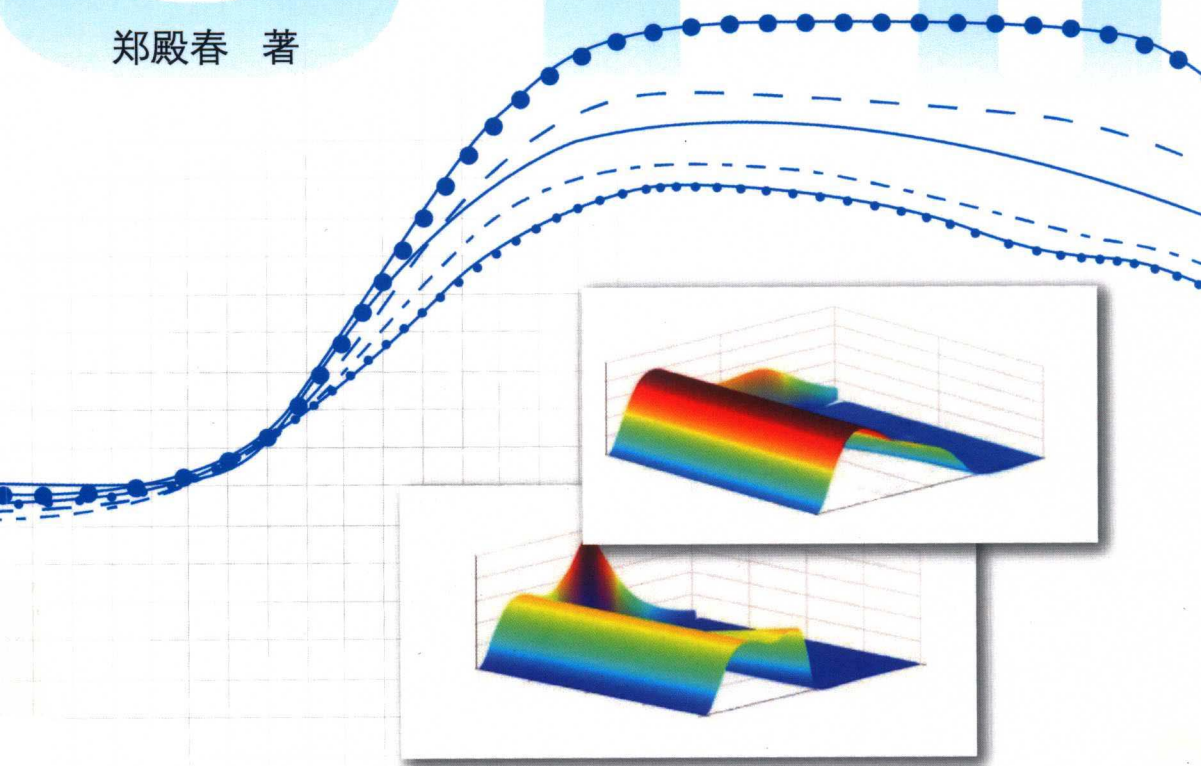


SF_6 介电特性及应用

郑殿春 著



科学出版社

SF₆介电特性及应用

郑殿春 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书阐述 SF_6 分子结构、 SF_6 气体放电机理以及分解产物种类,同时论述 SF_6 及其混合气体间隙放电过程的分析方法,展现其放电过程的触发、带电粒子行为、气体组分与激励源的关联性,并分析纳秒脉冲电压和高频电压下的介质覆盖电极 SF_6 放电现象和非线性特征,依据电介质理论和流体力学方法分析超临界流体氮 ($p_c=1\sim 5\text{MPa}$, $T_c=127\sim 307\text{K}$) 的放电过程,并简述 SF_6 绝缘变压器绕组温升计算方法,以及 SF_6 断路器灭弧室喷口场量对介质恢复的影响。

本书可以作为高等院校高电压与绝缘技术专业的硕博研究生教材,也可供从事高电压电介质放电现象研究的科技工作者与高压电气绝缘配合及结构设计的工程师参考。

图书在版编目(CIP)数据

SF_6 介电特性及应用/郑殿春著. —北京:科学出版社, 2019.1

ISBN 978-7-03-058517-2

I. ①S… II. ①郑… III. ①六氟化硫气体-介电性质-研究 IV. ①TM213

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 184383 号

责任编辑:余 江 于海云 / 责任校对:王萌萌

责任印制:吴兆东 / 封面设计:迷底书装

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京虎彩文化传播有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2019 年 1 月第 一 版 开本: 720×1000 B5

