

# 电负性混合气体临界击穿场强 与电子附着速率的探讨\*

李 正 瀛

华中理工大学电力系, 武汉, 430074

1989 年 9 月 11 日收到

本文讨论电负性混合气体的临界击穿场强与气体电子附着速率的关系, 指出在两种气体混合后, 临界击穿场强的变化可归纳为线性关系、协同效应、正协同效应和负协同效应 4 种类型, 并分别讨论了它们产生的条件.

PACC: 5280; 5150; 5290

## 一、引 言

近年来, 对电负性混合气体放电特性的研究之所以十分重视, 主要原因有两个: 一是气体激光的迅速发展; 二是希望找到比目前已日益广泛应用于电力设备绝缘和电弧熄灭的六氟化硫 ( $\text{SF}_6$ ) 气体具有更高绝缘强度而又价廉的优良气体. 对于后一原因, 气体的临界击穿场强和电子附着速率以及它们之间的关系是基本的放电参数.

大多数电负性气体在均匀电场中的击穿电压, 根据 Paschen 定律, 仅是气体压力  $P$  (或者气体密度  $N$ ) 和电极之间的距离  $d$  的函数. 在  $Pd$  值足够大的范围内, 即在 Paschen 曲线的最小值之右侧, 击穿电压与  $Pd$  的关系可以看成是线性关系<sup>[1]</sup>, 即可表示为

$$(V_b/Pd) = (E/P)_{\text{lim}}$$

其中  $(E/P)_{\text{lim}}$  为  $(E/P)$  的临界值,  $V_b$  为击穿电压. 换言之, 在 Paschen 曲线的这一直线范围内, 其斜率就是该气体的  $(E/P)_{\text{lim}}$  值. 最近的研究发现, 有一部分混合气体的临界击穿场强比  $\text{SF}_6$  高, 而且甚至比混合气体中的任一组成气体成分的临界击穿场强都高<sup>[2,3]</sup>. 这表明, 至少混合气体的组成成份之一的电子附着速率是随压力变化的. 特别是, 这种效应不能根据放电中的电子散射过程、电子附着速率和截面, 以及电离速率和截面, 用 Boltzmann 方程求得.

本文主要讨论不同的电负性气体混合后所表现出的不同效应, 并将其分类, 讨论电子附着速率与这些效应的关系, 以及产生这些效应的条件.

\* 国家自然科学基金资助的课题.

## 二、试验装置与程序

在本项研究中,对混合气体的临界击穿场强的准确测量具有决定性作用。因此,对试验装置的准确度要求高。

所采用的放电室是一个玻璃容器,半径为 250mm,高为 1200mm,能承受的压力为 0.08MPa,100kV 的直流电压可以经过高压套管引入。放电室内安装一对具有 Karlsson 截面的电极,其平面部分的直径为 60mm,整个电极的直径为 180mm。电极之间的距离可以调节,以便改变  $d$  值,最大可达 30mm。在这一间隙范围内,可以保证电场的均匀度小于 0.1%<sup>[4]</sup>。为了严格控制电场的边界条件以便保证其均匀度,电极装在一个金属圆筒内,此圆筒接地,直径为 400mm。电极由不锈钢制成,表面抛光。

放电统计时延的控制是准确测量气体临界击穿场强的关键。统计时延是指施加的电压到达击穿水平至引起击穿的电子出现之间的时间。很明显,希望统计时延趋于零,为此目的,采用了外加的辐射源 Co60 照射电极。施加电压由高稳定度的直流电源供给(Wallis OLH 200)。电压用一只电阻分压器测量,其测量准确度达 0.1%<sup>[5]</sup>,能分辨 100kV 中的 1V 电压值。为提高击穿电压测量的准确度,在施加的电压低于预计的击穿电压约 50V 时,自动地以 1V/s 的速度升高直至击穿发生。每一击穿电压值由 10 次放电值确定。标准偏差在 3—10V 间。气压压力的测量误差小于 0.1%。在整个研究中,温度均控制在 20°C,误差小于 0.5°C。试验程序和数据处理全部自动化。

## 三、结果与讨论

对十多种电负性气体的研究表明,两种气体(至少一种是电负性气体)混合后,其临界击穿场强将发生变化。这些变化可以归纳为 4 种类型,即:线性关系、协同效应、正协同效应和负协同效应。下面就分别介绍和讨论这 4 种效应。

