messergebnisse, da durch diese Abhängigkeit der Ergebnisse voneinander die Anzahl der einzelnen Prüfungen bestimmt wird. In der Literatur konnten mehrere Untersuchungen bezüglich des Verfestigungseffektes gefunden werden, wobei exakte Aussagen nur für SF₆-Isoliergas vorliegen. Mehrere Autoren haben bestätigt, dass sich die Durchschlagwerte besonders bei höheren Drücken zunächst stark voneinander unterscheiden und, dass erst ab etwa dem zehnten Versuch die Streuung der Messwerte minimiert werden konnte. Dies wird durch verschiedene Entladungsmechanismen in den Gasen erklärt. Eine weitere Ursache für die Schwankungen der Durchschlagspannung sind Verunreinigungen (frei schwebende leitfähige Partikel) im Prüfgefäß. Wie aus der einschlägigen Literatur bekannt ist, können diese vor allem bei Beanspruchung mit Gleichspannung einen verfrühten Durchschlag einleiten. Durch die dabei freigesetzte Energie können sie zerkleinert werden und haben dann weniger Einfluss auf darauf folgenden Durchschläge. Obwohl es sich hier um Versuche unter Labor-Bedingungen handelt und somit das Vorhandensein von leitfähigen Partikeln im Entladungsgefäß nahezu ausgeschlossen werden kann, wurde dennoch entschieden, die Anzahl der Versuche mit 20 Wiederholungen festzulegen. Es sind fünf verschieden Proben mit dem jeweiligen Gasgemisch unter denselben Bedingungen untersucht worden. Somit wird ein Spannungswert aus 100 Durchschlägen erhalten (siehe Abschnitt 7.2).

7.5 Versuchsanordnung

7.5.1 Allgemeines

Für die Untersuchungen des Durchschlagverhaltens verschiedener Gase bzw. Gasgemische im quasi-homogenen elektrischen Feld bei unterschiedlichen Spannungsbeanspruchungen wurde eine Kugel-Platte-Elektrodenanordnung gewählt. Allgemein gilt, dass durch Kugel-Platte Elektroden auch weitgehend homogene Felder realisiert werden können, sofern der Quotient aus Schlagweite (Abstand zwischen den Elektroden) und Kugeldurchmesser klein bleibt. Für diese Untersuchungen wurde eine Kugelelektrode mit einem Durchmesser von 15 mm bei einer Schlagweite von 5 mm verwendet.

Da die Verwendung einer exakten Platte-Platte-Elektrodenkonfiguration zunächst auf Herstellungsschwierigkeiten stieß, wurde eine Kugel-Kugel Elektrodenanordnung gewählt, mit der eine ausreichende Homogenität des Feldes erreicht werden konnte, wobei der Elektrodenabstand 5 mm und der Kugeldurchmesser 75 mm betrug.

In einem inhomogenen Feld unterscheidet man zwischen einem Feldbereich mit sehr hohen Feldstärken und einem feldschwachen Bereich. Hohe Inhomogenitäten in einem elektrischen Feld lassen sich am einfachsten mittels einer Spitze-Platte-Elektrodenanordnung realisieren. Allerdings ist die Berechnung der Feldverläufe hier nicht trivial, da die Geometrie der Spitze in der Regel nicht axial-symmetrisch ist. Zur näherungsweisen Berechnung der elektrischen Feldstärke in einem Spitzenfeld wird daher eine Rotationshyperboloid-Ebene-Anordnung verwendet.

Für die analytische Berechnung der Felder sind einige Kenntnisse über technische Elektrodensysteme der Hochspannungstechnik zweckmäßig, da für die Lösung des Problems die jeweils richtigen Formeln mit den zutreffenden Randbedingungen anzusetzen sind, um daraus die einzige Partikulärlösung zu finden, die der Laplaceschen Potentialgleichung entspricht. Die hier durchgeführten Berechnungen können in folgende Schritte zusammengefasst werden: Zu Beginn wurde für das jeweilige Problem das Koordinatensystem so gewählt, dass die Unabhängigkeit des Potentials von einer der Koordinaten angenommen werden kann. Nach der Separation der Laplaceschen Gleichung wurde die entsprechende Lösung des Problems bestimmt. Die Festlegung der Randbedingungen ist zugleich der schwierigste und aufwendigste Teil der Berechnung, da eine einzige Partikulärlösung gefunden werden muss, welche diesen Randbedingungen genügt. Die Bestimmung der Feldstärke (ganz besonders der maximalen Feldstärke) für das betreffende Koordinatensystem erfolgt mittels der Gradientenformel aus dem berechneten Potential. Die Berechnung des Ausnutzungsfaktors aus der maximalen Feldstärke geschieht unter der Anwendung der SCHWAIGERschen Beziehung für das maximale und das mittlere Feld. Je nach Art des Systems wurde der translatorische bzw. rotatorische Ausnutzungsfaktor berechnet. Anschließend wurden Diagramme erstellt, welche die Abhängigkeit des Ausnutzungsfaktors von den für die jeweilige Elektrodenkonfiguration bestimmenden Geometrien zeigt. Aus diesen Diagrammen kann für jede Elektrodenanordnung durch Wahl des Elektrodenabstands oder des Öffnungswinkels (der Spitze) der Grad der Homogenität des Feldes bestimmt werden [Pri82]. Alle nachfolgend beschriebenen Berechnungen bzw. Herleitungen wurden in Anlehnung an [Cap93], [Moo61] und [Pri82] durchgeführt.

Das Ziel dieser Berechnung ist es, die maximal auftretende Feldstärke zwischen den Elektroden zu ermitteln, um aus dieser und der gegebenen Geometrie den Ausnutzungsfaktor des Feldsystems zu berechnen. Danach kann der Homogenitätsgrad der Anordnung bestimmt werden. Weiters werden die hier berechneten Feldstärken zur Bestimmung der kinetischen Energien der Elektronen bei den vorhandenen freien Weglängen (in Abhängigkeit vom Druck) sowie ihrer Geschwindigkeiten verwendet.

7.5.2 Berechnung der maximalen Feldstärke im homogenen Feld

Das elektrische Feld zwischen zwei Kugeln bzw. einer Kugel und einer Ebene (Platte) stellt für die Hochspannungstechnik einen der wichtigsten Fälle dar. Sehr viele praktische Anwendungen, wie zum Beispiel ein Winkelstück in einer gasisolierten Schaltanlage, kugelförmige Abschirmelektroden oder Mess-Funkenstrecken lassen sich durch so genannte kugelsymmetrische Felder approximativ beschreiben. Die exakte Berechnung der elektrischen Feldstärke zwischen zwei kugelförmigen Elektroden stellt eine etwas anspruchsvolle Aufgabe dar. Die Bestimmung der maximalen Feldstärke kann, allerdings nur näherungsweise, durch das Ersatzladungsverfahren durchgeführt werden. Dies gilt sowohl für das Feld zwischen zwei Kugeln als auch für jenes zwischen einer Kugel und einer Ebene.

Wenn es sich um zwei axialsymmetrische Kugeln handelt, kann die Berechnung mit dem halbierten Abstand für eine Kugel und eine Ebene durchgeführt werden. Die Kugel mit dem Radius *r* wird dabei auf ein bestimmtes Potential gelegt und steht einer geerdeten Ebene (Elektrodenoberfläche) im Abstand a_i gegenüber (Abbildung 13; nach [Pri82]). Die mathematisch exakte Lösung des Problems lässt sich mit Hilfe der bisphärischen Koordinaten η, θ, ψ durchführen, die aus den ebenen Bipolarkoordinaten hervorgehen. Dabei entsteht eine neue z-Achse durch die Rotation des ebenen Systems um die x-Achse, in der dazu senkrechten Ebene der Winkel ψ liegt. Vor Beginn der Berechnung muss die Transformation des Systems in das bisphärische Koordinatensystem erfolgen.



[Pri82]

Um ein Potential bzw. einen Potentialverlauf in einem elektrischen Feld allgemein beschreiben zu können, wird die so genannte POISSON-Differentialgleichung (die auch als Potential-Gleichung bezeichnet wird) angewendet. Als Lösung dieser Gleichung ergibt sich das Potential Φ . Die LAPLACE-Gleichung ist ein Sonderfall der allgemeinen POISSON-Gleichung. Bei der LAPLACE-Gleichung im bisphärischen Koordinatensystemen handelt es sich um eine dreidimensionale Potentialgleichung. Die Aufspaltung dieser Gleichung in drei gewöhnliche Differentialgleichungen ist durch eine R-Separation möglich. Auf eine Wiedergabe der genauen Berechnung wird hier verzichtet. Es wird auf die oben genannten Literaturquellen verwiesen. Allerdings muss erwähnt werden, dass nach der R-Separation im Allgemeinen beide Koordinaten η und θ nicht mehr unabhängig von einander sind. Dies führt dazu, dass in solchen Fällen das Potential entlang der Potentiallinien nicht gleich ist, was bedeutet, dass keine Aquipotentiallinien, welche die Elektroden umschließen, existieren. Die Kugel/Kugel- bzw. Kugel/Platte-Anordnung ist ein Sonderfall, da hier eine eindimensionale Lösung existiert. Unter Berücksichtigung der Randbedingungen ($\eta_{\parallel}=0 | \Phi=0; \eta=\eta_{\perp} | \Phi=U,$) kann die Partikulärlösung der dreidimensionalen LAPLACE-Gleichung erhalten und somit die maximale Feldstärke auf der Kugeloberfläche mit $(\eta = \eta_i; \theta = \pi)$ bestimmt werden [Pri82]:

$$|\boldsymbol{E}_{max}| = \sqrt{2} \cdot \frac{\boldsymbol{U}}{\alpha} \cdot \sqrt{\cosh(\eta_l) + 1} \cdot \boldsymbol{Z}$$

$$\boldsymbol{Z} = \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ \boldsymbol{A}_n \cdot (-1)^n \cdot \left[\frac{1}{2} \cdot \sinh(\eta_l) + \left(n + \frac{1}{2} \right) \cdot (\cosh(\eta_l) + 1) \cdot \coth\left(\left(n + \frac{1}{2} \right) \right) \cdot \eta \right] \right\}$$
(7.1)

(A_n ist der Orthogonalitätskoeffizient aus der LEGENDRE-Funktion). Der Feldverlauf bei einer Kugel/Kugel-Anordnung kann durch Spiegelung an der ebenen Oberfläche der Plattenelektrode erhalten werden. Dann ist in obiger Gleichung der halbe Elektrodenabstand einzusetzen.

7.5.3 Ausnutzungsfaktor der homogenen Elektrodenanordnung

Der Ausnutzungsfaktor (wird auch als Homogenitätsgrad bezeichnet) einer Elektrodenanordnung beschreibt die Verteilung der elektrischen Feldstärke der Anordnung über dem Elektrodenabstand [Sch22]. Für das homogene Feld gilt, dass im gesamten Feldraum die auftretende Feldstärke konstant dem Maximalwert E_{max} entsprechen soll. Der Ausnutzungsfaktor wird wie folgt definiert:

$$\eta_{trans/rot} = \frac{U}{|\boldsymbol{E}_{max}| \cdot \boldsymbol{\alpha}_{i}}$$
(7.2)

Entsprechend Abbildung 13 kann der Kugelabstand folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$\alpha_i = \frac{\alpha \cdot (\cosh(\eta_i) - 1)}{\sinh(\eta_i)}$$
(7.3)

Damit erhält man aus der Gleichung für die maximale Feldstärke den rotatorischen Ausnutzungsfaktor dieser Anordnung:

$$\eta_{rot} = \frac{\sinh(\eta_l)}{\sqrt{2} \cdot (\cosh(\eta_l) - 1) \cdot \sqrt{\cosh(\eta_l) + 1}} \cdot Z$$

$$Z = \frac{1}{\sum_{n=0}^{\infty} \left\{ A_n \cdot (-1)^n \cdot \left[\frac{1}{2} \cdot \sinh(\eta_l) + \left(n + \frac{1}{2} \right) (\cosh(\eta_l) + 1) \cdot \coth\left(\left(n + \frac{1}{2} \right) \right) \cdot \eta_l \right] \right\}}$$
(7.4)

dabei ist $A_n = e^{-(n+\frac{1}{2})\cdot \eta_i}$ der Orthogonalitätskoeffizient. Das Ergebnis der Berechnung zeigt Abbildung 14.



Abb. 14: Homogenitätsgrade der beiden verwendeten Elektrodenanordnungen

Für die Berechnung des Homogenitätsgrads der verwendeten Elektrodenanordnungen wurde der Geometriefaktor nach SCHWAIGER eingeführt:

$$\frac{\alpha_i + r_i}{r_i} = \cosh(\eta_i) \tag{7.5}$$

Auf der x-Achse ist der Geometriefaktor (Definition siehe linke Seite der Gleichung 7.5) der Anordnung und auf der y-Achse der Homogenitätsgrad der Anordnung aufgetragen, wobei sich die Kurvenform nach Gleichung (7.4) ergibt. Die berechneten Werte stellen eine mathematisch exakte Angabe der Homogenitätsgrade dieser Anordnungen dar, welche aber in der Praxis nicht mit entsprechende Genauigkeit realisiert werden können, da die mechanische Einstellung des Elektrodenabstands eine Ungenauigkeit von \pm 0,2 mm aufweist. Die Abbildungen 15 und 16 zeigen Konstruktionszeichnungen des Entladungsgefäßes mit den verwendeten Elektroden.



Abb. 15: Entladungsgefäß mit Kugel/Kugel-Elektroden



Abb. 16: Entladungsgefäß mit Kugel/Platte-Elektroden

7.5.4 Berechnung der maximalen Feldstärke im inhomogenen Feld

In der Praxis wird eine Spitze aus fertigungstechnischen Gründen stets eine Halbkugel von sehr kleinem Krümmungshalbmesser sein. Mathematisch lässt sich diese Anordnung durch ein schmales, lang gestrecktes Rotationshyperboloid (siehe Abbildung 17) wiedergeben. Die Lösung des Problems erfolgt mit Hilfe gestreckter Ellipsoid-Koordinaten (η , θ , ψ). Diese Koordinaten werden auch als abgeplattete Ellipsoid-Koordinaten, bi-sphärische Koordinaten oder Toroid-Koordinaten bezeichnet. Das kartesische Koordinatensystem ist für die Berechnung von Hochspannungsfeldern meist ungeeignet, da in der Hochspannungstechnik Kanten und Spitzen nicht erwünscht sind. Zur Berechnung wesentlich besser geeignet sind rotatorische Orthogonalsysteme, z. B. für kugelförmige Elektroden die Kugel-Koordinaten. Dazu muss für den jeweiligen Fall eine Koordinaten-Transformation vorgenommen werden.

Für die Berechnung der maximalen Feldstärke im inhomogenen Feld wird die gleiche Vorgehensweise wie in Abschnitt 7.5.2 angewendet. Das bedeutet, dass nach der Separation der LAPLACEschen Gleichung die allgemeine Lösung bestimmt werden kann. Aus dieser wird unter Berücksichtigung der Randbedingungen $\theta = \pi/2 | \Phi = 0$; $\theta = \theta_i | \Phi = U$ die Partikulärlösung bestimmt. Nun kann unter Anwendung der Gradientenformel der Verlauf der elektrischen Feldstärke ermittelt werden. Für die maximale Feldstärke an der Hyperboloid-Spitze (unter der Bedingung $\theta = \theta_i$; $\eta = 0$) ergibt sich folgende Beziehung:

$$|E|_{\max} = \frac{U}{\alpha \cdot \sin^2(\theta_l) \cdot \ln \cot(\theta_l/2)}$$
(7.6)



Abb. 17: Rotationshyperboloid/Platte-Anordnung nach [Pri82]

Bei den freien Weglängen, die bei O,8 MPa bei molekularen Gasen vorhanden sind, ergeben sich bei den großen Feldstärken an der Spitze kinetische Energien der Elektronen von größenordnungsmäßig einigen Zehntel Elektronenvolt.

7.5.5 Ausnutzungsfaktor der inhomogenen Elektrodenanordnung

Aus der Formel für die maximale Feldstärke an der Hyperboloid-Spitze (Gleichung 7.6) und der Beziehung zwischen dem Ausnutzungsfaktor und der maximalen Feldstärke (Gleichung 7.2) lässt sich der rotatorische Ausnutzungsfaktor der hier verwendeten Spitze-Platte-Elektrodenkonfiguration wie folgt ausdrücken:

$$\eta_{rot} = \sin \frac{\gamma}{2} \cdot \tan \frac{\gamma}{2} \cdot \ln \left(\cot \frac{\gamma}{2} \right) \cdot 100 \quad , \tag{7.7}$$

wobei entsprechend Abbildung 17 gilt: $\alpha_i = \alpha \cdot \cos(\theta_i)$ bzw. $\theta_i = \gamma/2$.

Aus dieser Gleichung kann abgeleitet werden, dass der Ausnutzungsfaktor nur vom Winkel y abhängig ist. Diese Formel gilt außerdem auch für zwei Hyperboloid-Spitzen gegeneinander, wenn die Ebenenelektrode als Symmetrieebene betrachtet wird [Pri82]. Wie aus Abbildung 19 ersichtlich, eignet sich die Hyperboloid-Spitze ganz besonders gut für die Nachbildung stark inhomogener Felder, da auch für sehr kleine Öffnungswinkel (Nadelform) ein Homogenitätsgrad des Feldes angegeben werden kann. Auch in diesem Fall handelt es sich um theoretische Werte. Bei der praktischen Anwendung ergibt sich eine Einschränkung durch die Ungenauigkeit des mechanischen Einstellsystems für den Elektrodenabstand. Abbildung 18 zeigt die Konstruktionszeichnung des Entladungsgefäßes mit dem Spitze-Platte-Elektrodensystem.



Abb. 18: Entladungsgefäß mit Spitze/Platte-Anordnung

Abb. 19: Homogenitätsgrad der Spitze-Platte Anordnung

Mit dem Öffnungswinkel von ca. 11° kann der Homogenitätsgrad der verwendeten Elektrodenanordnung mit 17 % angegeben werden, wobei sich der Winkel aus dem kegelförmigen Teil der Spitzenelektrode ergibt. Der spitze Teil der Elektrode ist als ein gerader Kreiskegel mit einer Höhe von 50 mm und einem Radius der Basis von 5 mm ausgeführt. Die Spitze wurde aus fertigungstechnischen Gründen mit einem Krümmungsradius von 0,4 mm abgeschlossen. Der Elektrodenabstand betrug 10 mm.