2019 年 1 月第一次印刷 印张: 19 1/2

字数: 462 000

定价: 128.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

前 言

虽然科学家及相关领域的工程师一直在努力研究开发 SF_6 的替代电介质,但是 SF_6 仍然是目前不可或缺的电工材料。因此深入探索 SF_6 电气性能,对以 SF_6 为绝缘介质的电气产品设计制造、运行维护以及回收技术具有实用价值。针对 SF_6 及其混合气体放电过程的理论分析,可以加深对其放电机理的认识,有助于更合理地开发和拓宽其应用领域,对充分利用 SF_6 性能、优化设计制造电气产品具有指导意义。极端条件下 SF_6 放电现象已经受到相关学者的关注,系统激励源的多样性、电极构型的复杂性、工况环境的苛刻性导致 SF_6 放电现象和规律探索更趋于朝着深度与广度方向发展,而 SF_6 介电特性表征、放电触发、轨迹演化及其控制机制也同样是相关学者关注的热点。作者将多年的气体放电研究成果归纳总结撰写成此书。

第 1 章简要论述 SF_6 气体应用现状、面临的挑战以及发展趋势。

第 2 章详细阐述 SF_6 分子结构、电击穿特性、分解物种类及其毒性预防等技术措施。

第 3 章采用 FD-FCT 方法对 SF_6 间隙放电过程进行理论分析,详细阐明 SF_6 间隙放电过程种子电子布置、放电触发、带电粒子产生、复合、附着、光致电离以及放电轨迹演化的过程。

第 4 章理论分析纳秒脉冲电压作用下的电极介质覆盖 SF_6 放电过程,获得了纳秒脉冲的电压幅值及上升沿、气隙距离、覆盖层的厚度及相对介电常数、压强等参数下的 SF_6 放电特性,以及放电过程带电粒子的运动行为与间隙电场的依赖关系。

第 5 章运用非线性理论方法,分析 SF_6 气体放电过程的复杂性,阐述电极覆盖高频激励下的 SF_6 气体放电的多样性、多尺度性及混沌现象。

第 6 章运用分形几何理论对短气隙尖-板电极 SF_6 放电通道分叉现象进行分析,证明 SF_6 气隙放电通道分叉演化与控制参量的制约关系。

第 7 章论述并给出 SF_6 混合气体电气间隙放电特性的研究方法和实验结果。

第 8 章数值分析 SF_6 混合气体间隙放电过程电子布置、放电触发、带电粒子产生、复合、附着、光致电离以及放电轨迹演化的过程。

第 9 章基于气体放电理论和流体力学方法分析研究超临界流体氮 ($p_c=1\sim 5\text{MPa}$, $T_c=127\sim 307\text{K}$) 的放电特性,获得了放电过程参量与控制参数的制约关系。

第 10 章论述 SF₆ 绝缘变压器的温升计算方法。

第 11 章简述 SF₆ 灭弧特性、灭弧室喷口场分析等内容。

本书第 1~10 章由哈尔滨理工大学郑殿春撰写；第 11 章由新东北电气集团高压开关设备有限公司工艺院刘志勇撰写。

由于作者水平有限，书中难免存在不足之处，请同仁不吝赐教，感谢不尽。

作 者

2017 年 10 月于哈尔滨

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 SF ₆ 应用现状	1
1.2 SF ₆ 与 PFC 混合气体	3
1.3 发展趋势	3
第 2 章 SF ₆ 击穿特性	5
2.1 SF ₆ 分子结构	5
2.2 带电粒子产生与消失	6
2.3 均匀电场下 SF ₆ 击穿	8
2.4 自持放电与流注	10
2.5 极不均匀电场下 SF ₆ 击穿	13
2.6 稍不均匀电场 SF ₆ 击穿	15
2.7 脉冲电压下 SF ₆ 的击穿特性	16
2.8 电极表面状态、导电微粒对 SF ₆ 气体击穿特性的影响	18
2.9 SF ₆ 气体击穿电压估算方法	22
2.10 SF ₆ 气体分解物与毒性	23
第 3 章 SF ₆ 间隙放电特性	28
3.1 数学模型	28
3.2 FCT 法与求解	29
3.3 SF ₆ 间隙放电特性	30
3.3.1 平板电极均匀电场	30
3.3.2 棒-板电极 SF ₆ 放电过程	37
3.4 纳秒脉冲电压下 SF ₆ 间隙放电特性	44
3.4.1 SF ₆ 间隙放电行为特征	45
3.4.2 初始条件对放电过程的影响	49
第 4 章 纳秒脉冲电压电极介质覆盖 SF ₆ 放电特性	59
4.1 纳秒脉冲电压气体放电机理	59
4.1.1 流注机理	59
4.1.2 电子崩链模型	59
4.1.3 逃逸电子模型	60
4.1.4 快速电离波理论	61
4.2 纳秒脉冲电压下对称电极介质覆盖 SF ₆ 放电特性	61
4.2.1 模型	62

