

# 全封闭式 组合电器专题資料

(内部发行)

1972年11月

---

中国科学技术情报研究所重庆分所  
西安高压电器研究所

## SF<sub>6</sub>全封闭式组合电器专题资料

中国科学技术情报研究所重庆分所编  
西安高压电器研究所  
中国科学技术情报研究所重庆分所出版  
重庆市市中区胜利路91号

四川省新华书店重庆发行所发行  
重庆印制第一厂印刷

1972年11月出版 定价：0.60元 (内部发行)

## 说 明

全封闭式组合电器是一种新型的变电站成套设备，它的最大特点是：布置紧凑，占用空间大大缩小；110、220、330 千伏级变电站可缩小到现有敞开式变电站的1/10、1/20、1/40，为我国建设下地入洞，靠山隐蔽的重要电站，加速三线建设，创造了极为有利的条件。为了向我国从事SF<sub>6</sub>全封闭式组合电器及SF<sub>6</sub>电器的科研、设计试制、运行等方面人员提供国外情况，我们选译了一些国外文献供大家参考。

由于我们水平有限，加之编辑时间仓促，编译资料中难免存在一些错误和缺点，希望读者提出宝贵意见。

# 毛主席语录

一切外国的东西，如同我们对于食物一样，必须经过自己的口腔咀嚼和胃肠运动，送进唾液胃液肠液，把它分解为精华和糟粕两部分，然后排泄其糟粕，吸收其精华，才能对我们的身体有益，决不能生吞活剥地毫无批判地吸收。

## 目 录

- |  |        |
|--|--------|
| 1 SF <sub>6</sub> 灭弧特性的研究 .....                  | ( 1 )  |
| 2 SF <sub>6</sub> 气体的化学特性 .....                  | ( 5 )  |
| 3 110 仟伏 SF <sub>6</sub> 全封闭式组合电器 .....          | ( 15 ) |
| 4 全封闭式组合电器与敞开式电器占用面积及空间的比较表…                     | ( 22 ) |
| 5 全封闭式组合电器中的 SF <sub>6</sub> 断路器.....            | ( 22 ) |
| 6 富士公司全封闭式组合电器中的 SF <sub>6</sub> 断路器.....        | ( 32 ) |
| 7 SF <sub>6</sub> 断路器的新系列 .....                  | ( 38 ) |
| 8 SF <sub>6</sub> 全封闭式组合电器中的避雷器 .....            | ( 43 ) |
| 9 富士公司全封闭式组合电器中的 196 仟伏 SF <sub>6</sub> 避雷器..... | ( 50 ) |
| 10 SF <sub>6</sub> 全封闭式组合电器中的互感器 .....           | ( 56 ) |
| 11 富士公司全封闭式组合电器中的互感器 .....                       | ( 61 ) |
| 12 SF <sub>6</sub> 全封闭式组合电器的维护管理问题 .....         | ( 65 ) |
| 13 富士公司 SF <sub>6</sub> 电器用的材料和浇注件.....          | ( 76 ) |
| 14 SF <sub>6</sub> 气源潮湿引起的 500 千伏断路器故障 .....     | ( 85 ) |
| 附录： SF <sub>6</sub> 全封闭式组合电器文献目录 .....           | ( 87 ) |

# SF<sub>6</sub> 灭弧特性的研究

SF<sub>6</sub> 气体优良灭弧性能的机理目前尚未完全阐明。为了合理地设计灭弧装置并提高灭弧装置的参数，必须更深入地了解 SF<sub>6</sub> 的物理特性及其灭弧过程。为此便需要研究高温约 30000°K 时 SF<sub>6</sub> 的状态。在高温下借助光谱分析法用实验确定 SF<sub>6</sub> 的物理特性是不可能的。SF<sub>6</sub> 分解物的局部密度与温度关系的数据是进一步从理论上和实验上研究 SF<sub>6</sub> 物理特性的基础。这些数据（图 1）是 Frieb 用电子计算机计算求得的，它适用于 SF<sub>6</sub> 气体压力为 10<sup>5</sup> 牛顿/米<sup>2</sup>，温度在 30000°K 时。

温度大约在 4000°K 时 SF<sub>6</sub> 的分子几乎已经全部游离，由于要形成负离子，此时大部份电子仍还联系在一起。负离子的密度逐渐增加，但当温度达到约 10000°K 时负离子的密度保持在 10<sup>13</sup>—10<sup>14</sup>/厘米<sup>3</sup> 范围内。用电子计算机计算时还可以求得密度、热函、热容量、热传导、音速和电传导与温度的关系曲线。这些特性中对电弧特性影响较大的是热函  $h$ 、电传导  $\sigma$

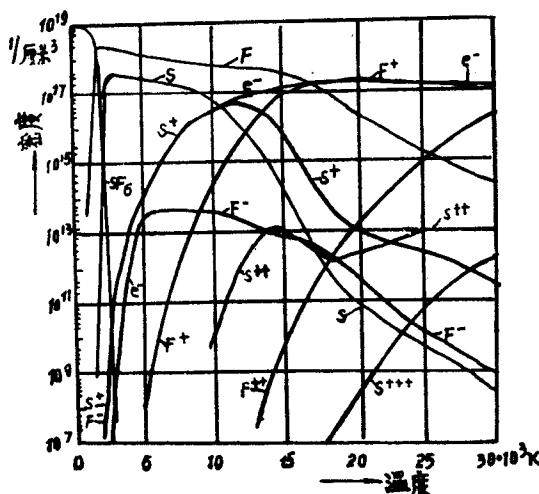


图 1 SF<sub>6</sub> 分解物局部密度与温度的关系曲线

和热传导  $K$ 。其中的某些关系曲线可用恒定压力时自由燃烧串联电弧（稳定的圆柱对称的）的实验测量来检验。解出包括欧姆定律的基本方程式、辐射方程式和能量平衡方程式，便可求得伏安特性曲线。在某些限制条件下可能测量出辐射与电弧电流的关系式。利用这些数据可以求得热传导函数（热流强度）  $S$  形式

的辐射密度和电传导，通过计算还可求得函数  $S$  沿半径的分布。用量热计测量算得的 SF<sub>6</sub> 气体中电弧电压梯度  $E$  值比用 Maeker 方法求得的电压梯度值更精确。图 2 是各种气体中自由燃烧的串联电弧的伏安特性曲线。

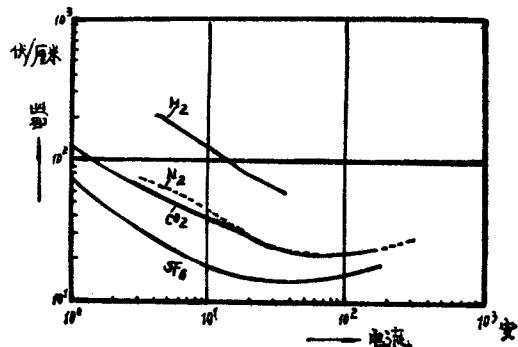


图 2 各种气体中电弧的伏安特性曲线

在进行测量的电流范围内，SF<sub>6</sub> 气体中电弧的电压最低。与其它研究相比较，只有氩气中的电弧电压比 SF<sub>6</sub> 气体中电弧电压值更低。用测量光谱线绝对强度的方法来确定电弧截面上温度分布可以得到函数  $S$  的径向分布，借助函数  $S$  可以得到函数  $\sigma(T)$  的值。热传导  $K(T)$  可能从下列微分方程式求得  $S = \int_{T_0}^T K dT$  该方程式实际上决定着  $S$  值。假设局部热动态平衡并考虑到图 1 的数据，可以认为光谱线的强度是等离子区温度的函数。

目前电弧熄灭过程的计算方法进展不大。电弧熄灭时有着极其复杂的热、气体动力学和电磁力过程同时作用，这些过程的相互作用还不能用准确的数学解决。断路器中快速变化的紊流现象和弧柱等离子区的不对称便不能进行相应的物理测量。为此要研究等离子区的动特性，必须简化任务，并研究单个参数的影响。主要参数之一是热传导。其影响可以用测量被开断串联电弧中电导率来估计。在研究热传导影响中，研究过 100 安的直流电弧，燃烧电弧的直径为 5 毫米，电弧被并联的火花间隙所熄灭。熄弧后隔一定的短时间对衰变的弧柱施加电压脉冲，并用示波器测量弧柱的电压和电流。在电弧熄灭后的不同的时间间隔施加

脉冲电压，可以得到电导率与时间的关系曲线。图3是所求得的Ar、N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>和SF<sub>6</sub>气体中电弧电导率与时间的关系曲线。