### 1. 线性关系

在将一种电负性气体和另外一种电负性(或非电负性)气体混合之后,其  $(E/P)_{lim}$  值将随着放电中之电子-分子和离子-分子的反应而有较明显的变化。这类气体的临界击穿场强是两种组成气体之分压力加权的临界击穿场强之和,是一种线性关系。即两种气体在放电中彼此是独立的。就已研究的气体而言,大多数含有最常用的  $N_2$ (外电负性气体)的混合气体都具有这种效应,如图 1 所示。图 1 中的曲线均以  $SF_6$  的临界击穿场强为基准,即取  $SF_6$  的  $(E/P)_{lim}$  为 1,其他气体及其混合气体均为对  $SF_6$  的相对值。其他各图亦如此。

另外,对于两种强电负性气体的混合,也可能具有线性效应。例如,临界击穿场强比  $SF_6$  高的  $C-C_2F_6$  和  $SF_6$  混合( $C-C_2F_6/SF_6$ );临界击穿场强比  $SF_6$  高的  $C_2ClF_5$ (即 115)和比  $SF_6$  低的  $CBrF_3$ (即 13B1)混合(115/13B1)等就完全遵从线性关系,如图 2 所示。

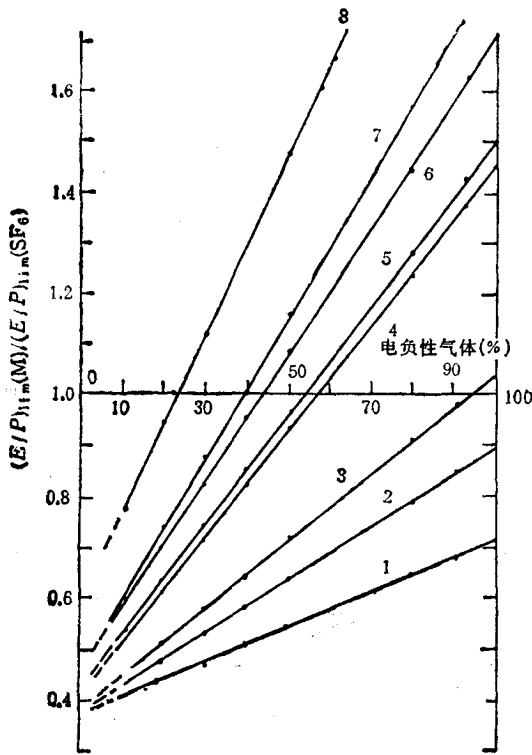


图1 混合气体相对击穿场强随电负性气体在  $N_2$  中含量(%)的变化 1为  $CBrF_3/N_2$ ; 2为  $CHCl_2F/N_2$ ; 3为  $CCl_2F_2/N_2$ ; 4为  $CBr_2F_2/N_2$ ; 5为  $CBrClF_2/N_2$ ; 6为  $1,2-C_2Cl_2F_4/N_2$ ; 7为  $CCl_3F/N_2$ ; 8为  $1,1,2C_2Cl_3F_3/N_2$ .

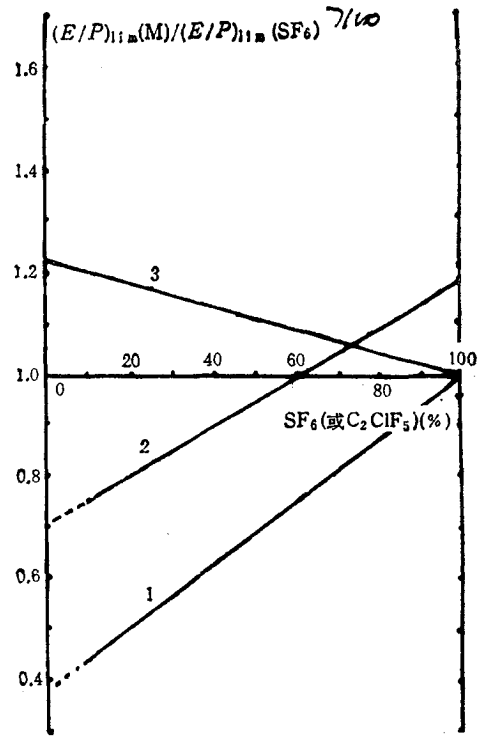


图2 混合气体相对击穿场强随  $SF_6$  或  $C_2ClF_5$  含量(%)的变化 1为  $CF_4/SF_6$ ; 2为  $CBrF_3/C_2ClF_5$ ; 3为  $C-C_4F_8/SF_6$ .