4.2.2	MacCormack 算法	64
4.2.3	边界条件	66
4.3	电极介质覆盖放电影响因素	67
4.3.1	纳秒脉冲电压幅值的影响	67
4.3.2	纳秒脉冲电压上升沿的影响	70
4.3.3	气隙尺度的影响	72
4.3.4	介质覆盖层参数的影响	75
4.3.5	气体压强的影响	79
4.4	非对称电极介质覆盖 SF_6 放电特性	83
4.4.1	电压幅值的影响	83
4.4.2	脉冲电压上升沿的影响	87
4.4.3	气隙尺寸的影响	91
4.4.4	覆盖介质层厚度的影响	93
4.4.5	介电常数的影响	95
4.4.6	压强的影响	97
第 5 章	介质覆盖 SF_6 放电非线性行为	100
5.1	混沌概念	100
5.1.1	Hopf 分岔	100
5.1.2	混沌现象	100
5.1.3	最大李雅普诺夫指数	101
5.2	介质覆盖 SF_6 短间隙放电模型	102
5.2.1	SF_6 电负性气体放电过程表述	102
5.2.2	非线性方程的 SG 算法	104
5.3	电极覆盖 SF_6 短气隙放电过程的时空行为	105
5.3.1	电极覆盖 SF_6 短气隙放电动力学特性	105
5.3.2	电荷输运与放电电流脉冲的关系	107
5.4	影响因素	108
5.4.1	电压幅值的影响	108
5.4.2	电压频率的影响	109
5.4.3	气隙尺寸的影响	110
5.4.4	介质 ϵ_B 的影响	112
5.5	SF_6 短气隙放电的时空特征	112
5.6	SF_6 短气隙放电的混沌演化	119
5.6.1	准周期道路通向混沌的演化	119
5.6.2	倍周期道路通向混沌的演化	124

第 6 章	SF ₆ 放电轨迹的分岔现象	129
6.1	气体放电经典理论	129
6.1.1	汤逊理论	129
6.1.2	流注理论	130
6.1.3	非均匀电场的气隙击穿	130
6.2	SF ₆ 气体放电轨迹与分形	132
6.3	SF ₆ 放电过程的分形表征	133
6.3.1	计盒维数	133
6.3.2	计盒维数的计算	133
6.4	基于 WZ 模型的 SF ₆ 放电通道分叉特性	134
6.4.1	计算模型	134
6.4.2	模型电极结构及求解区域剖分	136
6.4.3	计算步骤	136
6.5	SF ₆ 放电通道分叉特性	137
6.5.1	η 对放电通道发展的影响	138
6.5.2	放电阈值场强 E_c 对放电通道发展的影响	139
6.5.3	维持电场 E_s 对放电通道发展的影响	140
6.6	基于改进 WZ 模型的 SF ₆ 放电通道分叉特性	142
6.6.1	短气隙放电通道发展概率模型	142
6.6.2	数值仿真流程	144
6.7	SF ₆ 放电通道分叉演化过程	144
6.7.1	外施电压对放电通道发展的影响	147
6.7.2	电导率的影响	149
第 7 章	SF ₆ 混合气体放电特性	152
7.1	SF ₆ 混合气体放电研究方法	152
7.1.1	获取放电参数方法	152
7.1.2	理论计算方法	153
7.2	SF ₆ /N ₂ 放电特性	153
7.2.1	电场特性及电极布置	154
7.2.2	工频电压 SF ₆ /N ₂ 击穿特性	155
7.2.3	冲击电压 SF ₆ /N ₂ 击穿特性	163
7.3	SF ₆ /N ₂ 击穿影响因素	172
7.4	SF ₆ /N ₂ 混合气体放电参数	175
7.5	替代 SF ₆ 混合气体研究的最新进展	180
7.5.1	c-C ₄ F ₈ 和 CF ₃ I 应用前景	180
7.5.2	SF ₆ 混合气体与 c-C ₄ F ₈ 和 CF ₃ I 混合气体比较	182

