

引用格式:钟理鹏,刘祖龙,唐文强,等.环境友好型绝缘气体沿面放电特性及固体析出物研究现状[J].电力科学与技术学报,2024,39(1):13-27.
Citation:ZHONG Lipeng,LIU Zulong,TANG Wenqiang,et al.Current research status on surface discharge characteristics and solid deposits in environmentally friendly insulating gases[J]. Journal of Electric Power Science and Technology,2024,39(1):13-27.

环境友好型绝缘气体沿面放电特性及 固体析出物研究现状

钟理鹏¹,刘祖龙¹,唐文强¹,梁坤¹,伍洁¹,汪汎¹,
梁凯彬¹,唐念²,孙东伟²,韩旭涛³

(1.湖南大学电气与信息工程学院,湖南长沙 410082;2.广东电网有限责任公司电力科学研究院,广东广州 510080;
3.西安交通大学电气工程学院,陕西西安 710049)

摘要: C₄F₇N、HFO1336mmz(Z)等全球变暖系数(global warming potential,GWP)低、绝缘强度高的环保气体有望一定范围替代高压电力设备中广泛应用的 SF₆,推动绿色低碳高压装备发展,助力“碳达峰、碳中和”目标。气固界面放电特性、异常情况下固体析出物的生成及抑制方法等会直接影响环保型设备绝缘系统的服役安全,有必要在规模化应用前完成系统深入研究,针对上述内容的现有研究进展进行综述。梳理环保绝缘气体及其相关高压设备的国内外发展和应用情况;分析环保气体中气固界面电荷积聚特性及沿面闪络特性的研究进展;讨论了环保气体深度分解形成固体析出物的成分、生成过程,以及析出物对界面绝缘的影响规律和抑制措施。该文可为环保气体的研究、环保型气体绝缘设备的研制等提供参考。

关键词: 环境友好;电力设备;气固界面;放电;固体析出物

DOI: 10.19781/j.issn.1673-9140.2024.01.002 **中图分类号:** TM863 **文章编号:** 1673-9140(2024)01-0013-15

Current research status on surface discharge characteristics and solid deposits in environmentally friendly insulating gases

ZHONG Lipeng¹, LIU Zulong¹, TANG Wenqiang¹, LIANG Kun¹, WU Jie¹, WANG Feng¹,
LIANG Kaibin¹, TANG Nian², SUN Dongwei², HAN Xutao³

(1.College of Electrical and Information Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China; 2.Electric Power Research Institute of Guangdong Power Grid Co., Ltd., Guangzhou 510080, China; 3.School of Electrical Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Environmentally friendly gases such as C₄F₇N, HFO1336mmz(Z), with low global warming potential (GWP) and high insulation strength, are expected to partially replace SF₆ in high-voltage electrical equipment. This substitution is expected to drive the development of green, low-carbon, high-voltage equipment, aligning with the objectives of "Emission Peak and Carbon Neutrality". The characteristics of gas-solid interface discharge, the generation of solid deposits under abnormal conditions directly impact the operational safety of environmentally friendly insulation systems. Therefore, conducting thorough research before large-scale application is crucial. This paper reviews the current research progress on these topics, summarizing the global development and application of environmentally friendly insulation gases and related high-voltage equipment. It also analyzes the research progress on the charge accumulation at the gas-solid interface and the surface flashover characteristics. Additionally, it discusses the composition and formation process of solid deposits resulting from the deep decomposition, along with their impact on interface insulation and measures to inhibit their formation. This review provides valuable insights for the research and

收稿日期:2024-1-01;修回日期:2024-01-15

基金项目:国家自然科学基金青年基金(52107147)

通信作者:梁凯彬(1990—),男,博士,主要从事电力设备状态评价与检测方面的研究;E-mail:liangkb@hnu.edu.cn

development of environmentally friendly gases and insulation equipment.

Key words: environmentally friendly; electrical equipment; gas-solid interface; discharge; solid precipitate

温室效应极强的 SF₆ 气体(全球变暖潜能值(global warming potential, GWP)为 CO₂ 的 23 900 倍)主要被用于电气设备中,其使用量随电网的发展逐年增加,导致大气中的 SF₆ 浓度也持续上升^[1-3]。根据青海瓦里关全球大气本底站的监测数据, SF₆ 浓度在 1997 年至 2018 年间的年均增长率高达 4.4%, 长期发展会对生态环境和气候变化产生深刻负面影响^[4]。中央财经委员会于 2021 年 3 月 15 日提出, 中国将在 2030 年前实现“碳达峰”, 并在 2060 年前实现“碳中和”^[5]。同年 11 月, 中国在《联合国气候变化框架公约》中表明了实现“碳达峰、碳中和”目标的决心。因此, 推进环境友好气体在电气设备中的广泛安全应用, 已成为电力行业迫在眉睫的任务, 也是建设清洁美丽世界、构建人类命运共同体的必要之举。

自 3M 公司于 2014 年推出环境友好型绝缘气体并实现商业化以来, C₄F₇N、C₅F₁₀O、C₆F₁₂O、HFO-1 336 mmz(C₄H₂F₆)等具有低 GWP 值和高绝缘强度的气体受到了越来越广泛的关注, 相关设备加速研发^[6-9]。例如, 通用电气公司采用 4% C₄F₇N+96%CO₂ 方案研制了 420 kV GIL, 并于 2017 年在英国曼宁顿投运^[10]; 平高集团依托国家重点研发计划于 2020 年成功研制了世界首套 1 100 kV 环境友好型 GIL 并通过全套型式试验。近年受美国、欧盟等含氟气体法规的管控, 3M 公司将停产 C₄F₇N 等气体。然而, 中国采用不同的技术路线生产, 并综合考虑国情, 在 500 kV 及以上电压等级暂时难以找到比 C₄F₇N 气体低的 GWP 气体代替, 因此仍然主要使用 C₄F₇N 气体。对于超高压和特高压开关设备, 则继续使用 SF₆ 气体^[11-14]。为了满足环境友好型电气设备对内部气体介质绝缘性能、GWP 值、毒性、安全性等多个方面的综合要求, 常见环境友好型绝缘气体的分子结构具有一定的统一性, 均为含有多个 F 原子和 C 原子的氟碳类气体^[15-17]。

经过近十年的重点和持续研究, 氟碳类环保气体的绝缘强度、击穿特性^[20]、分解特性等问题已得到了较全面的分析和研究。相比气体自身电气强度, 应用过程中气固界面绝缘性能对设备稳定性具有更直接的影响。气固界面往往是气体绝缘设备的内部绝缘薄弱环节, 在局部区域电场强度集中情

况下容易诱发放电或者闪络, 当前突发性闪络故障问题在高压设备中较为突出, 是威胁设备和系统安全的重要因素之一。新型环保气体在界面电荷积聚特性、界面起始放电特性、界面闪络等方面与 SF₆ 气体存在不同程度的差异, 然而目前相关领域对气固界面性能研究尚不全面。有必要进行总结以指导后续研究和实验。

为满足低温室效应、低大气寿命的要求, 典型氟碳类环保绝缘气体分子中都含有不饱和键, 因此其分子稳定性相对较低, 自恢复性较弱, 在放电或过热条件下容易发生分解。当设备内部出现接触不良引起的悬浮电位放电、接触电阻变大引起的高温过热、火花放电等高能异常状况时, 氟碳类气体还可能会发生深度分解, 然后在气固界面进一步反应生成数量可观的粉末状固体析出物。相比传统绝缘气体(空气或 SF₆), 固体产物析出是氟碳类绝缘气体运行中面临的新问题, 有必要进行重点研究。文献[18-19]研究发现固体析出物会扭曲附近电场, 从而导致试验间隙绝缘性能下降, 在严重积聚情况下间隙击穿电压的最大下降幅度超过 25%, 影响巨大。在氟碳类绝缘环保气体及其相关设备规模化应用前, 析出物产生机制、在界面的附着特性、析出物对设备放电特性和运行寿命的影响、固体析出物抑制方法等一系列问题都需要深入研究。

本文针对环境友好型绝缘气体沿面放电特性及固体析出物问题进行综述, 分析了 SF₆ 气体应用现状及问题、环保型绝缘气体的研制及应用; 从表面电荷积聚特性、电荷分布规律及影响因素、气固界面放电特性及机制、界面闪络影响因素等方面对环保气体中的气固界面放电特性研究现状进行了系统总结; 介绍了环保气体在放电或过热等情况下固体析出物生成机制、抑制措施方面的研究进展。对相关领域技术发展和研究进行了总结展望, 可为后续环保气体研究和相关电气装备安全应用提供参考。

1 环保绝缘气体的应用情况

1.1 SF₆ 气体的应用及问题

Moissan 等于 1900 年合成的惰性气体 SF₆^[21] 具有无毒、不易燃和无腐蚀性等特性, 且其电负性极强易吸附自由电子形成负离子, 从而具备优良的绝

缘性能^[22]。自 20 世纪 50 年代开始, SF₆ 气体被广泛地应用电力行业, 主要包括气体绝缘短路器、气体绝缘变压器(gas insulated transformer, GIT)、气体绝缘金属封闭开关设备(gas insulated metal enclosed switchgear and controlgear, GIS)、气体绝缘输电管道(gas insulated transmission lines, GIL)、管道充气电缆和气体绝缘电流互感器等高压电气设备。美国于 1967 年研制并投入使用了第 1 台以 SF₆ 为绝缘介质的 GIS^[23]; Asea Brown Boveri 公司于 2006 年研制出了以 SF₆ 为绝缘介质 220 kV GIS。中国 1971 年自主研发了第 1 台以 SF₆ 为绝缘介质的 110 kV GIS 和 35 kV 断路器。2008 年由西安西电开关电气有限公司生产了中国第 1 台 1 100 kV GIS; 2019 年, 苏通 1 100 kV GIL 管廊正式投入运行, 如图 1 所示。