7.6 Untersuchungen der Elektrodenoberfläche

7.6.1 Allgemeines

Wie bereits in Abschnitt 5.2 erwähnt, wird durch die Beschaffenheit der Elektrodenoberfläche wie auch durch das Elektrodenmaterial selbst die dielektrische Festigkeit der Gase beeinflusst, wobei verschiedene Prozesse zusammen mitwirken (siehe auch Absatz 4.2). Aus diesem Grund wurde hier ein besonderes Augenmerk auf die Elektroden gelegt. Dabei werden Elektrodenrauigkeit und Elektrodenmaterial getrennt von einander betrachtet. In erster Linie wurden Veränderungen der Oberflächenrauigkeit, welche durch die Vielzahl der Durchschläge entstanden sind, untersucht. Das Ziel dieser Untersuchung war es, das Ausmaß und die Art dieser Veränderungen (Entstehung von Feldüberhöhungen durch Mikroprotrusionen bzw. Erosionen an der Oberfläche) zu bestimmen. Die Untersuchungen wurden mittels Rasterelektronenmikroskop (engl. Scanning Electron Microscope, SEM) durchgeführt. Zudem wurden Materialzusammensetzung der Elektroden und strukturelle Veränderungen der oberen Schicht der Elektroden analysiert, wobei die so genannte energiedispersive Röntgenspektroskopie zur Materialanalyse und die Ionenstrahlanlage (engl. Focused Ion Beam, FIB) zur Oberflächenanalyse verwendet worden sind. Alle diese Untersuchungen wurden am Institut für Elektronenmikroskopie der TU Graz durchgeführt.

Es wurden insgesamt drei verschiedene Elektrodenanordnungen mit kugel-, spitzenund plattenförmigen Elektroden verwendet. Dabei wurden die jeweiligen Elektroden in regelmäßigen Zeitintervallen gewechselt, in der Regel in Abhängigkeit von den zu untersuchenden Gasgemischen, da der Einfluss von Sauerstoff auf das Elektrodenmaterial in erster Linie bestimmend ist. Bei den Untersuchungen im inhomogenen Feld (Spitze-Platte) wurden die Elektroden nach jeder Serie (800 Durchschläge) erneuert, da die wirkende Fläche, vor allem an der Spitze, viel kleiner ist als im Vergleich zu den anderen verwendeten Elektroden und sich daher schneller Veränderungen ergeben.

7.6.2 Beschaffenheit der Elektrodenoberfläche

Aus fertigungstechnischen Gründen ist eine bestimmte Rauigkeit der Elektrodenoberfläche nicht zu vermeiden. Die hier verwendeten Elektroden wurden maschinell poliert, wobei unter dem Elektronenmikroskop Unebenheiten feststellbar waren. Allgemein wird die Mikrogeometrie der Elektrodenoberfläche durch die mittlere Rauigkeit beschrieben, welche als arithmetischer Mittelwert aller absoluten Abweichungen der Erhebungen und Vertiefungen an der Oberfläche von einem Durchschnittswert über eine bestimmte Länge definiert ist. MOSCH und HAUSCHILD geben einen empirisch gefundenen Zusammenhang zwischen elektrischer Festigkeit, dem Druck und mittlerer Rauigkeit an, wobei ein signifikanter Einfluss auf die Durchschlagwerte ab einem Wert für die mittlere Rauigkeit von $300 \ \mu$ m gefunden wurde [Mos79].

Die Bilder in Abbildung 20 wurden mit dem Rasterelektronenmikroskop erhalten. Dabei wird ein fein gebündelter Elektronenstrahl (der Durchmesser des Strahls bestimmt die Auflösung des Mikroskops) in einem vordefinierten Raster über die Elektrode geführt. Durch die Wechselwirkung zwischen dem Elektronenstrahl (Primärstrahl) und den Atomen der Elektrode entstehen rückgestrahlte Elektronen, die zu Bildern verarbeitet werden können [ColO7].

Die Aufnahmen von Abbildung 20 stellen eine typische Oberflächenstruktur der Kugelelektrode (alle Bilder stammen von derselben Elektrode) nach der Beanspruchung mit einigen Hundert Durchschlägen (homogene Anordnung) dar. Auf der linken Seite sind nicht beanspruchte Stellen der Elektrode mit den charakteristischen Unebenheiten aufgrund der maschinellen Politur der Oberfläche zu sehen, und rechts ist die Kugeloberfläche nach mehreren Hundert Durchschlägen in zwei verschiedenen Vergrößerungen abgebildet. Auf den beiden Bildern in der oberen Reihe ist ein Bereich mit einer Gesamtbreite von ca. 450 μ m erfasst. Die beanspruchte Seite zeigt eine homogene morphologische Veränderung der Oberfläche, wobei bei dieser Auflösung keine Protrusionen oder Löcher erkennbar sind. In der unteren Reihe werden aus diesen Bereichen jeweils markante Stellen vergrößert. Die Gesamtbreite des Bereichs beträgt hier 40 μ m. Auffallend auf dem linken unteren Bild sind die kleinen Kristalle auf der rechten Seite der Darstellung. Diese werden auf Mineralien und Salze zurückgeführt, welche beim Hantieren während des Aufzeichnungsprozesses aufgebracht worden sind. Das rechte untere Bild zeigt eine starke morphologische Veränderung der Oberfläche gegenüber dem linken Bild (nicht beanspruchte Seite), in dem einige Unebenheiten (Löcher) mit Durchmessern von $1 \sim 2 \mu$ m bzw. Protrusionen der gleichen Größe zu erkennen sind. Darüber hinaus weist die Morphologie auch auf eine chemische Veränderung der Oberflächenstruktur hin, welche anschließend mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (engl. Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDS) untersucht wurde.



Abb. 20: Oberflächenstruktur einer Kugelelektrode; links: nicht beanspruchte Bereich; rechts: Oberfläche nach 800 Durchschlägen; obere Zeile: abgebildeter Bereich horizontal 450 μm ; untere Zeile: abgebildeter Bereich horizontal 40 μm

In Abbildung 21 werden mikroskopische Bilder verschiedener Spitzenelektroden wiedergegeben, die bei Durchschlägen in unterschiedlichen Gasen bzw. Gasgemischen montiert waren. Links oben ist die Oberfläche einer nicht beanspruchten Spitze zu sehen, wobei die Gesamtbreite des dargestellten Bereichs ca. 350 µm beträgt (die schwarzen Flecken stammen von Verunreinigungen). In der Mitte oben ist der "mittlere" Bereich der Spitze bei 2000-facher Vergrößerung gezeigt, dieser hat einen Durchmesser von 60 μ m, der Krümmungsradius der Elektrode betrug 0,4 mm. Im linken unteren Bild (150-fache Vergrößerung) bzw. im mittleren unteren (2000-fache Vergrößerung) ist die Oberfläche der Elektrode nach den Durchschlägen in Gasgemischen N₂/O₂/Ar zu sehen. Die Darstellung rechts oben zeigt die Elektrode, die in Gasgemischen N₂/O₂ (ohne Argon-Anteile) eingesetzt war. Die Elektrode auf dem rechten unteren Bild wurde in reinem SF₆ wie auch in N₂/SF₆-Gemisch verwendet. Beide Bilder wurden mit einer 2000-fachen Vergrößerung aufgenommen und der dargestellte Bereich hat eine Gesamtbreite von 60 μ m. Alle untersuchten Elektroden wurden mit einigen Tausend Prüfdurchschlägen beansprucht.



Abb. 21: Oberflächenstruktur verschiedener Spitzenelektroden; links oben: "neue" Spitze M=400; oben Mitte: "neue" Spitze M=2000; rechts oben: N_2/O_2 M=2000; links unten: $N_2/O_2/Ar$ M=150; unten Mitte: $N_2/O_2/Ar$ M=2000; rechts unten: SF₆ bzw. N_2/SF_6 M=2000 (M=Vergrößerung)

Aus den oben erläuterten Ergebnissen lässt sich ableiten, dass die Veränderung der Elektrodenoberfläche keinen maßgeblichen Einfluss auf die Durchschlagspannung haben kann, da die geometrischen Verformungen der Oberflächenstruktur keine "spitzen" Inhomogenitäten aufweisen. Die Oberfläche wurde durch die Entladungen und den damit verbundenen plasmachemischen Prozesse "gleichmäßig" verändert. Es sind keine Erosionen oder Protrusionen von signifikanter Größe feststellbar. Darüber hinaus konnten bei der statistischen Auswertung der Werte für die Durchschlagspannung keine Abhängigkeit der Werte von der Anzahl der Versuche und somit keine Auswirkungen der Veränderung der Elektrodenoberfläche festgestellt werden (siehe Kapitel 8).

7.6.3 Einfluss von Sauerstoff auf das Elektrodenmaterial

Alle Metalle und Legierungen, außer Gold und Platin, oxidieren bei Vorhandensein von Sauerstoff. Dadurch kann die Oberfläche der Metalle so verändert werden, dass sie entweder halbleitende oder dielektrische (nichtleitende) Eigenschaften und damit Veränderungen bezüglich erhöhter Elektronenemissionen aufweist. Da in dieser Arbeit auch Untersuchungen der elektrischen Festigkeit von Gasgemischen mit Sauerstoff-Anteilen durchgeführt wurden, wurde in diesen Fällen nach Beendigung der Prüfungen die Elementzusammensetzung des Elektrodenmaterials mittels EDS analysiert. Bei dieser Methode werden Atome in der Elektrode mit einem Elektronenstrahl einheitlicher Energie angeregt, wodurch von diesen Atomen Röntgenstrahlen mit einer für das jeweilige Element charakteristischen Energie bzw. Wellenlänge emittiert werden [ColO7]. Abbildung 22 zeigt das Ergebnis einer EDS-Analyse eines nicht beanspruchten Teils der Elektrodenoberfläche, der allerdings während der Prüfungen mit mehreren Tausend Durchschlägen der Atmosphäre in der Gaszelle mit Sauerstoff-Anteilen ausgesetzt war.



Die Ergebnisse zeigen, dass es sich beim untersuchten Material um einen nichtrostenden Stahl folgender Zusammensetzung handelt:

- Fe 70 %
- Cr 20 %
- Ni 8 %
- Mo1%
- Mn1%

Sauerstoffatome konnten nicht gefunden werden. Anschließend wurde eine EDS-Analyse der beanspruchten Seite der Elektrode durchgeführt. Das Ergebnis dieser Analyse lässt neben den

Abb. 22: EDS-Analyse der nicht beanspruchten Elektrodenseite

bereits gezeigten morphologischen Veränderungen der Struktur der Oberfläche auch eine chemische Änderung erkennen. Das bedeutet, dass durch plasmachemische Prozesse an der Oberfläche während des Durchschlags eine Oxidschicht gebildet wurde bzw. dass Sauerstoffatome in die Struktur des Materials eingebunden wurden. Deshalb wurden weitere Untersuchungen mittels FIB (Ionenstrahlanlage) unternommen. Abbildung 23 zeigt die Ergebnisse dieser Analyse.



Abb. 23: Ergebnisse der FIB Analyse der Elektrodenoberfläche; links: Elektrodenoberfläche mit dem Fräskanal, Gesamtbereich etwa 45 μm; weiße Flächen – Schutzschaum; rechts: vergrößerter Ausschnitt der Seitenansicht des Fräskanals; Gesamtbereich etwa 2 μm

Bei diesem Verfahren wird die Materialoberfläche mit Gallium-Ionen beschossen und auf diesem Weg eine so genannte "Ionendünnung" vorgenommen. Dabei wird das Material Schicht für Schicht abgetragen, wobei Sekundärelektronen aus dem Material herausgelöst werden, die anschließend, analog zu SEM, zur Abbildung des Objekts verwendet werden. Wie aus den oben dargestellten Bildern ersichtlich, wurden zwei übereinander liegende Oxidschichten gefunden, die sich in der Dicke und Morphologie unterscheiden. Aus diesem Grund sind in weiterer Folge so genannte Line Scans durchgeführt worden, wobei die Konzentration der verschiedenen Atome entlang einer vordefinierten Linie über diesen Schichten gemessen wird. Es wurden hundert Messungen durchgeführt und dabei die Konzentration der Elemente mittels FIB gemessen. Abbildung 24 zeigt einen Querschnitt der Elektrodenoberfläche mit den dazugehörigen Analyse-Diagrammen.



Abb. 24: Qualitative Analyse der Elektrodenoberfläche mittels Line Scan; links: Ausschnitt wie Abb. 22 rechts mit Line Scan-Elementenanalyse; rechts: Verteilungen der Konzentrationen der beim Line Scan bestimmten Elemente; die gelbe Linie stellt den Verlauf der gemessenen Konzentrationen dar

In obigem Diagramm stellt die rote Linie den Verlauf der Konzentrationen von Gallium-, die violette Linie die von Nickel-, die türkise Linie die von Chrom-, die hellgrüne Linie die von Sauerstoff- und die blaue Linie die Eisenkonzentration bei Registrierung längs einer Gerade in die Tiefe der Elektrode dar. Die Schichtdicke der oberen Schicht liegt in der Größenordnung von 100 nm. Für eine genauere Analyse dieser Schicht müssten analytische Untersuchungen mit einem Transmissionselektronenmikroskop hoher Auflösung und größter Genauigkeit durchgeführt werden, worauf aus Kostengründen verzichtet wurde. Die dicke Schicht, die auch Löcher durch eingeschlossene Sauerstoffatome enthält, weist große Dickenvariationen auf. Es konnten Schichtdicken bis zu mehreren Mikrometern gemessen werden.

Ein Einfluss von Sauerstoff auf die Durchschlagfestigkeit der untersuchten Isoliergase konnte trotz der festgestellten chemischen und morphologischen Änderungen der Elektrodenoberfläche nicht nachgewiesen werden.
8 Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen

"Der Fortschritt geschieht heute so schnell, dass, während jemand eine Sache für gänzlich undurchführbar erklärt, er von einem anderen unterbrochen wird, der sie schon realisiert hat." Albert Einstein

8.1 Statistische Auswertung

8.1.1 Allgemeines

Dem heutigen hohen Entwicklungsstand der statistischen Auswertungsmethoden und der zur Verfügung stehenden einschlägigen Software entsprechend, wurde bei der Auswertung der erhaltenen Messdaten für die Durchschlagspannungen ein relativ großer Aufwand betrieben. Aus Platzgründen kann die Beschreibung der angewendeten statistischen Methoden hier nur skizzenhaft erfolgen.

Es ist notwendig, eine genügend hohe Anzahl an Versuchen durchzuführen, damit statistische Werkzeuge sinnvoll angewendet werden können. Wie bereits erwähnt, haben verschiedene Faktoren wie die Beschaffenheit der Elektrodenoberflächen, die Wartezeit zwischen den Einzelversuchen oder die Beruhigungszeit nach dem Befüllen des Entladungsgefäßes erheblichen Einfluss auf die Durchschlagspannung. Wie aus der Gasentladungsphysik hervorgeht, weisen Gase im Vergleich zu anderen Hochspannungs-Isolierstoffen eine sehr hohe Regenerationsfähigkeit auf. Für die statistische Auswertung wurde die Durchschlagspannung als Zufallsgröße der elektrischen Festigkeit definiert. Im Folgenden werden statistische Methoden, die bei der Auswertung der Daten verwendet wurden, anhand eines Beispiels (N₂, O,8 MPa, positives Potential der erdfreien Elektrode) kurz erläutert. Alle angewendeten Verfahren wurden mit Hilfe der statistischen Software Minitab und Excel durchgeführt.²¹

Auf eine Wiedergabe der Berechnung in Excel (hierbei handelt es sich um die Durchführung des Phasenhäufigkeitstests nach WALLIS und MOORE, des Iterationstests und des H-Tests nach KRUSKAL und WALLIS) wird in der Präsentation der Ergebnisse verzichtet. Es werden dagegen Ergebnisse der Berechnung in Minitab inklusive der grafischen Beurteilung der Unabhängigkeit anhand eines Beispiels wiedergegeben. Schlussendlich werden zwei Verteilungen mit der besten Güte und Anpassung und den dazugehörigen Werten für die Durchschlagspannung bei einer 50-%-igen Wahrscheinlichkeit und 95-%-igen statistischen Sicherheit gezeigt. Diese Werte werden für die Erstellung der anschließend gezeigten Diagramme herangezogen. Eine

²¹ Die hier beschriebene statistische Auswertung wurde in Anlehnung an [Hoc1O]² durchgeführt.

Wiedergabe aller gemessenen und ausgewerteten Daten ist im Rahmen dieser Arbeit aus Platz- und Übersichtsgründen nicht möglich.

8.1.2 Überprüfung der Unabhängigkeit innerhalb einer Stichprobe

Innerhalb einer Stichprobe²² ist die Unabhängigkeit der Ergebnisse der Einzelversuche voneinander die erste Voraussetzung für eine signifikante statistische Auswertung. Es sollte sichergestellt werden, dass jeder Durchschlag nicht von den vorangegangenen beeinflusst wird. Für die erste Abschätzung, ob die einzelnen Durchschläge voneinander unabhängig sind, ist eine grafische Darstellung der Durchschläge in ihrer auftretenden Reihenfolge durchaus sinnvoll. Aus solchen **Streudiagrammen** (Abbildungen 25 und 26) lassen sich Aussagen über die Schwankung um einen Mittelwert, den Streubereich und eine allfällige Tendenz treffen. Für eine Feststellung der Unabhängigkeit sollte die Aneinanderreihung der Einzelergebnisse zufällig um den Mittelwert erscheinen, sich im Streubereich befinden und keine klare weder abfallende noch ansteigende Tendenz der Werte erkennbar sein.