第 8 章	$\text{SF}_6/\text{N}_2/\text{CO}_2$ 放电特性	189
8.1	50%-50% SF_6/N_2 间隙均匀电场放电特性	189
8.2	纳秒脉冲电压下 50%-50% SF_6/N_2 放电过程	195
8.2.1	纳秒脉冲电压幅值的影响	195
8.2.2	纳秒脉冲电压上升沿时间的影响	206
8.3	$\text{SF}_6/\text{N}_2/\text{CO}_2$ 放电特性	216
8.3.1	不同混合比 $\text{SF}_6/\text{N}_2/\text{CO}_2$ 气体放电特性	217
8.3.2	0.2~0.6MPa 下 $\text{SF}_6/\text{N}_2/\text{CO}_2$ 放电特性	227
第 9 章	超临界氮放电特性	237
9.1	超临界氮物性与放电模型	238
9.1.1	超临界氮	238
9.1.2	超临界氮放电过程控制方程	239
9.2	超临界氮放电特性	241
9.2.1	击穿场强与压强的关系	242
9.2.2	3.4MPa 下超临界氮的放电特性	243
9.2.3	击穿场强与温度的关系	246
9.3	绝缘特性恢复	250
第 10 章	SF_6 绝缘变压器	253
10.1	SF_6 气体绝缘变压器特点	253
10.2	发展趋势	254
10.3	结构与设计要点	255
10.4	绝缘配合与温升计算	256
10.4.1	自冷式 SF_6 绝缘变压器温升计算	257
10.4.2	自冷式 SF_6/N_2 绝缘变压器温升计算	260
第 11 章	SF_6 应用于 GIS	271
11.1	电弧与 SF_6 灭弧特性	272
11.1.1	电弧形成	272
11.1.2	物理过程	273
11.1.3	电弧熄灭	274
11.1.4	SF_6 气体中的电弧	275
11.2	SF_6 断路器灭弧方式	279
11.3	灭弧室喷口电场	279
11.3.1	分析方法	280
11.3.2	计算模型	281
11.3.3	灭弧室场量对介质绝缘回复的影响	288
参考文献		292
附录		295

第 1 章 绪 论

六氟化硫(SF_6)的发现已有一百多年历史,是两位法国化学家 Moissan 和 Lebeau 于 1900 年合成的人造惰性气体。1940 年前后,美国军方将其用于曼哈顿计划(核军事),1947 年提供商用。大概从 20 世纪 50 年代末, SF_6 被用作断路器的内绝缘和灭弧介质。20 世纪 60 年代后期,欧洲的 Calor Emag 公司最早开发出 72kV 和 84kV 的开关装置。该装置以小型化、高可靠性(耐环境性、抗地震性)和几乎免维护等突出的优点,得到了迅速发展。

SF_6 是迄今为止唯一得到广泛应用的绝缘气体,是全封闭组合电器(gas insulated switchgears, GIS)和气体绝缘传输线(gas insulated lines, GIL)的首选电介质,同时也在电力变压器(GIT)和断路器(CBIT)等设备中获得应用,工作电压覆盖 35~1200kV 所有等级。

SF_6 还因其化学惰性、无毒、不燃及无腐蚀性,被广泛应用于金属冶炼(如镁合金熔化炉保护气体)、航空航天、医疗(X 光机、激光机)、气象(示踪分析)、化工(高级汽车轮胎、新型灭火器)等领域。高纯六氟化硫还是一种理想的电子蚀刻剂,被大量应用于微电子技术领域。

1.1 SF_6 应用现状

经济建设促使电力工业快速发展,而超高压和特高压输电网络格局的形成,将实现电力的大规模、远距离、安全高效输送。随着每年我国电力新增装机容量增加,对 SF_6 需求量年递增达到 10%,远超发达国家 7%的递增量,而且总量 80%的 SF_6 应用在电力行业。表 1-1 为我国 2001~2020 年电力新增装机容量及 SF_6 年递增量。

虽然 SF_6 气体具有优异的绝缘特性和灭弧能力,在电力系统绝缘中得到了广泛应用,但是 SF_6 对环境的威胁已经引起关注。1997 年《联合国气候变化框架公约的京都议定书》(简称《京都议定书》)中 SF_6 被列为导致温室效应六种气体之一,其对环境的影响表现在以下几点。

(1)自然界中不存在天然的 SF_6 ,目前大气中的 SF_6 都是人工合成的。随着 SF_6 年需求量的增加,大气中的 SF_6 含量以每年 8%~9%的速度增长。

(2) SF_6 对环境的影响体现在温室效应上,就等量的 SF_6 与 CO_2 而言, SF_6 的 GWP 值是 CO_2 的 23900 倍。

(3) SF_6 在大气中的降解过程非常缓慢,具有约 3200 年的大气生命周期。

表 1-1 2001~2020 年电力新增装机容量及 SF₆ 年递增量

年份	新增装机年容量/万 kW	SF ₆ 年需求量/t
2001	1500	820
2002	2200	930
2003	3480	2300
2004	5100	2800
2005	6602	3500
2006	10500	4500
2007	11500	4500
2008	9051	4800
2009	8970	5200
2010	8500	5000
2011~2020	5500~6000	4500~5500

因此 SF₆ 对全球变暖的影响具有累积效应。考虑到工业生产的 SF₆ 80%用于充气电气设备，如果用于 GIS 中的 SF₆ 每年大约有 1%的泄漏量，那么再过 100 年，现在封装于电气设备中的 SF₆ 气体将全部泄漏到大气中去。