图 1 1 100 kV GIS 和 1 100 kV GIL
Figure 1 1 100 kV GIS and 1 100 kV GIL

根据文献[24]可以看出, SF₆ 全球排放量呈现快速增长趋势, 从 2008 年到 2018 年增长了 24%。因 80% 以上的 SF₆ 气体应用于电力行业, 由 SF₆ 气体绝缘高压设备的维护、更换等引起的泄漏排放是造成大气中 SF₆ 增长的主要原因。由于中国电力行业快速发展, SF₆ 消耗量从 2008 年的 3 200 t 快速增长到 2018 年的接近 7 000 t, 如图 2 所示。

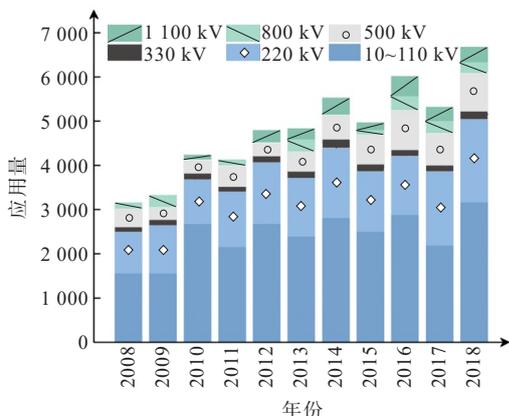


图 2 中国 2008—2018 年对 SF₆ 消耗量
Figure 2 China's consumption of SF₆ from 2008 to 2018

因此, 当前中国是全球 SF₆ 气体排放量增长较快、排放规模最大的国家^[25]。由于 SF₆ 气体具有极大的全球变暖潜能值, 其 GWP 值是 CO₂ 的 24 000 倍左右, 长期留存于大气中易加大全球温室效应, 造成气候变化, 危害生态环境。因此, SF₆ 限排的问题已不容忽视。

全球多个国家和地区对 SF₆ 回收、SF₆ 替代等限制排放的工作予以了重点政策关注。1997 年 12 月, 《联合国气候变化框架公约京都协议书》便明确要求严格限制 SF₆ 的使用, 之后欧盟相继出台了《F-Gas 法规-842—2006》和《F-Gas 法规-517—2014》法案以规范温室氟化气体的使用、回收及处理。中国也先后出台了国家标准 GB/T 28537—2012 和 GB/T 32151.2—2015 来规范 SF₆ 的使用、回收净化及再利用。2016 年全球 178 个国家共同签署《巴黎协定》, 目标将全球平均气温较工业化前水平上升幅度控制在 2 °C 以内, 自然要求进一步加强对 SF₆ 等强温室效应气体的管控。欧盟在 2023 年提出《F-Gas 法规修正案》, 明确了绝缘输变配电设备 SF₆ 限制使用的时间。同时英国、美国和韩国等国的电网公司也陆续宣布停止使用新装 SF₆ 输配电设备的时间节点。2020 年 9 月中国在联合国大会上宣布“碳达峰、碳中和”战略目标, 将深刻影响中国各行业对 SF₆ 等强温室效应气体的应用和排放监管策略。图 3 总结关键政策及时间节点, 可以看出 SF₆ 气体的限制排放已在全球多个国家形成一定共识, 有必要研究环境友好型替代气体以逐步减少 SF₆ 气体的使用量。

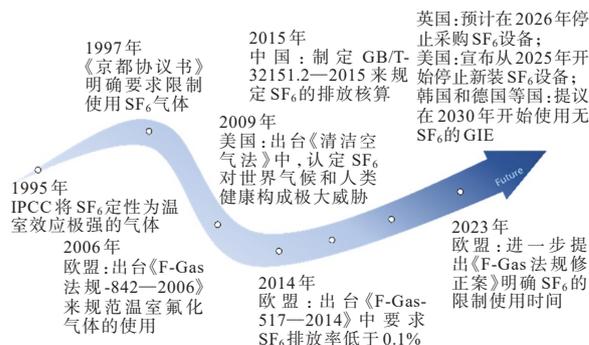


图 3 关键政策的时间节点
Figure 3 Timing of key policies

1.2 环境友好型气体的应用

目前最成熟的环境友好替代方案是 SF₆ 与 N₂、CO₂、空气等天然气混合应用, 有学者研究了 SF₆/N₂、SF₆/Air、SF₆/CO₂、SF₆/CF₄ 和 SF₆/He 5 种混合气体的协同效应, 不同缓冲气体和 SF₆ 协同效应强

弱排序依次为 $N_2 > Air > CO_2 > CF_4 > He$, 因此针对 SF_6/N_2 混合气体的研究应用最多^[26]。20世纪90年代西门子公司研制出了 SF_6/N_2 混合比为 6/4 的 500 kV 断路器, 并成功开断 6 kA 的短路电流; 阿尔斯通公司 2003 年研制出了 SF_6/N_2 的混合比例为 2/8 的 240 kV GIL 线路, 并应用于瑞士机场^[27]; 2018 年中国重庆奉节成功试点投运第 1 台由西安西电开关电气有限公司研制制造, 以 30% $SF_6/70%$ N_2 作为气体绝缘的 220 kV GIS。虽然 SF_6 混合气体在一定程度上可以减少 SF_6 的使用, 但不能从源头根除 SF_6 的使用, 混合后 GWP 值仍然达到了数千。因此, 有必要研究新型环保绝缘气体, 需要满足从绝缘灭弧、稳定性、相容性、生物安全性等多个方面的性能要求, 如图 4 所示。



图 4 环保绝缘气体性能要求

Figure 4 Performance Requirements for Environmentally Friendly Insulating Gases

近年研究较多的环保型气体包括三氟碘甲烷 (CF_3I)、全氟异丁腈 (C_4F_7N)、全氟戊酰氟 ($C_5F_{10}O$)、八氟环丁烷 ($c-C_4F_8$)、四氟丙烯 (HFO-1234ze (E))、六氟丁烯 (HFO1336mmz) 等, 考虑到液化和分解问题, 通常需要与 N_2 、 CO_2 等缓冲气体混合后应用。 CF_3I 和 $c-C_4F_8$ 较早受到关注, 实验发现 CF_3I/CO_2 混合气体中 CF_3I 占比 30% 和 $c-C_4F_8/N_2$ 混合气体中 $c-C_4F_8$ 占比 15%~20% 时, 能够满足电气设备的绝缘性能要求^[28]。然而, CF_3I 在放电或过热故障条件下容易分解出 I 单质, 影响整体绝缘性能; $c-C_4F_8$ 自身绝缘性能不算太强, 且 GWP 值比较高, 因此上述 2 种气体都未能实现设备层面应用, 逐渐淡出研究视野。

近年 HFO-1336mmz、 $C_5F_{10}O$ 、 C_4F_7N 等几种气体因绝缘强度高、GWP 值低等优点受到了广泛关注。HFO-1336mmz 等气体 GWP 值很低, 纯气体绝缘性能接近 SF_6 , 与缓冲气体混合后可在中低压开关柜、环网柜等中应用。南方电网公司对该气体进行了系统研究, 后续可能会进行工程应用示范。

$C_5F_{10}O$ 、 C_4F_7N 2 种气体绝缘强度高, 纯气分别为 SF_6 的 1.4 和 2 倍^[29], 可用于较高电压等级气体绝缘设备。ABB 公司于 2014 年研制出 22 kV 环保型 $C_5F_{10}O$ 混合气体环网开关柜, 并于 2015 年在苏黎世的一个变电站挂网运行; 中国于 2022 年研制出 35 kV 环保型 $C_5F_{10}O$ 混合气体电流互感器, 并在 110 kV 宝林变电站投入运营。然而, 由于 $C_5F_{10}O$ 液化温度高, 必须与高比例缓冲气体进行混合, 在低温地区应用受限等原因, $C_5F_{10}O$ 气体研究热度逐渐下降。

C_4F_7N 混合气体成为当前认可度最高的 SF_6 设备替代绝缘气体, 2023 年 10 月中国电机工程学会高电压专委会组织研讨会, 陈维江院士总结认为: 中国 C_4F_7N 气体采用与国外完全不同的技术路线实现并跑; C_4F_7N 可用作 SF_6 替代气体并建议应用。自 2014 年 3M 公司推出 g3 (C_4F_7N/CO_2) 混合气体后, 国内外学者对 C_4F_7N 及其混合气体进行了大量的研究, 实验验证了其在工频击穿、直流击穿和雷电击穿以及局部击穿等方面的优良性能^[30-36], 并且进行了一些设备示范应用。2016 年 GE 公司研制了利用 g3 气体 (6% C_4F_7N) 作为绝缘介质的 145 kV GIS、420 kV GIL 和 245 kV CT^[37]。该公司认为 C_4F_7N 占比为 4%、6% 和 10% 时, 能够涵盖户内或户外设备的绝大多数应用场景^[38]。中国于 2017 年启动环保型管道输电关键技术项目, 并于 2020 年研制出 1 100 kV GIL 样机, 通过带电考核测试。同年, GE 公司在 CIGRE 大会上报道了英国、德国等国家自 2017 年投入运行 g3 混合气体设备的运行状况, 运行 3 年后其气体浓度依旧高于 99%^[39]。随着对 C_4F_7N 混合气体的深入研究, 有学者指出 O_2 可以抑制其放电分解, 提高设备的使用寿命^[40-41]。此后, 瑞士于 2020 年研发出第 1 个 $C_4F_7N/CO_2/O_2$ 混合气体绝缘 145 kV GIS, 中国于 2022 年在上海投入运行了首台 $C_4F_7N/CO_2/O_2$ 混合气体的 126 kV GIS。本文总结了国内外环保型绝缘气体设备的应用案例, 如图 5 所示。



