

# 基于飞秒激光引导高压放电的 SF<sub>6</sub> 分解物原位检测

张云刚<sup>1</sup>, 刘黄韬<sup>1</sup>, 高强<sup>2</sup>, 朱志峰<sup>2</sup>, 李博<sup>2</sup>, 王永达<sup>1</sup>

1. 燕山大学电气工程学院, 河北 秦皇岛 066004

2. 天津大学内燃机燃烧学国家重点实验室, 天津 300072

**摘要** 气体绝缘开关设备(GIS)绝缘缺陷引发的放电会导致 SF<sub>6</sub> 分解, 分解产生的低氟硫化物与设备内的微量 H<sub>2</sub>O 和 O<sub>2</sub> 反应生成具有腐蚀性的物质, 影响设备正常运行, 因此, 研究 SF<sub>6</sub> 分解机理对 GIS 的安全运行具有重要意义。由于部分分解物在采样过程中发生转化, 因此, 实现 SF<sub>6</sub> 分解物的原位检测对于研究 SF<sub>6</sub> 分解机理是十分必要的。采用飞秒激光引导高压放电实现了高压放电空间和时间的精确控制, 并利用飞秒激光引导高压放电产生的空间分辨光谱实现了 SF<sub>6</sub> 分解物的原位测量。首先研究证明了飞秒激光不会引起 SF<sub>6</sub> 的分解; 其次, 利用飞秒激光产生的等离子体通道实现了放电空间和时间的精确控制; 最后, 发现分解物中包含由于高能电子碰撞直接或间接产生的大量 S 和 F 的离子和原子。研究证明了基于飞秒激光引导高压放电可以实现 SF<sub>6</sub> 分解物的原位检测, 为开展高压放电下 SF<sub>6</sub> 分解机理研究提供了一种新的研究手段。

**关键词** 飞秒激光引导高压放电; 原位检测; 空间分辨光谱; SF<sub>6</sub>

**中图分类号:** O433.1 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)02-0414-05

## 引言

SF<sub>6</sub> 气体由于良好的绝缘和灭弧性能而广泛应用于气体绝缘开关设备。然而, 设备内的毛刺、突起等绝缘缺陷会在设备内引发放电。当发生放电时, 部分 SF<sub>6</sub> 气体被电离并分解生成低氟硫化物 SF<sub>x</sub> (x<6), 其中绝大部分 SF<sub>x</sub> 在放电结束后能够重组成 SF<sub>6</sub>, 小部分 SF<sub>x</sub> 会进一步与设备内的微量 H<sub>2</sub>O 和 O<sub>2</sub> 反应生成具有腐蚀性和毒性的副产物, 这些副产物会加速设备绝缘劣化, 严重影响设备的正常运行<sup>[1]</sup>。因此, 研究 SF<sub>6</sub> 放电分解机理对于设备的安全运行具有重要意义。

为研究 GIS 内 SF<sub>6</sub> 分解机理, 研究人员建立了诸多 SF<sub>6</sub> 放电分解模型以模拟设备内高压放电。其中, 最具影响力的是 Van Brunt 等<sup>[2]</sup>提出的“区域反应模型”, 该模型将放电区域分为辉光区、离子迁移区和主气体室三个区域, 在辉光区, SF<sub>6</sub>、O<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 在高能电子碰撞下分解成 SF<sub>x</sub>, O 和 OH, 这些物质再反应生成 SOF<sub>4</sub> 和 S<sub>2</sub>F<sub>10</sub> 等。离子迁移区主要是带电粒子与分子之间的反应, 这些反应对最终产物的形成影响不大。主气室区域中, 辉光区产生的 SF<sub>x</sub> 和 SOF<sub>4</sub> 等产物扩散到该区域并与该区域的 H<sub>2</sub>O 和 O<sub>2</sub> 反应产生 SOF<sub>2</sub> 和 SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> 等稳定的分解产物。近些年, Tang 等<sup>[3]</sup>建立了 4