Abb. 25: Graf. Beurteilung der Unabhängigkeit innerhalb einer Stichprobe, Einzeldarstellung halb einer Stichprobe, Gesamtdarstellung

Eine derartige grafische Beurteilung gibt allerdings keine exakte Information über die Unabhängigkeit der erhaltenen Messwerte voneinander. Es ist notwendig, die grafische Analyse durch mathematische Tests zu überprüfen. Dafür eignen sich mehrere unterschiedliche Tests wie zum Beispiel: der Iterationstest, der Phasenhäufigkeitstest von WALLIS und MOORE, der Vorzeichen-Trendtest von COX und STUART, der Test auf Variabilität der zentralen Tendenz usw. [Hau92], [SacO9]. Diese Tests werden den so genannten verteilungsfreien Verfahren zugeteilt. Bei einer normalverteilten Stichprobengesamtheit lässt sich die Quantifizierung der grafischen Kontrolle durch den Vergleich von Teilgruppen mittels F-Test, Vergleich von Varianzen von verschiedenen Probengesamtheiten und t-Test (basiert auf t-Verteilung oder Student-Verteilung) bestimmen. Bei den Untersuchungen zur Ermittlung der Durchschlagspannungen in Isoliergasen ist eine rechnerische Überprüfung der grafischen Darstellung mittels verteilungsunabhängiger Tests notwendig, da nicht davon ausgegangen werden kann, dass immer eine Normalverteilung vorliegt. Der **Iterationstest** ist ein verteilungsfreies Verfahren, wobei der errechnete arithmetische Mittelwert mit Messdaten verglichen und für den Fall, dass der Mittelwert größer als der Messwert ist, ein positives Zeichen

²² Der zu prüfende Teil der Grundgesamtheit [SacO9]

gesetzt wird. Bei identischen Werten wird ebenfalls ein positives Zeichen gesetzt; die Anzahl dieser wird als Parameter k bezeichnet. Dabei nennt man die Folge gleichartiger Zeichen Iterationen, wobei ihre Anzahl als Variable r definiert wird. Bei diesem Test wird der Nullhypothese, die Reihenfolge ist zufällig, bei der zweiseitigen Fragestellung ("Klumpungseffekt" \rightarrow kleines r oder "regelmäßiger Wechsel" \rightarrow großes r) die Alternativhypothese, Stichprobenwerte sind nicht unabhängig, gegenübergestellt. Der errechnete Wert z^* (Gleichung 8.1) wird mit dem aus der Quantiltabelle für die Standardnormalverteilung entnommenen kritischen Wert λ_{α} bei einem bestimmten Signifikanzniveau α , für diese Untersuchungen wurde einheitlich ein α =0,05 gewählt, verglichen, wobei die Hypothese abgelehnt wird, wenn $|z^*| > \lambda_{\alpha}$ ist. Bei einem zweiseitigen Test muss die Ordnung der Quantile mit $1 - \alpha/2$ korrigiert werden [SacO9]. Rechnerisch kann dann mit Hilfe folgender Beziehung der Iterationstest durchgeführt werden:

$$z^{*} = \frac{r - \frac{2 \cdot (n-k) \cdot k}{n}}{\frac{2 \cdot (n-k) \cdot k}{n \cdot \sqrt{n}}}$$
(8.1)

n ist die Anzahl des Stichprobenumfangs.

Ein weiterer Test, der hier verwendet wurde, ist der Phasenhäufigkeitstest nach WALLIS und MOORE, wobei die Zufallsmäßigkeit der Messdaten in der zeitlichen Reihenfolge erfasst wird. Die Aufeinanderfolge gleicher Vorzeichen wird als "Phase" bezeichnet. Dieser Test kann auch als Differenzvorzeichen-Iterationstest aufgefasst werden.

8.1.3 Überprüfung der Unabhängigkeit der Grundgesamtheit

Eine weitere wichtige Voraussetzung für eine exakte Auswertung der Ergebnisse ist die Prüfung der Gleichheit von Erwartungswerten.



unteren und oberen Whisker, dem Interquantilbereich alle Messdaten mit den Mittelwerten und den Werten und dem Medianwert

Abb. 27: Boxplot für einzelne Stichproben mit dem Abb. 28: Histogramm für einzelne Stichproben und für der Standardabweichung

Wie bei der Beurteilung der Unabhängigkeit innerhalb einer Stichprobe, können auch hier einige statistische Werkzeuge zur grafischen Überprüfung der Unabhängigkeit herangezogen werden, indem das Boxplot und das Histogramm zur grafischen Darstellung verwendet werden (Abbildungen 27 und 28). Im Boxplot werden der größte und der kleinste Messwert, der Medianwert sowie der Interquantilbereich dargestellt. Die Ausreißer werden mit einem Sondersymbol gekennzeichnet, hier sind allerdings keine vorhanden. Somit können anhand eines Boxplots erste Interpretationen aufgrund des Vergleichs der unterschiedlichen Teilgruppen miteinander bezüglich Messdatenbereich, Medianwerte, Symmetrie und Streuung vorgenommen werden. In Abbildung 28 ist das Histogramm für dieses Beispiel mit den dazugehörigen Mittelwerten der einzelnen Stichproben sowie ihrer Gesamtheit und entsprechenden Werten der Standardabweichung dargestellt.

Zur expliziten Beurteilung der Vereinigung von Teilstichproben zu einer Grundgesamtheit können unter anderem folgende Methoden angewendet werden [SacO9]: die Prüfung der Gleichheit mehrerer Varianzen, die einfache Varianzanalyse, der H-Test von KRUSKAL und WALLIS sowie der FRIEDMANN-Test. Da der F-Test und t-Test schon bei geringen Abweichungen von der Normalverteilung das Ergebnis stark beeinflussen, werden hier die nicht parametrischen Verfahren zur Auswertung der Vereinigung von Teilstichproben zu einer Gesamtstichprobe vorgezogen. Der WILCOXON-Rangsummentest beispielsweise kann zur Überprüfung der Unabhängigkeit für zwei Stichproben angewendet werden, wobei jedem Stichprobenwert eine Nummer zugeordnet wird, welche als Rang bezeichnet wird. Dieser Test wird auch als U-Test bezeichnet. Bei einer Stichprobenanzahl größer zwei kann der verallgemeinerte U-Test, der so genannte Hypothesentest von KRUSKAL und WALLIS, herangezogen werden. Dieser wurde für diese Untersuchungen angewandt, da sich im vorliegenden Fall die Grundgesamtheit der Messdaten aus fünf Teilstichproben zusammensetzt [Hoc10]¹.

Der **Test von KRUSKAL und WALLIS** wurde zur Überprüfung verwendet, ob verschiedene Versuchsreihen aus einer gemeinsamen Grundgesamtheit entstammen und derselben Verteilungsfunktion angehören. Als Nullhypothese wurde geprüft, ob k Stichproben derselben Grundgesamtheit entstammen, wobei ihre Verteilungsfunktionen identisch sind und sie den gleichen Mittel- und Medianwert besitzen. Dabei wurde als Alternativhypothese kontrolliert, ob mindestens zwei in ihrer Lage ungleich sind. Zuerst wurden alle n Messwerte aus der Grundgesamtheit ihrer Größe nach aufsteigend angeordnet und mit Rängen von 1 bis n versehen [SacO9]. Für die Testentscheidung wird die Prüfgröße für die Nullhypothese folgendermaßen berechnet:

$$H = \frac{12}{n \cdot (n+1)} \sum_{i=1}^{k} n_i \cdot (\bar{r}_i - \bar{r})^2 = \frac{12}{n \cdot (n+1)} \sum_{i=1}^{k} n_i \cdot \left(r_i - \frac{n_i \cdot (n+1)}{2}\right)^2$$
(8.2)

 r_i ist die Rangsumme der *i*-ten Stichprobe (Versuchsreihe), \overline{r}_i der Rangdurchschnitt der *i*-ten Stichprobe und \overline{r} der Rangdurchschnitt der Gesamtheit der Stichproben.

Abhängig von der Größe des Stichprobenumfangs werden zwei Testentscheidungen unterschieden. Bei n<6 muss der exakte H-Test durchgeführt werden. Bei größeren n ist die Prüfgröße χ^2 -verteilt mit k-1 Freiheitsgraden, wobei die Hypothese dann verworfen wird, wenn $H>\chi^2_{k-1;\alpha}$ ist. Die Signifikanzschranken der χ^2 -Verteilung sind in Tab. 5.13 in [SacO9] dargestellt.

8.1.4 Identifikation der Verteilungsfunktion

Nach der Überprüfung der Unabhängigkeit der Einzelwerte der Stichproben wie auch der Teilstichproben voneinander wurde die Identifikation der theoretischen Verteilungsfunktion durchgeführt. Dabei sollte festgestellt werden, ob die Abweichung zwischen einer empirischen und theoretischen Verteilungsfunktion zufällig oder signifikant ist. Dies wurde sowohl grafisch auf der Basis von Wahrscheinlichkeitsnetzen als auch rechnerisch mit dem Test auf Güte und Anpassung realisiert. Bei der grafischen Darstellung im Wahrscheinlichkeitsnetz wird die Schätzmethode der Perzentile und der Konfidenzintervalle verwendet, wobei die theoretische und die empirische Funktion in dasselbe Diagramm gezeichnet werden. Für diese Untersuchungen wurde eine 95-%-ige Aussagewahrscheinlichkeit der theoretischen Funktion gewählt, welche sich bei Problemstellungen der Hochspannungstechnik als vorteilhaft erwiesen hat [Hau92]. Die Beurteilung wurde mittels der Software Minitab durchführt, mit welcher die Messdaten auf insgesamt 14 verschiedene Funktionen und zwei Transformationen geprüft werden konnte. Im ersten Schritt wurden Hilfsmittel der deskriptiven Statistik eingesetzt, um eine systematische Beschreibung der experimentellen Messdaten zu erstellen. Dabei wurden wichtige statistische Kennwerte der Verteilung angegeben (arithmetischer Mittelwert, Standardabweichung, Median, Minimum, Maximum, Schiefe und Wölbung). Im zweiten Schritt wurden gegebenenfalls Parameter für die Transformationsgleichungen der BOX-COX- bzw. JOHNSON-Transformation ermittelt, welche dann zur Anwendung kommen, wenn die Messdaten nicht angenähert normalverteilt sind. Bei den von Minitab verwendeten Schätz- und Testverfahren wird die Normalverteilung der Daten vorausgesetzt. Weiters wird der Test der Güte der Anpassung der empirischen an die theoretische Verteilungsfunktion durchgeführt, welcher in der Software durch Prüfgrößen ANDERSON-DARLING-Wert (AD-Test) und p-Wert ermittelt wird. Abbildung 29 gibt ein Beispiel für die graphische Beurteilung auf dem Wahrscheinlichkeitspapier mit den dazugehörigen Ergebnissen der mathematischen Berechnung der Güte der Anpassung wieder.



Abb. 29: Test auf Güte und Anpassung für das behandelte Beispiel; blaue Linien stellen den Verlauf der theoretischen Verteilung mit dem dazugehörigen Konfidenzintervall dar; rote Punkte: Werte der Durchschlagspannung

Der AD-Test ist dadurch gekennzeichnet, dass er die Hypothese überprüft, ob Messdaten einem speziellen Verteilungsmodell zuzuordnen sind. Dabei findet beim AD-Test der Randbereich mehr Berücksichtigung als z. B. KOLMOGOROFF-SMIRNOFF-Test, was einer höheren Genauigkeit in diesem Bereich entspricht. Bei dem AD-Test werden spezielle Verteilungsmodelle zur Berechnung der kritischen Parameter verwendet, welche für jedes Modell separat hergeleitet werden und somit abhängig von den theoretischen Verteilungen sind. Das bedeutet, dass die Bestimmung der kritischen Parameter beispielsweise für die Weibullverteilung auf anderem Wege abläuft als dies für die Normalverteilung der Fall ist. Wenn F_{o} eine spezielle Verteilungsfunktion ist, dann lässt sich die Teststatistik zum AD-Test folgendermaßen berechnen [SacO9]:

$$AD^{2} = -n - \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^{n} (2i - 1) \cdot [\ln(F_{o}(x_{i})) + \ln(1 - F_{o}(x_{n-i+1}))]$$
(8.3)

Der P-Wert gibt an, mit welcher Wahrscheinlichkeit die Daten aus dem Stichprobenumfang einer untersuchten Verteilung entsprechen. Das heißt, wenn die Nullhypothese richtig ist, wird eine ebenso große oder größere Prüfgröße, als die berechnete Größe erwartet. Dies ist eine allgemeine Definition des p-Wertes, wobei für diese Untersuchungen das Signifikanzniveau als Prüfgröße definiert wurde. Je kleiner oder gleich der p-Wert gegenüber dem vordefinierten Signifikanzniveau α , hier 0,05, desto unwahrscheinlicher ist die jeweilige Nullhypothese des statistischen Tests und die Alternativhypothese ist gültig. p-Werte liegen in einem Bereich zwischen O und 1 [Hoc10]².

Noch vor Ausgabe der Verteilungsfunktionen wurde mit dem Software-Paket Minitab der so genannte Likelihood-Verhältnis-Wert berechnet, welcher bei einer mehrparametrigen Verteilung zur Überprüfung der signifikanten Verbesserung bei Anwendung einer bestimmten Verteilung herangezogen wird, z. B. 2- oder 3-parametrige WEIBULL-Verteilung. Anschließend werden Schätzwerte der Verteilungsparameter gerechnet, wobei für die Normal- bzw. Lognormalverteilung die Schätzmethode der kleinsten Quadrate und für alle übrigen Verteilungen die Methode der Maximum-Likelihood-Schätzwerte, Schätzwerte nach der größten Erwartung zum Einsatz gelangte. Dabei wird vorausgesetzt, dass jeder Durchschlagwert der Gesamtstichprobe die gleiche Berechtigung aufweist, was durch die Tests auf Unabhängigkeit sichergestellt wurde. Da die Schätzwerte an die jeweilige Verteilung angepasst werden, ergeben sich somit unterschiedliche Parameter, z. B. der p-Wert. Der größte Vorteil der Maximum-Likelihood Schätzungen ist, dass sie nach einem einheitlichen Muster für sehr viele Verteilungen bzw. Problemstellungen der Statistik verwendet werden können. Allerdings wird der Aufwand zur Bestimmung der Schätzwerte durch nicht-triviale mathematische Verfahren zur Lösung von Maximum-Likelihood-Funktionen, sehr oft hochgradig nicht-lineare Funktionen, zu groß, sodass eine analytische Lösung gar nicht existiert und sie nur numerisch gelöst werden können. Darüber hinaus werden Schätzungen bei sehr kleinem Stichprobenumfang erheblich verzerrt [SacO9].

In einem nächsten Schritt wurden alle Wahrscheinlichkeitsnetze mit den untersuchten Verteilungen abgebildet. Schlussendlich wurde aufgrund oben beschriebener Parameter jene theoretische Verteilung zur Auswertung herangezogen, die der empirischen Verteilung der gemessenen Daten am besten entsprach. Im Rahmen dieser Untersuchungen konnte festgestellt werden, dass die Messwerte der Durchschlagspannung im homogenen bzw. quasi-homogenen Feld fast immer normalverteilt sind. Bei Untersuchungen im inhomogenen Feld konnte neben der Normalverteilung sehr oft die 3-parametrige Weibullverteilung als adäquat identifiziert werden. Die Abbildung 30 zeigt das Ergebnis der Auswertung für das behandelte Beispiel.



Abb. 30: Ergebnis der statistischen Auswertung für das behandelte Beispiel (N_2 , 8 MPa, pos.); U_{d50} mit einer 95-%-igen Sicherheit; Tabelle rechts: Werte des AD-sowie des P-Wert-Tests

Es empfiehlt sich, die Ergebnisse mit einem Standardfehler anzugeben. Dieser wird im Minitab für die Normalverteilung als ein Bereich angegeben, der den wahren Mittelwert mit einer 68-%-igen Wahrscheinlichkeit (hier als statistische Sicherheit bezeichnet) umfasst. Dieser beschreibt die Güte der Messung (bzw. der Anpassung der Schätzung) und wird kleiner mit zunehmender Anzahl der Einzelversuche [SacO9]. Für das oben dargestellte Beispiel beträgt der Standardfehler 0,58 kV und ist in allen Grafiken für die Durchschlagspannungen durch den Doppelbalken eingezeichnet.

Ziel dieser Auswertungen war es, eine statistisch präzise Aussage über den Wert der jeweiligen Durchschlagspannung treffen zu können. Aus technischer und wissenschaftlicher Sicht konnte nachgewiesen werden, dass die Versuchsdurchführung, betreffend des Gashandlings, der Wartezeiten zwischen den Versuchen, der Beruhigungszeiten nach dem Füllen der Gaszelle, der Beschaffenheit der Elektrodenoberfläche usw., allen Anforderungen genügte. In Abbildung 31 ist die statistische Auswertung der Messdaten entsprechend der logischen Abfolge der einzelnen Arbeitsschritte zusammengefasst dargestellt.



Abb. 31: Flow-Chart der statistischen Auswertung

8.2 Berechnung der normierten Durchschlag-Feldstärke

Da die Messungen bei den untersuchten Isoliergasen bei unterschiedlichen Drücken und Feldkonfigurationen durchgeführt wurden, wurde auch eine auf den Druck und die Homogenität der jeweiligen Anordnung bezogene Feldstärke berechnet, um einen qualitativen Vergleich aller dieser Messergebnisse zu ermöglichen:

$$\left(\frac{|\boldsymbol{E}|_{d_{50}}}{\boldsymbol{p}}\right) = \frac{\boldsymbol{U}_{d_{50}}}{\boldsymbol{\alpha}_i \cdot \boldsymbol{\eta}} \tag{8.4}$$

 $(U_{d50}$ ist die Durchschlagspannung mit einer 50-%-igen Wahrscheinlichkeit bei einer 95-%igen Sicherheit, E_{d50} die bei U_{d50} berechnete elektrische Feldstärke, p der Druck, α_i der Elektrodenabstand, η der Ausnutzungsgrad der Elektrodenanordnung).

Nachfolgend wird ein Beispiel für die Berechnung der normierten Durchschlag-Feldstärke für SF₆ bei O,3 MPa Druck, quasi-homogener Anordnung und Wechselspannungsbeanspruchung gegeben:

$$(|E|_{d_{50}})_{0,3[MP\alpha]} = \frac{U_{d_{50}}}{\alpha_i \cdot \eta} = \frac{107,55 \, kV}{5 \, mm \cdot 0,671} = 32,05 \frac{kV}{mm}$$
(8.5)

Auf Druck normiert:

$$\frac{|E|_{d_{50}}}{p_{o}} = \frac{32,05 \frac{kV}{mm}}{0,3 MPa} = 106,85 \frac{kV}{mm \cdot MPa}$$
(8.6)

Dieser Ausdruck kann auch als "versuchstechnische elektrische Durchschlagfestigkeit" interpretiert werden, die der maximalen Feldstärke an der Elektrodenoberfläche der jeweiligen Anordnung entspricht [Mos79]. Die Berechnung dieser elektrischen Festigkeit E_{d50} basiert auf U_{d50} Werten. Wie bereits erwähnt, beträgt α_i (Elektrodenabstand) hier 5 mm, der Homogenitätsgrad der Anordnung 0,671 und der Druck p beträgt 0,3 MPa für SF₆, 0,5 MPa für N₂/SF₆ bzw. O,8 MPa für alle übrigen Gase. Die Gleichung 8.5 stellt nur eine Näherung dar, da die elektrische Festigkeit zusätzlich von Faktoren wie der Rauheit und der chemischen Zusammensetzung der Elektrodenoberfläche sowie dem Krümmungsfaktor der Elektrode bestimmt wird. Der Krümmungsfaktor wird nach MOSCH und HAUSCHILD definiert als Verhältnis zwischen der für die Einleitung des Durchschlags nach dem Streamer Kriterium erforderlichen Zündhöchstfeldstärke E_{dh}, im schwach inhomogenen Feld als "Durchschlaghöchstfeldstärke" bezeichnet, und der inneren elektrischen Festigkeit E_{di} des Gases, errechnet aus der Zündbedingung, bei der effektive Ionisierungskoeffizient größer Null ist [Mos79]. Diese beiden Faktoren können für alle Spannungsformen angewendet werden. Der Homogenitätsgrad kann darüber hinaus auch nur näherungsweise angegeben werden, da die mechanische Einstellung des Elektrodenabstands (siehe Abschnitt 7.3) eine Toleranz aufweist und somit das Ergebnis der Berechnung verfälscht.