图 5 环境友好型设备的应用

Figure 5 Application of environmentally friendly equipment

2 环保气体气固界面放电特性

气固界面是气体绝缘高压设备内部的绝缘薄弱环节,当局部电场过度集中情况下可能诱发放电或闪络,严重时可能造成绝缘故障甚至大范围停电事故^[42]。环保型气体氛围下,气固界面的放电特性与 SF₆ 不尽相同,在设备规模化投运前有必要进行充分研究。近年研究主要集中在界面表面电荷积聚以及闪络放电两个部分。

2.1 气固界面表面电荷积聚特性

长时间高压作用下气固界面易积聚表面电荷,严重时会造成电场明显畸变,是引发沿面闪络的重要原因之一,威胁绝缘设备长期运行安全。国内外学者已对气固界面表面电荷积聚问题进行了深入研究。在积聚机理方面,文献^[43]最先提出体积电导模型,文献^[44]则发现在强平行分量电场中绝缘子表面电荷积聚与表面电导率相关,认为表面电导模型在电荷积聚中占据着重要作用。国内多位学者发现部分情况下,气体侧电离

引起的电荷积聚也不可忽视。文献^[45]评估了这 3 种电荷积聚机制,提出可利用表面电荷分布特点来推测主导机制。

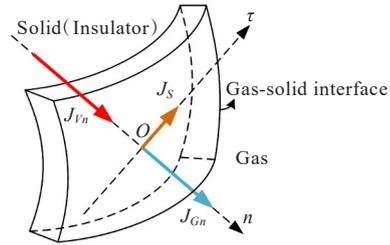


图 6 气固界面的电荷积聚路径

Figure 6 Charge accumulation path at the gas-solid interface

在电荷分布特性方面,西安交通大学张冠军等运用 Pockels 效应法研究了在交流电压下绝缘材料的表面电荷分布特点,发现其在电压正半周呈现丝状分布,在负半周呈现弥散状分布^[46-48]。文献^[49-52]利用粉尘图法观测了绝缘子电荷分布图。还有学者研究了绝缘子在 SF₆/N₂ 混合气体下表面电荷密度分布,发现与 SF₆ 绝缘气体环境下具有相似的积聚模式,并指出电荷在非平面区域会不均匀积聚。

在环保气体研究领域,研究人员主要以 C₄F₇N 混合气体为对象进行界面电荷积聚特性研究,与 SF₆ 相比其电场更敏感。华北电力大学屠幼萍^[53]发现 C₄F₇N/CO₂ 混合气体相比 SF₆ 更容易积聚电荷,4% C₃F₇CN/96% CO₂ 气体下检测到了异极性电荷积聚区域,10% C₃F₇CN/90% CO₂ 气体下则与 SF₆ 类似都是同极性积聚电荷,如图 7 所示。

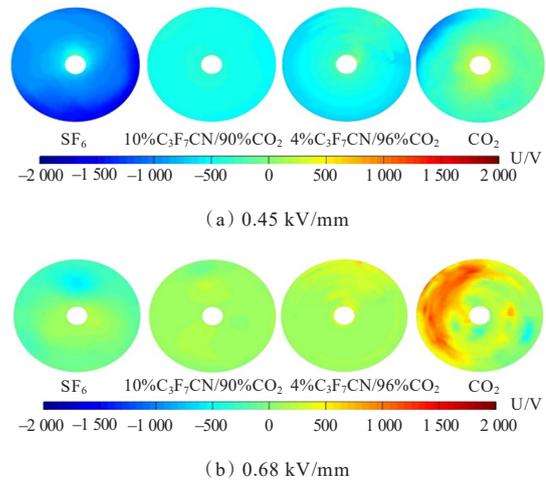


图 7 施加电压 180 min 后不同气体下表面电荷分布情况

Figure 7 Surface charge distribution under different gases after applying voltage for 180 min

在电荷分布特性及规律方面,张贵新^[54]等通过表面电位测量和反演算法,结合改进交流电压截相控制方法,研究了交流电压下空气和C₄F₇N/CO₂混合气体中绝缘子表面电荷分布特征和积聚机理。针板电极结构下,无论在空气中还是在C₄F₇N/CO₂混合气体中,绝缘子表面电荷分布都呈三层同心圆结构,且最内层圆的电荷组成与交流电压截断密切相关,如图8所示。相同电压幅值下,C₄F₇N/CO₂混合气体中绝缘子表面电荷分布范围小于空气中,以负电荷为主。其认为C₄F₇N/CO₂混合气体的电荷分布特征与C₄F₇N气体在较宽的电子能量分布范围内具有较大的电子附着截面有关。

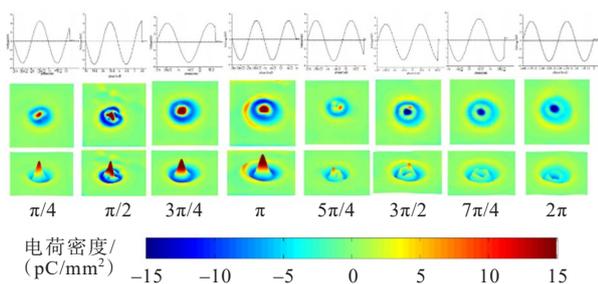


图8 交流电压下不同截断相位的电荷分布情况

Figure 8 Charge distribution for different truncation phases at AC voltage

西安交通大学邓军波等^[55-56]研究了切向电场主导下C₄F₇N/CO₂气体中环氧树脂材料表面的电荷积聚特性和机理,认为表面电荷主要来源于气体电离和高压电极注入,切向场强促进了电荷沿表面向更大范围的迁移。高压电极附近积聚大量同极性电荷,地电极附近积聚少量异极性电荷。其利用同轴圆柱电极结构实验发现,表面电荷分布呈现出3种形态:高压电极附近的不规则形态同极性电荷及异极性电荷斑、绝缘子表面的双极性云状杂散形态电荷^[57],如图9所示。

气压、电压等会影响电荷分布特性,国内外学生针对C₄F₇N气体也进行了一定研究。邓军波等实验研究发现异极性电荷斑随气压升高而增大,注入区范围则减小。随着C₄F₇N含量的升高,异极性电荷斑、注入区电荷密度、云状杂散电荷范围等均增大^[57],如图10所示。华北电力大学陈赓^[58]研究发现,随C₄F₇N配比提升,异性电荷呈现“类根号形”分段增长态势;随气压增加,异极性电荷会出现饱和增长趋势。张博雅等的实验结果则显示,随着C₄F₇N含量的增加,绝缘件表面电荷密度有所下降,如图11所示。

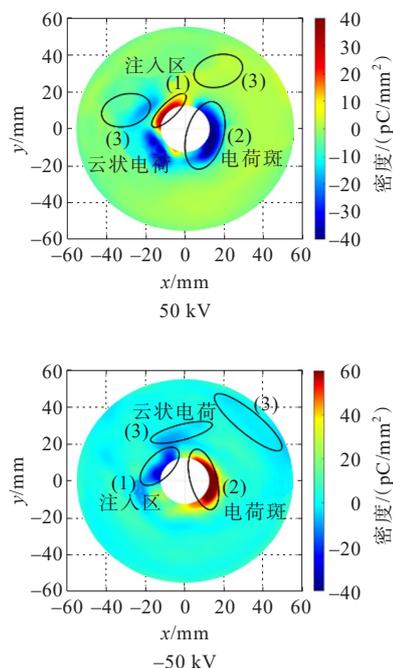


图9 10% C₄F₇N/90% CO₂表面电荷分布

Figure 9 Surface charge distribution of 10% C₄F₇N/90% CO₂

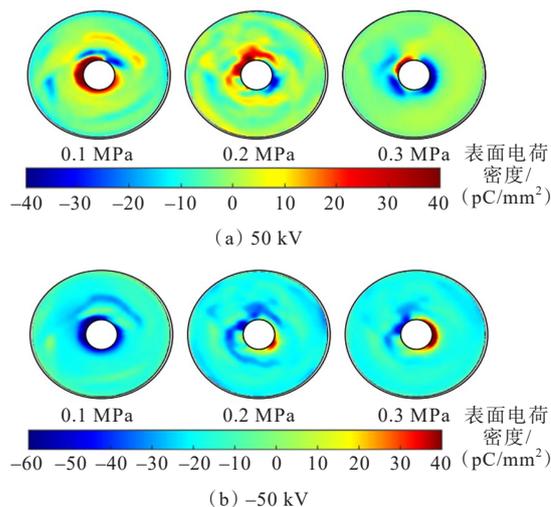


图10 10% C₄F₇N/90% CO₂、不同气压表面电荷密度分布情况

Figure 10 Surface charge density distribution of 10% C₄F₇N/90% CO₂, different air pressures

环保气体下气固界面积聚特性、影响因素及规律方面的研究工作仍然相对较少,且集中于C₄F₇N气体。有必要针对环保气体下界面电荷积聚特性、环保气体对电荷积聚的影响、环保气体下积聚电荷对放电影响等开展进一步研究,进而为环保型气体绝缘设备高性能绝缘件的设计和 optimization 提供参考。

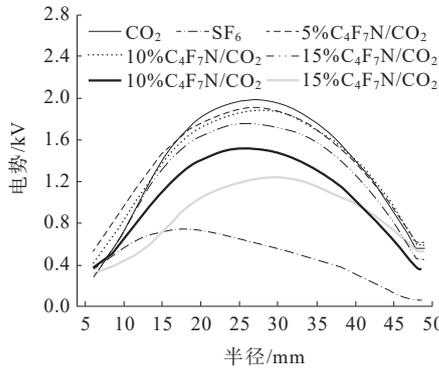


图 11 ±20 kV 直流电压下,表面电荷径向分布
Figure 11 Radial distribution of surface charge at ±20 kV DC voltage