表 1-2 列出了温室气体的化学式与 GWP 值。SF₆ 之所以还没有被环保部门完全禁止使用，除了经济方面的原因还有：①目前大气中 SF₆ 对温室效应的影响还非常小(约 0.1%)；②SF₆ 气体对臭氧层没有明显的破坏作用。

表 1-2 温室气体的化学式与 GWP 值

名称	化学式	GWP 值
二氧化碳	CO ₂	1.0
甲烷	CH ₄	21
氧化亚氮	N ₂ O	310
氢氟碳化物	HFCs	140~11700
全氟化碳	PFCs	1500~9200
六氟化硫	SF ₆	23900
八氟环丁烷	c-C ₄ F ₈	8700
G3系列(Novec™)		32~700
氮气	N ₂	0

尽管 SF₆ 气体被《京都议定书》确认为温室气体之一，但它仍然是目前应用最广泛的气体电介质。从 20 世纪 80 年代至今，全世界的科学家一直在不懈努力，但还是没有发现能够完全取代 SF₆ 的气体。因此，寻找和发明绿色环保的 SF₆ 替代物，满足电力工业的发展需求，保护人类赖以生存的地球生态安全一直是相关领域学者面临的迫切课题。基于上述原因，各国科学家及国际上各大 GIS 生产厂商、电力部门正在合作研究开发可替代 SF₆ 的气体电介质。可惜目前要找出能完全替代 SF₆ 而且对环境没有危害的气体是非常困难的。近期的解决方案仍然停留在使用 SF₆ 的混合气体来替代纯 SF₆，目的是降低 SF₆ 使用量，减少排放量，尽可能地削减 SF₆ 对大气环境的危害。

1.2 SF₆ 与 PFC 混合气体

科学家利用 SF₆ 极强的电负性特点, 将其与来源丰富、价格低廉、液化点低及化学性能稳定的缓冲气体混合, 构成不同种类的 SF₆ 混合气体, 实验研究与理论探索这些混合气体的绝缘性能和灭弧能力。迄今为止, 科学家已经分别获得了 SF₆ 与 N₂、CO₂、CCl₂F₂、CCl₄、空气及 CF₄ 二元混合气体的电击穿特性, 以及 SF₆/N₂/CCl₂F₂、SF₆/CO₂/CCl₂F₂、SF₆/CO₂/CCl₄ 及 SF₆/N₂/CO₂ 三元混合气体交流以及脉冲电压下的击穿特性。但是这些混合气体还不能取代 SF₆ 在电力领域的位置, 不论哪类混合气体的电气性能和经济技术指标都无法与纯 SF₆ 媲美。

在目前的研究过程, 一些学者所选用替代 SF₆ 气体都属于全氟烃类(PFC), 其全球变暖潜能值(GWP)为 SF₆ 的 1/3~1/4, 可以降低对大气温室效应的影响。但它们的 GWP 值还是很大的(6000~9200), 在大气中的半衰期还比较长(2600~10000 年), 最终能否作为 SF₆ 的替代气体还需要进一步更深入的研究。

八氟环丁烷(c-C₄F₈)混合气体作为绝缘介质的应用已引起了国内外电力和环境保护专家的重视。但目前的研究仅从降低成本和液化温度角度出发, 已经获得了在 c-C₄F₈ 中添加 N₂、CO₂ 以及 CF₄ 缓冲气体的耐电特性, 而没有对混合气体的温室效应进行深入的研究。从绝缘强度考虑, c-C₄F₈ 和 N₂、CO₂、CF₄ 混合的 3 种混合气体稍稍优于现有的 SF₆/N₂ 混合和纯净 SF₆ 绝缘介质, 并且 c-C₄F₈ 混合气体能够缓解甚至解决纯净 c-C₄F₈ 气体容易液化和碳分解的问题。

三氟碘甲烷(CF₃I)作为灭火剂 Harlon 的替代物以及新一代长期绿色制冷剂的主要组元。正是由于其环境友好性, 许多学者从 20 世纪末开始对 CF₃I 的热学和化学性质展开深入的研究, 而其在电力设备中作为绝缘介质的研究则是最近几年才在国际上引起关注的新课题。尽管 CF₃I 中含有 F 和 I, 二者都属于卤族元素, 对大气环境和绝缘材料存在一定的危害, 但是最新的研究表明, CF₃I 对臭氧层和温室效应都不会产生影响。虽然纯 CF₃I 已经表现出具备替代 SF₆ 的潜能, 但还要对 CF₃I 混合气体进行深入研究, 一方面是由于目前市场上 CF₃I 的价格昂贵, 只有与普通气体混合之后, 在保证绝缘性能的基础上降低成本; 另一方面则是 CF₃I 的液化温度太高, 希望混合缓冲气体之后能降低液化温度, 增加 CF₃I 的适用范围。