## 2. 协同效应

将一种电子附着速率和气体压力无关的强电负性气体与另一种电子附着速率也和气体压力无关的弱电负性气体或非电负性气体混合时,其临界击穿场强将比按照两种组成气体分压力加权的临界击穿场强之和求得的临界击穿场强要高,即不再是线性关系。这种效应可称之为协同效应。对于这种情况,一种准确而可靠的确定临界击穿场强的方法就是求解 Boltzmann 方程。但是,为此需要知道放电中带电粒子的弹性和非弹性碰撞系数,各个组成气体的电离截面、电子附着截面等参数,而这些数据的获得是较复杂和困难的,有时甚至是不可能的。因此,常用的一种近似方法<sup>[6]</sup>,即将各个组成气体的有效电离系数按分压力加权求和来确定混合气体的临界击穿场强。图3所给出的两种混合气体  $SF_6/N_2$  和  $C_2F_6/N_2$  的结果,就是这种协同效应。

## 3. 正协同效应

这是一种不同于上述两种效应的特殊的效应。这类混合气体的临界击穿场强,在一定的比例范围内,比任一气体的都要高,不能用前述的近似方法确定,也不能用 Boltzmann 方法确定。属于这种效应的混合气体特性如图4所示。图4中还给出其他研究

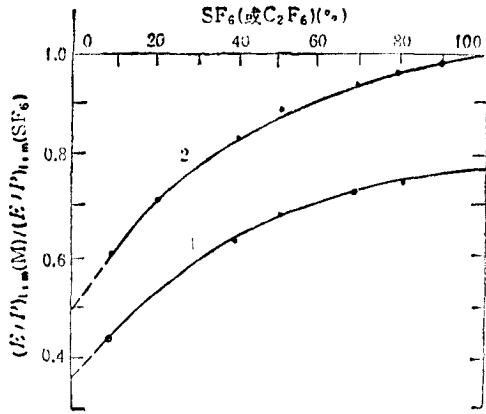


图3 混合气体相对击穿场强随  $SF_6$  (或  $C_2F_6$ ) 在  $N_2$  中的含量 (%) 的变化  
1 为  $C_2F_6/N_2$ ; 2 为  $SF_6/N_2$

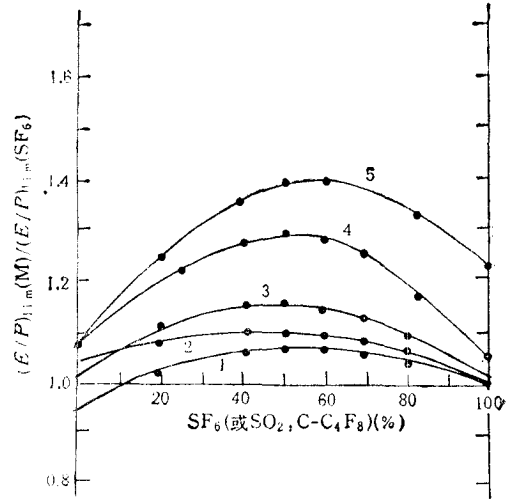
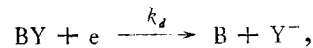
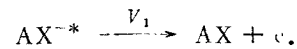
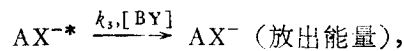
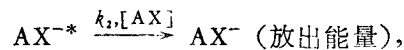


图4 混合气体相对击穿场强随  $SF_6$  (或  $SO_2$ ,  $C-C_4F_8$ ) 含量 (%) 的变化 1 为  $C_3F_8/SF_6$ ; 2 为  $CCl_2F_2/SF_6$ ; 3 为  $SO_2/SF_6$ <sup>[12]</sup>; 4 为  $1-C_3F_8/SO_2$ <sup>[13]</sup>; 5 为  $1-C_3F_8/C-C_4F_8$ <sup>[13]</sup>

者的结果<sup>[7,8]</sup>。

这种正协同效应的产生与组成气体之一(或甚至二者)的电子附着速率随气压变化有关,是由于在混合气体中稳定的负离子产额比纯组成气体的稳定负离子产额要高所致.这个过程可用下面的反应过程描述.在由两种气体混合而成的气体中,一种组成气体 AX 可以经过三体碰撞而形成稳定的负离子.另一组成气体 BY 则可以形成具有长寿命的负离子或经解离成为负离子.