种 SF<sub>6</sub> 局部放电模型研究 SF<sub>6</sub> 分解产物, 并利用气相色谱法分离得到了 CF<sub>4</sub>, SOF<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>S 等。然而, 这些检测方法都是通过对设备内部 SF<sub>6</sub> 气体分解组分的采样分析, 但是部分分解物在采样后的短时间内可能会发生转化<sup>[4]</sup>, 通过分析分解物来反推反应机理, 其结果具有不确定性<sup>[5]</sup>。因此, 实现 SF<sub>6</sub> 分解产物原位检测对于研究 SF<sub>6</sub> 分解机理具有重要意义。然而, 由于自由放电在时间和空间上的随机性, 导致 SF<sub>6</sub> 分解演化过程很难观测。

飞秒激光引导高压放电通过对放电过程的时间和空间控制实现了 SF<sub>6</sub> 分解演化过程的原位检测。该技术是通过飞秒激光的自聚焦作用形成具有弱导电性的丝状弱等离子体通道, 可简称为光丝, 可以引导高压放电<sup>[6]</sup>。利用该技术可以实现对放电空间和时间的精确控制, 同时引导放电产生的一维空间分辨发射光谱可实现多组分的测量<sup>[7]</sup>。基于该技术实现对 SF<sub>6</sub> 分解物的原位检测为研究 SF<sub>6</sub> 分解机理和演化过程提供了一种有效手段。

本文首先研究了飞秒激光对 SF<sub>6</sub> 分解的影响并证明了飞秒激光不会引起 SF<sub>6</sub> 的分解; 然后研究了在飞秒激光引导下的高压放电的空间和时间特性, 利用飞秒激光产生的光丝实现了高压放电空间和时间的精确控制; 并利用飞秒激光引导高压放电获得了 SF<sub>6</sub> 放电分解的一维空间分辨光谱, 通过对 SF<sub>6</sub> 分解物光谱的分析发现其中包含有大量的 S 和 F 的原子

收稿日期: 2020-01-04, 修订日期: 2020-04-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(51806149, 61308065), 河北省自然科学基金项目(E2015203014)资助

作者简介: 张云刚, 1979 年生, 燕山大学电气工程学院副教授 e-mail: zhangyungang@hit.edu.cn

和离子发射线,并进一步分析了 S 和 F 的原子和离子的来源。利用飞秒激光引导高压放电实现了 SF<sub>6</sub> 分解物的原位检测,为研究 SF<sub>6</sub> 分解机理提供了一种新的研究手段。

## 1 实验部分

实验的飞秒激光引导高压放电的 SF<sub>6</sub> 气体分解的实验装置如图 1 所示,包括喷管、飞秒激光、电压放电系统和检测系统。喷管为直径 2 mm 的玻璃管, SF<sub>6</sub> 气体经喷管喷出。激光源是飞秒 Ti: 蓝宝石激光器 (Spectra-Physics, Spitfire Ace), 输出波长为 800 nm, 脉冲能量为 6.36 mJ, 激光经透镜 ( $f=300$  mm) 聚焦后在喷管上方产生光丝。高压放电系统由直流纳秒脉冲高压电源 (HVP-P20, Xi'an Smart Maple Electronic Technology Co., Ltd.) 和一对高压电极组成。高压电源电压为 12 kV, 电极对与电源正负极相连, 间距为 10 mm。检测系统中, 高速光电二极管记录光丝的散射光信号, 高压探头和电流探头 (CT-1, Tektronix) 记录电源输出的电压和电流特性。光谱仪 (Acton 2300i, Princeton Instrument) 收集 SF<sub>6</sub> 分解产物等离子体光谱特征, 测量时, 调整光谱仪位置使光谱仪狭缝 (狭缝宽度为 500  $\mu$ m) 与等离子通道平行。光谱信号由 ICCD (PI-MAX4: 1024i, Princeton Instruments) 在出口处捕获。