2.2 环保气体中的沿面闪络特性

CIGRE^[59]数据表明,30%以上 GIS 故障是由绝缘子沿面闪络引起的,对 GIS 和 GIL 等电力设备的威胁大。为了推动环保型 GIL/GIS、开关柜等电力设备的工程化应用,研究人员针对沿面闪络特性进行了不同角度的实验研究。

邓军波等^[60]研究了 C₄F₇N/CO₂混合气体在正负脉冲电压下的沿面放电特性,如图 12 所示。通过光学拍摄和粉尘图(如图 13 所示)方法获得放电形貌,构建了包含电子云、流注、流注茎、电导的沿面放电模型。

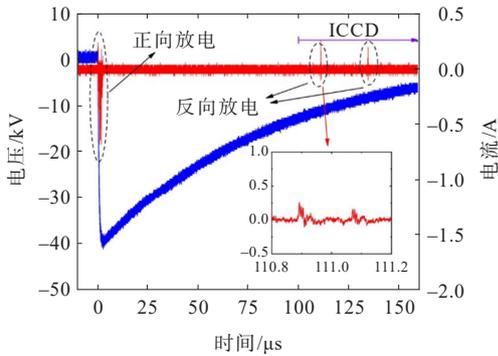


图 12 10% C₄F₇N/90% CO₂ 下的沿面放电特性
Figure 12 Along-surface discharge characteristics at 10% C₄F₇N/90% CO₂

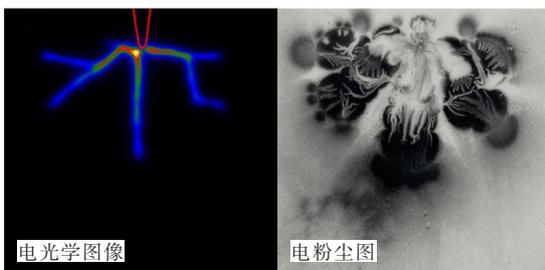


图 13 电光学图像和电粉尘

Figure 13 Electro-optical image and Electro-dust map

Nechmi 等^[61]研究了 4 种典型高分子材料在 4% C₄F₇N/96% CO₂混合气体中的沿面放电,闪络电压幅值由大致小排序为:聚四氟乙烯(PTFE) > 超高分子量聚乙烯(PE-UHMW) > 氧化铝掺杂环氧树脂复合材料 > 高密度聚乙烯(HDPE)。华电电力大学研究了 C₄F₇N/CO₂混合气体中微水对环氧树脂沿面闪络特性的影响,如图 14 所示。发现微水含量一定时,工频沿面闪络电压随气压增大并逐渐饱和^[62];同一气压下,微水含量从 0 上升至 1 500 μL/L 时,闪络电压降低 8.8%。詹振宇等^[63]通过研究发现,绝缘体表面粗糙度会影响 C₄F₇N/CO₂混合气体下绝缘子的沿面闪络电压,可通过降低表面粗糙度来提高沿面闪络电压。

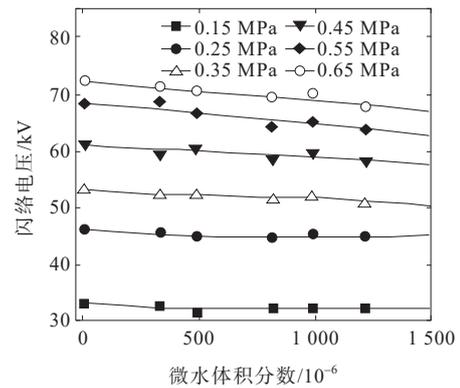


图 14 9% C₄F₇N/91% CO₂ 沿面闪络电压与微水含量的关系
Figure 14 9% C₄F₇N/91% CO₂ flashover voltage along the surface versus microwater content

本研究团队联合广东电网有限责任公司电力科学院研究了 HFO-1336mzz(E)/CO₂混合气体负极性直流电压下的绝缘子表面闪络特性^[64],如图 15 所示。实验数据显示,0.7 MPa HFO1336mzz(E)/CO₂在 -5℃、-15℃、-25℃ 3 个液化温度限制条件下,可以达到 0.7 MPa 20% SF₆/80% N₂沿面绝缘强度的 99.17%、93.03% 和 85.92%。液化温度限制为 -15℃、气压为 0.4 MPa 时,4%~6% 比例 1336mzz(E)与 CO₂混合气体可用于替代中低压开关柜或环网柜中微正压的 SF₆。

西安交通大学丁卫东等^[65-67]依托重点研发计划项目针对大尺寸绝缘件进行了 C₄F₇N/CO₂混合气体环境下的雷电冲击、操作冲击、工频耐压沿面绝缘特性研究,如图 16、17 所示。针对雷电冲击沿面特性,5% C₄F₇N/95% CO₂混合气体的相对沿面闪络强度为纯 SF₆气体的 70% 以上;9% C₄F₇N/91% CO₂的相对绝缘强度达到 SF₆的 80% 以上,13% C₄F₇N/87% CO₂的相对绝缘强度为 SF₆的 90% 以上。针对

工频沿面绝缘特性,5% C_4F_7N /95% CO_2 绝缘强度达到 SF_6 的70%,温室效应降低了99.5%;13% C_4F_7N /87% CO_2 的相对绝缘强度可达到80%;17% C_4F_7N /83% CO_2 的相对绝缘强度可达到90%以上。其认为以雷电冲击为标准情况下0.7MPa 9% C_4F_7N /91% CO_2 气体能够替代0.5 MPa SF_6 。

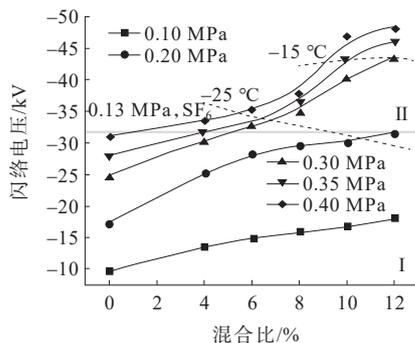


图15 混合比与气压对HFO1336mzz(E)/ CO_2 中闪络电压的影响

Figure 15 Effect of mixing ratio and air pressure on flashover voltage in HFO1336mzz(E)/ CO_2

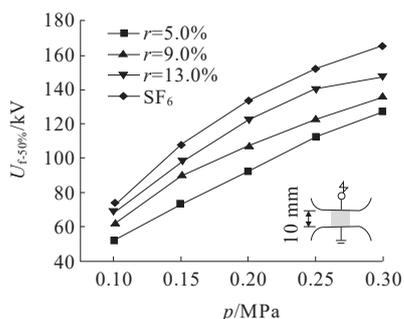


图16 负极性雷电冲击50%沿面闪络电压

Figure 16 50% flashover voltage along the face for negative lightning strikes

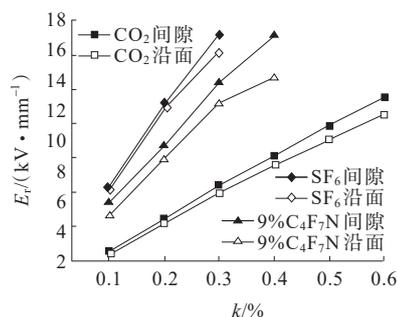


图17 20 mm 间隙工频电压下的闪络特性

Figure 17 Flashover characteristics at 20 mm gap

3 环保型绝缘气体固体析出物生成及抑制

低温室效应与稳定性是相矛盾的,因此环保绝缘气体在放电或过热条件下较 SF_6 明显更容易分解,在闪络、电弧、高温过热等能量较高情况下会发生深度分解形成黑色固体析出沉积物,有必要对其生成机制和抑制措施进行研究。

3.1 固体析出物生成

固体析出物的生成涉及复杂的物理化学反应,包括氟碳类气体深度分解和气固界面处固体析出物的生成和生长等过程。在气体深度分解方面,使用量子化学计算等方法可对反应物中不同化学键的解离能和体系的成断键反应过程进行较为准确的分析,并且已经应用到气体介质的分解反应分析和碳氢燃料的热解及燃烧反应分析等方面的研究。国内外多位学者采用密度泛函法对 C_4F_7N 、 $C_5F_{10}O$ 等多种气体的分解路径进行了模拟计算,得到了放电等情况下的主要的稳定气体产物类型^[68-70],如图18所示。

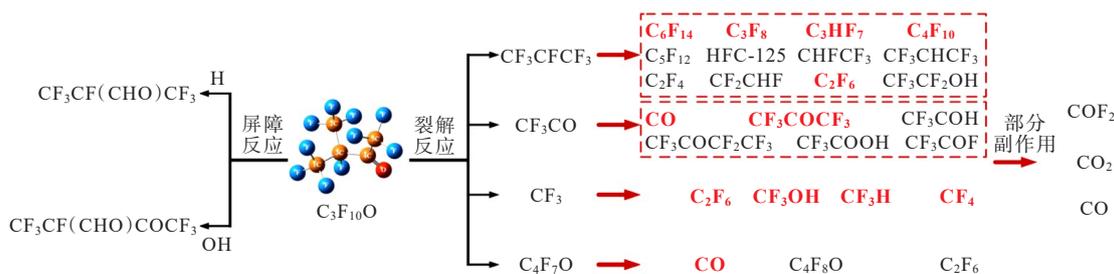


图18 $C_5F_{10}O$ 气体分解路径

Figure 18 Gas decomposition pathway of $C_5F_{10}O$

付钰伟等^[71-72]对几种典型环保绝缘气体在高温或电弧下的分解特性和热恢复能力进行了详细研究。

固体析出物的生成方面,研究人员发现 SF_6 气

体在电弧作用下可与金属材料反应生成纳米级的固体产物。Hirooka等发现固体产物主要成分是金属氟化物,Lampe等对不同电极材料(铁和铜)下的固体产物成分进行了检测^[73]。夏谷林等^[74]则对电