在这种混合气体中,稳定的负离子可以经过三个反应过程获得:一是受激态的负离子  $AX^{*-}$  与这种气体本身的另外的分子碰撞而形成,其电子附着速率为  $k_2$ ;二是  $AX^{*-}$  与另一组成气体的分子 BY 碰撞而形成,其电子附着速率为  $k_3$ ;三是气体分子 BY 解离并附着电子而形成或直接吸附电子而形成负离子,其附着速率为  $k_d$ .这样,仅由气体 AX 而使混合气体具有的电子附着速率可表示为<sup>[8]</sup>

$$k_{AX} = \frac{k_1(k_2[AX] + k_3[BY])}{\nu_1 + k_2[AX] + k_3[BY]}.$$

因此,混合气体的总的电子附着速率便是形成  $AX^-$  和  $BY^-$  (或  $Y^-$ ) 的附着速率的压

力加权之和,即

$$k_A = \frac{k_{AX}[AX] + k_d[BY]}{N_T},$$

式中

$$N_T = [AX] + [BY].$$

由此可见,正协同效应将会在  $k_3 > k_2$  时出现. 即当 BY 与  $AX^{-*}$  的碰撞稳定作用比 AX 与  $AX^{-*}$  的碰撞稳定作用强时,才会发生正协同效应.

如果 BY 气体的电子亲和力大,则还可能发生电荷的转移过程,即



└─→  $BY^{-}$  (放出能量);



└─→  $BY^{-}$  (放出能量).

或者发生解离后的电荷转移,即



└─→  $BY^{-}$  (放出能量).

还应指出,特别是当 AX 或 X 的电子亲和力较小时,在发生前面所述的各种反应的同时,还会发生负离子的去附着碰撞和已附着电子之解离过程,即

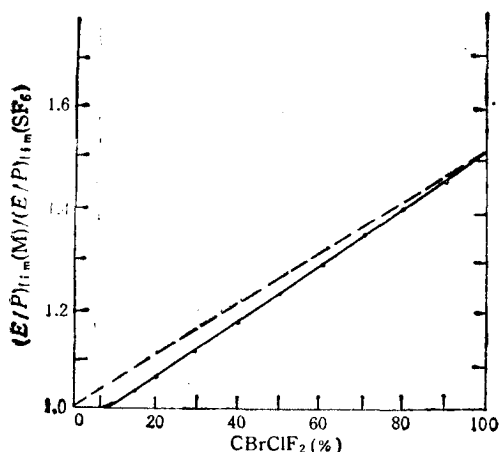
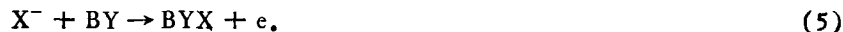
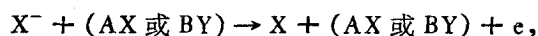
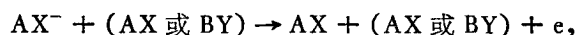


图5  $CBrClF_2/SF_6$  的相对击穿场强随  $CBrClF_2$  含量(%)的变化(虚线表示线性关系)

只有当(1)–(4)式的各种效应强于(5)式的反应时,才会显示出正协同效应.

由以上的结果和讨论可见,混合气体的正协同效应要求至少一种组成气体的电子附着过程与气体的压力有关. 同时,由于另一组成气体的加入要能比与其本身分子碰撞产生更多的稳定的负离子.

#### 4. 负协同效应

与前述的正协同效应相反,在这种情况下,混合气体的电子附着速率以及

由此而引起的临界击穿场强都要比混合气体的两种组成气体小. 即混合气体中形成的稳定的负离子要比纯 AX 中的少,即  $k_2 > k_3$ . 这种效应在理论上虽已做了分析<sup>[8]</sup>,但直到本文的研究才第一次由实验所证实. 而且,仅发现了一种混合气体,即  $CBrClF_2/SF_6$  (即 12B1/ $SF_6$ ) 具有这种负协同效应,其结果如图 5 所示.