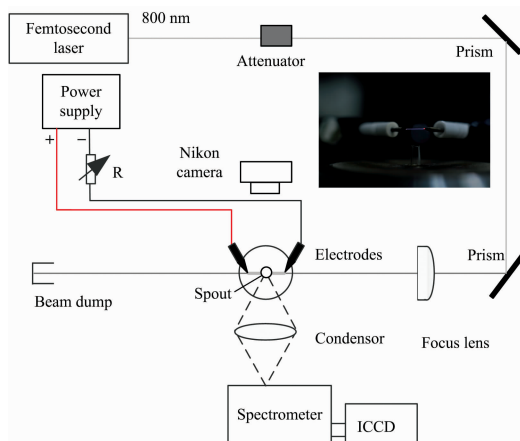


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup

## 2 结果与讨论

### 2.1 飞秒激光对 SF<sub>6</sub> 分解的影响

由于本实验是研究 SF<sub>6</sub> 在放电情况下的分解情况, 首先需要探讨飞秒激光对 SF<sub>6</sub> 气体分解的影响。图 2(a) 是用单反相机拍摄的光丝作用于纯 SF<sub>6</sub> 区域的照片, 图中白色箭头方向表示激光方向, 白色虚线框内的蓝色区域是飞秒激光聚焦后的光丝信号, 该区域信号由光谱仪狭缝收集并由 ICCD 成像 [图 2(b)], 门宽为 1  $\mu$ s, 读写延迟为 0.23  $\mu$ s (相对于激光信号, 下同)。图 2(b) 是连续拍摄十张空间分辨光谱的累加, 横坐标代表波长, 纵坐标代表径向距离, 从上到下为飞秒激光入射方向。从图 2(b) 中可以明显看出光丝成像区域分为

SF<sub>6</sub> 区域和周围空气区域, 由两条水平的白色虚线分开。分别将两个区域的发射光谱图像沿径向积分, 得到两个区域的发射光谱图 [图 2(c)]。从图 2(c) 中可以得到, 空气区域的发射光谱谱线主要由 N<sub>2</sub> 分子 C 到 B 能级的跃迁和 N<sub>2</sub><sup>+</sup> 离子 B 到 X 能级的跃迁主导, SF<sub>6</sub> 区域的光谱主要分布在 290~400 nm 波长范围内, 波峰与空气区域重合且强度远远小于空气区域强度, 插图显示了此波段 SF<sub>6</sub> 区域放大图, 从插图可以看出 SF<sub>6</sub> 区域的发射光谱谱线主要由 N<sub>2</sub> 分子 C 到 B 能级的跃迁主导, 未检测到 S 和 F 的发射线, 这表明开放环境下 SF<sub>6</sub> 区域混杂部分空气, 而痕量氮可以显著影响 SF<sub>6</sub> 光谱响应<sup>[8]</sup>, 这表明仅有飞秒激光作用下, SF<sub>6</sub> 气体没有明显的光谱响应。Eschlböck-Fuchs 等<sup>[9]</sup> 利用激光脉冲研究了 PTFE 涂覆的石膏散装样品中氟和硫的发射, 也并未检测到 S 和 F 的发射线。因此, 可认为飞秒激光对 SF<sub>6</sub> 分解没有明显的影响, 消除了飞秒激光引导高压放电中飞秒激光对 SF<sub>6</sub> 分解的影响。