8.3 Ergebnisse der Untersuchungen im homogenen Gleichspannungsfeld

Im Folgenden werden die im homogenen Gleichspannungsfeld bei einem Druck von O,8 MPa mit statistischer Auswertung erhaltenen Ergebnisse wiedergegeben. Das Feld wurde mit der Kugel-Kugel-Anordnung realisiert (siehe Abbildung 15). Ein Druck von O,8 MPa gilt, aus technologischer und fertigungstechnischer Sicht, als optimal und soll nach derzeitigem Stand der Planung als Betriebsdruck bei gasisolierten Leitungen für hohe Gleichspannung verwendet werden. Aus diesem Grund, wie auch wegen des großen Umfangs, wird hier auf eine vollständige Auflistung aller Ergebnisse verzichtet. Ein Vergleich der für die geplanten Anwendungen in erster Linie interessierenden Durchschlagspannungen der untersuchten Gase bzw. Gasgemische ist in den Abbildungen 32 und 33 dargestellt.



Abb. 32: Werte der Durchschlagspannungen bei 0,8 MPa und homogener Feldanordnung; erdfreie Elektrode (EFE) liegt am negativen Potential; Hinweis: SF₆ 0,3 MPa, N₂/SF₆ 0,5 MPa



Abb. 33: Werte der Durchschlagspannungen bei O,8 MPa und homogener Feldanordnung; erdfreie Elektrode (EFE) liegt am positiven Potential; Hinweis: SF_6 O,3 MPa, N_2/SF_6 O,5 MPa

Im homogenen Feld wurden insgesamt elf verschiedene umweltfreundliche Gase bzw. Gasgemische untersucht und nach den in Kapitel 2 beschriebenen Überlegungen für eine umweltrelevante technische Anordnung in Frage kommen. Zudem wurden SF₆-Gas und N₂/SF₆-Gasgemisch als Referenzgase allerdings bei niedrigen Drücken geprüft. Da Stickstoff bereits als eine mögliche Alternative zu SF₆ gilt, wurden hier zuerst Versuche mit reinem Stickstoff durchgeführt. Weiters wurden Gasgemische mit Stickstoff- und Argon-Anteilen in zwei verschiedenen Mischungsverhältnissen untersucht. Wie Stickstoff, so gilt auch das Stickstoff/Sauerstoff-Gasgemisch (synthetische Luft mit 80/20 % Verhältnis) als vielversprechende Alternative zu SF₆, sodass drei verschiedene Gasgemische dieser zwei Elemente untersucht wurden. Zum Schluss wurden noch fünf unterschiedliche Zusammensetzungen von $N_2/O_2/Ar$ auf ihre elektrische Festigkeit hin untersucht.



Abb. 34: Werte der Durchschlagspannungen U_{d50} in Abb. 35: Werte der Durchschlagspannungen U_{d50} in Abhängigkeit vom Druck für N₂, homogenes Feld Abhängigkeit vom Druck für N₂/O₂, homogenes Feld



Abb. 36: Werte der Durchschlagspannungen $U_{\rm d50}$ in Abhängigkeit vom Druck für $N_2/O_2/Ar,$ homogenes Feld

Die Ergebnisse der Untersuchungen im homogenen Feld lassen eine Analogie zwischen den Werten der Durchschlagspannung für alle geprüften Gase und Drücke unabhängig von dem Potenzial der erdfreien Elektrode (EFE) erkennen (kein Polaritätseffekt). Dieses Verhalten der Gase war zu erwarten, da es sich herbei um eine Feldanordnung mit hohem Homogenitätsgrad und kleinem Elektrodenabstand handelt, bei der keine einseitigen Vorentladungen auftreten und die erste Entladung zum sofortigen Durchschlag nach dem Streamer-Kriterium führt. Dies wurde bei allen Gasen im gesamten untersuchten Druckbereich festgestellt, wie die Abbildungen 34, 35 und 36 für drei ausgewählte Gase verdeutlichen.

Die Beimischungen von Argon zum reinen Stickstoff bringen keine Verbesserung der Durchschlagfestigkeit unabhängig vom Mischungsverhältnis mit sich. Dies könnte auf einen PENNING-Effekt zurückzuführen sein (siehe Kapitel "Diskussion der Ergebnisse"). Aus diesem Grund wurde auf weitere Untersuchungen mit diesen Gasgemischen verzichtet. In einer ersten Analyse dieser Untersuchungen (homogenes Feld) kann zusammenfassend festgehalten werden, dass die Werte der Durchschlagspannungen der alternativen Isoliergase etwa in der gleichen Größenordnung liegen (\pm 5kV). Eine Ausnahme stellt das Gasgemisch N₂/O₂/Ar (75/2O/5 %) dar, wobei der Wert der Durchschlagspannung dieses Gemisches im Schnitt etwa 10 kV über den Durchschlagwerten der anderen untersuchten Isoliergase liegt. Die so genannte maximale "versuchstechnische Feldstärke" nach [Mos79] eingeführt, um eine auf den Druck normierte Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu erreichen bzw. eine qualitative Bewertung des dielektrischen Verhaltens der alternativen Gase bzw. Gasgemische im Vergleich zu SF₆ zu ermöglichen. Abbildung 37 zeigt einen Vergleich der normierten Durchschlag-Feldstärke für die homogene Elektrodenanordung bei positivem Potenzial der EFE.



Abb. 37: Aus den Werten der U_{d50} berechnete normierte elektrische Festigkeit der untersuchten Gase, positives Potential der nicht geerdeten Elektrode, homogenes Feld

Es ist ersichtlich, dass die untersuchten alternativen Isoliergase eine im Vergleich zum SF₆ wesentlich niedrigere elektrische Festigkeit aufweisen, wobei dieser Unterschied im Durchschnitt 2,5 bis 3 beträgt. Der Vergleich zum zweiten Standardisoliergas (N₂/SF₆) ergibt Werte zwischen 1,8 und 2.

8.4 Ergebnisse der Untersuchungen im inhomogenen Gleichspannungsfeld

Hohe Inhomogenitäten des Feldes in einer gasisolierten Hochspannungsanlage sind durch so genannte Störstellen gegeben. Obwohl diese konstruktions- und fertigungstechnisch grundsätzlich vermieden werden sollen, wurden bei diesen Untersuchungen dennoch mögliche Einflüsse stark inhomogener Feldanordnungen auf die Durchschlagfestigkeit der Isoliergase untersucht. Wie im Kapitel 7 beschrieben, wurde dabei eine Spitze-Platte-Anordnung (siehe dazu Abbildung 18) verwendet. Die Platte liegt jeweils auf Erdpotential. Es wurden hier insgesamt zehn Gase überprüft, wobei acht davon (ohne SF₆) als mögliche Alternativen einzustufen sind. Die Ergebnisse sind in Abbildungen 38 und 39 dargestellt.

Wie bei einem Vergleich dieser beiden Abbildungen erkennbar ist, sind die Werte der Durchschlagspannung bei positivem Potential stets geringer als jene bei negativem Potential der Spitzenelektrode. Dieser Effekt wird in der einschlägigen Literatur [Bey86] auf einen Polaritätseinfluss durch Raumladungsbildung zurückgeführt, welche aufgrund von Vorentladungen vermehrt im Nahbereich der Spitze erzeugt wird, wobei die Größe der Raumladung von der Polarität der Spanung und den damit verbundenen Prozessen in Gasen abhängig ist. Im nachfolgenden Kapitel wird auf diese Erscheinung näher eingegangen.



Abb. 38: Werte der Durchschlagspannungen bei 0,8 MPa und inhomogener Feldanordnung, erdfreie Elektrode liegt am negativen Potential; Hinweis: SF₆ 0,3 MPa, N₂/SF₆ 0,5 MPa



Abb. 39: Werte der Durchschlagspannungen bei O,8 MPa und inhomogener Feldanordnung, erdfreie Elektrode liegt am positiven Potential; Hinweis: SF $_6$ O,3 MPa, N $_2$ /SF $_6$ O,5 MPa

Es ist auffällig, dass die Durchschlagspannung von Stickstoff weit niedriger als die von allen anderen Gasen ist. Eine mögliche Erklärung wird im Kapitel "Diskussion der Ergebnisse" gegeben. Außerdem konnte festgestellt werden, dass die empirische Verteilungsfunktion für nahezu alle Messwerte vorteilhaft mit einer Normalverteilung angenähert werden kann. Auch die Streuung der Werte bei dieser Anordnung (Spitze-Platte) ist sehr gering im Vergleich zu Untersuchungen im homogenen Feld. Dabei weist das Gasgemisch mit einer Zusammensetzung von $N_2/O_2/Ar$ (75/20/5 %) auch bei diesen Untersuchungen die höchste dielektrische Festigkeit aller geprüften Gase auf. Dieses Verhalten konnte allerdings nicht im gesamten untersuchten Druckbereich festgestellt werden, wie aus den Abbildungen 40, 41 und 42 ersichtlich ist.



Abb. 40: Werte der Durchschlagspannungen U_{d50} in Abb. 41: Werte der Durchschlagspannungen U_{d50} in Abhängigkeit vom Druck für N_2 , inhomogenes Feld Abhängigkeit vom Druck für N_2/O_2 , inhomogenes Feld



Abb. 42: Werte der Durchschlagspannungen $U_{\rm d50}$ in Abhängigkeit vom Druck für $N_2/O_2/Ar,$ inhomogenes Feld

Abbildung 40 zeigt, dass der Polaritätseffekt bei Stickstoff ab einem Druck von O,4 MPa deutlicher erkennbar ist und mit steigendem Druck keine starke Erhöhung der Durchschlagfestigkeit erreicht wird. Gasgemische mit Sauerstoffanteil hingegen weisen ein solches Verhalten nicht auf. Um den Einfluss von Sauerstoff auf diese Gemische feststellen zu können, wurden auch Untersuchungen in reinem Sauerstoff bis zu einem Druck von O,8 MPa durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen wie auch die daraus gewonnen Erkenntnisse werden im nachfolgenden Kapitel ausführlicher behandelt.



Abb. 43: Aus den Werten der U_{d50} berechnete normierte elektrische Festigkeit der untersuchten Gase, positives Potential der nicht geerdeten Elektrode, inhomogenes Feld

Ein qualitativer Vergleich der alternativen Gasgemische mit SF₆-Gas bzw. Gasgemisch erfolgt auch, wie bei anderen Auswertungen, anhand der normierten Durchschlag-Feldstärken, die aus den Werten der Durchschlagspannung und dem Homogenitätsgrad der Anordnung berechnete wurden (Abbildung 43). Ähnlich wie bei den Untersuchungen im homogenen Feld, können auch beim inhomogenen Feld Vergleichsfaktoren entsprechend den Werten in Abbildung 43 angegeben werden. Dabei besteht ein nicht so großer Unterschied, im Vergleich zu homogener Anordnung, zu SF₆ bzw. N₂/SF₆-Gemisch. Lediglich bei Stickstoff ergibt sich ein Faktor von ca. 5 für den Vergleich mit SF₆ und ca. 2,5 für den Vergleich mit N₂/SF₆.

8.5 Ergebnisse der Untersuchungen im quasi-homogenen Feld

Eine quasi-homogene Feldverteilung mit einem Ausnutzungsgrad von ca. 60-65 % eines Homogenfeldes entspricht der Anordnung in gasisolierten Hochspannungsanlagen vorliegt. Diese Feldverteilung kann mit verschiedenen Elektrodensystemen weitgehend exakt modelliert werden. Für diese Untersuchungen wurde eine Kugel-Platte-Elektrodenanordnung gewählt. Die Platte liegt jeweils auf Erdpotential. In den Abbildungen 44 und 45 sind die Ergebnisse zusammengefasst.



Gase bzw. Gasgemische

Abb. 44: Werte der Durchschlagspannungen bei 0,8 MPa und quasi-homogener Feldanordnung, EFE liegt am negativen Potential; Hinweis: SF₆ 0,3 MPa, N_2 /SF₆ 0,5 MPa



Abb. 45: Werte der Durchschlagspannungen bei 0,8 MPa und quasi-homogener Feldanordnung, EFE am negativen Potential; Hinweis: SF $_6$ 0,3 MPa, N $_2$ /SF $_6$ 0,5 MPa

Es wurden nur jene zwei Gasgemische mit Argon weiter untersucht, mit denen bei vorangegangenen Messungen die höchsten Durchschlagspannungen festgestellt wurden. Wie Abbildungen 44 und 45 zeigen, liegt hier die Durchschlagspannung bei negativer Polarität der erdfreien Elektrode stets niedriger als bei positiver Polarität.

Durch die Beimischung von Argon zum N₂/O₂-Gasgemisch konnte bei dieser Anordnung keine Verbesserung der elektrischen Festigkeit erreicht werden. Ähnlich wie beim N₂/O₂-Gemisch zeigten auch beim N₂/O₂/Ar-Gemisch die Durchschläge eine geringere Streuung im Vergleich zum reinen Stickstoff. Abbildungen 46, 47 und 48 zeigen die Werte der Durchschlagspannung in Abhängigkeit vom Druck für drei ausgewählte Gase.



Abb. 46: Werte der Durchschlagspannungen U_{d50} in Abb. 47: Werte der Durchschlagspannungen U_{d50} in Abhängigkeit vom Druck für N₂, quasi-homogenes Feld Feld



Abb. 48: Werte der Durchschlagspannungen $U_{\rm d50}$ in Abhängigkeit vom Druck für N_2/O_2/Ar, quasi-homogenes Feld

Abbildung 49 zeigt den Vergleich der normierten Durchschlag-Feldstärke der untersuchten Gasen bei der quasi-homogenen Anordnung.



Abb. 49: Aus den Werten der U_{d50} berechnete normierte elektrische Festigkeit der untersuchten Gase, positives Potenzial der nicht geerdeten Elektrode, quasi-homogenes Feld

Die beschriebenen Ergebnisse der Untersuchungen im quasi-homogenen Feld sind mit einem gewissen Vorbehalt zu betrachten, da hier die beiden verwendeten Elektroden (Kugel bzw. Platte) aus unterschiedlichen Edelstählen bestanden und nicht mit Sicherheit gewährleistet werden kann, dass sie dieselbe Zusammensetzung des Materials wie die Elektroden der beiden anderen Konfigurationen ausweisen (hier wurden Elektroden, im Gegensatz zu Kugel/Platte-Konfiguration, von denselben Hersteller geliefert).

9 Diskussion der Ergebnisse

"De rectum cognoscendo (antea) recte dubitandum (est)" (Wer Recht erkennen will, muss zuvor in richtiger Weise gezweifelt haben) **Aristoteles**

9.1 Allgemeine Anmerkungen

Im Nachstehenden soll versucht werden, diese Ergebnisse anhand von Vorgängen zu deuten, die in den speziellen Fällen in den ersten Stadien der Gasentladung vor dem eigentlichen Durchschlag vermutlich ablaufen. In diesem Zusammenhang wird dann auch aufgezeigt, in welche Richtung weitere Untersuchungen auf diesem Gebiet sinnvoll wären in der Verfolgung des Ziels, noch höhere Durchschlagspannungen bei alternativen Gasen zu erreichen.

Eingangs sollen aus technologischer Sicht einige wichtige allgemeine Überlegungen zur Übertragbarkeit der Ergebnisse auf eine reale großvolumige Anordnung angestellt werden. Wie bereits erwähnt, werden Ergebnisse von Untersuchungen der Durchschlagfestigkeit von Isoliergasen unter anderem stark von der Krümmung und Rauheit der Elektrodenoberfläche und, wie in anderen Untersuchungen festgestellt wurde, auch vom Gasvolumen bestimmt. Darüber hinaus können die für die Übertragbarkeit der Ergebnisse wichtigen TOWNSENDschen Ähnlichkeitsgesetze nur auf geometrisch ähnliche Dimensionen der Entladungsstrecke, das heißt Äquipotentiallinien im elektrischen Feld müssen ähnlichen Verlauf haben, angewendet werden. Die Abmessungen der Elektroden, die Schlagweite und die freien Weglängen im Gas müssen in gleicher Weise linear vergrößert oder verkleinert werden, wenn sich die Elektrodenkonfiguration ändert. Im koaxialen Zylinderfeld ist das Ähnlichkeitsgesetz dann erfüllt, wenn das Radienverhältnis und das Produkt von Innenzylinderradius und Druck konstant bleiben [Erm77]. Da aber aus versuchstechnischer Gegebenheit hier für die Nachbildung des quasi-homogenen Feldes, wie z. B. in einer GIL eine Kugel-Platte-Anordnung untersucht wurde, können diese Werte nicht einfach auf eine großvolumige koaxiale Anordnung übertragen werden.

Weiters muss auch die Versuchsdurchführung genauer bewertet werden. Bei dem hier angewendeten Verfahren wurde die Durchschlagspannung mit einer 50-%igen Durchschlagwahrscheinlichkeit ermittelt. Dieser Wert liegt naturgemäß weit über der Stehspannung auch unter der Berücksichtigung der statistischen Sicherheit. Zudem wird im Labor nur ein Teil einer in der Regel großräumigen Isolierung oder eines Isoliersystems untersucht, wobei die Beanspruchungsdauer viel kürzer als jene ist, die eine Isolierung im Betrieb erfährt. Darüber hinaus werden Untersuchungen im Allgemeinen in kleinvolumigen Entladungsgefäßen mit Elektroden kleinerer Abmessungen (im Vergleich zu einer gasisolierten Anlage) durchgeführt. Daher ist die entladungsbestimmende Fläche der Elektrode, auch "durchschlagwirksame" Elektrodenfläche bezeichnet, entsprechend klein vor allem bei stark inhomogenen Anordnungen, wo nur ein kleiner Teil der Elektrode hohen Feldstärken ausgesetzt wird [Hau81].

Zusammenfassend kann man sagen, dass aufgrund der Einschränkungen:

- vergleichsweise kleine Versuchsanordnung,
- Ähnlichkeitsgesetz,
- Volumeneffekt,
- Flächeneffekt,
- Prüfverfahren,
- Beanspruchungszeit,
- Einfluss der Elektroden-Mikrostruktur
- und zufälliger Charakter des gesamten Durchschlagprozesses

keine direkte Übertragbarkeit der Ergebnisse auf maximal zulässige Feldstärken in einer realen Anordnung gegeben ist. Die Ergebnisse der einzelnen Isoliergase können nur untereinander verglichen und bewertet werden.