根据这些曲线确定了电导率变化的时间常数。氮气中电弧的时间常数在10—50微秒时间间隔后为18微秒，时间间隔在50—500微秒为95微秒；SF<sub>6</sub>中电弧时间常数在10—50微秒时间间隔后为31微秒，时间间隔在50—150微秒时为7微秒；二氧化碳气体中电弧的时间常数在10—30微秒时间间隔后为19微秒，在时间间隔30—70微秒时为60微秒；氩气中电弧时间常数在时间间隔10—300微秒后为120微秒。由所列出的数据可见，多原子气体的弧柱衰变现象至少用两个时间常数来说明，而单原子气体只有单一的一个时间常数。特别要指出40—50微秒后SF<sub>6</sub>气体中电导率的急剧变化，显然这种变化是与热传导引起的散热过程有关。这种剧变不能用捕捉电子和形成负离子来解释，因为这时气体的温度还很高，在此温度值下SF<sub>6</sub>气体中还不可能形成负离子。根据Hertz电弧槽道理论求得的公式，如已知气体热函和密度与温度的关系式和电弧中温度分布的定律，便可确定电导率变化的初始时间常数。该公式如下：

$$\theta = \frac{1}{T_0} \left( \frac{dT}{d\sigma} \right) T_K \cdot (\rho \cdot h) T_K \cdot \frac{G}{N_0} \quad (1)$$

式中：θ是衰变弧柱的电导率时间常数的初始值，

T是绝对温度，σ(T)是电导率，h(T)是热函，T<sub>0</sub>是从热函曲线中求得的正常状态温度。ρ是密度，G=πr<sup>2</sup>kσ<sub>K</sub>是单位长度弧柱的电导，N<sub>0</sub>是单位长度静态电弧散发的能量，r<sub>K</sub>槽道半径，σ<sub>K</sub>是槽道的电导率，T<sub>K</sub>是槽道的温度。最后三个数值可以从σ(r)的分布函数中求得。表内列出电导率初始时间常数计算

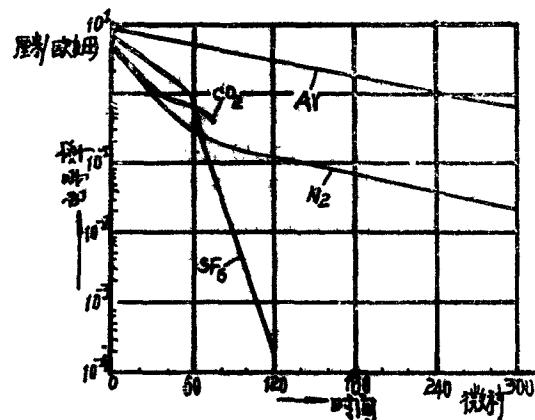


图3 各种气体中衰变弧柱电导率与时间的关系曲线

值，该值是按公式(1)并利用相应的实验数据计算出的。表内还列出实验确定的时间常数值。

除了由于热传导和辐射于断路器中的热量外，气流的作用对灭弧过程有最大的影响。用气体纵吹的模

| 气 体             | r <sub>K</sub><br>(厘米) | σ <sub>K</sub><br>(1/欧姆厘米) | T <sub>K</sub><br>(°K) | 计算的初始时间常数(微秒) | 实验确定的初始时间常数(微秒) |
|-----------------|------------------------|----------------------------|------------------------|---------------|-----------------|
| N <sub>2</sub>  | 0.17                   | 50                         | 12000                  | 28.3          | 18              |
| SF <sub>6</sub> | 0.213                  | 43.6                       | 11800                  | 38.7          | 31              |
| CO <sub>2</sub> | 0.172                  | 50                         | 12400                  | 15.7          | 19              |
| Ar              | 0.227                  | 53                         | 12500                  | 182           | 120             |

型研究了气流的影响，200安直流电弧在直径3毫米的圆锥形喷嘴内燃烧。为了保证稳定的燃弧条件，钨的棒形阴极设置在进入喷嘴前的惰性气体中，空心阳极设置在喷嘴的出口外，距喷嘴3厘米。在喷嘴喷出处进行光谱测量。电弧电流被与其并联的可控硅元件在小于1.5微秒时间内切断。在电流切断前后测量弧柱内的温度分布可以更清楚地弄清气流的影响。温度是根据光谱线的绝对强度确定的。光谱线的强度借助光电倍增管记录。纵向移动摄谱仪缝隙的相对位置可以得到光谱线强度与时间和沿弧柱轴线位置的关系曲线I=I(t,x)。借助已知的比例关系，由所求得的数

中可以得到强度沿半径的分布I(r)，相应的可得到温度沿半径的分布T(r)。在SF<sub>6</sub>气体中切断200安电弧的透射曲线群如图4所示。

由图4可见，在此情况下弧柱的衰变既由于温度的降低，也由于半径的缩小。在这些试验中所消耗的气体重量为6克/秒(SF<sub>6</sub>气体压力为2.5×10<sup>5</sup>牛顿/米<sup>2</sup>，氮气压力为3.5×10<sup>5</sup>牛顿/米<sup>2</sup>)。如已知弧柱截面的温度值T(r)，则由方程式

$$G = 2\pi \int_0^R \sigma(r) r dr \quad (\text{式中: } \sigma(r) \text{ 是根据 } \sigma(T) \text{ 关系式确定的})$$

可求出弧柱单位长度的电导。接下去，若已知电流值i，便可求出电弧电压梯度

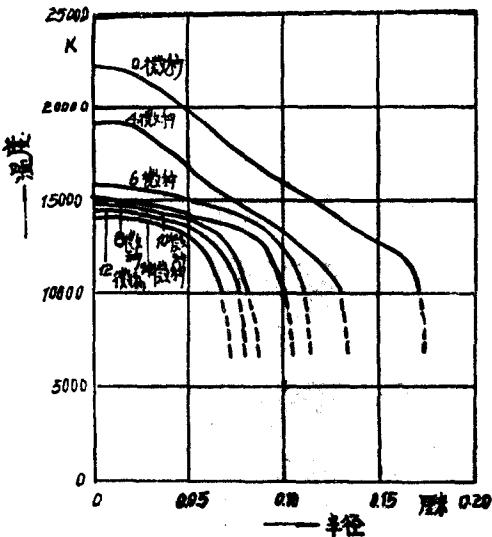


图 4 200 安电流电弧被  $\text{SF}_6$  气体吹灭后各个瞬间的温度分布  $T(r)$

$E = \frac{i}{G}$ 。稳态电弧的计算值  $E = 33$  伏/厘米 ( $t = 0$ ) 与喷嘴内电弧电压梯度测量值很吻合。根据测量值  $T(r, t)$  计算的电导  $G = G(t)$  为线性,  $\text{N}_2$  和  $\text{SF}_6$  气体中电弧是按半对数比例尺制图的。 $\text{N}_2$  和  $\text{SF}_6$  的时间常数值为 2.7 和 6.5 微秒。按照 Frind 的看法, 衰变弧柱电导率的时间常数是由下列方程式确定的  $\theta = \frac{r_0^2}{2.4^2 K}$ 。

式中:  $r_0$ —电弧的初始半径 ( $t = 0$ ), 而  $K = \frac{K}{\rho C_p}$ —温度传导系数。设中等温度 16000°K 时  $\text{SF}_6$  气体的  $r = 1.6$  毫米和  $K = 0.05$  米/秒, 则求得  $\theta = 9$  微秒, 此值接近于测量值。氮气中的电弧在电流切断 1.5 微秒后, 与实验求得值 (2.7 微秒) 相比较, 求得的计算值  $\theta$  小于测量值。将这些数据与从图 3 上得到的值  $\theta$  相比较中表明; 按照测量温度只可确切地确定电导率时间常数的初始值。由于光谱线强度方面有急剧的差别。所采用的仪器的特性不能同时测量电弧中心线约 23000°K 和低于 10000°K 的温度。被吹气电弧时间常数比不吹气电弧时间常数更小, 可以说这是由于被吹气电弧的半径同时在减小, 图 4 也可以看到这一点。根据图 3 和图 4 的资料可以认为氮气中被吹气电弧和不吹气电弧的时间常数初始值都比  $\text{SF}_6$  气体中的小, 由此可见, 在温度低于 10000°K 时  $\text{SF}_6$  气体才发挥优良灭弧特性。此外, 如果利用能量平衡的简化方程式, 热传导系数既取决于温度, 也可能按静态电弧内温度的分布函数的办法来确定。如认为径向散热只是由于

热传导, 并忽略对流和辐射的散热, 则圆柱形座标的热平衡方程式具有如下形式:

$$-\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left( r K \frac{dT}{dr} \right) = \sigma E^2 \quad (2)$$