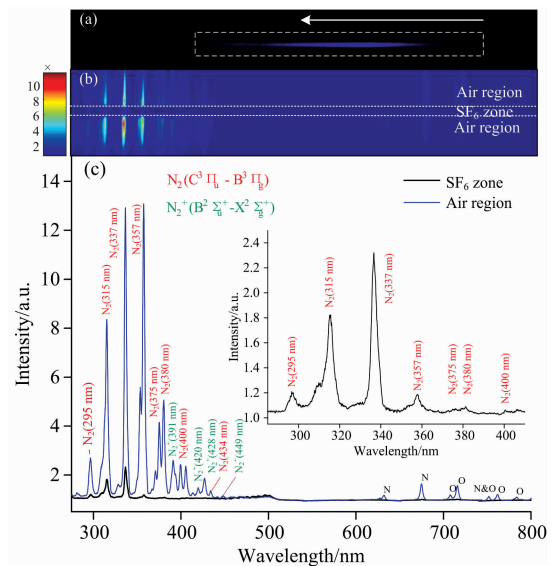


图 2 飞秒激光作用下的 SF<sub>6</sub> 光谱图

Fig. 2 SF<sub>6</sub> spectrum under femtosecond laser

实际上, 实验采用波长为 800 nm 的激光源, 能提供 1.55 eV 的能量, 然而 SF<sub>6</sub> 中 S-F 的键能约为 3.5~4.0 eV<sup>[10]</sup>, 因此飞秒激光难以实现 SF<sub>6</sub> 的解离, 在后续放电实验中, SF<sub>6</sub> 气体在 11 kV 电压下仍未被击穿, 说明 SF<sub>6</sub> 的稳定性很强, 仅飞秒激光提供的能量无法打开 S-F 键。

据文献<sup>[9]</sup>所述, 传统的 LIBS 无法检测到部分氟 (光谱范围 638~691 nm) 和硫 (光谱范围 520~550 nm) 的发射线, 利用脉冲放电对激光诱导的等离子体进行再激励, 能够检测出常规 LIBS 难以测量的元素。因此, 在排除飞秒激光对 SF<sub>6</sub> 分解的影响下, 我们进一步利用飞秒激光引导高压放电研究高压放电对 SF<sub>6</sub> 分解的影响。

### 2.2 引导放电的空间和时间特性分析

#### 2.2.1 空间特性分析

图 3 为自由放电与飞秒激光引导高压放电照片。图 3(a) 为两电极间自由放电图片, 从图中可以看出两电极间形成一

道弯曲明亮的电弧,且放电路径具有随机性。在相同电极间距下,利用飞秒激光引导高压放电[图 3(b)],从图 3(b)中可以看出,两电极间形成一条笔直明亮的放电电弧,路径完全沿着飞秒激光形成的等离子体通道,且其亮度相比自由放电时电弧亮度较暗。产生这种现象的原因主要是因为飞秒激光

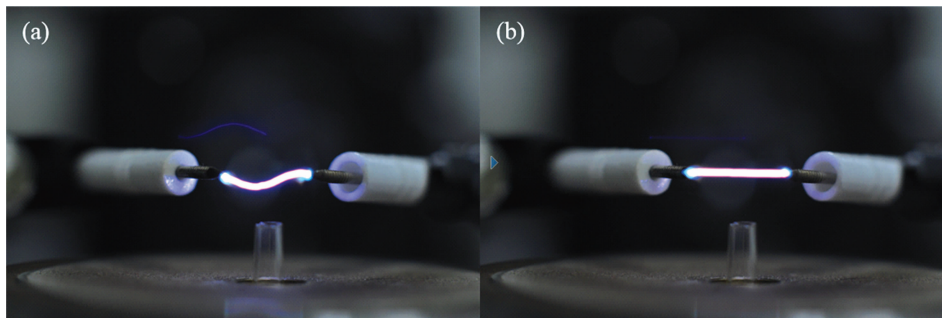


图 3 自由放电与飞秒激光引导高压放电照片

Fig. 3 Photos of free discharge and femtosecond laser-guided high-voltage discharge

### 2.2.2 时间特性分析

由于等离子体具有一定寿命,其引导放电的能力随延迟时间的增加逐渐降低。因此,如果想要成功引导放电,需要将等离子体通道的寿命与电极两端达到峰值电压的时间有很好的重叠,所以控制放电的时间显得尤为重要,本实验系统利用 DG535 延迟信号发生器触发高压电源,实现了飞秒激光与放电的时序控制。

图 4 为飞秒激光引导高压放电时序图,描述了光丝的形成、放电时两电极间电压和电流的时间顺序,所有数据均为 10 组数据的平均值。从图中可以看出,0.3  $\mu\text{s}$  时,飞秒激光脉冲到达电极位置并形成丝状等离子体通道,利用 DG535 触发高压电源,约 0.1  $\mu\text{s}$  后对电极充电,两电极电压迅速增大到 12 kV,但并未立即引导放电,而是存在一段时间的电压波动,当电压稳定在 12 kV,电极击穿  $\text{SF}_6$  形成放电,放电开始时电压急剧下降,电流随之上升。随后,电压出现较大抖动,电流值不断增大随后下降。放电脉宽(设置 800 ns)结束后,电压和电流信号出现一些震荡。这里电压和电流信