弧作用下 SF_6 气体分解固体产物的成分和生成机理进行了研究,探讨了气压、电压和电极材料等对固体产物生成率的影响,发现电极材料的熔点沸点对固体产物生成率有重要影响。

环保绝缘气体在能量更低的悬浮电位放电或气体击穿等条件下即可产生固体析出物,其机理与 SF_6 不尽相同,还有待进一步深入研究。田双双研究了 HFO1234ze(E) 与铜、铝的相容性,发现超过 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 时,铜会出现析出物,主要成分为 CuF_2 [75]。

张晓星 [76] 等研究了 PD 作用下 $\text{C}_4\text{F}_7\text{N}/\text{CO}_2/\text{O}_2$ 三元混合气体中固体析出物的生成特性,板电极表面中心区域出现较为明显的圆环状固体析出物,其成分包括金属氧化物 (CuO)、氟化物 (CuF 、 CF_x)、碳氧化合物 (CO 、 CO_2) 和碳氮化合物 (NO 、 NO_2)。Cu 的存在说明金属电极材料可能会参与固体析出物的生成反应过程,气固界面处的反应会起到重要作用。

张博雅等 [77] 研究了 $\text{C}_4\text{F}_7\text{N}/\text{CO}_2$ 混合气体在针-板电极结构下多次交流放电击穿后的分解特性,2 000 次击穿实验后,腔体内部和电极表面会出现一层淡黄色固体粉末,形状不定,直径在几百纳米到几十微米不等。析出物主要元素成分为 Cu、N、F、Si 4 种,如图 19 所示。

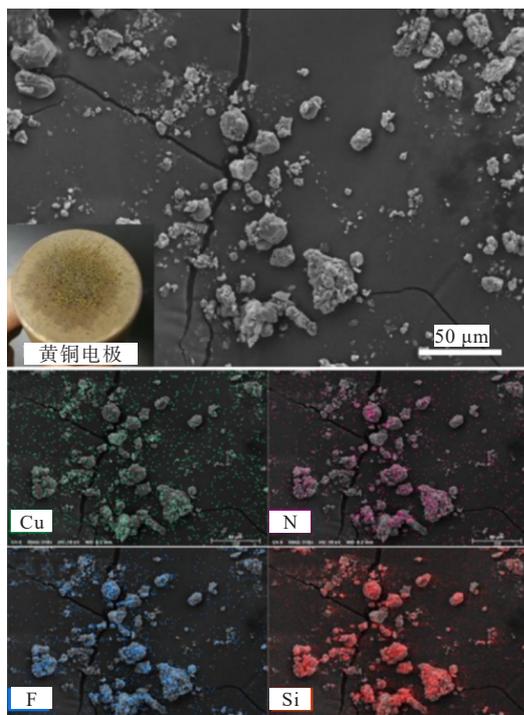


图 19 固体析出物的扫描电镜和能谱分析结果

Figure 19 Scanning electron microscopy and energy spectrum analysis results of solid precipitates

韩冬等 [78] 研究发现微水含量对 $\text{C}_4\text{F}_7\text{N}/\text{N}_2$ 混合气体放电后的固体产物生成有显著影响,微水含量越高,固体产物越密集、颜色越深,其认为固体析出物是主要含 C/N/F 的化合物,如图 20 所示。

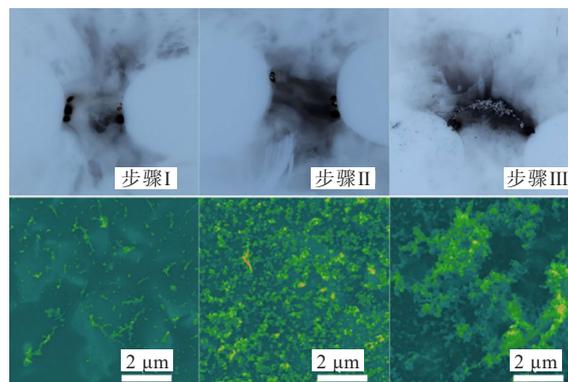


图 20 20% $\text{C}_4\text{F}_7\text{N}/80\% \text{N}_2$ 混合气体中绝缘界面不同阶段的固体析出物生成情况

Figure 20 Generation of solid precipitates at different stages of the insulation interface in 20% $\text{C}_4\text{F}_7\text{N}/80\% \text{N}_2$ gas mixture

本团队研究了 $\text{C}_4\text{F}_7\text{N}/\text{N}_2$ 、 $\text{C}_4\text{F}_7\text{N}/\text{CO}_2$ 、 $\text{C}_4\text{F}_7\text{N}/\text{Air}$ 3 种混合气体中的气固界面放电特性及固体析出物生成特性。当缓冲气体为 N_2 时,气固界面放电后很容易生成固体析出物,严重情况下会形成碳桥并最终导致界面绝缘失效。缓冲气体为 CO_2 或干燥空气时,O 元素可能与深度分解产生的含碳活性物质反应,因此黑色固体析出物的量偏少 [79]。

缓冲气体中固体析出物主要在气固界面附近形成,生成机理比较复杂,涉及气体深度分解、气固界面反应或吸附等过程,目前尚缺乏系统研究。针对其中各个环节,在本领域或其他领域已进行累积了丰富的研究经验和成果,下一步有待结合实验室和实体设备实验。

3.2 固体析出物影响及抑制措施

明确固体析出物对氟碳类气体体系绝缘性能的负面影响机制,并进一步制定有针对性的固体析出物生成抑制措施是该类环保绝缘气体能长期安全应用的重要基础。

肖淞等 [80] 研究发现 $\text{C}_4\text{F}_7\text{N}$ 混合气体的电场敏感性略高于 SF_6 及其混合气体,当出现影响电场均匀性的绝缘缺陷时,容易发生放电性故障,从而影响设备安全。周文俊等 [81] 发现氟碳类气体在多次工频击穿试验后所产生的固体析出物能畸变附近电场。其实验结果显示随着固体分解物的逐渐积累,击穿电压会逐步下降。当表面积聚固体物质较多时,0.7 MPa 下 20% $\text{C}_4\text{F}_7\text{N}/80\% \text{N}_2$ 混合气体的击穿

电压值下降幅度超过25%。此外电极表面固体析出物附着严重程度的排序为 $C_4F_7N/N_2 > C_4F_7N/CO_2 > C_4F_7N/Air$ 。本团队 C_4F_7N/N_2 混合气体中的界面放电特性实验结果显示,多次闪络后积聚黑色固体析出物后,界面电导率显著下降,沿面闪络电压也明显降低^[79],如图21所示。

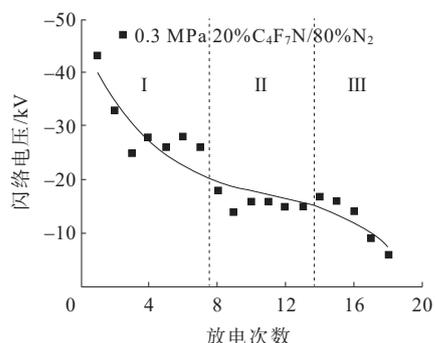


图21 20% $C_4F_7N/80\%N_2$ 混合气体中绝缘材料闪络电压随放电次数的变化规律

Figure 21 Law of variation of flashover voltage of insulating material with the number of discharges in 20% $C_4F_7N/80\%N_2$ gas mixture

固体析出物抑制方法主要从气体成分、金属或绝缘材料表面两方面入手。叶凡超等^[76]研究发现混入2%~4%比例的 O_2 可有效抑制 C_4F_7N/CO_2 中固体析出物的生成, O_2 含量太高则会加剧放电和其引起的分解,如图22所示。不加 O_2 情况下,96 h局部放电实验后板电极表面呈现密集鳞片状,如图23所示。加入4% O_2 后表面可观察到球状和立方状晶体腐蚀物。



图22 不同 O_2 含量放电后的电极表面形貌(左:对照组;中:0% O_2 ;右:4% O_2)

Figure 22 Surface morphology of electrodes after discharge with different O_2 contents (left: control; center: 0% O_2 ; right: 4% O_2)

华北电力大学 ReaxFF 和分子动力学(MD)模拟方法研究认为 O_2 在抑制 HFO1234ze(E) 气体中固体析出物生成方面,作用比 CO_2 和 CF_4 强。 O_2 比例为3.3%时,相比不加 O_2 情况,固体析出物含量降低50%以上。

本团队研究发现,含氧缓冲气体引入可以一定

程度降低气固界面放电后固体析出物的生成量,如图24所示。由于 O_2 的存在,当缓冲气体为干燥空气时,放电后固体析出物较少,但 O_2 可能会加剧闪络通道根部烧蚀,在较高放电能量下会造成材料表面产生烧蚀坑^[79]。