或者变为更普遍的计算式

$$K(r) = -\frac{E^2}{r} \frac{1}{\left( \frac{dT}{dr} \right)_v} \int_0^r \sigma(r) r dr \quad (3)$$

利用图解积分  $r\sigma(r)$  和图解微分  $T(r)$ , 可确定  $K$ 。这些计算的结果列于图 5。

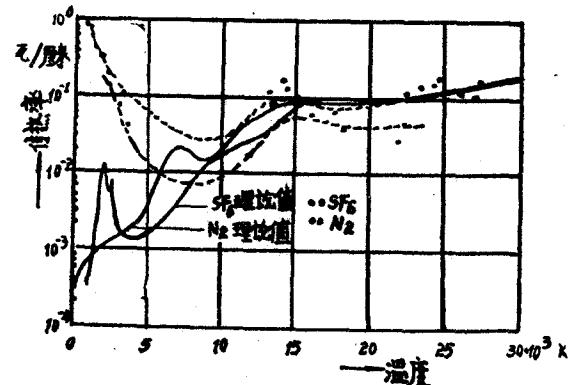


图 5 温度和热传导关系——是理论值, ..... 是按图 4 资料由方程式 (3) 求得的计算值。

$\text{SF}_6$  和氮气中电弧在温度范围 11000—27000°K 内获得的资料 (在计算精确度范围内) 与 Friis 理论数据相吻合。 $\text{SF}_6$  气体的二级偏差系数在测量精确度范围内。当温度低于 11000°K 时所获得的数值大于理论值, 这可解释为温度梯度的急剧变化。虽然假设热量的散失仅是由于径向的传热, 对电弧内层是适用的, 由此可以获得理论和实验的比较资料, 但是显然电弧外层的散热是紊流起很大作用, 这便要增大  $K$  值。这就使得靠近电弧外层的温度分布产生更急剧的变化。在电弧的内层气流很薄弱, 所以散热主要是靠热传导。

研究气流速度或气体消耗量 (在 25 公斤/小时以内) 的影响是在槽道直径为 5 毫米的 100 安串联电弧上进行的, 气流为氩气。测量了电弧各段上的电压, 并借助电子光学变流器测量了电弧直径和电弧切断后的辉光持续期。研究中确定了设置在串联槽道内的电弧各段上电压的增长与气体消耗量增大成比例, 而电弧直径和辉光持续期间却由于气体消耗量增长而减小。从气体消耗量为 5 公斤/小时开始电弧特性便不稳定, 随着气体消耗量的增加电弧特性的不稳定性也

增大。用氮气和SF<sub>6</sub>气体吹弧时都观察到这种规律性。在接近于实际断路器条件的双向吹弧模型上研究了喷嘴直径5毫米SF<sub>6</sub>气流中10000安的交流电弧，使用每秒照5·10<sup>5</sup>张相片的玻璃纤维光学镜头的快速相机照相。电流幅值时照的照片表明，电极附近的等离子体中会有金属蒸气流。用具有两个物镜和旋转筒的相机照相电弧，检验金属蒸汽侵入触头间隙阻挡SF<sub>6</sub>气流方向的可能性。用一个镜头记录电弧辉光综合强度，用另一个镜头记录单色光析出的λ=515.3微米铜的光谱线强度。这些照片证实了综合照片上周期性出现的闪光是金属蒸汽引起的。因为有了金属蒸汽会强烈地影响等离子体的电导率，故预先采取了专门的措施防止金属蒸汽进入触头间隙区的等离子体内。上述试验研究证实了这种措施是增大喷嘴通道截面。在喷嘴直径10.5毫米、双向吹弧并带引弧电极的灭弧室模型上对1.8、2.8、3.8和4.7千安电流电弧进行过光谱照相，证实触头间隙等离子体内无金属蒸汽。

F I 和 S II 光谱线几乎同样的长度，便证明电弧外层具有极大的温度梯度，估计约为  $2 \times 10^5$  K/厘米。当作用电流为 4.7 千安时，根据氟的中性发光区估计的电弧直径约为 9 毫米。根据氟离子光谱线估计的电弧中心温度为  $\sim 25000$  K；在弧柱可见边缘上的温度为  $\sim 10000$  K。随着电流的增大，发光区的半径也增大，一定电离状态的各光谱线强度比几乎是固定

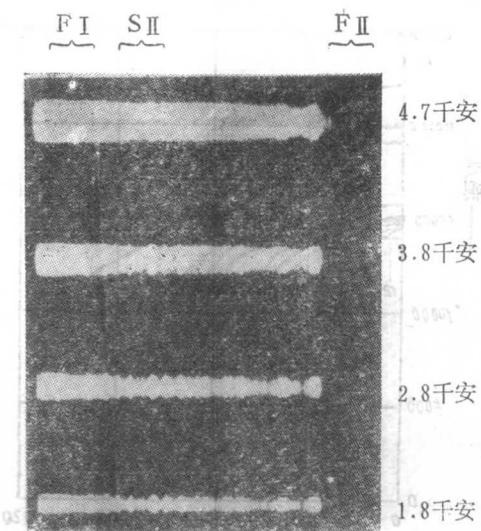


图 6 在不同的 50 赫交流电流值时氩气双向吹弧的电弧光谱图。

的。这表明电弧中心区温度很少变化。当电流减小时电弧直径减少，而电导率仍几乎不变，弧柱各内层的电导率根据温度具有几乎相同的值。

(译自《Экспресс-информация, электрические машины и аппараты》, 1971, №38; 原载《Proc. of the IEEE》, 1971, 59, №4, 485—492)

# SF<sub>6</sub> 气体的化学特性

SF<sub>6</sub> 气体除了良好的灭弧性能以外，还具有很高的化学稳定性，在一般状态下根本不发生化学变化，而且没有毒性。但是，若处于某种高能状态下，就有发生化学变化的可能性，一旦发生化学变化，所产生的含有硫或氟元素的活性物质，即可与各种材料起反应，这种不良后果正是共同关心的问题。就电器而言，促使SF<sub>6</sub> 气体发生化学变化的能源大体有三个：1)电弧，2)电晕，3)热能。目前正当大力设计制造SF<sub>6</sub> 电器的时候，急切地要求给出SF<sub>6</sub> 气体各种性质的详细数据，故对上述发生化学变化的三种因素的探是十分必要的。本文将叙述SF<sub>6</sub> 的化学特性。

## 1. 电弧

### (1) 在电弧作用下SF<sub>6</sub> 气体的分解

有关在电弧作用下SF<sub>6</sub> 气体的分解过程，根据不

表 1 S<sub>2</sub>F<sub>2</sub>的质谱 (离子源电压 70 伏，离子流 10 微安)

| M/e  | 离 子   | FSSF     | S=S F <sub>2</sub> | FSSF·S=S F <sub>2</sub> |
|------|---|----------|--------------------|-------------------------|
| 102  | S <sub>2</sub> F <sub>2</sub> <sup>+</sup>                    | 100(100) | 100(100)           | 100                     |
| 83   | S <sub>2</sub> F <sup>+</sup>                                 | 39.5(61) | 21(30.2)           | 15                      |
| 70   | SF <sub>2</sub> <sup>+</sup>                                  | 0(0)     | 4(7.4)             | 0                       |
| 64   | S <sub>2</sub> <sup>+</sup>                                   |          | 16(23.2)           | 18                      |
| 51   | SF <sup>+</sup> , S <sub>2</sub> F <sub>2</sub> <sup>++</sup> | 16.5(30) | 4(6.6)             |                         |
| 41.5 | S <sub>2</sub> F <sup>++</sup>                                | 10.5(19) | (0.6)              |                         |
| 35   | SF <sub>2</sub> <sup>++</sup>                                 |          | (0.1)              |                         |
| 32   | S <sup>+</sup> , S <sub>2</sub> <sup>++</sup>                 |          | 16(26.6)           |                         |
| 19   | F <sup>+</sup>  | 8        | 1(2.6)             | 11.5                    |

表 2 SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>的质谱 (离子源电压 75 伏，离子流 150 微安)

| M/e | 离 子  | SO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> | 小电流电弧下产生的物质 M/e. 102.83 的比率 |
|-----|--|--------------------------------|-----------------------------|
| 102 | SO <sub>2</sub> F <sup>+</sup>             | 80.4                           | 80                          |
| 85  | SOF <sub>2</sub> <sup>+</sup>              | 1.9                            |                             |
| 83  | SO <sub>2</sub> F <sup>+</sup>             | 100                            |                             |
| 70  | SF <sub>2</sub> <sup>+</sup>               | 1.4                            | 100                         |
| 67  | SO <sub>2</sub> <sup>+</sup>               | 23.2                           |                             |
| 64  | SO <sub>2</sub> <sup>+</sup>               | 1.9                            |                             |
| 48  | SO <sup>+</sup>                            | 3.8                            |                             |
| 32  | S <sup>+</sup> O <sub>2</sub> <sup>+</sup> | 4.6                            |                             |