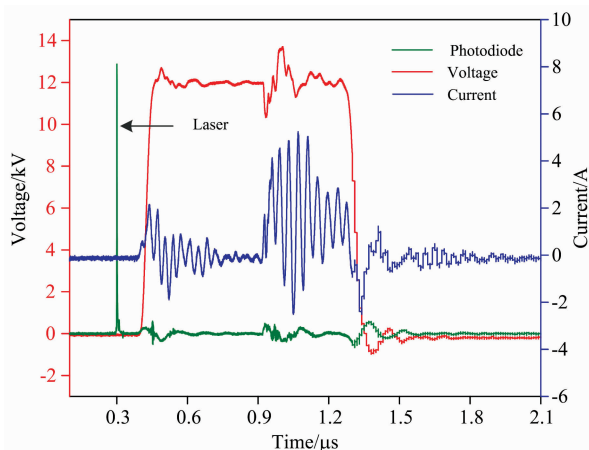


图 4 飞秒激光引导高压放电时序图

Fig. 4 Timing diagram of femtosecond laser-guided high-voltage discharge

通过自聚焦效应形成光丝,光丝的电阻相对较小,使得电极两端的充电电压小于自由放电时电极两端的充电电压即可产生放电。因此,利用飞秒激光产生的等离子体通道可实现对高压放电路径的精确控制,使其完全沿着等离子体通道放电,从而实现对  $\text{SF}_6$  分解产物的原位检测。

号的波动可以解释为电压信号和电流信号迅速变化后在回路中产生的电子噪声。

### 2.3 引导放电下 $\text{SF}_6$ 分解光谱分析

图 5 示出了飞秒激光引导高压放电的纯  $\text{SF}_6$  (浓度为 99.999%) 分解光谱图。插图 of ICCD 获得光丝区域空间分辨光谱,中间区域为  $\text{SF}_6$  分解产物区域,两侧为空气区域,相机曝光时间为 200 ns,增益为 20,读写延迟时间为 680 ns。对  $\text{SF}_6$  区域沿径向积分可得到图 5 所示的光谱图。相比于图 2,从图 5 中可以观察到  $\text{SF}_6$  分解产生大量的 S 和 F 的原子和离子谱线,包括前面所述的较难观测到的氟(光谱范围 638~691 nm)和硫(光谱范围 520~550 nm)的发射线,其中 Fe 的三条发射线是由电极材料产生的,不同原子和离子谱线已在图中用不同颜色标注。从图中可以看出小于 600 nm 波段出现了较为强烈的原子离子发射谱线和连续谱线,这与

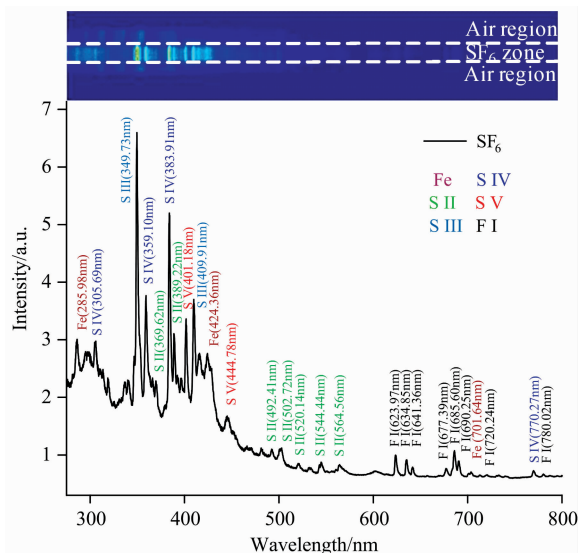
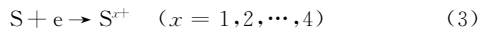
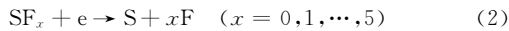
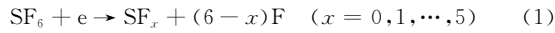