9.2 Polaritätseffekt im inhomogenen Feld

Für alle untersuchten Gase konnte festgestellt werden, dass die jeweiligen Durchschlagspannungen bei positivem Potenzial der Spitzenelektrode generell niedriger sind als bei negativem Potenzial. Dies gilt im gesamten Druckbereich, allerdings ist der Einfluss des Potentials der nicht geerdeten spitzen Elektrode auf die Durchschlagwerte bei höheren Drücken ausgeprägter. Als Erklärung dafür findet man in der Literatur eine "Verkürzung der Schlagweite". Dabei wird davon ausgegangen, dass bei einem positiven Potential der spitzen Elektrode in ihrem Nahbereich aufgrund der hohen vorherrschenden Feldstärke vermehrt eine Ionisierung durch Elektronenstöße stattfindet. Die dabei frei gesetzten Elektronen werden in Folge ihrer hohen Beweglichkeit bevorzugt in Richtung Spitze wandern und werden dort aufgenommen. Eine verbleibende "Raumladungswolke", bestehend aus im Vergleich zu Elektronen trägen positiven Ionen, wird aufgrund des Potentials das Feld in Richtung Anode schwächen bzw. in Richtung Kathode verstärken. Das bedeutet, dass die Feldstärke in der Nähe der Spitze abnehmen und gleichzeitig im anderen Bereich zunehmen wird. Diese Raumladungen bewegen sich in Richtung Kathode, wobei im Bereich der höheren Feldstärke die Anzahl der neuen Ionisierungsvorgänge ansteigt, was wiederum zur weiteren Erhöhung der Feldstärke führt. Somit erscheint die Spitze vorgeschoben bzw. kommt es zu einer scheinbaren "Verkürzung der Schlagweite" (siehe Abbildung 3). Bei einem negativen Potential der Spitzenelektrode werden gleiche Ionisierungsprozesse zur Bildung von positiven Raumladungen vorausgesetzt. Dabei werden die Elektronen sehr schnell zur positiven Elektrode hin bewegt. Die positiven Ionen bleiben zunächst im Nahbereich der Spitze. Dadurch wird das übrige Feld zwischen den Elektroden schwächer und eine weitere Ionisierung des Gases vermindert [Bey86] (siehe auch Abschnitt 5.4.2).



Abb. 50: Spitzenelektrode auf positivem Potential



Abb. 51: Spitzenelektrode auf negativem Potential



Abb. 52: Spannungsloser Zustand

Es wird noch eine andere mögliche Ursache für den Polari-Spitzenelektrode tätsffekt aufgezeigt. Atomare Teilchen (Atome, Moleküle, Ionen) werden in elektrischen Feldern zu Dipolen verformt. Elektrische Dipole erfahren in einem inhomogenen Feld eine Kraftwirkung in Richtung der höheren Feldstärke und werden daher längs der freien Weglängen bevorzugt in diese Richtung hin bewegt. Ist die Spitzenelektrode auf einem positiven Potential, dann liegt eine Situation vor, wie sie in Abbildung 50 schematisch dargestellt ist. Abbildung 51 zeigt die Verhältnisse für den Fall, dass die Spitzenelektrode auf negativem Potential liegt. Abbildung 52 veranschaulicht den feldfreien Zustand. Durch die Driftbewegung dieses Dipols in Richtung auf die Spitze zu erfolgen im Fall der Abbildung 50 auf den negativen Ladungsschwerpunkt Mittel mehr und kräftigere Stöße durch andere Teilchen des Gases. als dies auf der Gegenseite (auf den positiven Ladungsschwerpunkt zu) der Fall ist.

Von Untersuchungen des STARK-Effekts von Wasserstoffatomen, Aufspaltung bzw. Verschiebung von atomaren bzw. molekularen Spektrallinien im statischen elektrischen Feld, ist bekannt, dass bei Stößen gegen atomare Dipole deren Anregungszustände eher abgebaut werden, wenn die Stöße gegen den negativen Ladungsschwerpunkt hin erfolgen, als bei Stößen gegen den positiven Ladungsschwerpunkt (folglich Abbildung 51) [Jäg68].

Dies wird auf den Abbau der Anregungszustände infolge von Stößen zweiter Art, Stöße, bei denen die Energie von Anregungszuständen an die Stoßpartner abgegeben wird, also auf die Umwandlung von Anregungsenergie in kinetische Energie der Stoßpartner zurückgeführt. Es ist aber auch denkbar, dass dieses bevorzugte "Verschwinden" von Anregungszuständen bei Stößen auf den negativen Ladungsschwerpunkt zu auf eine Verringerung der lonisierungsenergie von atomaren Dipolen bei solchen Stößen zurückzuführen ist. Es kommt dann zu einer erhöhten Produktion von Ladungsträgern und damit zu einer Verringerung der Durchschlagfestigkeit.

9.3 Einfluss von Sauerstoff auf das Durchschlagverhalten der untersuchten Gase

Aus der Literatur ist bekannt, dass die Durchschlagfestigkeit im homogenen Feld bei reinem Stickstoff höher ist als bei reinem Sauerstoff. Dies ist auf die höhere Ionisierungsenergien des Stickstoffs zurückgeführt worden (siehe Tabelle 2). Dieses Verhalten könnte allerdings auch Kathodenprozesse zur Ursache haben. Wie bereits aufgezeigt (siehe Abschnitt 7.6), konnte bei der Untersuchung der Elektrodenoberfläche an den beanspruchten Stellen der Elektrode eine Oxidschicht von wenigen 100 nm festgestellt werden. Obwohl hier diesbezüglich keine weiteren Untersuchungen durchgeführt wurden, ist anzunehmen, dass das Ausmaß des Elektronenaustritts aus der Elektrodenoberfläche durch diese Oxidation erhöht wird [Sir55]. Es ist dies ein bei vielen Oxiden bekannter Effekt (siehe Abschnitt 4.2).

Im Rahmen der Untersuchungen hier hat sich gezeigt, dass im homogenen Feld eine Beimischung von einem bestimmten Prozentsatz des Sauerstoffs zum Stickstoff vielfach zu einer Erhöhung der Durchschlagspannung führt. Eine Verbesserung der Durchschlagfestigkeit der Stickstoff/Sauerstoff-Gemischen wurde durchgehend (unabhängig von der Feldanordnung) nur bei einem Sauerstoff-Anteil von 20 % festgestellt. Aus der Literatur ist bekannt, dass atmosphärische Luft höhere Durchschlagfeldstärke als der reine Stickstoff aufweist. Bei dem erzeugten Gemisch hat man eine Art synthetischer Luft vorliegen ($N_2/O_2 - 8O/20$ %). Dazu kann näherungsweise folgende Überlegung über atmosphärischer Luft aus der Literatur übernommen werden. Es wird dabei auf den Anlagerungskoeffizienten verwiesen, der die Anlagerung der Elektronen an Gasmoleküle beschreibt. Da Stickstoff praktisch keine Elektronen anlagern kann, können dementsprechend Elektronen vorwiegend von Sauerstoff-Atomen eingefangen werden. Dieser Effekt tritt verstärkt auf mit steigender Inhomogenität der Elektrodenanordnung.

Wie die Tabellenwerte der Elektronegativität und der Elektronenaffinität von atomaren Teilchen zeigen (siehe Tabelle 2), weist Sauerstoffatom im Vergleich zu anderen Teilchen (vor allem zu Stickstoffteilchen) eine relativ hohe Elektronegativität und eine hohe Elektronenaffinität auf. Allerdings sind die Energiebeträge der Elektronenaffinität beträchtlich kleiner als die der Ionisierungs- und Anregungsenergien von Stickstoff und Sauerstoff (siehe Tabelle 2). Wie aus Abschnitt 8.4 hervorgeht, wurde ein signifikanter Unterschied zwischen der Durchschlagspannung von Stickstoff und den Durchschlagspannungen von allen anderen untersuchten Gasen bzw. Gasgemischen festgestellt. Da dieser Unterschied aus den oben genannten Gründen nicht auf die elektronegativen Eigenschaften von Sauerstoffatomen rückführbar ist, wurden hier zusätzliche Prüfungen sowohl mit einem Stickstoff/Sauerstoff-Gemisch als auch mit reinem Sauerstoff durchgeführt, um differenzierte Aussagen über die vorherrschenden Effekte treffen zu können. Es wurde eine ganze Serie an unabhängigen Versuchen mit neuen Elektroden gleicher Abmessungen mit reinem Stickstoff, reinem Sauerstoff auch mit synthetischer Luft ($N_2/O_2 - 8O/2O$ %) über einem Druckbereich von O,O5 bis 0,8 MPa vorgenommen, wobei die gleiche Versuchsplanung bzw. -durchführung wie bei den restlichen Prüfungen angewendet wurde (siehe Kapitel 7). Die Anzahl der Einzelversuche wurde aus Sicherheitsgründen (reiner Sauerstoff gilt als extrem brandfördernd) auf 10 festgelegt. Es ist anzumerken, dass diese Untersuchungen bei einem Elektrodenabstand von 5 mm durchgeführt wurden. Die Untersuchungen wurden mit inhomogener Feldanordnung durchgeführt, da sich hier die Durchschlagwerte für die einzelnen Gase bzw. Gasgemische im Allgemeinen stärker unterscheiden als bei den beiden anderen Feldkonfigurationen. Im Hinblick darauf, dass Gasentladungen vorzugsweise an Inhomogenitätsstellen des Feldes einsetzen, beispielsweise durch zufällig vorhandene Mikro-Spitzen an den Elektroden, sind Durchschlagspannungen in inhomogenen Feldern in erster Linie von Interesse. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Abbildung 53 zusammengefasst.



Abb. 53: Vergleich der Werte der Durchschlagspannungen U_{d50} in Abhängigkeit vom Druck für N_2 , O_2 und N_2/O_2 ; Spitze-Platte-Anordnung; Elektrodenabstand beträgt 5 mm; EFE ist die erdfreie Elektrode

Aus diesen Messergebnissen lassen sich folgende Schlussfolgerungen ziehen. Die Durchschlagspannung ist bei reinem Stickstoff stets geringer als bei reinem Sauerstoff, dies ailt für beide Potenziale der nicht geerdeten Elektrode und im gesamten Druckbereich. Die Messwerte der Durchschlagspannungen bei Stickstoff/Sauerstoff-Gemischen sind nicht sehr verschieden von jenen bei reinem Sauerstoff. Es ist offensichtlich, dass die Ursache für dieses Verhalten dieser beiden zuletzt genannten Gase in verschiedenen Mechanismen liegen muss. Die klassische Betrachtung der Ionisierungskoeffizienten reicht für die Erklärung nicht aus, da der reine Stickstoff eine höhere Ionisierungsenergie als der reine Sauerstoff aufweist. Für die erstgenannte Beobachtung wird hier kurz eine mögliche Ursache aufgezeigt. Wie die schon genannten STARK-Effekt-Untersuchungen im Weiteren zeigen (siehe Abschnitt 9.2), tritt das bevorzugte "Verschwinden" von Anregungszuständen von Dipolen bei Stößen gegen ihren negativen Ladungsschwerpunkt umso stärker auf, je größer das Dipolmoment des atomaren Dipols ist. Wie Werte der Polarisierbarkeiten von atomaren Teilchen zeigen, ist diese beim Stickstoff-Molekül größer als beim Sauerstoff-Molekül. Nach den zuvor genannten Überlegungen könnte man dann beim Stickstoff-Molekül eine niedrigere Ionisierungsenergie bzw. größere Ionisierungswahrscheinlichkeit und damit in Übereinstimmung mit den Messergebnissen eine niedrigere Durchschlagspannung erwarten.

DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Was diesen Einfluss unterschiedlicher Elektronegativitäten anbelangt, sind diese bei den Molekülen von Sauerstoff und Stickstoff nicht nennenswert, können also keine Rolle spielen. Bei den Atomen ist allerdings jene von Sauerstoff größer als die von Stickstoff, was mit den höheren Durchschlagspannungen im Einklang stehen könnte. Es ist allerdings fraglich, ob beim ersten Einsetzen der Gasentladung (Vorentladung) schon eine relevante große Anzahl von Atomen durch Dissoziation entstanden sein kann.

Ein Einfluss einer Steigerung der Elektronenemissionen aus der Kathode durch stärkere Oxidbildung bei Entladungen in Gasen spricht gegen die höhere Durchschlagspannung. Um einen möglichen Einfluss der Elektronenemissionen an der Oberfläche der Kathode entstandenen dünnen Oxidschicht bei Untersuchungen in reinem Sauerstoff festzustellen (siehe auch Abschnitt 7.6), wurden zusätzlich Entladungen mit einer beschichteten spitzen Elektrode durchgeführt. Dabei wurde die Elektrode zuerst mit Epoxidharzlack beschichtet (Schichtdicke ca. 100 bis 200 μ m) und anschließend im Vakuumschrank getrocknet. Da schon der erste Durchschlag naturgemäß zur Zerstörung der beschichteten Elektrodenoberfläche führt, wurden nur drei Durchschläge bei drei verschiedenen Drücken ausgewertet. Die Ergebnisse sind mit dieser Einschränkung zu beurteilen. Abbildung 54 zeigt die Ergebnisse dieser Untersuchung in einer Gegenüberstellung zu entsprechenden schon in Abbildung 53 eingezeichneten Werten.



Abb. 54: Vergleich der Werte der Durchschlagspannungen U_d von beschichteten und unbeschichteten spitzen Elektroden; Beschichtung: Epoxidharzlack, EFE liegt am negativen Potential

Die Ergebnisse zeigen keinen signifikanten Unterschied zwischen den Werten der Durchschlagspannung einer beschichteten und unbeschichteten Elektrode bei reinem Sauerstoff. Eine erhöhte Elektronenemission aus der bei Entladungen im Sauerstoff an der Kathode entstandenen Oxidschicht ist offensichtlich nicht gegeben bzw. nicht relevant.

Die zweite Beobachtung zeigt dass die Durchschlagspannungen bei Stickstoff/Sauerstoff-Gemischen in einigen Fällen höher als bei den reinen Gasen sind. Für dieses Verhalten könnte vermutlich das Entstehen von Stickstoff/Sauerstoff-Molekülen verantwortlich sein. Bei

verschiedenartigen Entladungen in Stickstoff/Sauerstoff-Gemischen, unter anderem bei Barrierenentladungen unter Atmosphärendruck, wurde das Auftreten von Stickstoff/Sauerstoff-Molekülen wie N2O, NO, NO2 usw. nachgewiesen [BraO4], [TroO1], [IwaO8]. Es sind dies die Entladungen, bei denen eine Elektrode, oder auch beide, mit einer dielektrischen Schicht abgedeckt ist. Jeder der bei angelegter Wechselspannung entstehenden vielen Stromfäden entspricht bis zu einem gewissen Grad jeweils dem ersten Stromfaden bei den hier betrachteten Entladungen. In N₂/O₂ Gemischen entstehen dabei nachgewiesenermaßen Stickoxide als Reaktionsprodukte [Feh65]. Aus diesem Grund erscheint es hier naheliegend, dass eine Bildung von solchen Stickoxidmolekülen für die Erhöhung der Durchschlagspannung verantwortlich ist. Diese Molekülbildung hat großen Einfluss, sobald Vorentladungen eingesetzt haben. Der Einfluss ist daher umso dominanter, je inhomogener die Elektrodenanordnung ist, da bei höheren Feldstärken die Vorentladungsaktivität stärker ist. Wie schon ausgeführt, haben molekulare Gase im Allgemeinen gegenüber atomaren Gasen sehr viel mehr diskrete Energieniveaus, vor allem auch tief liegende. Damit wird die Wahrscheinlichkeit für ein Elektron, beim Zusammenstoß mit einem Molekül seine kinetische Energie dort in Anregungsenergie umzuwandeln und dann zunächst nicht mehr ionisieren zu können, stark erhöht. Darüber hinaus weisen die Stickoxid-Moleküle ausgesprochen hohe Elektronenaffinitäten auf [Ans92].

Es liegt nahe zu versuchen, diese Stickoxide auch bei den hier durchgeführten Durchschlagversuchen mit einem Massenspektrometer nachzuweisen, wozu eine Wiederholung der Versuche unter gleichen Bedingungen notwendig ist, um eine Bestätigung der oben dargestellten Überlegungen zu erhalten.

Eine weitere Ursache für den Unterschied der Durchschlagspannungen von reinem Stickstoff und Stickstoff/Sauerstoff-Gemische bzw. reinem Sauerstoff, könnte in der Tatsache liegen, dass die Dissoziationsenergie (für die Spaltung des Moleküls benötigte Energie) vom Stickstoffmolekül nahezu doppelt so groß als jene des Sauerstoffmoleküls (siehe Tabelle 2). Das bedeutet, dass es bereits bei niedrigeren Werten der Feldstärke zur Spaltung des Sauerstoffmoleküls in Sauerstoffatome kommt. Da, wie bereits erwähnt, Sauerstoffatome eine hohe Elektronegativität aufweisen, könnte dies der Grund für höhere Durchschlagspannungen der Gase mit Sauerstoff-Anteil sein. Das führt zur Vermutung, dass freie Elektronen an das Sauerstoffatome "angelagert" werden (Bildung von negativen atomaren Ionen) und somit vor allem im Anfangsstadium der Gasentladung weniger zur Ionisation beitragen, was zu einer Erhöhung der Durchschlagspannung führt. Der Koeffizient für dissoziative Anlagerung von atomaren Sauerstoffionen konnte bereits sowohl rechnerisch als auch experimentell gefunden werden [Fro64]. Dabei konnte eine Verzögerung der Elektronenlawine in reinem Sauerstoff und in trockener Luft von dieser in reinem Stickstoff gemessen werden.

9.4 Einfluss von Argon auf das Durchschlagverhalten der untersuchten Gase

Binäre und ternäre Gasgemische mit Argon-Anteilen wurden untersucht. Bei Stickstoff/Argon-Gemischen wurden auffallend niedrige Durchschlagspannungen gemessen, unabhängig vom Mischungsverhältnis, dem Druck und der Homogenität der Elektrodenanordnung. Entladungen in N₂/Ar-Gemischen sind in letzter Zeit im Zuge der Entwicklung Quecksilber-freier Leuchtstofflampen mehrfach untersucht worden [MatO6], [JinO5]. Das Argonatom hat zwei metastabile Niveaus bei 11,5 eV und 11,7 eV. Das Stickstoffmolekül hat ein Niveau, das knapp darunter liegt und von dem aus UV-Licht emittierende Übergänge nach unteren Niveaus stattfinden. In der Entladung erfolgen laufend "PENNING-artige" Energieübergänge von den metastabilen Niveaus des Argonatoms zum genannten Niveau des Stickstoffmoleküls und dadurch eine kontinuierliche Emission von UV-Strahlung aus der Entladung. Wie sich leider ergab, nimmt diese UV-Strahlung mit der Zeit ab, was ursprünglich auf eine Adsorption des Stickstoffs an den Oberflächen des Entladungsraumes zurückgeführt wurde. Es gibt aber anderseits auch Hinweise auf eine durch das Argon verursachte erhöhte Dissoziation und Ionisation des N₂ bei Zusatz von Ar [Lec65], was mit der niedrigeren Durchschlagspannung in N₂/Ar-Gemischen übereinstimmen würde.