少研究工作者的分析，就生成的硫化物而言，设想了各种可能生成的物质，而实际上从放电分解的SF<sub>6</sub> 气体中被确认的分解物质有：SF<sub>4</sub>、S<sub>2</sub>F<sub>2</sub>、SOF<sub>2</sub>、SOF<sub>4</sub>、SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>，并未发现分解的有S<sub>2</sub>F<sub>10</sub>、SF<sub>2</sub>等物质。关于S<sub>2</sub>F<sub>2</sub>的物性、根据近年来F.Seel和R.L.Kuzkowsk的详细研究，明确了其分子结构及质谱等。其质谱如表 1 所示。首先由于SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>与S<sub>2</sub>F<sub>2</sub>生成几乎完全相同质量数的离子，在质谱仪中属于一种“剧变”物质。根据我们的测定SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>的质谱见表 2，在表中还给出了在小电流电弧的作用下，获得的分解气体的质谱中质量数为102与83的极高的生成率。由此根据在小电流电弧作用下产生的质量数102的成份，我们考虑是SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>，而J.P.Manion 对在小电流电弧放电时究竟是生成S<sub>2</sub>F<sub>2</sub>还是生成SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>尚持有疑问。S<sub>2</sub>F<sub>2</sub>是一种活性物质（易于化合的物质），有文献报导，若将其封入玻璃管中一定时间后则产生SF<sub>4</sub>、SOF<sub>2</sub>、

$\text{SiF}_4$ 。但是，关于  $\text{SF}_6$ ，则几乎一无所知，仅有二、三个报告涉及到对这种物质的分离与精制，在最近的报告中，O. Glemser 同意地对其进行了分离，但尚未对其物性值进行测定。就目前而言，对其客观存在与否是抱有怀疑的，纵然存在，也可以设想它是极不稳定的。关于  $\text{SF}_6$  在电弧作用下的化学变化过程，迄今为止，对上述全部硫化物的反应，不少人设想并给出了各种化学反应方程式，而实际上有些反应是无意义的，今后应对其中主要的反应过程，即从实际出发，对一些可能影响材料的反应过程有必要进行详细考察。

其次，在实际断路器中和在模型上就各种开断条件所产生的气体成份的分析一例，如表 3 所示，分析的方法系质量分析法。对于 1 号试品，在无吸附剂的情况下，用断路器在 40 仟安下开断 15 次，50 仟安 9 次，35 仟安 4 次，共计进行了 28 次极为苛刻的开断试验后，分解生成的气体量仍很少。对于 2 号试品，在全封闭式组合电器用的  $\text{SF}_6$  断路器中，同样在无吸附剂

时在 5 仟安电流下进行了一百次开断后，几乎没有产生有害的分解气体。 $\text{CF}_4$  是无害气体，且从表上可知，并没有与用作隔板等的绝缘物起反应生成的物质。从图 1 上可看出，在开断 5 仟安电流下分解的气体是极少的。3 号和 4 号试品是对在实际电力系统中分别运行了二年与三年半的断路器进行测量的参考数值。也可以说几乎没有产生什么分解气体。对于这两种试品的气体还按照国际电工委员会 (IEC) 草案规定的方法进行了酸值测定，结果如表 4 所示，酸值均小于 0.23 ppm，可以说几乎不存在分解的气体，利用质谱仪进行测量时，由于离子源的污染或者寄生离子的出现，故测出的数量比实际分解的气体数量可能要稍微多一点，欲精确地测出百万分之一 (ppm 即  $10^{-6}$ ) 数量级的分解气体是无现实意义的，在  $\text{SF}_6$  断路器中只要定量测出实际上已影响断路器正常工作的气体量就行了，即用少量的气体试样，放入不锈钢 (钢) 的容器里采用的分析方法，可迅速地分析出分解气体的含量，这种做为维护  $\text{SF}_6$  全封闭式组合电器内的分解气

表 3 各种开断条件下  $\text{SF}_6$  分解物的分析

| 试料编号<br>试<br>料<br>成<br>份<br>条<br>件 | 1   | 2                 | 3             | 4               | 5         | 6         |
|------------------------------------|---|-------------------|---------------|-----------------|-----------|-----------|
|                                    | 断路器<br>40 仟安 15 次<br>50 仟安 9 次<br>35 仟安 4 次 | 断路器<br>5 仟安 100 次 | 断路器<br>运行 2 年 | 断路器<br>运行 3.5 年 | 模型试验<br>A | 模型试验<br>B |
| $\text{SO}_2$                      | 0.00  | 0.00              | 0.00          | 0.00            | 0.03      | 0.03      |
| $\text{SOH}_2$                     | 0.13  | 0.05              | 0.02          | 0.01            | 0.33      | 0.65      |
| $\text{SO}_2\text{F}_2$            | 0.00  | 0.00              | 0.00          | 0.00            | 0.08      | 0.02      |
| $\text{CF}_4$                      | 0.10  | 0.13              | 0.04          | 0.04            | 0.05      | 0.28      |
| $\text{SiF}_4$                     | 0.00  | 0.00              | 0.01          | 0.00            | 0.04      | 0.03      |
| $\text{CO}_2$                      | 0.05  | 0.04              | 0.05          | 0.03            | 0.08      | 0.06      |
| $\text{N}_2$                       | 0.18  | 0.17              | 0.31          | 0.14            | 0.08      | 0.39      |

表 4 对运行中断路器  $\text{SF}_6$  气体测量的酸值：

| 试<br>品          | $\text{SF}_6$ 气体通过量<br>(升) | 有无变色 |   | 酸值 (ppm) |
|-----------------|----------------------------|------|---|----------|
|                 |                            | 有    | 无 |          |
| 运行 2 年的断路器 注①   | 45.9                       |      | 无 | <0.13    |
| 运行 3.5 年的断路器 注② | 26.8                       |      | 无 | <0.23    |

注①表 3 试品编号 3 的试品

注②表 3 试品编号 4 的试品

体含量的方法是适宜的。6号试品是在进行小电流开断模型试验中采用的，而6号试品则是在另一种进行大电流多次开断的模型试验中采用的。从表中可看出在分解气体中的与活性气体直接有关的物质  $\text{SOF}_2$  的含量，模型内的比实际的多得多。用模型或纯粹的  $\text{SF}_6$  等作为要求更苛刻的填充气体是可能的。考虑到在各种条件下实际电器内的分解气体含量，通过材料的选定等等试验来选择填充气体是十分必要的。

其次，本文还给出了在全封闭式组合电器的  $\text{SF}_6$  断路器中，各种开断条件与分解气体含量的关系。图1是分解气体的含量与开断电流的关系，可知开断电流的影响是较大的，图2是分解气体含量与电弧能量的关系，可看出二者间有良好的线性关系。

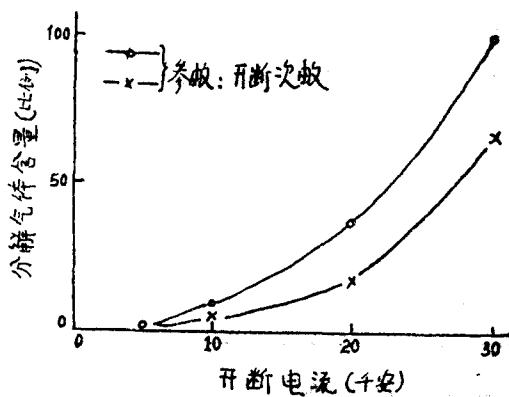


图1 分解气体的含量与开断电流的关系

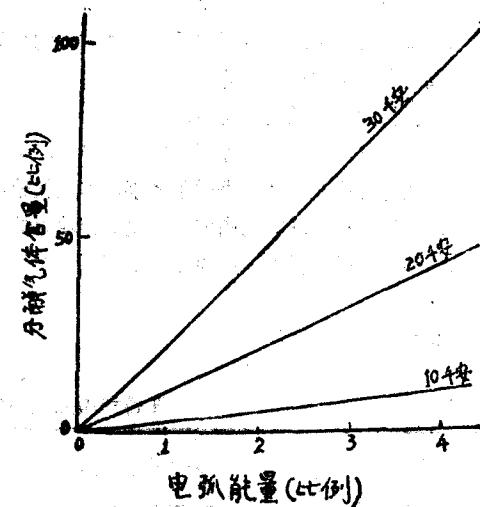


图2 分解气体的含量与电弧能量的关系

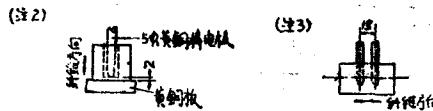
### (2) 绝缘材料的影响：

为了考查  $\text{SF}_6$  断路器用的绝缘材料或者全封闭式组合电器用的绝缘材料在放电分解气体中将受到那些影响，并为了选择能承受住这种填充气体的绝缘材料，三菱公司选择了相当于表3中1、5、6号试品以及3%，30%  $\text{SF}_6$  的五种填充气体。将带方向性玻璃纤维增强塑料及各种浇注材料放置于填充气体中并弄清其特性变化。表5带方向性玻璃纤维增强塑料是置于表3的1号和5号填充气体中时的特性，从表5可以