图 5 飞秒激光引导高压放电  $\text{SF}_6$  分解光谱图

Fig. 5  $\text{SF}_6$  decomposition spectrum of femtosecond laser-guided high-voltage discharge

Tuema 等<sup>[11]</sup>观测到的结果基本一致。大于 600 nm 波段主要观测到部分 F 原子的发射线,这与 Yoshida 等<sup>[12]</sup>观测到的结果基本一致。因此,基于飞秒激光引导高压放电技术可实现 SF<sub>6</sub> 分解产物的原位检测。

从图 5 中,我们可以明显观察到 490~570 和 600~800 nm 波段分别是 S 和 F 的原子谱线,其主要来源是 SF<sub>6</sub> 被高能电子碰撞直接或间接产生 S 和 F 原子<sup>[1-4]</sup>,如化学反应式(1)和式(2);300~450 nm 波段主要是 S 离子谱线,其主要来源是反应式(1)和式(2)产生的 S 原子被高能电子撞击失去电子生成 S 离子,如化学反应式(3)所示。



## References

- [ 1 ] Zeng Fu-ping, Tang Ju, Sun Hui-juan, et al. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2014, 21(4): 1462.
- [ 2 ] Van Brunt R J, Herron J T. Physica Scripta, 1994, 1994(T53): 9.
- [ 3 ] Tang Ju, Liu Fan, Zhang Xiaoxing, et al. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2012, 19(1): 29.
- [ 4 ] Chu F Y. IEEE Transactions on Electrical Insulation, 1986, 21(5): 693.
- [ 5 ] Li Zhen, Chen Shao-yi, Gong Shang-kun, et al. Computational and Theoretical Chemistry, 2016, 1088: 24.
- [ 6 ] Polynkin P. Applied Physics Letters, 2017, 111(16): 161102.
- [ 7 ] Li Bo, Tian Yi-fu, Gao Qiang, et al. Optics Express, 2018, 26(16): 21132.
- [ 8 ] Ren M, Song B, Zhuang T, et al. ISA Transactions, 2018, 75: 247.
- [ 9 ] Eschlböck-Fuchs S, Kolmhofer P J, Bodea M A, et al. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2015, 109: 31.
- [10] Compton R N, Reinhardt P W, Cooper C D. The Journal of Chemical Physics, 1978, 68(5): 2023.
- [11] Tuema F A, Macgregor S J, Fouracre R A, et al. IEEE Transactions on Plasma Science, 2000, 28(5): 1588.
- [12] Yoshida S, Kojima H, Hayakawa N, et al. Conference Record of the 2008 IEEE International Symposium on. Electrical Insulation, 2008. 365.

# In-Situ Detection of SF<sub>6</sub> Decomposition Products Based on Femtosecond Laser-Guided High-Voltage Discharge

ZHANG Yun-gang<sup>1</sup>, LIU Huang-tao<sup>1</sup>, GAO Qiang<sup>2</sup>, ZHU Zhi-feng<sup>2</sup>, LI Bo<sup>2</sup>, WANG Yong-da<sup>1</sup>

1. School of Electrical Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China

2. State Key Laboratory of Engines, Tianjin University, Tianjin 300072, China

**Abstract** The occurrence of discharge due to insulation defects in gas insulated switchgear (GIS) can cause decomposition of SF<sub>6</sub>. The low-fluoride sulfide species produced by the decomposition react with trace amounts of H<sub>2</sub>O and O<sub>2</sub> in the equipment to produce corrosive substances, which affect the normal operation of the equipment. Thus, it is of great significance to study the decomposition mechanism for the safe operation of GIS. Some decomposition products are transformed in the process of sampling. Hence, it is necessary to realize the in-situ detection of SF<sub>6</sub> decomposition products to study the mechanism of SF<sub>6</sub> decomposition. Femtosecond laser-guided high-voltage discharge technology was proposed to achieve the precise control of the space and time of high-voltage discharge, and the in-situ measurement of SF<sub>6</sub> decomposition products was achieved by using space-resolved spectrum generated by femto second laser-guided high-voltage discharge in our work. In this paper, firstly, the decomposition of SF<sub>6</sub> is not caused by femtosecond laser. Secondly, the precise control of discharge space and time is achieved by using the plasma channel generated by femtosecond laser. Finally, it is found that the decomposition contains a large number of