Bei geringen Zusätzen von Argon zu Stickstoff/Sauerstoff-Gemischen wurden bei positivem Potential der spitzen Elektrode durchgehend die höchsten Durchschlagspannungen gemessen, bei negativem Potential allerdings nur bei einem Mischungsverhältnis N₂/O₂/Ar von 75/2O/5 %. Diese Zusammensetzung weist auch bei homogener Feldanordnung die höchsten Werte der Durchschlagspannung auf. Dies ist vielleicht das interessanteste Ergebnis der hier beschriebenen Untersuchungen. Unter Umständen ist dieser Effekt auf die Bildung von Quasimolekülen oder Excimeren (im erweiterten Sinn) und Elektronenenergie-reduzierende unelastische Stöße (siehe Abschnitt 4.3) zurückzuführen, wobei auch Ionenmoleküle eine Rolle spielen könnten. Einige Hinweise in der Literatur deuten darauf hin [SobIO].

Es ist nicht auszuschließen, dass sich bei Entladungen in bestimmten Gemischen von N₂/O₂ mit Edelgasen zunächst sehr kurzzeitig neutrale, angeregte oder geladene Moleküle bilden, die aufgrund ihrer ausgeprägten Elektronegativität (und/oder Elektronenaffinität) und vergrößerter Anzahl von Energieniveaus Elektronen einfangen oder deren kinetische Energie absorbieren, wodurch die Anzahl der Ionisationsvorgänge verringert und die Durchschlagspannung erhöht wird. Die Existenz solcher instabiler Moleküle bei den Durchschlagversuchen ließe sich allenfalls auch mit einem Massenspektrometer nachweisen (siehe Abschnitt 9.3), sofern ihre Lebensdauer genügend lang ist.

10 Resümee der Ergebnisse

"El progreso no consiste en aniquilar hoy el ayer, sino, al revés, en conservar aquella esencia del ayer que tuvo la virtud de crear ese hoy mejor" (Der Fortschritt besteht nicht darin, das Gestern zu zerstören, sondern dessen Essenz zu bewahren, welche die Kraft hatte, das bessere Heute zu schaffen) José Ortega y Gasset

Nachfolgend werden alle Überlegungen zu den im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Ergebnissen zusammenfassend resümiert. Zunächst wird nochmals auf die Problematik bei der Wahl der geeigneten umweltfreundlichen SF₆-Alternativen wie auch auf die Limits der modernen wissenschaftlichen Screening-Methoden hingewiesen, wodurch eine experimentelle Untersuchung der alternativen Isoliergase unumgänglich ist.

Der Stand des Wissens erlaubte bislang keine zuverlässige und qualifizierte Aussage über mögliche umweltfreundliche Alternativen zum SF₆, vor allem nicht bei Beanspruchung mit hoher Gleichspannung. Daher wurde im Vorfeld dieser Untersuchungen eine umfangreiche Selektierung aller Gase nach diesem Gesichtspunkt vorgenommen, in erster Linie im Hinblick auf ihre ökotoxikologische Auswirkungen. Aufgrund der hohen Komplexität dieses Verfahrens konnte eine sinnvolle Beurteilung eingehend nur für zweiatomige Moleküle durchgeführt werden (siehe Abschnitt 2.4). Für eine erste Beurteilung der Gase sind die Ionisierungs- und Elektronen-Anlagerungsquerschnitte von Interesse. Wie die Erfahrungen gezeigt haben, können ab initio Berechnungen der Ionisierungsquerschnitte bislang nur für zweiatomige Moleküle im homogenen Feld mit einer Genauigkeit von 15-20 % durchgeführt werden. Eine zuverlässige Berechnung der Anlagequerschnitte insbesondere bei komplexen Molekülen ist derzeit noch nicht möglich. Darüber hinaus besteht aber die Tatsache, dass in einer Gasentladung eine Vielzahl von Teilvorgängen ablaufen, über die heute noch viel zu wenig bekannt ist. Nach wie vor ist man daher darauf angewiesen, gewünschte spezielle Eigenschaften einer Gasentladung wie etwa die Einsatzspannung experimentell direkt zu bestimmen.

Im Hinblick auf die Tatsache, dass Gasentladungen – auch bei makroskopisch glatten Elektrodenoberflächen – vorzugsweise unvermeidlich vorhandenen, mikroskopisch kleinen Spitzen des Oberflächengefüges, zufolge der dort vorhandenen besonders hohen Feldstärken, einsetzen, ist es naheliegend, von den hier (in dieser Arbeit) beschriebenen Ergebnisse in erster Linie jene zu betrachten, die mit stark inhomogenen Feldanordnung erhalten wurden. Darüber hinaus hat sich gezeigt, dass die Unterschiede der Durchschlagspannungen der einzelnen Gase bzw. Gasgemische vorwiegend bei dieser Feldanordnung am stärksten auftreten.

Die wichtigsten Erkenntnisse aus diesen Untersuchungen sind:

Resümee der Ergebnisse

• Die Durchschlagspannungen im inhomogenen Feld sind bei positivem Potential einer spitzen Elektrode generell niedriger als bei negativem Potential.

In der Literatur wird dieser Polaritätseinfluss durch Raumladungsbildung begründet. Hier wird auch eine andere mögliche Ursache aufgezeigt. Sie hängt mit den in einem elektrischem Feld auftretender Verformung atomarer Teilchen zur Dipolen zusammen, bzw. der Ausrichtung schon vorhandener. In einem inhomogenen Feld erfahren elektrische Dipole eine Kraftwirkung in Richtung höherer Feldstärke und werden daher bevorzugt in diese Richtung hin bewegt. Durch die Bewegung dieser Dipole in Richtung auf eine positive Spitzenelektrode zu erfolgen auf den negativen Ladungsschwerpunkt im Mittel mehr Stöße durch andere Teilchen des Gases als dies auf der Gegenseite der Fall ist. Eine Verringerung der lonisierungsenergie von atomaren Dipolen in solchen Fällen erscheint nach Hinweisen in der Literatur möglich.

• Die Durchschlagspannung ist bei reinem Stickstoff in einem hochgradig inhomogenen Feld signifikant geringer als bei reinem Sauerstoff.

Die Ionisierungsenergien von Stickstoff (Molekül und Atom) sind größer als jene von Sauerstoff. Der Effekt lässt sich damit nicht erklären. Die Elektronegativität ist in beiden Fällen gleich. Auch hier könnte der zuvor genannte Stoßmechanismus bei Dipolen in einem inhomogenen Feld eine Rolle spielen. Es gibt Hinweise darauf, dass der bevorzugte Abbau von angeregten Dipolen umso leichter vor sich geht je größer ihr Dipolmoment ist. Da Stickstoffmolekül eine größere Polarisierbarkeit als Sauerstoffmolekül aufweist, ist eine Verringerung der Ionisierungsenergie nach obigem Modell vorstellbar, und somit kann eine niedrigere Durchschlagspannung erwartet werden, was in Übereinstimmung mit den Messergebnissen steht.

• Die Durchschlagspannungen bei Stickstoff/Sauerstoff-Gemischen sind in einigen Fällen höher als bei den reinen Gasen.

Dies wird auf eine mögliche Bildung von Stickoxiden zurückgeführt, welche bereits in Luft bei Barrierenentladungen mehrfach nachgewiesen wurden. Diese Stickoxide weisen eine höhere Komplexität der molekularen Struktur im Vergleich zu den Molekülen O₂ oder N₂ auf, wodurch die Anzahl der Rotations- und Schwingungsfreiheitsgrade erhöht wird. Inwieweit Elektronegativitäten der Stickoxide hier eine Rolle spielen ist schwer zu sagen, da die Angaben darüber zu unsicher sind.

• Die Beimischung von einem bestimmten Argon-Anteil zum Stickstoff/Sauerstoff-Gemisch führt zu einer Verbesserung der elektrischen Festigkeit.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden erstmals ternäre Gasgemische aus N₂, O₂ und Ar auf ihre dielektrischen Eigenschaften hin untersucht. Wie die Ergebnisse zeigen, kann durch Beimischung von einem bestimmten Argon-Anteil zum Stickstoff/Sauerstoff-Gemisch eine Verbesserung der elektrischen Festigkeit erzielt werden. Bei einem bestimmten Mischungsverhältnis (N₂/O₂/Ar – 75/2O/5 %) konnten in der Regel die höchsten Durchschlagspannungen erreicht werden. Dieser Effekt wird hier auf eine mögliche Bildung von Quasimolekülen oder Excimeren zurückgeführt. Dies ist vielleicht das interessantes Ergebnis dieser Arbeit, da hier unzählige Möglichkeiten für weitere Untersuchungen mit verschiedenen Zusammensetzungen von einfachen Gasmolekülen nahegelegt werden. Es ist nicht auszuschließen, dass sich bei Entladungen in bestimmten Gemischen von N_2/O_2 mit Edelgasen zunächst sehr kurzzeitig neutrale, angeregte oder geladene Moleküle bilden, die aufgrund ihrer ausgeprägten Elektronegativität (und/oder Elektronenaffinität) und vergrößerter Anzahl von Energieniveaus Elektronen einfangen oder deren kinetische Energie absorbieren, wodurch die Anzahl der Ionisationsvorgänge verringert und die Durchschlagspannung erhöht wird. Die Existenz solcher bisher nicht bekannter Moleküle könnte Gegenstand weiterer Untersuchungen auf diesem Gebiet sein und allenfalls zur Erreichung noch höherer Durchschlagspannungen führen.

In mehr Detail sind die Unterschiede der Durchschlagspannungen bzw. der relativen elektrischen Festigkeiten, die bei den Untersuchungen mit den drei verwendeten Feldanordnungen erhalten wurde, aus Tabelle 4 ersichtlich. Es wurde eine normierte elektrische Feldstärke berechnet (siehe Abschnitt 8.2), mit dem Ziel eine Vergleichbarkeit zum Standardisoliergas SF₆ zu erreichen. Unter Berücksichtigung aller verschiedener Einschränkungen (siehe Abschnitt 9) lässt sich daraus eine Abschätzung der relativen Festigkeit im Bezug auf SF₆ erhalten.

	Gleichspannungsbeanspruchung					
	homogenes Feld		quasi-homogenes Feld		inhomogenes Feld	
	positiv	negativ	positiv	negativ	positiv	negativ
N ₂	0,34	O,35	0,34	O,36	O,21	O,26
N ₂ /O ₂ (80/20 %)	O,35	O,33	0,38	0,40	O,32	O,31
N ₂ /O ₂ /Ar (75/20/5 %)	O,38	O,38	O,36	O,37	O,33	0,32

Tabelle 4: Relative elektrische Festigkeit dreier ausgewählter alternativer Isoliergase bezogen auf jene vom SF₆

Es ist auffallend, dass im quasi-homogenen Feld, im Unterschied zu beiden anderen Konfigurationen, mit dem Stickstoff/Sauerstoff/Argon-Gemisch nicht die höchsten Durchschlagspannungen erreicht werden konnten. Wie bereits im Abschnitt 8.5 erwähnt, sind diese Ergebnisse mit einer gewissen Einschränkung zu bewerten, da die beiden verwendeten Elektroden aus rostfreien Stählen vermutlich unterschiedlicher Zusammensetzung bestanden. Im Unterschied zum homogenen und inhomogenen Feld wurden hier aus fertigungs- bzw. versuchstechnischen Gründen Elektroden von verschiedenen Herstellern verwendet. Da, wie im Abschnitt 4.2 beschrieben, die Gasentladung vom Beginn an durch die Elektronenemission aus der Kathoden bestimmt wird und diese unter anderem vom Elektrodenmaterial abhängig ist, liegt die Vermutung nahe, dass hier ein anderer Elektronenaustritt vorhanden war. Durch eine unter Umständen verringerte Elektronenemission wird die Stoßwirkung der Elektronen geringer. Somit findet die Bildung der instabilen dreiatomigen Molekülen (im Gemisch mit Argon-Anteil) nicht in einem entsprechend großem Ausmaß statt.

11 Zusammenfassung

"Die Ideen entzünden einander wie die elektrischen Funken." Johann Jakob Engel

Die vorliegende Dissertation beschäftigt sich mit theoretischen und experimentellen Untersuchungen des Isoliervermögens von Gasen bzw. Gemischen bei Beanspruchung mit hoher Gleichspannung, wobei aus ökologischen und ökonomischen Gründen das Hauptaugenmerk auf umweltfreundliche Alternativen zum SF₆-Isoliergas gelegt wurde. Als Rahmen für diese Arbeit ist die Erforschung der grundlegenden Entwicklungsmöglichkeiten von gasisolierten Leitungen für hohe Gleichspannungen gegeben. Diese Technologie ist innerhalb der neuen Rahmenbedienungen der elektrischen Energietechnik als effiziente und umweltfreundliche Technologie zur Übertragung hoher Leistungen zu sehen.

Die Dissertation gliedert sich in mehrere Abschnitte von denen der erste sich mit der einführenden Problematik und dem Stand der Technik befasst. Im zweiten Abschnitt wird die vor dem Beginn dieser Untersuchungen durchgeführte umfangreiche systematische Beurteilungsmethode der nur für diese Anwendung geeigneten Gase, unter Berücksichtigung aller relevanten dielektrischen, chemisch-physikalischen und ökologischen Anforderungen an diese beschrieben, wobei die dielektrische Festigkeit im Vordergrund steht. Als Ergebnis dieser Beurteilung konnten, nach Berücksichtigung der Verfügbarkeit und des Preises der übrigen möglichen Alternativen, neben Luft auch Stickstoff, Sauerstoff und einige Edelgase als einzige Gase identifiziert werden, die allen gestellten Anforderungen gerecht werden (Übersicht der untersuchten Gase – siehe Abbildung 2). Die Beimischung eines Edelgases (Argon) zu Stickstoff/Sauerstoff-Gemischen stellt in dieser Form eine wesentliche Neuerung in der Hochspannungsisoliertechnik dar.

Um die, in der Diskussion der Ergebnisse dargelegten Überlegungen verständlich zu machen, folgt ein Kapitel über allgemeine gasphysikalische Zusammenhänge und Eigenschaften von atomaren Teilchen sowie ein Abschnitt aus der Gasentladungsphysik in dem die wichtigsten Vorgänge bei der Zündung einer Gasentladung und dabei verwendeten Ausdrücke dargelegt werden. Im darauffolgenden Kapitel werden dann die Durchschlagmechanismen beschrieben, wobei auf Vorgänge in einem homogenen bzw. in einem inhomogenen Feld getrennt voneinander eingegangen wird.

Im Kapitel 6 werden alle relevanten dielektrischen, chemisch-physikalischen Anforderungen an Isoliergase im Allgemeinen und an solche, die den legislativen Verpflichtungen bezüglich der Umweltverträglichkeit genügen müssen zusammengefasst.

Da gasförmige Isolierstoffe aufgrund ihrer speziellen atomaren Konsistenz nach einem Durchschlag sehr schnell ihre isolierenden Eigenschaften wiedererlangen, konnte bei dem expe-

ZUSAMMENFASSUNG

rimentellen Untersuchungen ihrer Durchschlagfestigkeit eine entsprechend hohe Anzahl an wiederholten Prüfungen durchgeführt werden. Damit wurden hohe Ansprüche an Versuchsplanung und -durchführung gestellt, wobei die Prüftechnik neuesten Anforderungen zu genügen hatte. Die entsprechenden Vorgangsweise dazu sind im Abschnitt 7 beschrieben. Zudem werden die durchgeführten elektronenmikroskopischen Untersuchungen der Elektrodenoberfläche wie auch des Elektrodenmaterials erläutert.

Im nächsten Kapitel wird dann zunächst auf die statistische Auswertung der Messergebnisse eingegangen, die mit relativ großem Aufwand durchgeführt wurde, um die Vertrauenswürdigkeit der letztlich erhaltenen Durchschlagwerte sicherzustellen. Im selben Kapitel werden dann die bei drei unterschiedlichen Elektrodenanordnungen durchgeführten Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen gezeigt, wobei der Homogenitätsgrad der untersuchten Felder von hochgradig homogen bis hochgradig inhomogen reicht. Auf diese Weise konnten unterschiedliche Erscheinungen und Vorgänge in den Gasen differenziert betrachtet werden. Eine Kurzdarstellung der Ergebnisse ist im vorangegangenen Kapitel zusammengefasst.

In der anschließenden Diskussion wird dann versucht Erklärungen für die aufgefundene "Effekte" bzw. für einige interessante, zum Teil unerwarteten Ergebnisse zu geben, wie z. B. die Tatsache, dass beim inhomogenen Feld die Durchschlagspannungen generell niedriger sind wenn die spitze Elektrode auf positivem Potential liegt, dass die Durchschlagspannungen von N2/O2-Gemischen in der Regel höher sind als bei den reinen Gasen oder dass die Beimischung von einem bestimmten Argon-Anteil zum Stickstoff/Sauerstoff Gemisch zu einer Verbesserung der elektrischen Festigkeit führt, wobei bei einem bestimmten Mischungsverhältnis (N2/O2/Ar - 75/2O/5 %) größtenteils die höchsten Durchschlagspannungen erreicht werden konnten. Wobei dies sehr schwierig ist, da man bei weitem nicht alle Vorgänge bzw. Reaktionen in solchen Entladungen kennt und von den bekannten die Reaktionswahrscheinlichkeiten nicht genügend genau gesichert sind.

Auf jeden Fall scheint es sinnvoll die Untersuchungen in dieser Richtung fortzusetzen d. h. auf weitere Gemische auszudehnen sowie eine Optimierung der Gemische vorzunehmen allenfalls unter Einbezug von Massenspektrometrie um gegebenenfalls höhere elektrische Festigkeit zu erreichen.