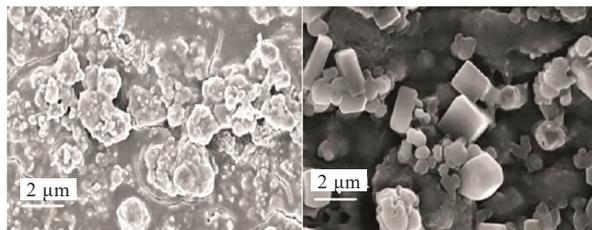


图23 96 h局部放电试验后的表面SEM形貌

Figure 23 SEM morphology of the surface after 96 h partial discharge test

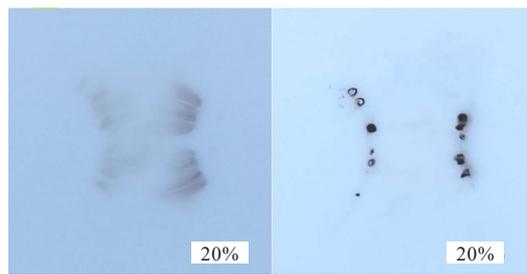


图24 C_4F_7N 混合气体中多次闪络放电后的固体绝缘表面状态

Figure 24 Solid insulation surface state after multiple flashover discharges in C_4F_7N gas mixture

在金属或绝缘材料表面处理方面,国内外研究人员针对金属性异物开展了较多工作,提出了电极表面覆膜、等离子体射流改性等方法。然而,当前针对环保绝缘气体中的固体析出物抑制的研究尚少。

4 结语

本文对环保绝缘气体中的气固界面放电特性以及放电等情况下固体析出物的生成特性和抑制方法进行了综述。主要结论和展望如下。

1) C_4F_7N 等环境友好气体能够替代 SF_6 。在GIS、GIL、开关柜、断路器等气体绝缘高压设备中应用,国内外已有多个电压等级设备实现落地,且向着更高电压等级、更广应用范围发展。

2) C_4F_7N 等气体比 SF_6 的电场敏感性更强,在氛围下的气固界面比 SF_6 更容易积聚电荷,且会受到气压、气体含量占比的明显影响,但关键因素具体影响规律以及环保气体中积聚电荷对放电的影

响等尚待深入研究。

3) 气固界面气体绝缘设备中的主要薄弱环节,也是环保型气体长期应用面临的关键挑战之一。目前已对环保气体中气固界面放电规律、闪络特性影响因素等进行了一定研究。气固界面的尺寸效应、金属附着颗粒影响、陡波下的闪络特性等多类问题还需研究。

4) 固体析出物对气体绝缘体系具有负面影响,可能引起电场畸变,造成放电击穿或闪络电压下降。通过含氧元素缓冲气体的引入和材料表面处理都可一定程度抑制固体析出物的影响。然而,目前尚缺乏定量结论以诠释固体析出物与体系绝缘性能间的具体关联规律,对固体析出物生成的抑制措施也还有待深入研究。

气固界面放电特性受尺度效应影响大,有必要开展更大尺寸或真型设备绝缘子放电实验,获得更多不同工况下的数据,以指导绝缘结构设计。 SF_6 设备中的绝缘子材料设计兼顾了机械性能、电气性能和经济型,当前环保气体领域中气固界面研究通常采用 SF_6 设备相同参数材料,不一定兼容。后续可以放电起始特性、固体析出物生成等为对象,研究更适合于环保气体的绝缘材料配方。

参考文献:

- [1] 陶子林,郑宇,周文俊,等.微水条件下 SF_6/CF_4 混合气体中的低温沿面放电特性[J].高压电器,2023,59(9):27-34.
TAO Zilin, ZHENG Yu, ZHOU Wenjun, et al. Low temperature surface discharge characteristics of SF_6/CF_4 mixture under microwater conditions[J]. High Voltage Apparatus, 2023, 59(9):27-34.
- [2] 何金,张弛,陈荣,等. SF_6 气体中典型缺陷的光电脉冲光谱极性效应分析[J].电网与清洁能源,2023,39(1):20-28.
HE Jin, ZHANG Chi, CHEN Rong, et al. analysis of the photoelectric pulse spectra polarity effect of typical defects in SF_6 gas[J]. Power System and Clean Energy, 2023, 39(1):20-28.
- [3] 顾琦,仲林林.基于一维电弧模型的 SF_6 混合气体灭弧性能评价[J].电力工程技术,2022,41(6):140-146.
GU Qi, ZHONG Linlin. Evaluation of the interruption capability of SF_6 gas mixtures based on one-dimensional arc model[J]. Electric Power Engineering Technology, 2022, 41(6): 140-146.
- [4] 张林,靳孟贵,刘延锋,等.中国瓦里关和上甸子大气温室气体浓度变化特征[J].地球科学,2021,46(8):2984-2998.
ZHANG Lin, JIN Menggui, LIU Yanfeng, et al. Concentration variation characteristics of atmospheric greenhouse gases at waliguan and shangdianzi in China [J]. Earth Science, 2021, 46(8): 2984-2998.
- [5] 杨博宇.中国应对气候变化南南合作面临的挑战及对策研究[D].青岛:青岛大学,2023.
YANG Boyu. Research on challenges and countermeasures of south-south cooperation in response to climate change in China[D]. Qingdao: Qingdao University, 2023.
- [6] 贾申利,贾荣照,朱璐.真空开断型环保GIS发展现状及趋势[J].高压电器,2022,58(9):1-12.
JIA Shenli, JIA Rongzhao, ZHU Lu. Advances in the Development of Vacuum-based Eco-friendly GIS[J]. High Voltage Apparatus, 2022, 58(9): 1-12.
- [7] PREVE C, PICCOZ D, MALADEN R. Application of HFO1234ZEE in MV switchgear AS SF_6 alternative gas [J]. CIREC-Open Access Proceedings Journal, 2017(1): 42-45.
- [8] 屠幼萍,艾昕,成毅,等. $\text{C}_3\text{F}_7\text{CN}/\text{N}_2$ 混合气体的直流击穿特性[J].电工技术学报,2018,33(22):5189-5195.
TU Youping, AI Xin, CHENG Yi, et al. DC breakdown characteristics of $\text{C}_3\text{F}_7\text{CN}/\text{N}_2$ gas mixtures[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2018, 33(22): 5189-5195.
- [9] 李学妨,史俊,刘晓波,等.环保型绝缘气体技术经济性能综合评估研究[J].高压电器,2023,59(2):52-60.
LI Xuefang, SHI Jun, LIU Xiaobo, et al. Research on comprehensive evaluation of technical and economic performance of environmentally friendly insulating gas [J]. High Voltage Apparatus, 2023, 59(2): 52-60
- [10] 肖淞,石生尧,林婧桐,等.“碳达峰、碳中和”目标下高压电气设备中强温室绝缘气体 SF_6 控制策略分析[J].中国电机工程学报,2023,43(1):339-358.
XIAO Song, SHI Shengyao, LIN Jingtong, et al. Analysis on the control strategy of the strong greenhouse insulating gas SF_6 in high-voltage electrical equipment under the goal of “emission peak and carbon neutrality” [J]. Proceedings of the CSEE, 2023, 43(1): 339-358.
- [11] 张杰,王放放,夏忠林,等.“双碳”目标下 SF_6 排放现状、减排手段分析及未来展望[J].化工进展,2023,42(S1):447-460.
ZHANG Jie, WANG Fangfang, XIA Zhonglin, et al. The present situation of SF_6 emission under the “double carbon” target, the analysis of emission reduction measures and the future prospect[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2023, 42(S1): 447-460.
- [11] 张晓星,肖淞,张博雅,等.PFAS及含氟气体管控下环保绝缘气体研究与电力装备应用展望[J].中国电机工程