表5 在各种填充气体作用下，带方向性玻璃纤维增强塑料的特性

| 试验<br>项<br>目<br>条<br>件<br>试<br>品<br>条<br>件 | 表3中试料编号1的填充气体        |                      |                      |                      | 表3中试料编号5的填充气体        |                      |                      |                      |
|--|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
|  | 不处理                  |                      | 有保护处理                |                      | 不处理                  |                      | 有保护处理                |                      |
|  | 初始值                  | 实<br>际<br>电器中试验      | 初始值                  | 实<br>际<br>电器中试验      | 初始值                  | 模<br>型<br>试验         | 初始值                  | 模<br>型<br>试验         |
| 注①<br>弯曲强度<br>(公斤/毫米 <sup>2</sup> )        | 84.3                 | 84.4                 | 86.0                 | 85.5                 | 85.1                 | 85.0                 | 83.3                 | 84.5                 |
| 注②<br>交流破坏电压<br>(千伏/毫米)                    | 11.3                 | 10.6                 | 10.5                 | 10.5                 | 10.9                 | 9.9                  | 11.1                 | 10.8                 |
| 注③<br>绝缘电阻(欧)                              | $1.7 \times 10^{13}$ | $1.2 \times 10^{13}$ | $4.4 \times 10^{13}$ | $4.1 \times 10^{13}$ | $2.2 \times 10^{13}$ | $1.1 \times 10^{13}$ | $8.1 \times 10^{12}$ | $6.5 \times 10^{12}$ |

注1 6t-10×120，支点间距离96毫米，变曲速度3毫米/分 在大气中进行测量的。



看出，试验前后的弯曲强度、交流破坏电压、绝缘电阻基本没有什么变化。这是将试验片从做试验的容器内取出放在大气中进行测量的。

浇注材料的填料采用石英砂，混合石英砂，氟化钙，氧化镁，氧化铝等，另外还试作了几种环氧树脂，均放在各种填充气体中进行了考察，本文仅给出了用石英砂作填料的环氧树脂和用氧化铝作填料的环氧树脂两种浇注材料置于上述的五种填充气体中所测得的结果。

表 6 是将这两种浇注材料放在表 3 的 1 号和 5 号

填充气体中，然后取出在大气中测量的结果，可以说基本上没有什么特性变化。表 7 则是放在表 3 的 6 号填充气体中，然后取出先放在干燥器中干燥后测量数据，其次再放在大气中吸湿后测量所得数据，石英砂环氧树脂吸湿后表面电阻率显著下降，而氧化铝环氧树脂吸湿后却没什么变化。而且，吸湿时下降的表面电阻率，再放入干燥的填充气体中，又可恢复到  $10^6$  欧（应为  $10^{16}$  欧，可能原文有误一译者注）的数量级。表 8 是将石英砂环氧树脂与氧化铝环氧树脂放在 3% 的 SF<sub>6</sub> 和 30% 的 SF<sub>6</sub> (与 SF<sub>6</sub> 混合) 的填充气体中所

表 6

在各种填充气体作用下浇注材料的特性

| 试验项目<br>试品条件              | 表 3 中试品编号 1 的填充气体    |                      |                      |                      | 表 3 中试品编号 5 的填充气体    |                      |                      |                      |
|---------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
|                           | 填料用石英砂的环氧树脂          |                      | 填料用氧化铝的环氧树脂          |                      | 填料用石英砂的环氧树脂          |                      | 填料用氧化铝的环氧树脂          |                      |
|                           | 初始值                  | 在电器中试验               | 初始值                  | 在电器中试验               | 初始值                  | 在模型中试验               | 初始值                  | 在模型中试验               |
| 弯曲强度(公斤/毫米 <sup>2</sup> ) | 14.7                 | 15.0                 | 12.8                 | 12.6                 | 13.3                 | 12.9                 | 12.5                 | 12.8                 |
| 体积电阻率(欧·厘米)               | $1.5 \times 10^{15}$ | $1.6 \times 10^{15}$ | $4.2 \times 10^{14}$ | $2.1 \times 10^{14}$ | $6.7 \times 10^{15}$ | $5.5 \times 10^{15}$ | $3.1 \times 10^{15}$ | $2.7 \times 10^{15}$ |
| 表面电阻率(欧)                  | $2.2 \times 10^{15}$ | $2.1 \times 10^{15}$ | $2.0 \times 10^{15}$ | $4.5 \times 10^{14}$ | $4.1 \times 10^{15}$ | $5.2 \times 10^{15}$ | $4.1 \times 10^{15}$ | $5.7 \times 10^{15}$ |

表 7

在模型中试验的浇注材料的特性

| 试验项目<br>试品条件 | 加石英砂环氧树脂    |                       | 加氧化铝环氧树脂              |                       |                       |
|--------------|-------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
|              | 初 始 值       | 模 型 试 验               | 初 始 值                 | 模 型 试 验               |                       |
| 干<br>燥<br>时  | 表面电阻率(欧)    | $4.94 \times 10^{15}$ | $4.5 \times 10^{15}$  | $5.18 \times 10^{15}$ | $2.55 \times 10^{16}$ |
|              | 体积电阻率(欧·厘米) | $3.70 \times 10^{15}$ | $1.56 \times 10^{15}$ | $3.76 \times 10^{15}$ | $2.54 \times 10^{15}$ |
| 吸<br>湿<br>时  | 表面电阻率(欧)    | $3.24 \times 10^{15}$ | $4.91 \times 10^8$    | $3.77 \times 10^{15}$ | $1.58 \times 10^{15}$ |
|              | 体积电阻率(欧·厘米) | $1.81 \times 10^{15}$ | $3.12 \times 10^{13}$ | $3.16 \times 10^{15}$ | $8.54 \times 10^{14}$ |

表 8

SF<sub>6</sub> 气体中浇注材料的表面电阻率(单位：欧)

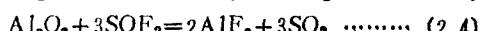
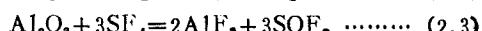
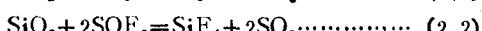
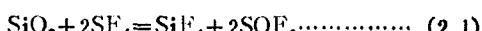
| 试 品<br>填充气体 | SF <sub>6</sub> |                       |                       |                       |
|-------------|-----------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
|             | SF <sub>6</sub> | SF <sub>6</sub> 3%    | SF <sub>6</sub> 30%   |                       |
| 干<br>燥<br>时 | 加石英砂环氧树脂        | $9.85 \times 10^{15}$ | $5.31 \times 10^{15}$ | $4.90 \times 10^{15}$ |
|             | 加氧化铝环氧树脂        | $1.08 \times 10^{16}$ | $6.34 \times 10^{15}$ | $3.13 \times 10^{15}$ |
| 吸<br>湿<br>时 | 加石英砂环氧树脂        | $1.68 \times 10^{15}$ | $3.54 \times 10^{10}$ | $1.04 \times 10^5$    |
|             | 加氧化铝环氧树脂        | $6.28 \times 10^{15}$ | $7.79 \times 10^8$    | $1.26 \times 10^7$    |

表 9

SF<sub>6</sub> 气体中浇注材料的重量变化 (单位: 变化率%)

| 试 品<br>填充气体 | SF <sub>6</sub> | SF <sub>6</sub> 3% | SF <sub>6</sub> 30% |
|-------------|-----------------|--------------------|---------------------|
| 加石英砂环氧树脂    | -0.02           | -0.11              | -0.32               |
| 加氧化铝环氧树脂    | 0.00            | -0.05              | +0.02               |

测得的结果, 这种填充气体被认为是十分厉害的, 在干燥状态表面电阻率基本上没有什么变化, 而在吸湿状态, 石英砂、氧化铝二者的表面电阻率都显著降低。另外, 在这种填充气体中试验片的重量变化如表 9 所示, 从表中可以看出, 石英砂环氧树脂试验片的重量有减少的倾向, 而氧化铝环氧树脂试验片的重量有增加的倾向, 如提高填充气体的温度, 这种倾向便更加明显。而且, 在石英砂环氧树脂的重量减少的同时, 填充气体中 SiF<sub>4</sub> 有增加的现象, 石英砂和氧化铝的化学变化如下:



但是, 上述这些反应, 若有水份介入, 则还可以充分设想, SF<sub>6</sub> 及 SOF<sub>2</sub> 加水分后生成 HF (氟化氢) 与 SiO<sub>2</sub> 及 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的反应过程。从用 SOF<sub>2</sub> 进行试验的结果表明, 石英砂环氧树脂及氧化铝环氧树脂几乎没有什么老化。故可认为, 式 (2.1) 与 (2.3) 为主要反应, 而式 (2.2) 与 (2.4) 的反应则很少发生。

由上述各例可知, 从可靠严格的要求出发, 在各种不同成份的填充气体中放置了各种绝缘材料, 以便考察分析其特性的变化及老化的因素, 进而以填充气体作为选定绝缘材料的基准, 在实际运行的断路器内 (在此情况下未加吸附剂) 装入待试材料, 以最大电流进行多次开断以后, 测量其特性值, 以便选择可靠性高的绝缘材料。

## 2. 电 眇

对用 SF<sub>6</sub> 绝缘的电器而言, 如何抑制局部放电, 是设计中的一个担心问题。因此, 必须将绝缘材料放在 SF<sub>6</sub> 气体的电晕中考察其有没有什么变化。当然, 可以设想, 在 SF<sub>6</sub> 气体中的绝缘材料的电晕老化, 与空气中的电晕老化相比较, 二者的老化程度是不同的,

的老化的原因也是不同的。而且可以断定, 阐明在发生局部放电的情况下 SF<sub>6</sub> 气体中的绝缘材料的老化现象是很重要的。

就空气中绝缘材料的电晕老化而言, 由于电晕放电生成的活性氧等必然使得绝缘材料表面大量氧化。针对这一点, 在 SF<sub>6</sub> 气体中, 是不存在氧化的, 与在空气中相比, 可以设想, 其电晕老化的程度要小一些, 一方面, 在发生电晕时, SF<sub>6</sub> 气体除了直接与绝缘材料反应而导致绝缘老化外, 还可以设想发生其它的复杂的气体。因此, 本文先叙述聚乙烯试品在 SF<sub>6</sub> 气体中和空气中的电晕老化, 然后叙述在 SF<sub>6</sub> 气体中各种环氧树脂的耐电晕试验结果及由于电晕放电所生成的气体的分析的结果。

### (1) SF<sub>6</sub> 气体中与空气中的电晕老化的比较:

用图 4 所示的针对平板的电极装置测量了聚乙烯试品的电晕放电特性及耐电晕寿命时间, 测量回路如图 5 所示。将厚度为 0.2 毫米的试品放置在 SF<sub>6</sub> 气体中带活性氧化铝, 空气中带五氧化磷的干燥器中, 其容积约 10 公升, 放置 12 个小时以上, 并以此作为干燥填充气体中的标准, 在这里之所以要将活性氧化铝封

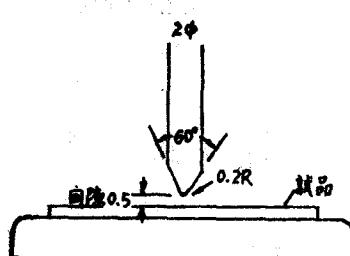


图 4 电极配置

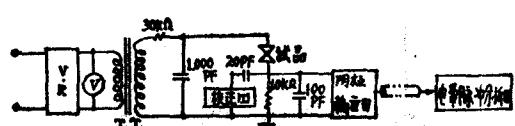


图 5 电晕脉冲测量回路

入干燥的填充气体中以作为标准是为了模拟实际电器的使用状态。而且气体的压力是在大气压下进行试验。

首先，测量了电晕的起始放电电压，在 $SF_6$ 气体中约为6千伏，而在空气中约为3千伏，前者约为后者的二倍，说明 $SF_6$ 的绝缘强度比空气高，然后在各个寿命试验电压下( $SF_6$ 中为6、8、10千伏，空气中为4、5、6千伏)，测量了电晕脉冲累积频率的分布及耐电晕寿命时间。

累积频率分布的电压特性如图6所示， $SF_6$ 气体中每个电晕脉冲的放电电荷比在空气中的为小，约小十分之一。而且，在1秒钟内所产生的各次电晕脉冲的所消耗的放电电荷值(平均电晕电流)，在 $SF_6$ 中为 $0.5-1.0 \times 10^{-7}$ ，在空气中为 $0.5-2.0 \times 10^{-6}$ ，(库伦×个/秒)，在 $SF_6$ 中约为在空气中的十分之

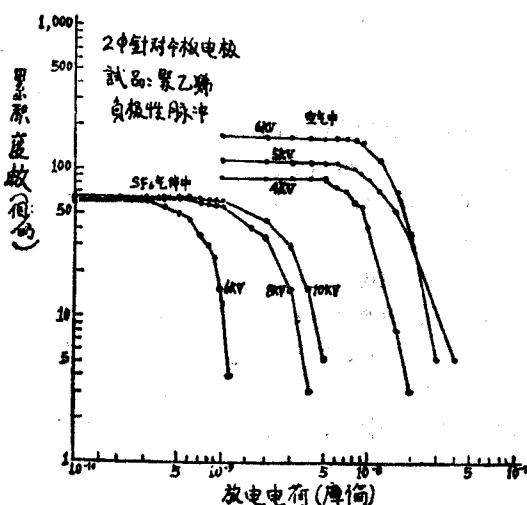


图6 电晕脉冲累积频率分布特性

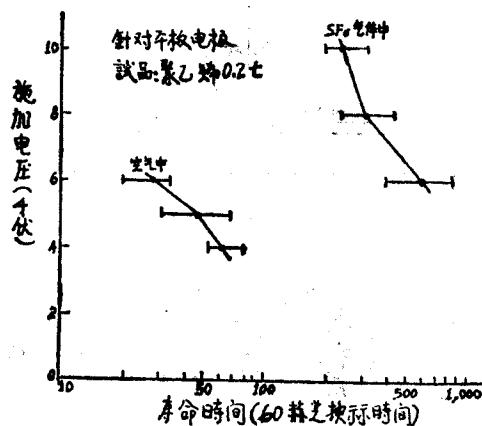


图7 空气中与 $SF_6$ 气体中耐电晕寿命的比较

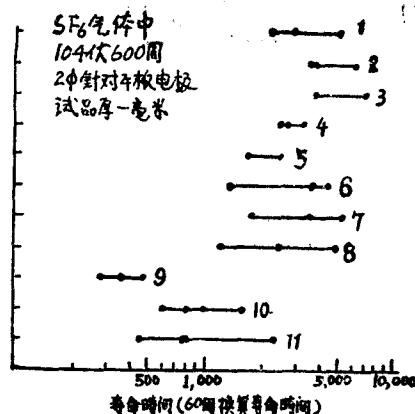
一。由此可知，在 $SF_6$ 中的电晕放电比在空气中的电晕放电弱。

其次，为了比较在 $SF_6$ 气体中与空气中的耐电晕性能，则必须求出所施加电压与耐电晕寿命时间之间的关系特性，其结果如图7所示，这里，在 $SF_6$ 气体中的试验使用了600赫的高频电流以加速进行老化试验，因为600赫的寿命时间相当于60赫的寿命时间的10倍。用相同电压6千伏进行寿命时间的比较，在 $SF_6$ 气体中寿命时间很长，约为空气中的20倍。其原因如前所述，是由于在 $SF_6$ 气体中电晕放电弱，放电电荷和平均电晕电流约为空气中的十分之一等等影响所致。而且，在空气中寿命时间(t)与平均电晕电流( $nQ_a$ )之间的关系式为： $t = k(nQ_a)^{-I}$  ( $I \approx 0.7$ )。在此公式中就用来作为寿命时间的比较的平均电晕电流而言，在 $SF_6$ 气体中比在空气中的长，这不仅仅是由于在 $SF_6$ 气体中的电晕电流小，而且还考虑到是由于在 $SF_6$ 气体中电晕老化的程度在本质上就很少。其根本原因就在于 $SF_6$ 气体的组成中不包含氧，而电晕老化的主要原因之一却正是由于电晕放电所产生的离子等的活性氧的氧化作用。