Literaturverzeichnis

[AdaO7]	Adapa R.; "Advanced HVDC Systems at ±800 kV and above"; Electric Power Research Institute (EPRI) –1013857 Final Report; 2007
[AllO2]	Allamagny P., et.al. L'Air Liquide Division Scientifique; <i>"Encyclopedie des Gaz - Gas Encyclopaedia"</i> Third Impression; Elsevier Science B.V.; ISBN: O-444-41492-4; Amsterdam; 2002
[And99]	Andersen T., Haugen H.K., Hotop H.; " <i>Binding Energies in Atomic Negative Ions: III</i> "; Journal of Physical and Chemical Reference Data; Volume 28; Number 6; pp. 1511– 1533; 1999
[Ans92]	D'Ans J., Lax E., Lechner M.D. (Herausgeber); "Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Band I: Physikalisch-chemische Daten: Band 1"; 4. Auflage; Springer Verlag; ISBN: 978-3540528951; Berlin; 1992
[Ari98]	Arillaga J.; "High Voltage Direct Current Transmission"; The Institution of Engineering and Technology; 2nd edition; ISBN: 978-0852969410; 1998
[AtkO6]	Atkins P., de Paula J.; "Atkins' Physical Chemistry"; Eighth Edition; Oxford University Press; ISBN 0-198-70072-5; New York; 2006
[Ber58]	Berg D., Works C.N.; "Effect of Space Charge on Electric Breakdown of Sulfur Hexafluoride in Nonuniform Fields"; AIEE Transactions No. 77; pp. 820-822; 1958
[Bey86]	Beyer M., Boeck W., Möller K., Zaengl W.; "Hochspannungstechnik - Theoretische und praktische Grundlagen"; Springer Verlag; ISBN 3-540-16014-0; Berlin; 1986
[Bla63]	Blair D.T., Bruce F.M., Tedford D.J.; "Some Factors Affecting the Static Breakdown Voltage of Uniform Field Spark Gaps"; Proceedings of VI International Conference on Ionization Phenomena in Gases; Paris; 1963
[BlaO4]	Blackman J., Kantamaneni R.; "EPA's SF ₆ Emission Reduction Partnership: Maximizing the Benefits of SF ₆ Emission Reductions for Electric Utilities"; Tenth International Symposium on Gaseous Dielectrics; Athens; Greece; 2004
[Boe73]	Boettcher C.J.; "Theory of Electric Polarization: Dielectrics in Static Fields"; Vol. 1; 2nd Edition; Elsevier Science Ltd; ISBN: 978-0444410191; 1973
[Boe75]	Boeck W.; "Volumen-Zeit Gesetz bei Stoßspannungsdurchschlag von SF₀"; ETZ, Elektrotechn. Z., Ausgabe: A 96; 1975
[Boe78]	Boettcher C.J.; "Theory of Electric Polarization: Dielectrics in Time dependent Fields"; Vol. 2; 2nd Edition; Elsevier Science Ltd; ISBN: 978-0444415790; 1978
[BoeO3]	Boeck W., Graf R., Finkel M.; "Effect of Surface Roughness and Curvature on Streamer Inception and Breakdown of N ₂ /SF ₆ Mixtures"; Seventh International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials; Nagoya; Japan; pp. 543-546; 2003
[BoeO4]	Boeck W., Blackburn T.R., Cookson A.H., Diessner A., Dorier F., Endo F., Ermel M., Feser K., Giboulet A., Girodet A., Halliday S., Hampton B.F., Koltunowicz W., Kranz H.G., Lopez-Roldan J., Lundgard L., Ming L., Meijer S., Neumann C., Peitsch R.,

Riechert U., Rutgers W., Schichler U., Slowikowska H.; "N2/SF6 Mixtures for Gas Insulated Systems"; CIGRÉ Brochure 260; 2004 [Bon97] Bonin K.D., Kresin V.V.; "Electric-Dipole Polarizabilities of Atoms, Molecules and Clusters"; World Scientific Publishing Co Pte Ltd; ISBN: 978-9810224936; 1997 [BraO4] Brandenburg R.; "Räumlich und zeitlich aufgelöste spektroskopische Untersuchungen an filamentierten und diffusen Barrierenentladungen"; Dissertation; Ernst-Moritz-Arndt Universität Greifswald; 2004 [Buc96] Buchner D.; "Der Energie-Durchschlagmechanismus in SF₆ bei steilen transienten Überspannungen"; VDI Fortschritt Berichte,; Reihe 21: Elektrotechnik; Br. 198; VDI Verlag; ISBN: 3183198215; Düsseldorf; 1996 [BunO3] Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft; "Die Industriegas-Verordnung"; BMLFUW; Wien; 2003 [Cap93] Cap F.; "Wie löst man Randwertprobleme in Physik und Technik"; Verlag: de Gruyter; ISBN-13: 978-3110129984; Berlin; 1993 [Chr90] Christophorou L.R., Pinnaduwage L.A.; "Basic Physics of Gaseous Dielectrics"; IEEE Transactions on Electrical Insulation; Vol. 25; No. 1; pp. 55-74; 1990 [Chr97] Christophorou L.R., Olthoff J.K., Green D.S.; "Gases for Electrical Insulation and Arc Interruption: Possible Present and Future Alternatives to Pure SF₆"; NIST Technical Note 1425; Washington, 1997 CIGRÉ SC 21, Working Group 21.12; "Calculation of the continuous rating of single [Cig86] core rigid type compressed gas insulated cables in still air with solar radiation"; Electra Nr. 106; pp. 23-31; 1986 [Cla96] Clavreul R; "Analysis of SF₆/N₂ Gas Mixture Decomposition By-Products in Electric Discharges"; Seventh International Conference on Dielectric Materials, Measurements and Applications; Bath; 1996 [Col07] Colliex C., Kohl H.; "Elektronenmikroskopie: Eine anwendungsbezogene Einführung"; Wissenschaftliche Verlagsges.; ISBN: 978-38047-2399-3; 2007 [Coo77] Cooke C.M., Wootton R.E., Cookson A.H.; "Influence of Particles on AC and DC Electrical Performance of Gas Insulated Systems at Extra-High-Voltage"; IEEE Transactions on Power Apparatus and Systems; Vol. PAS-96; Issue: 3; pp. 768-777; 1977 [Coo82] Cooke C.M., Nakata R., Ouyang M., Dale S.J., Garrity T.F.; "Compressed Gas Insulation for Advanced HVDC Transmission Equipment"; CIGRÉ Session, Reference 15-14; Paris; 1982 [Dat92] Datskos P.G., Carter J.G., Christophorou; "Ionization Coefficients in Selected Gas Mixtures of Interest to Particle Detectors"; J. Appl. Phys., Vol. 71; No. 1; pp. 15-21; 1992 [Das93] Dascalescu L.; "An Introduction to Ionized Gases, Theory and Applications"; Toyohashi University of Technology Press; Toyohashi; 1993 [DenO8] Deng Y., Han X., Liu Y.; "The Effects of Metastable Atoms on the Argon Glow Discharge at Atmospheric Pressure"; XVII International Conference on Gas Discharges and Their Applications; Cardiff; 2008 [DerO1] Dervos C.T., Vassiliou G.; "Byproducts in the Insulating Gaseous Matrix of a Gas"; in Gaseous Dielectrics IX Christophorou L.R. (Ed.); Kluwer Academic/Plenum Publishers; New York; pp. 403-412; 2001 [DiaO1] Diaz J.; Casanovas A.M.; Casanovas J.; "Spark Decomposition of the SF₆, SF₆/ N_2 Mixtures in Presence of Methane or Ethylene"; in Gaseous Dielectrics IX Christophorou L.R. (Ed.); Kluwer Academic/Plenum Publishers; New York; pp. 419-425; 2001 [Eng32]¹ v.Engel A., Steebeck M.; "Elektrische Gasentladungen I, Ihre Physik und Technik,

Grundgesetze"; Springer Verlag; Berlin; 1932 [Eng32]² v.Engel A., Steebeck M.; "Elektrische Gasentladungen II, Ihre Physik und Technik, Entladungseigenschaften und technische Anwendungen"; Springer Verlag; Berlin; 1932 [End8O] Endo F., Kichigawa T., Ishikawa K., Ozawa J.; "Dielectric Characteristics of SF₆ Gas for Application to HVDC Systems"; IEEE Transactions on Power Apparatus and Systems; Vol. PAS-99; Issue: 3; pp. 847-855; 1980 [Erm77] Ermel M.; "Der SF₆-Durchschlag im koaxialen Zylinderfeld bei Gleich- und Wechselspannung"; Dissertation; Technische Universität Berlin; Berlin; 1977 [Feh65] Fehnsenfeld F.C., Schmeltekopf A.L., Ferguson E.E.; "Some meausered Rates for Oxygen and Nitrogen Ion-Molecule Reactions of Atmospheric Importance, including $O^* + N_2 \rightarrow NO^* + N^{"}$; Planet. Space Sci.; Vol. 13; pp. 219-223; 1965 [FraO5] Franz B., Hiller H., Müller H., Öhmen H., Peters S.; "Ix1 der Gase - physikalische Daten für Wissenschaft und Praxis"; Herausgeber: Air Liquide Deutschland GmbH; Mönchengladbach; 2005 [Fro64] Frommhold L.; "Über verzögerte Elektronen in Elektronenlawinen, insbesondere in Sauerstoff und Luft, durch Bildung und Zerfall negativer Ionen (O)"; Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg; Fortschritte der Physik 12; pp. 597-643; 1964 [Fri75] Fricke J.; "Metastabile Atome und ihre Bedeutung für Laser-und Atmosphärenphysik"; Physik in unserer Zeit; Vol. 6, Issue 1, pp. 25-31, 1975 Fröhlich K.; "Strategic Agenda for CIGRÉ's Technical Activities"; Präsentation am [FroO9] CIGRÉ/IEC UHV Symposium, New Delhi; Indien; 2009 [Fuj89] Fujinami H., Takuma T., Yashima M., Kawamoto T.; "Mechanism and Effect of DC Charge Accumulation on SF6 Gas Insulated Spacers"; IEEE Power Engineering Review; Vol. 9; Issue: 7; p. 62; 1989 [Gae53] Gänger B.; "Der elektrische Durchschlag von Gasen"; Springer Verlag, Berlin; 1953 [Gal72] Gallimberti I.; "A Computer Model for Streamer Propagation"; J. Phys. D: Appl. Phys.; Vol. 5; 1972 [Gal83] Gallimberti I.; "Physical Models of Long Air Gap Breakdown Processes"; in Electrical Breakdown and Discharges in Gases: Fundamental Processes and Breakdown; Ed. Kunhardt E.E., Luessen L.H.; Plenum Press; ISBN: O-3O6-41194-6; New York; 1983 [Gal86]¹ Gallimberti I., Wiegart N.; "Streamer and Leader Formation in SF6 and SF6 Mixtures under Positive Impulse Conditions: I Corona Development"; J.Phys. D: Appl. Phys. 19; pp. 2351-2361; 1986 [Gal86]² Gallimberti I., Wiegart N.; "Streamer and Leader Formation in SF_6 and SF_6 Mixtures under Positive Impulse Conditions: II Streamer to Leader Transition"; J.Phys. D: Appl. Phys. 19; pp. 2363-2379; 1986 [Goc80] Gockenbach E.; "The Breakdown of Some New Gas Mixtures in Uniform and Nonuniform Fields"; Second International Symposium on Gaseous Dielectrics, Knoxville, Tennessee, U.S.A. March 9-13, 1980 [GlaO3] Glaubitz P. (Convenor), Stangherlin S. (Secretary), Bessede J.L., Degen W., Henriot J., Holm A., Mauthe G., Meguro M., Niemeyer L., O'Connell P., Pittriff M., Prieur P., Roethlisberger L., Sieber P., Theuleyre S.; " SF_6 Recycling Guide (Revision 2003)"; CIGRÉ Brochure 234; 2003 [GlaO5] Glaubitz P., Stangherlin S., Crawley D., Henriot J., Holm A., Jannick P., Justiz P., Meguro M., Probst R., Sieber P., Theoleyre S., Yokota T., Van der Zel L; "Guide for the Preparation of Customised Practical SF₆ Handling Instructions"; CIGRÉ Brochure 276; 2005

[GraO2]	Graf R.G.; "Isolationsverhalten von N_2 -SF ₆ -Gemischen für gasisolierte Anlagen"; Dissertation; Technische Universität München; 2002	
[Gue83]	Guenfoud O., Jordan I.B., Saint-Arnand R.; <i>"Atmospheric Ions and Positive Point</i> Corona"; Fourth International Symposium on High Voltage Engineering; Athens; Greece; 1983	
[HamO7]	Hama H., Hikosaka T., Okabe S., Okubo H.; "Cross-equipment Study on Charging Phenomena of Solid Insulators in High Voltage Equipment"; IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 14, No. 2, pp. 508-519; 2007	
[Har87]	Hara M., Adachi K., Tobata H.; "Particle Initiated Breakdown Characteristics of Conical Insulator in N2 Gas and N2/O2 Mixture under DC Voltage"; IEEE Transactions on Electrical Insulation Vol. EI-22 No. 1; pp. 87-96; 1987	
[Has96]	Hasegawa T., Yamaji K., Hatano M., Aoyagi H., Taniguchi Y., Kasayashi A.; "DC Dielectric Characteristics and Conception of Insulation Design for DC GIS"; IEEE Transactions on Power Delivery; Vol. 11; Issue: 4; pp. 1776-1786; 1996	
[Ηαυ81]	Hauschild W.; "Zur Ermittlung der Durchschlagwahrscheinlichkeit von Hochspannungs- isolierungen nach dem Vergrößerungsgesetz"; Z. elektr. Inform- und Energietechnik; pp. 313-348; Leipzig; 1981	
[Hav92]	Hauschild W., Mosch W.; "Statistical Techniques for High-Voltage Engineering"; IEE Power Engineering Series; Verlag: Institution of Engineering and Technology; ISBN: 978-0863412059; 1992	
[Hay10]	Haynes W. M. (Herausgeber); "CRC Handbook of Chemistry and Physics"; 91st Edition; Taylor & Francis; ISBN: 978-1439820773; 2010	
[Hie91]	Hiesinger H.; "Der Hochfrequenz-Durchschlagmechanismus in SF ₆ bei schwingenden transienten Überspannungen"; VDI Fortschritt-Berichte,; Reihe 21: Elektrotechnik; Bd. 99; VDI Verlag; ISBN: 3181499218; Düsseldorf; 1991	
[HikO8]	Hikita M., Ohtsuka S., Yokoyama N., "Effect of Electrode Surface Roughness and Dielectric Coating on Breakdown Characteristics of High Pressure CO ₂ and N ₂ in a Quasi-Uniform Electric Field"; IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation; Vol. 15; No. 1; pp. 234-250; 2008	
[HinO2]	Hinterholzer T.; "Der Durchschlag in SF6 unter Einfluss der Raumladungsstabilisierung"; Dissertation Technische Universität München; München; 2002	
[HirO1]	Hirose M., Hara S., Makino Y.; "Outline of the Kii Channel HVDC Link"; Power Engineering Society Summer Meeting 2001; Vol. 1; pp. 349-362; 2001	
[Hoc1O] ¹	Hochegger U., Imamovic D., Muhr M.; "Statistisches Isolierverhalten umweltscho- nender alternativer Isoliergase"; 11. Symposium Energieinnovation "Alte Ziele - Neue Wege"; Kurzbandfassung; Verlag der TU Graz ISBN: 978-3-85125-083-1; Graz; 2010	
[Hoc1O] ²	Hochegger U.; "Statistische Analyse alternativer Isoliergase unter hoher Gleich- spannung"; Diplomarbeit; Technische Universität Graz; Juni 2010	
[HoiO7]	Hoinkis J., Lindner E.; "Chemie für Ingenieure"; Dreizehnte Auflage; Wiley-VCH Verlag; ISBN 978 - 3-527-31798-1; Weinheim; 2007	
[Hun89]	Hunter S.R., Carter J.G., Christophorou L.R.; "Electron Attachment and Ionization Coefficients and Electron Drift Velocities in BF_3 and SiF_4 "; J. Appl. Phys.; Vol. 65; No. 5; pp. 1858-1865; 1989	
[ImaO1]	Imano A.M., Feser K; "The Effect of a Particle Contaminated Spacer Surface on the Dielectric Strength in SF ₆ /N ₂ Gas Mixtures"; in Gaseous Dielectrics IX Christo- phorou L.R. (Ed.); Kluwer Academic/Plenum Publishers; New York; pp. 377-382; 2001	
[Ima10] ¹	Imamovic D, Kern T. Muhr M.; "System and Technology Comparison of UHV Transmission Concepts"; 2010 International Conference on High Voltage	

	Engineering and Applications; New Orleans; U.S.A.; October 11-14, 2010			
[lma10]²	Imamovic D., Muhr M.; "Dielektrische Eigenschaften von Isoliergasen für HGÜ-Anwen- dungen"; ETG Fachtagung: Isoliersysteme bei Gleich- und Mischfeldbeanspruchung; Paper 2.2; Köln, 2010			
[Int96]	Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC): "The Science of Climate Change"; Contribution of Working Group I to the Second Assesment Report of the IPCC; p. 121; 1996			
[Ita78]	Itaka T., Araki T., Hara T.; "Heat Transfer Characteristics for Gas Spacer Cables"; IEEE Transactions on Power Apparatus and Systems; Vol. PAS-97; No. 5; pp. 1579- 1585; 1978			
[IwaO8]	Iwasaki M., Matsudaira Y., Takeda K., Ito M., Miyamoto E., Yara T., Uehara T., Hori M.; "Roles of Oxidizing Species in an Nonequilibrium Atmospheric-Pressure Pulsed Remote O ₂ /N ₂ Plasma Glass Cleaning Process"; Journal of applied Physics; Vol. 103; pp. O23303 - O23303-7; 2008			
[Jäg68]	Jäger H., Gebauer R.; "Ursachen der Intensitätssymmetrien des Wasserstoff-Stark- Effektes im Querfeld"; Acta Physica Austrica 27; Springer Verlag; pp. 357-368; 1968			
[Jam80]	James D.R., Christophorou L.R., Mathis R.A.; "New Unitary and Multicomponent Gaseous Dielectrics"; in Gaseous Dielectrics II Christophorou L.R. (Ed.); Pergamon Press; New York; pp. 115-126; 1980			
[JinO5]	Jinno M., Takubo S., Hazata Y., Kitsinelis S., Motomura H.; "Nitrogen: a Possible Substitute for Mercury as a UV-Emitter for Mercury-Less Low-Pressure Discharge Fluorescent Lamps Using Penning-Like Energy Transfer"; J. Phys.D: Appl. Phys. 38; pp 3312-3317; 2005			
[Joh71]	Johnson P.D.; "A Measurement of the Lifetime of the 1s5 Argon Metastale in Argon at Atmospheric Pressure"; Physics Letters A; Vol. 34; Issue 7, pp. 389-390; 1971			
[Kah88]	Kahle M.; " <i>Elektrische Isoliertechnik</i> "; 1. Auflage; VEB Verlag Technik; ISBN: 3-341- OO942-O; Berlin; 1988			
[Kap55]	Kapzov N.A.; " <i>Elektrische Vorgänge in Gasen und Vakuum</i> "; Hochschulbücher für Physik; Herausgegeben von Franz X. Eder und Robert Rompe; Band 15; VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften; Berlin; 1955			
[Ker10]	Kern T.; "System- und Technologievergleich von UHV-Übertragungssystemen"; Diplom- arbeit, Technische Universität Graz; 2010			
[KicO8]	Kickelbick G.; "C <i>hemie für Ingenieure</i> "; Verlag Pearson Studium; ISBN: 978-3-8273- 7267-3; München; 2008			
[KimO9]	Kim C.K., Sood V.K., Jang G.S., Lim S.L., Lee S.J.; <i>"HVDC Transmission: Power</i> <i>Conversion Applications in Power Systems"</i> ; John Willey & Sons (Asia) Pte Ltd; IEEE Press; ISBN: 978-0-470-82295-1; Singapore; 2009			
[Kin86]	Kindersberger J.; "The Statistical Time Lag to Discharge Inception in SF_6 "; Dissertation; TU München; 1986			
[KinO8] ¹	Kindersberger J., Lederle Ch.; "Surface Charge Decay on Insulators in Air and Sulfur- hexafluorid - Part I: Simulation"; IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation; Vol. 15; No. 4; pp. 941 948; 2008			
[KinO8] ²	Kindersberger J., Lederle Ch.; "Surface Charge Decay on Insulators in Air and Sulfur- hexafluorid - Part II: Measurement"; IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation; Vol. 15; No. 4; pp. 949 957; 2008			
[KleO8]	Kleppmann W.; Taschenbuch Versuchsplanung - Produkte und Prozesse optimieren"; 5. überarbeitete Auflage; Hanser; ISBN: 978-3-446-41595-9; 2008			
[Kre95]	Kreuger F.H.; "Industrial High DC Voltage"; Delft University Press			
ISBN 90-407-1110-0; Delft; 1995