- 学报,2024,44(1): 362-377.
- ZHANG Xiaoxing, XIAO Song, ZHANG Boya, et al. Challenges and prospects for the research of environmentally friendly insulating gases and applications of power equipment under control policies of PFAS and fluorine gas[J]. Proceedings of the CSEE, 2024,44(1): 362-377.
- [12] 郑宇,陶子林,周文俊,等. 欧盟含氟气体法规对 C_4F_7N 气体应用的影响[J]. 高电压技术,2023,49(11): 4471-4479.
- ZHENG Yu,TAO Zilin,ZHOU Wenjun,et al.Impact of F-gas regulations in EU on the application of C_4F_7N gas[J]. High Voltage Engineering,2023,49(11): 4471-4479.
- [14] 杜静,吴克安,郑冬芳,等. 我国碳减排政策概述及氟化工企业应对碳市场的建议[J]. 浙江化工,2017,48(10): 4-7.
- DU Jing,WU Kean,ZHENG Dongfang,et al.Summary of China's carbon emission reduction policy and suggestions for fluorine chemical enterprises to face the carbon market[J]. Zhejiang Chemical Industry, 2017, 48 (10): 4-7.
- [15] CHACHEREAU A, HÖSL A, FRANCK C M. Electrical insulation properties of the perfluoronitrile C_4F_7N [J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2018, 51(49): 495201.
- [16] NECHMI H E, BEROUAL A, GIRODET A, et al. Effective ionization coefficients and limiting field strength of fluoronitriles- CO_2 mixtures[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2017,24(2): 886-892.
- [17] 张震,林莘,余伟成,等. C_4F_7N/CO_2 和 C_4F_7N/N_2 混合气体热力学物性参数计算[J]. 高电压技术,2020,46(1): 250-256.
- ZHANG Zhen, LIN Xin, YU Weicheng, et al. Thermodynamic calculation of physical properties of C_4F_7N/CO_2 and C_4F_7N/N_2 [J]. High Voltage Engineering, 2020,46(1): 250-256.
- [18] LI Y L,ZHANG X X,WANG Y,et al.Experimental study on the effect of O_2 on the discharge decomposition products of $C_5F_{10}O/N_2$ mixtures[J].Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2019, 30(21): 19353-19361.
- [19] 周朕蕊,韩冬,赵明月,等. 电晕放电下 $C_5F_{10}O$ 混合气体的分解特性[J]. 电工技术学报,2021,36(2): 407-416.
- ZHOU Zhenrui, HAN Dong, ZHAO Mingyue, et al. Decomposition characteristics of $C_5F_{10}O$ mixtures under corona discharge[J]. Transactions of China Electrotechnical Society,2021,36(2): 407-416.
- [20] 胡宗杰,陈炯,邓云坤,等. 工频击穿放电下 $(CF_3)_2CFCN/CO_2$ 混合气体分解特性分析[J]. 电力科学与技术学报, 2023,38(2):150-160.
- HU Zongjie, CHEN Jiong, DENG Yunkun, et al. Characterization of $(CF_3)_2CFCN/CO_2$ gas mixture decomposition under industrial frequency breakdown discharge[J]. Journal of Electric Power Science and Technology,2023,38(2):150-160.
- [21] 黎斌. SF_6 高压电器设计[M]. 北京:机械工业出版社, 2009: 1-10.
- LI Bin. SF_6 high voltage apparatus design[M]. Beijing: China Machine Press,2009: 1-10.
- [22] 肖登明. 环保型绝缘气体的发展前景[J]. 高电压技术, 2016,42(4): 1035-1046.
- XIAO Dengming. Development prospect of gas insulation based on environmental protection[J]. High Voltage Engineering,2016,42(4): 1035-1046.
- [23] RABIE M, FRANCK C M. Assessment of eco-friendly gases for electrical insulation to replace the most potent industrial greenhouse gas SF_6 [J]. Environmental Science & Technology,2018,52(2): 369-380.
- [24] SIMMONDS P G, RIGBY M, MANNING A J, et al. The increasing atmospheric burden of the greenhouse gas sulfur hexafluoride (SF_6) [J]. Atmospheric Chemistry and Physics,2020,20(12): 7271-7290.
- [25] RIGBY M, PRINN R G, O'DOHERTY S, et al. Recent and future trends in synthetic greenhouse gas radiative forcing[J]. Geophysical Research Letters, 2014, 41(7): 2623-2630.
- [26] 沈腾达,郑宇,周文俊,等. SF_6 混合绝缘气体的协同效应及其机理研究[J]. 电机与控制学报,2022,26(10): 41-48.
- SHEN Tengda,ZHENG Yu,ZHOU Wenjun,et al.Study on synergistic effect of SF_6 mixed gas and its mechanism[J]. Electric Machines and Control,2022,26(10): 41-48.
- [27] 齐波,张贵新,李成榕,等. 气体绝缘金属封闭输电线路的研究现状及应用前景[J]. 高电压技术,2015,41(5): 1466-1473.
- QI Bo, ZHANG Guixin, LI Chengrong, et al. Research status and prospect of gas-insulated metal enclosed transmission line[J]. High Voltage Engineering, 2015, 41 (5): 1466-1473.
- [28] KATAGIRI H, KASUYA H, MIZOGUCHI H, et al. Investigation of the performance of CF_3I Gas as a Possible Substitute for SF_6 [J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2008, 15(5): 1424-1429.
- [29] 唐炬,唐博文,李祎,等. 环保绝缘气体 $C_5F_{10}O$ 分解及复原性能研究现状及展望[J]. 中国电机工程学报,2022,42(3): 1210-1223.
- TANG Ju, TANG Bowen, LI Yi, et al. Research and consideration on the decomposition and recovery performance of eco-friendly gas insulating medium $C_5F_{10}O$ [J]. Proceedings of the CSEE, 2022, 42(3): 1210-

- 1223.
- [30] ZHANG B Y, UZELAC N, CAO Y. Fluoronitrile/CO₂ mixture as an eco-friendly alternative to SF₆ for medium voltage switchgears[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2018, 25(4): 1340-1350.
- [31] 李峰, 李凯, 赵文彬, 等. 电场不均匀度对 C₄F₇N/空气混合气体工频绝缘性能的影响[J]. 高电压技术, 2022, 48(7): 2659-2667.
- LI Feng, LI Kai, ZHAO Wenbin, et al. Influence of electric field inhomogeneity on power frequency insulation performance of C₄F₇N/air mixed gas[J]. High Voltage Engineering, 2022, 48(7): 2659-2667.
- [32] 王聰, 张颖, 艾昕, 等. 不均匀电场中 C₃F₇CN/CO₂混合气体直流局部放电特性[J]. 高电压技术, 2019, 45(4): 1048-1055.
- WANG Cong, ZHANG Ying, AI Xin, et al. DC partial discharge characteristics of C₃F₇CN/CO₂ gas mixtures under non-uniform electric field[J]. High Voltage Engineering, 2019, 45(4): 1048-1055.
- [33] STOLLER P C, DOIRON C B, TEHLAR D, et al. Mixtures of CO₂ and C₃F₁₀O perfluoroketone for high voltage applications[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2017, 24(5): 2712-2721.
- [34] SONG J J, LI X A, ZHANG Q G, et al. Sensitivity of dielectric strength of C₄F₇N binary gas mixture to electric field distribution under lightning impulse[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2020, 27(4): 1152-1159.
- [35] TOIGO C, VU-CONG T, JACQUIER F, et al. Partial discharge behavior of protrusion on high voltage conductor in GIS/GIL under high voltage direct current: comparison of SF₆ and SF₆ alternative gases[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2020, 27(1): 140-147.
- [36] 唐炬, 代靛君, 李晨, 等. 环保型 C₃F₁₀O 绝缘介质过热分解后的自还原特性[J]. 中国电机工程学报, 2020, 40(21): 7123-7132.
- TANG Ju, DAI Liangjun, LI Chen, et al. Self-reduction characteristics of environmental friendly insulation medium C₃F₁₀O after the over thermal decomposition[J]. Proceedings of the CSEE, 2020, 40(21): 7123-7132.
- [37] 颜湘莲, 高克利, 郑宇, 等. SF₆混合气体及替代气体研究进展[J]. 电网技术, 2018, 42(6): 1837-1844.
- YAN Xianglian, GAO Keli, ZHENG Yu, et al. Progress of gas mixture and alternative gas of SF₆[J]. Power System Technology, 2018, 42(6): 1837-1844.
- [38] KIEFFEL Y, IRWIN T, PONCHON P, et al. Green gas to replace SF₆ in electrical grids[J]. IEEE Power and Energy Magazine, 2016, 14(2): 32-39.
- [39] OZIL J, BIQUEZ F, FICHEUX A, et al. Return of experience of the SF₆-free solution by the use of Fluoronitrile gas mixture and progress on coverage of full range of transmission equipment[C]//CIGRE, Paris, France, 2020.
- [40] 杨圆, 高克利, 王宝山, 等. C₄F₇N/CO₂/O₂混合气体交流电晕放电分解特性[J]. 高电压技术, 2023, 49(3): 955-961.
- YANG Yuan, GAO Keli, WANG Baoshan, et al. Decomposition characteristics of C₄F₇N/CO₂/O₂ gas mixture in AC corona discharge[J]. High Voltage Engineering, 2023, 49(3): 955-961.
- [41] 杨圆, 高克利, 袁帅, 等. 典型电场下 C₄F₇N/CO₂/O₂混合气体工频击穿特性研究[J]. 电工技术学报, 2022, 37(15): 3913-3922.
- YANG Yuan, GAO Keli, YUAN Shuai, et al. Research on the power frequency breakdown characteristics of C₄F₇N/CO₂/O₂ gas mixture under typical electric fields[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2022, 37(15): 3913-3922.
- [42] 刘钊, 李晓溪, 弓艳朋, 等. 基于声光联合法发现的GIS内部绝缘子裂纹引起的局部放电缺陷[J]. 广东电力, 2023, 36(9): 100-106.
- LIU Zhao, LI Xiaoxi, QION Yanpeng, et al. Partial discharge defects caused by insulator cracks inside GIS based on the discovery of acousto-optic joint method[J]. Guangdong Electric Power, 2023, 36(9): 100-106.
- [43] COOKE C M. Charging of insulator surfaces by ionization and transport in gases[J]. IEEE Transactions on Electrical Insulation, 1982, 17(2): 172-178.
- [44] NAKANISHI K, YOSHIOKA A, ARAHATA Y, et al. Surface charging on epoxy spacer At dc stress in compressed SF₆ GAS[J]. IEEE Transactions on Power Apparatus and Systems, 1983, 102(12): 3919-3927.
- [45] JING T. Surface charge accumulation: an inevitable phenomenon in DC GIS[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 1995, 2: 771-778.
- [46] 穆海宝, 张冠军, 铃木祥太, 等. 交流电压下聚合物材料表面的电荷分布特性[J]. 中国电机工程学报, 2010, 30(31): 130-136.
- MU Haibao, ZHANG Guanjun, SUZUKI Shota, et al. Surface charge distribution of polymeric insulating materials under HVAC[J]. Proceedings of the CSEE, 2010, 30(31): 130-136.
- [47] MU H B, ZHANG G J, KOMIYAMA Y, et al. Investigation of surface discharges on different polymeric materials under HVAC in atmospheric air[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2011, 18(2): 485-494.
- [48] MU H B, ZHANG G J, LUO Y F, et al. Observation of surface discharge in nitrogen based on pockels effect[J].