## 四、结 论

从以上的研究结果,可得出如下结论:

1. 所有的电负性混合气体,根据其击穿场强的不同,可以归纳为 4 种类型. 至目前为止,已知的混合气体可分为

线性关系型混合气体  $1,1,2C_2Cl_3F_3/N_2$ ;  $CCl_3F/N_2$ ;  $1,2-C_2Cl_2F_4/N_2$ ;  $CBrClF_2/N_2$ ;  $CBr_2F_2/N_2$ ;  $CCl_2F_2/N_2$ ;  $CHCl_2F/N_2$ ;  $CBrF_3/N_2$ ;  $CBrF_3/C_2ClF_5$ ;  $CF_4/SF_6$  和  $C-C_4F_8/SF_6$ .

协同效应型混合气体  $SF_6/N_2$  和  $C_2F_6/N_2$ .

正协同效应型混合气体  $CCl_2F_2/SF_6$ ;  $1-C_3F_6/C-C_4F_8$ ,  $1-C_3F_6/SO_2$ ,  $SO_2/SF_6$  和  $C_3F_8/SF_6$ .

负协同效应型混合气体  $CBrClF_2/SF_6$ .

应特别指出的是,由于负协同效应的证实,告诫人们不可以轻易地认为由两种强电负性气体混合的结果,其临界击穿场强一定较组成气体(至少其中之一)的临界击穿场强高.

2. 混合气体的正和负协同效应不论在理论上还是在实践中都具有十分重要的意义. 正协同效应的产生需要满足:(1)至少一种组成气体的电子附着过程要与气体压力有关;(2)另一种组成气体应具有较高的电子附着速率,以便产生更多的稳定的负离子,即  $k_3 > k_2$ ; 或者这种气体应能通过电荷转移,在前一种气体中产生碰撞去附着过程和离子-分子反应,以便形成稳定负离子;(3)两组成气体各自的临界击穿场强不能相差太大. 与此类似,负协同效应的产生,除了(1)和(3)两条件外,第(2)条件应正好相反,即应满足  $k_2 > k_3$ .

本文的结果对于更进一步了解和控制混合气体的放电过程可能有意义. 对于寻找具有高临界击穿场强而又价格低廉的能用于诸如电力设备绝缘的混合气体,可能有指导作用.

此项研究工作还得到丹麦技术大学 A. Pedersen 和 I. W. McAllister 博士的支持和讨论,以及 J. Berril 先生在实验工作中的协助,作者在此表示感谢.

- [ 1 ] H. A. Boyd and G. C. Crichton, *Proc. IEE* **119**(1972), 275.
- [ 2 ] L. G. Christophorou, D. R. James, R. A. Mathis, *J. Phys. D*, **12**(1979), 1223.
- [ 3 ] L. G. Christophorou, R. A. Mathis, D. R. James, D. L. McCorkle, *J. Phys. D*, **14**(1981), 1889.
- [ 4 ] J. Berril, E. Bregnsbo, J. M. Christensen, I. W. McAllister, *Proc. 15th Inter. Conf. on Phenomena in Ionized Gases, Part II*, (1981), p. 573.
- [ 5 ] J. Berril, J. M. Christensen, G. C. Crichton, I. W. McAllister, *Proc. 3rd Inter. Symp. on High Voltage Eng.*, (1979), p. 1.
- [ 6 ] A. Wieland, *Electrotechnische Zeitschrift*, **A94**(1973), 370.
- [ 7 ] R. E. Wootton, S. J. Dale, N. J. Zimmerman, *Gaseous Dielectrics II*, Pergamon Press, New York, (1980), p. 137.
- [ 8 ] S. R. Hunter and L. G. Christophorou, *J. Appl. Phys.*, **57**(9), (1985), 4377.

## A SURVEY ON THE LIMITING BREAKDOWN STRENGTH AND ELECTRON ATTACHMENT RATE CONSTANTS IN ELECTRONEGATIVE GAS MIXTURES

LI ZHENG-YING

*Huazhong University of Science & Technology, Wuhan, 430074*

(Received 11 September 1989)

### ABSTRACT

The relationship between the limiting breakdown strength and the pressure-dependent electron attachment rate constants is discussed. Also discussed are the various types of synergistic behavior in the limiting breakdown strengths including linear, synergism, positive synergism and negative synergism which have been observed in binary dielectric gas mixtures as well as the conditions under which different types of synergistic effects would occur.

**PACC:** 5280; 5150; 5290