综上所述, 同时考虑环保安全、绝缘特性和液化温度, c-C₄F₈、CF₃I 混合气体是目前可以选择的一种技术手段。

1.3 发展趋势

寻找绿色环保的 SF₆ 替代绝缘气体的研究在国际上仍是最前沿的课题, 而现

有的研究数据表明, 无论 SF_6 (二元和三元) 混合气体, 还是 $\text{c-C}_4\text{F}_8$ 或 CF_3I (二元和三元) 混合气体或处在小范围内实验过程或仍处在实验探索阶段, 即使将来有可能取代 SF_6 , 也依然存在对环境的潜在威胁, 甚至有些危害目前还不清楚, 因为这些混合气体中仍然含有温室气体的物质 (化学) 元素 (表 1-2)。最近有报道称 G3 可能取代 SF_6 成为新一代的高电压绝缘介质, 虽然其 GWP 值为 32~700, 仍然未达到绿色环保的理想要求, 而其相关的应用仍在研究探索中。

近几年, 超临界状态流体放电现象的实验研究吸引了国内外学者的关注。在超临界状态下, CO_2 、 N_2 和 He 表现出了良好的介电性能与击穿后绝缘恢复性能。

国外在 1979 年已经有了关于超临界态氮气耐电特性的研究论文, 但是数量极其稀少。直到 2007 年, Kiyan 等采用微米级间隙均匀电场下实验研究了超临界 CO_2 (SC CO_2) 放电特性, 发现了 SC CO_2 产生电晕放电的独特现象, 并且连续发表了一系列关于 SC CO_2 放电现象的学术论文。

超临界 N_2 (SC N_2) 电气特性研究源于 2006 年, Tomai 等研究了超临界条件下的 N_2 和 CO_2 介质阻挡放电产生等离子体的条件, 分别获得了 400K 和 4MPa 条件下的 SC N_2 及 7.5MPa 和 305K SC CO_2 放电产生等离子体的实验结果, 以及放电过程中不同带电粒子动力学行为的光谱特性。

Zhang 等设计了超临界 N_2 绝缘开关模型, 通过施加 30kV、1kHz 电压对超临界 N_2 开关模型进行了电击穿与绝缘恢复实验, 当 $pd > 18\text{bar}\cdot\text{mm}$ 且 $d > 0.2\text{mm}$ 时, 开关模型在 1ms 内的绝缘恢复超过 80%。并通过一个数值模型模拟了充满超临界 N_2 的板电极模型的击穿和绝缘恢复过程, 结果发现, 超临界 N_2 中 $T > 2000\text{K}$ 的高温区域的火花击穿后 $1\mu\text{s}$ 即消失, 且气隙绝缘强度在大约 $5\mu\text{s}$ 内恢复到通常超临界态的数值。

魏红庆等通过理论分析研究, 获得了超临界氮在 3.4~5MPa 和 127~307K 条件下击穿场强与压强和温度的依赖关系以及绝缘恢复特性, 为发现绿色环保新型气体彻底取代 SF_6 提供了一种思路。

如上面所述, 科学家及相关领域的工程师一直在极力研究开发 SF_6 的替代电介质, 但是 SF_6 仍然是目前不可或缺的电工材料。因此深入探索 SF_6 电气性能, 及时总结归纳其研究成果和运行管理经验, 对 SF_6 生产制备、储备管理以及电气产品的设计制造、产品运行维护以及回收技术具有实用价值。尤其 SF_6 及其混合气体放电过程的理论分析成果可以加深对其放电机理的认识, 有助于更合理地开发和拓宽其应用领域, 对充分利用 SF_6 性能、优化设计制造电气产品具有指导意义。而极端条件下 SF_6 放电现象已经受到相关学者的关注, 系统激励源的多样性、电极构型的复杂性、工况环境的苛刻性而导致了 SF_6 放电现象表述和规律认知的难度, 使得 SF_6 介电特性参数表征、放电通道演化规律及其控制机制成为研究的热点。总之, 对于 SF_6 气体的认识 and 应用的深入研究仍然是相关领域关注的课题。

第 2 章 SF₆ 击穿特性

气体放电过程中通常存在着 6 种基本粒子：光子、电子、基态原子(或分子)、激发态原子(或分子)、正离子和负离子。根据量子力学原理，它们可以处于大量能态中的任一能态，这些能态可按照能量的大小排列成能级图。原子的能级图是由原子内部所有的粒子共同决定的，但是令人感兴趣的只是原子最外层的电子即价电子的能量。因为气体放电过程，主要是由这些电子参与的。分子一般是由几个原子组成的，由于这些原子之间的相互影响，分子能级比原子能级复杂，气体分子的激发和电离也与气体原子的激发和电离不同。分子的内能除电子能量外，还有振动能和转动能，这些能级也都是分立的。气体放电中任何一个粒子会通过碰撞过程与其他各种粒子产生相互作用，粒子之间通过碰撞交换动量、动能、位能和电荷，使粒子发生电离、复合、光子发射和吸收等物理过程。粒子间相互作用的过程相当复杂，但可以用相应的碰撞特征参量来表征。