- IEEE Transactions on Plasma Science, 2011, 39(11): 2150-2151.
- [49] IWABUCHI H, MATSUOKA S, KUMADA A, et al. Influence of tiny metal particles on charge accumulation phenomena of GIS model spacer in high-pressure SF₆ gas [J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2013, 20(5): 1895-1901.
- [50] ZHANG B Y, QI Z, ZHANG G X. Charge accumulation patterns on spacer surface in HVDC gas-insulated system: dominant uniform charging and random charge speckles[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2017, 24(2): 1229-1238.
- [51] LI C, LIN C, CHEN G, et al. Field-dependent charging phenomenon of HVDC spacers based on dominant charge behaviors[J]. Applied Physics Letters, 2019, 114(20): 202904.
- [52] LI C, ZHU Y, HU J, et al. Charge cluster triggers unpredictable insulation surface flashover in pressurized SF₆[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2020, 54(1): 015308.
- [53] CHEN G, TU Y, WU S, et al. Intrinsic hetero-polar surface charge phenomenon in environmental friendly C₃F₇CN/CO₂ gas mixture[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2020, 53(18): 18LT03.
- [54] LI D Y, ZHANG G X, WANG T Y, et al. Charge accumulation characteristic on polymer insulator surface under AC voltage in air and C₄F₇N/CO₂ mixtures[J]. High Voltage, 2020, 5(2): 160-165.
- [55] 李金殊, 陈俊鸿, 孙鹏, 等. 切向电场主导下 C₄F₇N/CO₂ 混合气体中环氧复合材料表面电荷积聚特性及机理研究 [J]. 高压电器, 2023, 59(9): 50-59.
- LI Jinshu, CHEN Junhong, SUN Peng, et al. Study on surface charge accumulation characteristics and mechanism of epoxy composite material in C₄F₇N/CO₂ Mixture under severe non-uniform electric field[J]. High Voltage Apparatus, 2023, 59(9): 50-59.
- [56] 董俊豪, 陈俊鸿, 李金殊, 等. 直流电压下 C₄F₇N/CO₂ 混合气体中环氧复合绝缘子表面电荷积聚特性 [J]. 中国电机工程学报, 2022, 42(17): 6521-6533.
- DONG Junhao, CHEN Junhong, LI Jinshu, et al. Surface charge accumulation characteristics of epoxy composite insulator in C₄F₇N/CO₂ mixture under DC voltage[J]. Proceedings of the CSEE, 2022, 42(17): 6521-6533.
- [57] ZHANG B Y, LI X W, WANG T Y, et al. Surface charging characteristics of GIL model spacers under DC stress in C₄F₇N/CO₂ gas mixture[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2020, 27(2): 597-605.
- [58] 陈庚. 直流 C₃F₇CN/CO₂ 气体绝缘输电管道绝缘子表面电荷积聚特性及机理 [D]. 北京: 华北电力大学, 2022.
- CHEN Geng. Surface charge accumulation characteristics and mechanism of spacers in HVDC C₃F₇CN/CO₂ gas insulated transmission lines [D]. Beijing: North China Electric Power University, 2022.
- [59] CHEUNG C N, HEIL F. Report on the 2nd international survey on high voltage gas insulated substations (GIS) service experience [R]. Paris: CIGRE, 2000.
- [60] CHEN J, SUN P, LI J, et al. Surface discharge pattern of C₄F₇N/CO₂ mixture under negative impulse voltages [J]. Applied Physics Letters, 2022, 121(17): 171602.
- [61] NECHMI H E, SLAMA M E A, HADDAD A, et al. AC volume breakdown and surface flashover of a 4% NovocTM 4710/96% CO₂ gas mixture compared to CO₂ in highly nonhomogeneous fields [J]. Energies, 2020, 13(7): 1710.
- [62] 王隼, 张绍立, 仝殿杰, 等. C₄F₇N/CO₂ 中微水对环氧树脂沿面闪络特性影响 [J]. 高电压技术, 2022, 48(7): 2635-2641.
- WANG Cong, ZHANG Shaoli, TONG Dianjie, et al. Effect of micro water in C₄F₇N/CO₂ on surface flashover characteristics of epoxy resin [J]. High Voltage Engineering, 2022, 48(7): 2635-2641.
- [63] ZHAN Z, ZHANG Q, LÜ F, et al. Effect of the surface roughness of epoxy resin on its creeping flashover characteristics in C₄F₇N-CO₂ gas mixtures [J]. AIP Advances, 2019, 9(4): 045129.
- [64] WANG F, HU D X, ZHONG L P, et al. Surface flashover characteristics of epoxy resin in HFO-1336mzz(E)/CO₂ gas mixtures under negative DC voltage [J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2023, 30(5): 2067-2074.
- [65] 刘一树, 丁卫东, 李志闯, 等. C₄F₇N/CO₂ 混合气体中绝缘子工频沿面闪络特性 [J]. 高电压技术, 2019, 45(12): 3854-3859.
- LIU Yishu, DING Weidong, LI Zhichuang, et al. Surface flashover discharge under power frequency voltage in C₄F₇N/CO₂ [J]. High Voltage Engineering, 2019, 45(12): 3854-3859.
- [66] 郑忠波, 陈楠, 李志闯, 等. 操作冲击电压下 C₄F₇N/CO₂ 混合气体 252 kV GIL 间隙及沿面放电特性 [J]. 电工技术学报, 2021, 36(14): 3055-3062.
- ZHENG Zhongbo, CHEN Nan, LI Zhichuang, et al. Discharge characteristics of 252 kV gas insulated transmission line under switching impulse voltage in C₄F₇N/CO₂ mixtures [J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2021, 36(14): 3055-3062.
- [67] 李志闯, 丁卫东, 高克利, 等. C₄F₇N/CO₂ 混合气体中环氧绝缘子雷电冲击沿面绝缘特性 [J]. 高电压技术, 2019, 45(4): 1071-1077.

- LI Zhichuang, DING Weidong, GAO Keli, et al. Surface flashover characteristics of epoxy insulator in C_4F_7N/CO_2 mixtures under lightning impulse voltage[J]. High Voltage Engineering, 2019, 45(4): 1071-1077.
- [68] ZHONG L, DENG Y, LIU J, et al. Theoretical study by density functional theory calculations of decomposition processes and primary products of $C_5F_{10}O$ with moisture content[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2020, 53(48): 485204.
- [69] CHEN L, ZHANG B Y, LI X W, et al. Decomposition pathway of C_4F_7N gas considering the participation of ions[J]. Journal of Applied Physics, 2020, 128(14): 143303.
- [70] WEI J, PARK C, UZELAC N, et al. Analysis of decomposition products of SF_6 and C_4F_7N under low energy corona discharge[C]//2020 IEEE Electrical Insulation Conference (EIC), Knoxville, USA: IEEE, 2020.
- [71] FU Y, RONG M, WANG X, et al. Rate constants of $C_5F_{10}O$ decomposition reactions at temperatures of 300-3500 K [J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2018, 52(3): 035202.
- [72] ZHANG B, WANG S, CHEN L, et al. Influence of oxygen on solid carbon formation during arcing of eco-friendly SF_6 -alternative gases[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2023, 56(36): 365502.
- [73] 蒋庆明, 张艳妹, 王明祥, 等. SF_6 分解组分的气体传感器检测方法综述[J]. 绝缘材料, 2024, 57(3): 1-14.
JIANG Qingming, ZHANG Yanmei, WANG Mingxiang, et al. A review of gas sensor detection methods for SF_6 decomposition components[J]. Insulating Materials, 2024, 57(3): 1-14.
- [74] 夏谷林, 邓军, 丁卫东, 等. 电弧作用下 SF_6 分解固体产物的实验研究[J]. 高压电器, 2018, 54(6): 223-228+235.
XIA Gulin, DENG Jun, DING Weidong, et al. Experimental study on decomposition solid products by SF_6 under arc action[J]. High Voltage Apparatus, 2018, 54(6): 223-228+235.
- [75] XIAO S, LI Z, LI Y, et al. Compatibility of eco-friendly gas-insulated medium HFO1234ze(E) with copper and aluminum[J]. CSEE Journal of Power and Energy Systems, 2022(99): 1-7.
- [76] 叶凡超, 湛慕, 田双双, 等. $C_4F_7N/CO_2/O_2$ 混合气体PD作用下气体和固体副产物生成特性[J]. 高电压技术, 2023, 49(11): 4507-4516.
YE Fanchao, ZHAN Ao, TIAN Shuangshuang, et al. Gas and solid by-product generation properties of $C_4F_7N/CO_2/O_2$ gas mixture under partial discharge[J]. High Voltage Engineering, 2023, 49(11): 4507-4516.
- [77] ZHANG B Y, LI C W, XIONG J Y, et al. Decomposition characteristics of C_4F_7N/CO_2 mixture under AC discharge breakdown[J]. AIP Advances, 2019, 9(11): 115212.
- [78] 荣文奇, 韩冬, 赵明月, 等. 交流电晕放电下微水对 $(CF_3)_2CFCN/N_2$ 混合气体分解特性的影响[J]. 电工电能新技术, 2020, 39(1): 43-50.
RONG Wenqi, HAN Dong, ZHAO Mingyue, et al. Influence of moisture on $(CF_3)_2CFCN/N_2$ decomposition characteristics under AC corona discharge[J]. Advanced Technology of Electrical Engineering and Energy, 2020, 39(1): 43-50.
- [79] ZHONG L P, HU Y Z, QU Z, et al. Solid product analysis on the epoxy resin surface after flashovers in C_4F_7N -based gas mixtures under negative DC voltage[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2024, 31(1): 246-253.
- [80] XIAO S, GAO B, PANG X, et al. The sensitivity of C_4F_7N to electric field and its influence to environment-friendly insulating gas mixture C_4F_7N/CO_2 [J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2020, 54(5): 055501.
- [81] 胡世卓, 周文俊, 郑宇, 等. 3种缓冲气体对 C_4F_7N 混合气体绝缘特性的影响[J]. 高电压技术, 2020, 46(1): 224-232.
HU Shizhuo, ZHOU Wenjun, ZHENG Yu, et al. Influence of three buffer gases on dielectric strength of C_4F_7N mixtures[J]. High Voltage Engineering, 2020, 46(1): 224-232.