#### (2) 各种环氧树脂和玻璃环氧树脂的耐电晕试验：

一般来说， $SF_6$ 断路器的灭弧室或绝缘杆等置于 $SF_6$ 气体中的绝缘材料大多采用环氧树脂，一方面，对这些树脂必须进行耐电晕试验，就双酚(二联酚)系环氧树脂与环芳族系环氧树脂相比较，对不同种类的填料的影响以及玻璃环氧树脂等加强材料的效果等进行了考察。试验的方法与前相同，试品的厚度为1毫米，在外加电压600赫10千伏下进行加速老化试验，试验结果如图8所示。首先为了考察各种基本环氧树脂的类别，用改变填料石英砂或混合石英砂来比较寿命时间，在石英砂及混合石英砂的情况下，寿命时间没有什么太大的差别，双酚系的寿命时间稍稍长一点。其次，固定环芳族系(环氧树脂)作为基础，改变填料：石英砂、氧化铝、氟化钙、氧化镁，混合石英砂，并观察比较之，由于试品间的偏差较大，虽不能明确地加以比较，但改变填料并未导致什么太大的差别。这里可以设想当填料为石英砂的情况下，可能出现氟化氢的分解生成物对老化的影响，其它则几乎没有变化。

另一方面，还必须考察用玻璃布和有维尼龙混织的玻璃布作为加固材料的玻璃环氧树脂(即玻璃钢)的耐电晕特性。由其结果看出，玻璃环氧树脂的寿命时间比没有加强材料的情况要短一些。为了增加机械



树脂：填料，加强材料

|          |            |
|----------|------------|
| 1. 双酚系   | 无          |
| 2. 双酚系   | 石英砂        |
| 3. 双酚系   | 石英砂        |
| 4. 环芳族系  | 石英砂        |
| 5. 环芳族系  | 氧化铝        |
| 6. 环芳族系  | 氟化钙        |
| 7. 环芳族系  | 氧化镁        |
| 8. 环芳族系  | 混合石英砂      |
| 9. 双酚系   | 玻璃布        |
| 10. 环芳族系 | 玻璃布        |
| 11. 环芳族系 | 有维尼龙混织的玻璃布 |

图8 各种环氧树脂及玻璃环氧树脂的耐电晕特性

表10.

### 环氧树脂表面电晕放电时生成的气体

(单位: 克分子%)

| 成 分                            | 试 品 | 石 英 砂   | 混 合 石 英 砂 | 氧 化 铝 环 氧 树 脂 (1) | 氧 化 铝 环 氧 树 脂 (2) |
|--------------------------------|-----|---------|-----------|-------------------|-------------------|
|                                |     | 环 氧 树 脂 | 环 氧 树 脂   |                   |                   |
| SO <sub>2</sub>                |     | 0.07    | 0.06      | 0.04              | 0.13              |
| SOF <sub>2</sub>               |     | 1.31    | 0.76      | 1.09              | 1.30              |
| SOF <sub>4</sub>               |     | 0.06    | 0.03      | 0.12              | 0.07              |
| SO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> |     | 1.08    | 0.33      | 0.84              | 1.04              |
| SiF <sub>4</sub>               |     | 0.24    | 0.17      | 0.14              | 0.17              |
| CF <sub>4</sub>                |     | 0.06    | 0.01      | 0.09              | 0.01              |
| CS <sub>2</sub>                |     | 0.02    | 0.08      | 0.00              | 0.12              |
| CO <sub>2</sub>                |     | 0.35    | 0.10      | 0.19              | 0.24              |

环氧树脂中的氢与SF<sub>6</sub>反应的结果。此外，SOF<sub>2</sub>也是大量生成的一种气体，这主要是由于SF<sub>6</sub>遇水分解后与环氧树脂中的氧起反应的结果。更甚者，在SF<sub>6</sub>气体中电弧放电根本没有检查出来的 SOF<sub>4</sub>，却在电晕放电中出现了，这仍然是由于环氧树脂中含有多量氢气的缘故。以上结果与坂本氏的结果和倾向大体上是一致的。

从以上的结果可以看出，在电晕放电下，SF<sub>6</sub>气

强度而使用加强材料时，其耐电晕性能反而恶化。为此，可以说玻璃环氧树脂在SF<sub>6</sub>气体中的耐电晕性能特别差，这主要是因为加强材料与环氧树脂的界面上耐电晕性能比较弱，绝缘老化沿表面发展的结果，实际上，在空气中也可以得到类似的结果。

### (3) 电晕放电产生的气体：

为了考察由于电晕放电所产生的气体，将4组图4所示的电极及一个大气压的SF<sub>6</sub>气体一起密封在一个容器内，此容器用铝板和丙烯做成，容积为36升，在这种情况下，只有在容器内不放吸附剂，才能达到收集分解气体目的。可将试验开始前的含水量调节在体积为0.1%左右。在电极间放入的试品如表10所示外加电压为10千伏，600周。为便于分析起见，在4种试品相继破坏后的苛刻条件下对产生的气体取样，然后用质谱仪进行分析之。作为气体分析结果的一例示于表10中。单位为克分子%，对于各成份的 SF<sub>6</sub>的比感度可以推算出来，其中只有 SOF<sub>2</sub>的比感度是1。就表中研究的4种试品而言，由于电晕放电时间的差异，直接比较它们的产气量是不可能的，各试品具有大致相同的组成部分。在电晕放电中与在SF<sub>6</sub>气体中由于电弧放电所分解的气体极不相同的(见表3)生成的SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>非常多这一点，三菱公司认为这主要是

体的分解物与绝缘材料的作用，与在电弧放电下SF<sub>6</sub>气体的分解物与绝缘材料的作用是不相同的。在电气的放电能量(电晕放电)的作用下，SF<sub>6</sub>气体与绝缘材料直接进行反应。但是象2.2节那样的结果，在绝缘材料不直接发生作用的情况下电晕放电，是由于其放电能量很少的缘故，因此可认为其对绝缘材料几乎没有影响。

### 3. 热

就对SF<sub>6</sub>所引起的化学变化而言，在1900年就有Moisson与Lebeau的报告，他们将SF<sub>6</sub>气体放在钾玻璃中，加热到软化温度并未发现什么变化，以后，Anderson在探索使用SF<sub>6</sub>气体封入波导管中以提高热稳定性能等问题中时，发表了有关SF<sub>6</sub>气体与某种金属处于接触状态并加热到225℃时即发生化学变化的报告，最近Artur也在有关SF<sub>6</sub>气体的性质的综述中提到了与某种金属产生的这一分解作用。

可是，这些文献都没有记载究竟发生了什么样的化学变化，为此，三菱公司在SF<sub>6</sub>气体被加热后，对其成份的变化、与气体中含水量的关系、金属表面的变化、以及绝缘物的变化等等问题进行了初步探索，并将根据其结果所推定的SF<sub>6</sub>气体的热分解反应叙述如下。

#### (1) 与各种金属产生的气体：

首先，对热分解产生的气体进行了测量，将在室温下，大气压下，含水份880ppm容积的SF<sub>6</sub>气体与硅钢片封入不锈钢制的密封容器中，加热到250℃，96小时后取出试品气体进行测量，加热前后的SF<sub>6</sub>气体与SO<sub>2</sub>气体的质谱如表11所示，从加热后SF<sub>6</sub>气体的质谱中可以看出质量数在48到64的峰值强度的比率是极为一致的，由此可以设想SO<sub>2</sub>气体的存在是可能的，再者，在相同条件下，从图9所示的加热前后的SF<sub>6</sub>气体和SF<sub>6</sub>、SO<sub>2</sub>混合气体的色谱分析图中具有相同的质谱情况下更可以确认SO<sub>2</sub>的生成。

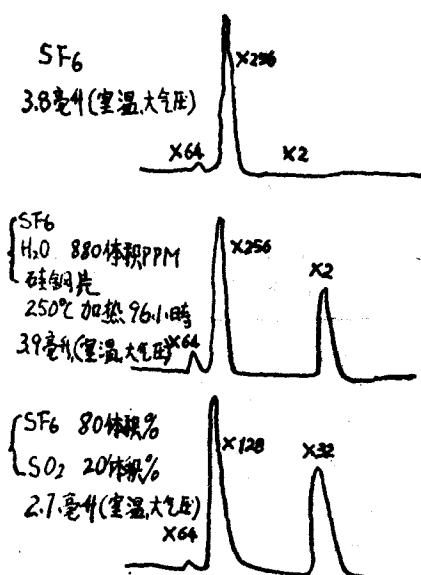


图9 气体色谱分析

表11 质谱 注①

| 质量数<br>M/e | 离 子                           | 加 热 前<br>SF <sub>6</sub> 气 体 | 加 热 后<br>SF <sub>6</sub> 气 体 | SO <sub>2</sub><br>气 体 |
|------------|-------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------|
| 19         | F <sup>+</sup>                | 0.95                         | 0.99                         |                        |
| 32         | S <sup>+</sup>                | 4.05                         | 3.97                         | 5.25                   |
| 35         | SF <sub>2</sub> <sup>++</sup> | 2.79                         | 2.74                         |                        |
| 48         | SO <sup>+</sup>               |                              | 0.26                         | 42.0                   |
| 51         | SF <sup>+</sup>               | 4.97                         | 5.01                         |                        |
| 54         | SF <sub>3</sub> <sup>++</sup> | 5.90                         | 5.78                         |                        |
| 64         | SO <sub>2</sub> <sup>+</sup>  |                              | 0.57                         | 100                    |
| 66         | SO <sub>2</sub> <sup>+</sup>  |                              | 0.03                         | 4.85                   |
| 70         | SF <sub>2</sub> <sup>+</sup>  | 3.71                         | 3.75                         |                        |
| 89         | SF <sub>3</sub> <sup>+</sup>  | 24.12                        | 23.89                        |                        |
| 108        | SF <sub>4</sub> <sup>+</sup>  | 9.90                         | 9.78                         |                        |
| 127        | SF <sub>5</sub> <sup>+</sup>  | 100                          | 100                          |                        |