- [KufOO] Kuffel E.; Zaengl W.S.; Kuffel J.; *"High Voltage Engineering, Fundamentals*" Second Edition; Butterworth-Heinemann; ISBN 0-7506-3634-3; Oxford; 2000
- [KynO4] Kynast E., Juhre K.; "N2 and N2/CO2 Mixture in Gas Insulated Compartments under High Pressure"; Tenth International Symposium on Gaseous Dielectrics; Athens, Greece; 2004
- [Lec65] Leckenby R.E., Robbins E.J.; "The Observation of Double Molecules in Gases"; Proc. R. Soc. Lond.; A 291; pp. 389-412; 1966
- [LedO5] Lederle C., Kindersberger J.; "The Influence of Surface Roughness and Dielectric Coating on AC and DC Breakdown Voltage in SF₆"; Proceedings of the XIVth International Symposium on High Voltage Engineering; Paper I-O2; Beijing; China; 2005
- [Lev10] Levin I., Naegler T., Heinz R., Osusko D., Cuevas E., Engel A., Ilmberger J., Langefelds R.L., Neininger B., v.Rohden C., Steele L.P., Weller R., Worthy D.E., Zimov S.A.; "The Global SF₆ Source Inferred from Long-term High Precission Atmospheric Measurements and its Comparison with Emission Inventories"; Atmospheric Chemistry and Physics 10; pp. 2655-2662; 2010
- [Llo72] Lloyd C.R., Teubner P.J.O., Weigold E., Hood S.T.; "Excitation of the First Excited State in Argon by Electron Bombardment"; Journal of Phys. B: At. Mol. Phys. 5 L44; 1972
- [Mac99] Macdougall H., Ruthven D.; "Sorbtion and Diffusion of SF₆ in Silicalite Crystals"; Chemistry and Material Science; Adsorbtion; Kluwer Academic Publishers; Vol. 5; Number 4; pp. 369-372; 1999
- [Mai94] Maiss M., Levin I.; "Global Increase of SF₆ Observed in the Atmosphere"; Geophysical Research Letter; Vol. 21; pp. 569-572; 1994
- [MakO1] Makino Y., Hara S., Hirose M.; "Commisioning of the Kii-Channel HVDC Link, Application of new HVDC Technology and Operating Experience"; Seventh International Conference on AC-DC Power Transmission (IEE Conf. Publ. No. 485); pp. 214-219; 2001
- [MatO6] Matsuda T., Sato T., Motomura H., Jinno M.; "Penning-Like Energy Transfer Between Argon and Nitrogen"; Proc. of XXIInd Int. Symp. on Discharges and Electrical Insulation in Vacuum; pp. 681-684; Xi'an; China; 2006
- [Mau96] Mauthe G. et al.; " SF_{δ} and the Global Atmosphere"; CIGRE TF 01, WG 23.10; Electra No. 164; pp. 121-131; 1996
- [Mee78] Meek J.M., Craggs J.D.; "Electrical Breakdown of Gases"; John Wiley & Sons Ltd; ISBN:978-0471995531; 1978
- [Men78] Menju S., Takahashi K; "DC DIelectric Strength of a SF₆ Gas Insulated System"; IEEE Transactions on Power Apparatus and Systems; Vol. PAS-97; Issue: 1; pp. 217-224; 1978
- [MerO3] Mersiowsky I.; "SF₀-GIS Technologie in der Energieverteilung Mittelspannung"; Ökobilanzstudie im Auftrag von ABB, AREVA T&D, EnBW Regional, e.on Hanse, RWE, Siemens und Solvay Fluor und Derivate; Hannover; 2003
- [MesO2]¹ Messerer F.; "Gas-Insulated Substation (GIS) for HVDC"; Fortschritt-Berichte VDI; Reihe 21 Elektrotechnik; Nr. 319; VDI Verlag; ISBN 3-18-331921-7; Düsseldorf; 2002
- [MesO2]² Messerer F., Finkel M., Boeck W.; "Surface Charge Accumulation on HVDC-GIS Spacer"; IEEE International Symposium on Electrical Insulation; pp. 421-425; Boston; U.S.A.; 2002
- [Min86] Minaguchi D., Ginno M., Itaka K., Furukawa H., Ninimiya K., Hayashi T.; "Heat Transfer Characteristics of Gas-insulated Transmission Lines"; IEEE Transactions on Power Delivery; Vol. 1; No. 1; pp. 1-9; 1986

[Moo61]	Moon P., Spencer D.E.; <i>"Field Theory for Engineers</i> "; Verlag: Van Nost. Reinhold, U.S.; ISBN-13: 978-0442054892; New York; 1961
[Moo71]	Moore C. E.; "Atomic Energy Levels: As Derived from Analyses of Optical Spectra. Volume I_ The Spectra of Hydrogen, Deuterium, Tritium, Helium, Lithium, Beryllium, Boron, Carbon, Nitrogen, Oxygen, Flourine, Neon, Sodium, Magnesium, Aluminium, Silicon, Phosphorus, Sulphur, Chlorine; Argon; potassium; Calcium; Scandium, Titanium and Vanadium."; Verlag: United Stated Department of Commerce; Auflage: Re-Issue; 1971
[MorO4]	Morales-Acevedo A.; Perez-Sanchez G.F.; Hurtado M.A.; "On the Role of O ₂ During Thermal Oxynitridation of Silicon in N ₂ O at High Pressure and Temperature"; Semicon- ductor Science Technology; Vol. 19; No. 10; pp. 1207-1212; 2004
[Mos79]	Mosch W., Hauschild W.; "Hochspannungsisolierungen mit Schwefelhexafluorid", VEB Verlag Technik Berlin, ISBN 13: 978-3778505403, Berlin 1979
[Mue61]	Müller-Hillerbrand D., Ryzko H.; "The Influence of Chemical Products left by Spark in the Air on the Breakdown Voltage of enclosed Air Gaps"; Proceedings of V Interna- tional Conference on Ionization Phenomena in Gases; München; Germany; pp. 1065; 1961
[MuhO1]	Muhr M., Neges E., Knollseisen G.; "SF₀ Technologie in der elektrischen Energiever- sorgung"; VEÖ-Studie durchgeführt am Institut für Hochspannungstechnik an der Technischen Universität Graz; Graz; 2001
[Mul34]	Mulliken R.S.; "A New Electroaffinity Scale: Together with Data on Valence States and on Valence Ionization Potentials and Electron Affinities"; The Journal of Chemical Physics 2; No. 11; pp. 782-793; 1934
[Nag90]	Nagle J.K.; "Atomic Polarizability and Electronegativity."; Journal of the American Chemical Society; Volume 112; Number 12; pp. 4741–4747; 1990
[Nak83]	Nakanishi K., Yoshioka A., Arahata Y., Shibuya Y.; "Surface Charging on Epoxy Spacer at DC Stress in Compressed SF ₆ Gas"; IEEE Trans. Power App. and Syst.; Vol. PAS-102; pp. 3919-3927; 1983
[Nie89]	Niemeyer L., Ullrich L., Wiegart N.; "The Mechanism of Leader Breakdown in Electro negative Gases"; IEEE Transactions on Electrical Insulation; Vol. 24; No. 2; pp. 309- 324; 1989
[Nie98]	Niemeyer L.; "A Systematic Search for Insulation Gases and their Environmental Evaluation"; Gaseous Dielectrics VIII; Edited by Christophorou and Olthoff; ISBN: O- 306-46056-4; Plenum Press; New York; 1998
[OkaOO]	Okabe S., Shimoda N., Kawashima T., Yuasa S., Utsumi T., Nukaga J., Endo F., Saitoh K. "Surface Potential and Accumulated Surface Charge of Insulator under DC Stress in SF_{δ} Gas"; Tenth Asian Conference on Electrical Discharge; F-614; pp. 383-386; Kyoto; 2000
[OkuO2]	Okubo H.; "Partial Discharge and Breakdown Mechanisms in Ultra-dilute SF ₆ and PFC Gases Mixed with N ₂ Gas"; J. Phys. D: Appl. Phys.; Vol. 35; pp. 2760-2765; 2002
[OkuO3]	Okubo H., Koshino N., Hayakawa N.; <i>"Electrical Insulation Characteristics of</i> CO ₂ and CO ₂ Gas Mixtures under Non-uniform Electric Field"; Proceedigs of Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena; Albuquerque; NM; U.S.A; 2003
[OkuO4]	Okubo H., Hayakawa N.; "Dielectric Characteristics and Electrical Insulation Design Techniques of Gases and Gas Mixtures as Alternatives to SF ₆ "; Tenth International Symposium on Gaseous Dielectrics; Athens; Greece; 2004
[Osm05]	Osmokrovic P., Vasic A.; " <i>Anomalous Paschen Effect</i> "; IEEE Transactions on Plasma Science; Vol. 33; No. 5; pp. 1672-1676; 2005
[Pau6O]	Pauling L.; "Nature of the Chemical Bond"; Third Edition; Cornell University Press;

	Ithaca; New York; 1960
[Ped74]	Pedersen A., Karlsson P.W., Bregnsbo E., Nielsen T.M.; "Anomalous Breakdown in Uniform Field Gaps in SF ₆ " IEEE Transactions on Power Apparatus and Systems; Vol.: PAS-93; Issue: 6; pp. 1820 - 1826; 1974
[Pen57]	Penning F.M.; " <i>Elektrische Gasentladungen</i> " Reihe Philips Technische Bibliothek; Philips Verlag; Eindhoven; 1957
[Pes68]	Peschke E.; "Der Durch- und Überschlag bei hoher Gleichspannung in Luft"; Disser- tation; Technische Hochschule München; München; 1968
[Pfa70]	Pfau S., Rutscher A.; "Wirkungsquerschnitte für die Penning-Ionisation von H2, N2, Ar, Xe und Hg durch metastabile Neonatome"; Ann. Physik 7. Folge, Band 25; 1970
[PfeO4]	Pfeiffer W., Schoen D.; "Requirements for Gaseous Insulation for Application in GITL Considering N_2 , N_2O and CO_2 with Low Content SF_6 "; IEEE International Symposium on Electrical Insulation; Indianapolis; IN; U.S.A.; 2004
[PolO7]	Poling B.E.; Prausnitz J.M.; O'Connell J.P.; "Gases and Liquids"; Fifth Edition; Mc Grow Hill; ISBN: 007-118971-2; 2007
[Pri82]	Prinz H.; <i>"Hochspannungsfelder"</i> ; Verlag: R.Oldenbourg Verlag GmbH; ISBN: 978- 34863-8111-5, München; 1982
[Pup7O]	Pupke H.; <i>"Elementare Prozesse in Gasen und in Grenzschichten"</i> ; Mathematisch- naturwissenschaftliche Bibliothek; BSB B. G. Teubner Verlagsgesellschaft; Leipzig; 1970
[Qiu93]	Qiu Y., Chalmers I.D., Li H.M., Feng Y.P., Wu Z., Zhou L.M.; "Space Charge Effect on Impulse Breakdown of SF ₆ , N ₂ and SF ₆ /N ₂ in Highly Non-uniform Field Gap"; Eighth International Symposium on High Voltage Engineering; Yokohama Japan; 1993
[Rae64]	Raether H.; "Electron Avalanches and Breakdown in Gases"; Butterworths Advanced Physics Series; Butterworths; London; 1964
[Rai91]	Raizer Y.P.; "Gas Discharge Physics"; Corrected Edition; Springer Verlag; ISBN: 978- 3540194620; Berlin, 1991
[RamO9]	Ramakrishna V., Sen S.; "Development of 1200 kV Transmission System in India"; Second International IEC/CIGRE UHV Symposium; New Delhi, India; 2009
[RieO8]	Riedel P.; "Basic Design Aspects of Ballia-Bhiwadi 2500 MW HVDC Power Transmisison System"; CEPSI 2008 —The Conference of Electric Power Supply Industry, Macau, China; 2008
[Roc58]	Rochow E.G.; Allred A.L.; "A Scale of Electronegativity Based on Electrostatic Force"; Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry; Vol. 6; No. 4; pp. 264-268; 1958
[Sab98]	Sabot A. (Convenor), Kołtunowicz W. (Secretary), et.al.; "Insulation co-ordination of GIS: Return of experience, on site tests and diagnostic techniques"; Electra Nr. 176; 1998
[SacO9]	Sachs L., Hedderich J.; "Angewandte Statistik - Methodensammlung mit R"; 13. Auflage; Verlag: Springer; ISBN: 978-3540405550; Heidelberg; 2009
[SanO9]	Santiago I., Calzada M.D.; "Measurement of Metastable Atom Populations Along an Argon Plasma Column Generated at Atmospheric Pressure"; IEEE Transactions on Plasma Science, Vol. 37, No. 6; pp. 790-796; June 2009
[Sch22]	Schwaiger A.; "Beitrag zur elektrischen Festigkeitslehre"; Arch. Elektrotechn. 11; pp. 41- 50; 1922
[Sch23]	Schumann W.O.; "Elektrische Durchbruchfeldstärke von Gasen: theoretische Grundlagen und Anwendung"; Verlag von Julius Springer; Berlin; 1923
[Sch68]	Schultz P.; "Elektronische Vorgänge in Gasen und Festkörpern"; Verlag G. Braun

Karlsruhe; 1968 Scheffler E.; "Statistische Versuchsplanung und -auswertung"; 3. neu bearbeitete und [Sch97] erweiterte Auflage; Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie; ISBN: 3-342-00366-9; Stuttgart; 1997 [SchO3] Schoen D.; "Untersuchungen von Isoliergasgemischen für gasisolierte Energieübertragungsleitungen mit oszillierender Steilstoßspannung"; VDE Verlag; ISBN: 3-80007-2803-6; Berlin; 2003 [Sir55] Sirotinski L.I. (Gesamtredaktion), Akopjan A.A., Butkewitsch G.W., Dmochowskaja L.F., Kucharkin E.S., Lebedew G.A, Rasewig D.W., Sergejew A.S.; "Hochspannungstechnik, Band I, Teil 1: Gasentladungen"; VEB Verlag Technik Berlin; 1955 [Smi97] Smith B; "Mixed Gas Reclamation"; Sulphur Hexafluoride Gas Recycling Handbook; Cryoquip Murrieta; 1997 [Sob10] Sobotka A., Drössler L., Lenk M., Prager L., Buchmeiser R.; "An Open Argon Dielectric Barrier Discharge VUV-Souerce"; Plasma Process. Polym.; pp. 650-656; 2010 [TayO8] Taylor R.L.; "HVDC Project Listing"; IEEE Transmission und Distribution Commitee -Report May 2008, heruntergeladen @ http://ieeexplore.ieee.org; am 19.08.2009; 2008 [TroO1] Trompeter F.J.; "Barrierenentladung zum Abbau von Schadstoffen in motorischen Verbrennungsabgasen"; Dissertation; Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen; 2001 Ushakov V.Y.; "Insulation of High-Voltage Equipment"; Power Systems Serie; Springer [UshO4] Verlag; ISBN: 3-540-20729-5; Berlin Heidelberg; 2004 [WarO5] Wartmann S, Harnisch J.; "Reduction of SF₆ Emissions from High and Medium Voltage Electrical Equipment in Europe"; Ecofys Studie; Nürnberg; 2005 [Wie73] Wieland A.; "Gasdurchschlagmechanismen in elektronegativen Gasen (SF₆) und in Gasgemischen"; ETZ-A Bd. 94; pp. 370-373; 1973 [Wie85] Wiegart N.; "A Semi-Empirical Leader Inception Model for SF₆"; Proceedings of the VIII International Conference on Gas Discharges and Their Application; Pergamon Press; Oxford; 1985 [Wie88]¹ Wiegert N., Niemeyer L., Pinnekamp F., Boeck W., Kindersberger J., Morrow R., Zaengl W., Zwicky M., Gallimberti I., Boggs S.A.; "Inhomogeneous Field Breakdown in GIS - the Prediction of Breakdown Probabilities and Voltages Part I: Overview of a Theory for Inhomogeneous Field Breakdown in SF₆"; IEEE Transactions on Power Delivery; Vol. 3; No. 3; pp. 923-930; 1988 [Wie88]² Wiegert N., Niemeyer L., Pinnekamp F., Boeck W., Kindersberger J., Morrow R., Zaengl W., Zwicky M., Gallimberti I., Boggs S.A.; "Inhomogeneous Field Breakdown in GIS - the Prediction of Breakdown Probabilities and Voltages Part II: Ion Density and Statistical Time Lag"; IEEE Transactions on Power Delivery; Vol. 3; No. 3; pp. 931-938; 1988 [Wie88]³ Wiegert N., Niemeyer L., Pinnekamp F., Boeck W., Kindersberger J., Morrow R., Zaengl W., Zwicky M., Gallimberti I., Boggs S.A.; "Inhomogeneous Field Breakdown in GIS - the Prediction of Breakdown Probabilities and Voltages Part III: Discharge Development in SF₆ and Computer Model of Breakdown"; IEEE Transactions on Power Delivery; Vol. 3; No. 3; pp. 939-946; 1988 [YonO9] Yongwei L., Kang Z., Li L., Jiang H.; "Design of ±800 kV Transmission Line"; Interna tional Conference on UHV Transmission Technology; Beijing, China; 2009