2.1 SF₆ 分子结构

一个分子的立体结构，在很大程度上决定着其物化性质。在 SF₆ 分子中，6 个氟原子(图 2-1)围绕着一个中心硫原子排布在呈八面体的顶角上，硫原子位于分子的中央，它与各氟原子之间的距离相等。F 的共价半径为 $0.72 \times 10^{-4} \mu\text{m}$ ，电负性系数为 4.0。S 的电负性系数是 2.5，原子半径为 $1.04 \times 10^{-4} \mu\text{m}$ ，F—S 的键合距离为 $1.58 \times 10^{-4} \mu\text{m}$ ，在氟原子的电子层不畸变的情况下，SF₆ 分子的半径等于 $3.07 \times 10^{-10} \text{m}$ 。

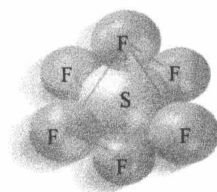


图 2-1 SF₆ 分子立体模型

SF₆ 分子的这种结构极为奇特，因为处于基态的硫在价键(M 层，表 2-1)有六个电子，只需获得两个电子，就呈现惰性气体结构。然而，共价键的 s 和 p 电子对，用极小的能量就能激励而形成另外的不成对的电子。中心原子是 S，S 本来有 6 个价电子，每个 F 提供一个价电子，这样 S 共有 $6+6=12$ 个电子，即 6 对电子，根据杂化轨道理论，6 对电子为 sp^3d^2 杂化，具体如图 2-2 所示，SF₆ 分子构型如图 2-3 所示。

被激发的硫原子与强电负的氟结合成 6 个共价键的 SF₆ 分子。根据物质结构理论，中心原子和成键原子的键合距离越小，且电负性越强，则这种键合越稳定。

由于 SF₆ 分子呈正八面体结构，且键合距离小，键合能量高，具有独特的物化性能。

表 2-1 硫、氟电子层结构

电子层		K		L		M	
亚层符号		1s	2s	2p	3s	3p	3d
原子	状态	电子层					
S ₍₁₆₎	基态	2	2	6	2	4	—
S	激励态	2	2	6	1	3	2
F ₍₉₎	基态	2	2	5	—	—	—

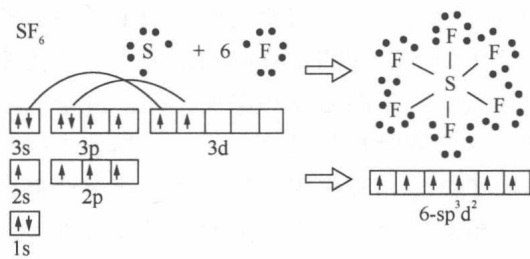


图 2-2 SF₆ sp³d² 杂化

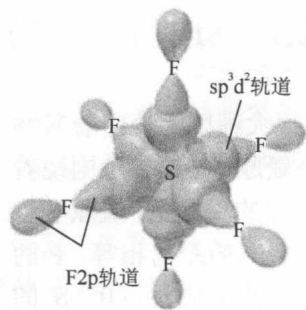


图 2-3 SF₆ 分子正八面体结构

2.2 带电粒子产生与消失

当气体分子(或原子)中的电子得到一定能量时，能够从低能级跃迁到高能级，如果获得的能量足够多，原子就可能被电离，当大部分原子被电离时，气体则变成电离气体，电离气体中含有电子、正离子和中性原子或分子。

气体放电过程，主要是原子最外层电子即价电子参与的，原子一般处于稳定的基态，而当价电子获得额外能量时，就能够跳跃到更高能级，处于激发态，电子在激发态能级上停留很短时间(约10⁻⁸s)，然后将跃迁回基态或另一个较低的激发态能级，并以光子的形式辐射出额外能量。当电子获得的能量超过电离能时，

电子就能够摆脱原子而变成自由的电子，失去电子的原子则变成正离子。通常几个原子构成分子，这些原子间相互作用，使分子能级变得更加复杂，气体分子与气体原子的电离和激发不同，但分子能级与原子能级都可用能级图表示。那些外壳层电子几乎填满的分子或原子吸附电子形成负离子。

气体中初始电子在电场作用下快速运动，并可能与其他粒子发生碰撞，碰撞后所产生的结果，主要取决于碰撞过程中能量的传递，发生放电的气体间隙中，存在大量电荷，这些电荷的产生与消失决定了气体中的放电现象。气体放电过程中产生带电粒子的主要因素有碰撞电离、光致电离、热电离以及金属表面电离等，带电粒子消失的基本过程包括正电荷与负电荷结合成中性的原子或分子的复合过程，以及带电粒子由高密度区向低密度区的扩散过程，在电负性气体中还存在着气体分子对电子的附着过程。