注①摘录的主要峰值

表12 金属的种类与SO<sub>2</sub>产生量的关系

| SUS27 | 硅钢片  | 铜    | 铝    | 钢板<br>(SPC-1) | 黄铜   | 镀锌   |
|-------|------|------|------|---------------|------|------|
| 0.00  | 0.47 | 0.17 | 0.00 | 0.10          | 0.12 | 0.00 |

其次SF<sub>6</sub>气体与各种金属处于接触状态而被加热后，由于热分解所产生的气体如表12所示，按照SF<sub>6</sub>气体中成份定量质量分析的方法，在热分解的气体当中仅仅只检出了SO<sub>2</sub>。从表12可看出，硅钢片生成的SO<sub>2</sub>最多，铜、钢板、黄铜次之，SUS27、铝、镀锌则没有生成SO<sub>2</sub>。

#### (2) 含水量与SO<sub>2</sub>产生量的关系：

将表面积约110厘米<sup>2</sup>的硅钢片和可以调节其水份的SF<sub>6</sub>气体(室温，大气压)封入容积为2.7公升的SUS27钢制密封容器中，分别在150、200、250℃加热96小时。SF<sub>6</sub>气体中水份量的调节是这样进行的。预先将含一定量饱和的水蒸气的SF<sub>6</sub>气体装入容积为40公升的容器中排气，然后再将全压为2公斤/厘米<sup>2</sup>(表压)的SF<sub>6</sub>气体导入密封容器中气体中含水量的测定，在1000ppm(体积)以下者用电解管型水份计，以上者用露点计。测量的结果如图10所示，从图可知，含水量对SO<sub>2</sub>产生量的影响是很大的，图中虚线所示为：容器中的气体在没有装入金属试品的情况下进行加热后测得的曲线，正如表12指出的。SUS27不生成SO<sub>2</sub>，铜才生成SO<sub>2</sub>，这是在空白试验(即不加硅钢片)情况下之所以仍有微量的SO<sub>2</sub>产生，考虑到是由于在(SUS27)制的密封容器中使用了铜垫圈等

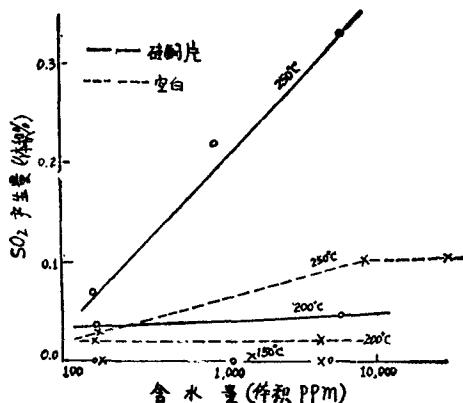


图10 含水量与 $\text{SO}_2$ 产生量的关系

铜件的原故。在与硅钢片相接触的情况下，在150°C可认为没有 $\text{SO}_2$ 产生，在200°C时才有稍许的 $\text{SO}_2$ 产生，由此可知，在此情况下的温度是在150°C至200°C之间。

### (3) 金属表面产生的物质：

首先，就各种金属的加热试验后，表面的外观变化而言，SUS27、硅钢片、铝等没有变化，钢板（SPCI）变成黑色，黄铜稍稍带点青色，镀锌为有色铬酸盐色稍稍有些退色。铜从褐色变成黑色。

从这些表面产生物中，仅就钢板与铜板用微量X射线分析仪对氟与硫元素进行了分析，根据峰值表示法，其结果如图11所示，从图可知在钢板表面，氟元

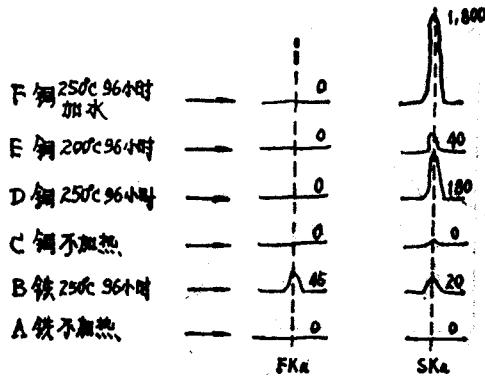


图11 铁和铜的EMX图

素与硫元素都有，而在铜板表面仅仅只有硫，而且就铜板而言，其表面成份的含硫量，还将随 $\text{SF}_6$ 气体被加热的温度不同或 $\text{SF}_6$ 中含水量不同而变化。

其次，对 $\text{SF}_6$ 气体被加热的情况下所产生的氟化硫的含量进行了测量，由表13所示的结果可知，在250°C、200°C才检查出氟化硫，而在150°C时则几乎没有

有检查出氟化硫的存在，这个结果是如图10所示，开始产生 $\text{SO}_2$ 的温度在150°C与200°C之间的结果是极为一致的。

### (4) 绝缘物的变化：

为了考察硅树脂层压板，联苯氧化物树脂（泡沫树脂）层压板，环氧树脂层压板，（均系用玻璃布作为基本材料）等绝缘物在 $\text{SF}_6$ 气体中被加热后所产生的化学变化。在SUS27容器中放入一种试品，进行96小时的加热，封入的 $\text{SF}_6$ 气体为室温，大气压，加热温度：硅树脂为250°C，联苯类为250°C，环氧树脂为200°C。对弯曲强度、层间击穿电压、绝缘电阻的测量结果如表14所示。弯曲强度是取10个试品的平均值，击穿电压是取5个试品的平均值，从表14三种试品的结果的差异看出，硅树脂的弯曲强度，层间击穿电压加热前后有很大差别，而其余三种则差别不大。就绝缘电阻而言，三种层压板都没有什么变化。

硅树脂层压板在 $\text{SF}_6$ 气体中加热后，从外观所示，稍稍变灰色，气泡增多，考虑是产生了某种化学变化。从与硅层压板一起加热250°C，96小时后的 $\text{SF}_6$ 气体的质谱的一部份（如图12所示）可知，加热后 $\text{SF}_6$ 气体中产生了苯。其次，用 Soxhiet 抽出法，进行的8小时的丙酮抽出物的红外线吸收光谱，如图13所示。从图中可看出，新品（译注：可能指未进行加热试验的硅树脂层压板的试品）与空气中加热250°C 96小时的试品的吸收光谱基本相同，三菱公司认为这是苯基的吸收，而当其在 $\text{SF}_6$ 气体中被加热后则消失了。这是由于苯基从硅树脂的聚苯硅氧烷中游离出来了的缘故。根据 Gilman 与 Marshall 指出的对在三苯基硅烷醇和三甲基苯硅烷里的氟化氢气体反应时所游离出来的苯有很高的吸收率，可设想此反应过程与氟化氢气体的反应过程极为相似。并可认为这也就是硅树脂的化学变化过程。而且， $\text{SF}_6$ 气体的热分解反应暗示了氟化氢的存在。

### (5) $\text{SF}_6$ 气体的热分解反应：

根据 Heslop 和 Robinson 的说法，从自由能的变化考虑到引起下列所示的化学反应是有可能的：



$$\Delta G^\circ = -72 \text{ 千卡} \quad \dots \dots \dots \quad (4.1)$$

此反应之所以发生是考虑到由于促进反应的能量很大的缘故，而在普通条件下， $\text{SF}_6$ 气体加水分解的现象是不存在的。因为此时硫原子的外面密密地围上了6个氟原子，能耐受 $\text{H}_2\text{O}$ 分子的攻击而保护 S 和 F 元素的结合。但对于其它的六氟化物，随着其中心原子的增大，耐加水分解的能力将逐渐降低，比如六氟化