## 3 结 论

利用飞秒激光引导高压放电技术实现了 SF<sub>6</sub> 分解物的原位检测。通过实验发现飞秒激光对 SF<sub>6</sub> 的分解没有明显的影响。其次,利用飞秒激光产生的等离子体通道实现了对高压放电空间和时间的精确控制。之后,利用 ICCD 获得的 SF<sub>6</sub> 分解物的空间分辨光谱,基于对分解物的光谱分析发现 SF<sub>6</sub> 分解物中包含大量 S 和 F 的原子和离子,并分析了 S 和 F 原子主要由 SF<sub>6</sub> 被高能电子碰撞直接或间接产生,S 离子是由 S 原子被高能电子撞击产生的。本研究证明了基于飞秒激光引导高压放电技术可以实现 SF<sub>6</sub> 分解产物的原位测量。飞秒激光引导高压放电技术结合 SF<sub>6</sub> 分解物的时间分辨光谱可以进一步研究 SF<sub>6</sub> 分解演化过程,为研究高压放电下 SF<sub>6</sub> 分解机理提供一种有效的研究方法。

S and F ions and atoms that are directly or indirectly generated by high-energy electron collisions. The research proves that in-situ detection of SF<sub>6</sub> decomposition products can be achieved based on femtosecond laser-guided high-voltage discharge, which provides a new research method for the study of SF<sub>6</sub> decomposition mechanism under high-voltage discharge.

**Keywords** Femtosecond laser-guided high-voltage discharge; In-situ detection; Spatially resolved spectrum; SF<sub>6</sub>

(Received Jan. 4, 2020; accepted Apr. 28, 2020)

## 《光谱学与光谱分析》期刊社决定采用 ScholarOne Manuscripts 在线投稿审稿系统

《光谱学与光谱分析》期刊社与汤森路透集团签约,自 2010 年 12 月 1 日起《光谱学与光谱分析》决定采用 Thomson Reuters 旗下的 ScholarOne Manuscripts 在线投稿审稿系统。

- ScholarOne Manuscripts, 该系统不仅能轻松处理稿件,而且能提速科技交流。
- 全球已有 360 多家学会和出版社的 3 800 多种期刊选用了 ScholarOne Manuscripts 系统作为在线投稿、审稿平台,全球拥有超过 1 350 万的注册用户,代表着全球学术期刊在线投审稿的一流水平。
- ScholarOne Manuscripts 与 EndNote, Web of Science 无缝链接和整合;使科研探索、论文评阅和信息传播效率大为提高。
- ScholarOne Manuscripts 是汤森路透科技集团的一个业务部门,拥有丰富的学术期刊业务经验,为学术期刊提供综合管理工作流程系统,使期刊更有效管理投稿、同行评审、加工和发表过程,提高作者心中的专业形象,缩短论文发表时间,削减管理成本,帮助期刊提高科研绩效和实现学术创新。

《光谱学与光谱分析》采用“全球学术期刊首选的在线投稿审稿系统—ScholarOne Manuscripts”,势必对 2010 年 11 月 30 日以前向本刊投稿的作者在查阅稿件信息时,会带来某些不便,在此深表歉意!为了推进本刊的网络化、数字化、国际化进程,以实现与国际先进出版系统对接;为了不断提高期刊质量,加快网络化、数字化建设,加快与国际接轨的进程,希望能得到广大作者、读者们的支持与理解,对您的理解和配合深表感激。这是一件新事物,肯定有不周全、不完善的地方,让我们共同努力,不断改进和完善起来。

《光谱学与光谱分析》期刊社

2010 年 12 月 1 日