1) 电离与复合

电子与分子碰撞过程中传递的能量大于分子电离能时，就可能因碰撞而使分子分裂为电子和正离子。在 SF_6 气体中，除 SF_6 分子电离外，还包括电解物的进一步电离，其中主要为 SF_5^+ 。

复合为电离的相反过程。实验发现，电离气体的电离源消失后，复合过程是带电粒子减少的主要因素，使电离气体迅速趋向中性化。电荷间复合过程发生的概率与电荷的速度有关，速度快则不利于复合的发生。由于 SF_6 中自由电子易于被附着，并且离子速度比电子小很多，所以异号离子间的复合要比正离子与电子之间的复合易发生。正、负电荷复合的速度，即电荷消失的速度取决于空间电荷密度。假设空间中有正、负电荷各一种，其密度分别为 N^+ 和 N^- ，则其密度变化率为

$$\frac{dN^+}{dt} = \frac{dN^-}{dt} = -\beta N^+ N^-$$

式中， β 为复合系数，单位为 m^3/s 。

2) 光致电离

当光子辐射出能量达到气体分子电离能 W_i 时，就可能引起分子被电离，这一过程称为光致电离。光子的能量 W 取决于其频率 ν ，即

$$W = h\nu$$

式中， h 为普朗克常量。

当气体分子受到光辐射作用，并且光子能量满足 $h\nu \geq W_i$ 时，就有引起光电离的可能。

电子与原子或分子碰撞时，会先使其处于一个中间的激励态，而当激励态粒子回到基态时，就可能发生光子的辐射。并且正、负电荷复合过程会以光子形式

释放能量，促使光致电离的发展。

3) 电子附着

气体放电过程中产生的负离子可以是原子态的负离子，也可以是分子态的负离子，负离子的存在会明显地影响气体的击穿以及放电的光谱特性等参量。SF₆气体中，稳定的SF₆⁻负离子产生过程称为“附着”；SF₆⁻离子的离解(如SF₅⁻)过程则称为“离解附着”。当电子能量较小时，附着就可能发生，这也是SF₆特点之一。

4) 带电粒子扩散与漂移

带电粒子在气体放电等离子体中具有因空间电荷密度不均匀而在密度梯度作用下，靠无规则热运动发生扩散现象，扩散运动也将影响气体放电的性质。在电离通道中的电子速度比离子大很多(通常高出三个数量级)，因此电子的扩散位移也就比离子大很多，并且实验发现离子的扩散系数比在相同条件下同种中性粒子的小很多。

当气体中存在电场时，粒子热运动的同时又存在与电场方向一致或相反的定向运动，这种定向运动称为电荷的漂移运动。气体放电间隙内存在着正负电荷和中性粒子，发生大量碰撞时，电荷的平均漂移速度与电场强度直接相关，也与气体密度有关，因此可用单位强度电场作用下的粒子漂移速度来表征它的运动状态，即迁移率μ，其单位为m²/(V·s)，μ=v_d/E。表 2-2 为 SF₆ 气体放电过程中空间电荷产生与消失的主要过程。

表 2-2 SF₆放电电荷产生与消失主要过程

过程	方程式	能量 W / eV
附着/逸出	$e + SF_6 \rightleftharpoons (SF_6^-)^* \xrightarrow[-W]{---} SF_6^-$	0.05~0.1
离解附着	$e + SF_6 \rightarrow (SF_6^-)^* + 2e \left[\begin{array}{l} \rightarrow SF_5^- + F \\ \rightarrow SF_5 + F^- \end{array} \right]$	0.1 4.0
碰撞电离	$e + SF_6 \rightarrow (SF_6^+)^* + 2e \left[\begin{array}{l} \rightarrow SF_5^+ + F + 2e \\ \rightarrow SF_4^+ + 2F + 2e \\ \rightarrow SF_3^+ + 3F + 2e \\ \rightarrow S + F^+ + 5F + 2e \end{array} \right]$ $e + SF_6 \rightarrow (SF_6^+)^* + e \rightarrow SF_5^+ + F + 2e$	15.8 18.8 19.3 41.0 15.8

2.3 均匀电场下 SF₆ 击穿

在一均匀电场中，当一初始电子(如由阴极发射的)向阳极方加速运动时，在单位行程内可电离α个气体分子。在所产生的α个电子中，单位行程内有η个电子被吸附。在所研究的电场中，由于电场是恒定值，故α和η与位置无关。如电子崩过程的距离为x，则存在n_{ex}⁻个电子，在行进dx距离后生成n_{ex}⁻αdx个新电子，