



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ & ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΜΕΤΑΔΟΣΗΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΑΣ &
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

*Θερμοκρασιακή Σταθερότητα του Εξαφθοριούχου
Θείου*

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Μαρία Σ. Παναγιώτογλου

Επιβλέπων: Κωνσταντίνος Δέρβος
Καθηγητής Ε.Μ.Π

Αθήνα, Οκτώβριος 2006



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ & ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΜΕΤΑΔΟΣΗΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΑΣ &
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

*Θερμοκρασιακή Σταθερότητα του Εξαφθοριούχου
Θείου*

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Μαρία Σ. Παναγιώτογλου

Επιβλέπων: Κωνσταντίνος Δέρβος
Καθηγητής Ε.Μ.Π

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή την 10^η Οκτωβρίου 2006.

.....
Κ. Δέρβος
Καθηγητής Ε.Μ.Π

.....
Π. Βασιλείου
Καθηγήτρια Ε.Μ.Π

.....
Π. Μπούρκας
Καθηγητής Ε.Μ.Π

Αθήνα, Οκτώβριος 2006

.....

Μαρία Σ. Παναγιώτογλου

Διπλωματούχος Ηλεκτρολόγος Μηχανικός και Μηχανικός Υπολογιστών Ε.Μ.Π

Copyright © Μαρία Σ. Παναγιώτογλου, 2006

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ' ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς τον συγγραφέα.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν το συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην εργασία αυτή μελετάται η αλληλεπίδραση υπό συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας του αερίου εξαφθοριούχου θείου (SF_6) με κατασκευαστικά μέταλλα (χαλκό, αλουμίνιο) και κράματά τους που χρησιμοποιούνται σε διακόπτες βιομηχανικών εγκαταστάσεων και υποσταθμούς GIS (Gas Insulated Switchgear).

Αρχικά, περιγράφονται οι ιδιότητες των αέριων διηλεκτρικών και η χρήση τους, και ακολουθεί αναλυτικότερη περιγραφή του εξαφθοριούχου θείου. Στη συνέχεια, παρουσιάζεται η επίδραση που έχει η θέρμανση του εξαφθοριούχου θείου σε θερμοκρασίες έως και 400°C . Η θέρμανση πραγματοποιήθηκε με την χρήση κατάλληλης πειραματικής διάταξης παρουσία κατάλληλα προετοιμασμένων δοκιμών χαλκού και αλουμινίου.

Μετά την θέρμανση η σύσταση του αερίου προσδιορίστηκε με την χρήση τετραπολικής φασματομετρίας μαζών. Η επίδραση του αερίου στα μεταλλικά δοκίμια μελετήθηκε με μετρήσεις βάρους, με οπτικό μικροσκόπιο και με την βοήθεια των μεθόδων SEM και XRD.

Απο το πείραμα προέκυψε ότι στην επιφάνεια του χαλκού σχηματίζονται θειούχα παραπροϊόντα. Στην επιφάνεια του αλουμινίου παρατηρήθηκε προσβολή από φθόριο, ενώ η κύρια μεταβολή στο αέριο ήταν η μικρή αύξηση της συγκέντρωσης οξειδίων του θείου.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ

Εξαφθοριούχο Θείο, SF_6 , Αέρια Διηλεκτρικά, Χαλκός, Αλουμίνιο, Τετραπολική Φασματομετρία Μαζών, Υψηλή Θερμοκρασία

ABSTRACT

This thesis describes the interaction under high temperature conditions of sulphur hexafluoride gas with construction metals (copper, aluminum) and alloys used in industrial applications and Gas Insulated Switchgear (GIS) substations.

Firstly, we describe the properties of gaseous dielectrics and their use, followed by a more detailed presentation of sulphur hexafluoride. Next, the influence of heating SF₆ at temperatures as high as 400°C is investigated. The heating takes place in an appropriate experimental setup in the presence of copper and aluminium metals.

After the heating process, the gas composition was analysed by Quadrupole Mass Spectrometry (QMS). Metal samples were weighed, observed by optical microscope and examined by scanning electron microscopy (SEM) and X-Ray Diffraction (XRD).

Results show the formation of sulphur byproducts on the copper surface. Aluminium is chemically attacked by fluorine, whereas the main change in gas composition was a small increase of sulphur oxides.

KEYWORDS

Sulphur Hexafluoride, SF₆, Gaseous Dielectrics, Copper, Aluminium, Quadrupole Mass Spectrometry (QMS), High Temperature

Ευχαριστώ θερμά τον καθηγητή της σχολής Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών κύριο Κωνσταντίνο Δέρβο για την πολύτιμη βοήθεια του κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας και τον υποψήφιο διδάκτορα κύριο Ιωάννη Μέργο για τη συμβολή του σε κάθε στάδιο αυτής.

Επίσης, εκφράζω τις ευχαριστίες μου στην καθηγήτρια της σχολής Χημικών Μηχανικών κυρία Παναγιώτα Βασιλείου για τη συνεργασία της.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο – ΘΕΩΡΗΤΙΚΑ

1. ΑΕΡΙΑ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΑ (11-28)

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 1.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ..... | 11 |
| 1.2. ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ..... | 11 |
| 1.2.1. ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΔΙΑΣΠΑΣΗ ΣΤΑ ΑΕΡΙΑ..... | 11 |
| 1.2.2. Ο ΝΟΜΟΣ ΤΟΥ PASCHEΝ (PASCHEΝ’S LAW)..... | 12 |
| 1.2.3. ΕΞΑΡΤΗΣΗ ΑΠΟ ΤΗΝ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ, ΤΟ ΕΙΔΟΣ ΚΑΙ ΤΗΝ ΔΙΑΤΑΞΗ ΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ..... | 14 |
| 1.2.4. ΑΓΩΓΙΜΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ..... | 15 |
| 1.2.5. ΥΓΡΑΣΙΑ..... | 15 |
| 1.3. ΧΗΜΕΙΑ..... | 16 |
| 1.4. ΠΟΙΟΤΗΤΕΣ ΑΕΡΙΟΥ..... | 16 |
| 1.5. ΠΡΟΤΥΠΑ ASTM ΓΙΑ ΤΑ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΑ ΑΕΡΙΑ..... | 16 |
| 1.6. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ..... | 18 |
| 1.6.1. ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ..... | 18 |
| 1.6.2. ΑΝΤΟΧΗ ΣΕ ΗΛΕΚΤΡΙΚΑ ΤΟΞΑ ΙΣΧΥΟΣ..... | 18 |
| 1.6.3. ΧΗΜΙΚΗ ΚΑΙ ΘΕΡΜΙΚΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ..... | 20 |
| 1.6.4. ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ..... | 20 |
| 1.6.5. ΚΡΙΣΙΜΕΣ ΣΤΑΘΕΡΕΣ..... | 22 |
| 1.6.6. ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΕΣ ΖΕΣΣΕΩΣ..... | 23 |
| 1.6.7. ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΣΤΑΘΕΡΑ..... | 24 |
| 1.6.8. ΣΥΜΒΑΤΟΤΗΤΑ..... | 24 |
| 1.6.9. ΔΙΑΘΕΣΙΜΟΤΗΤΑ..... | 25 |
| 1.6.10. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ SF ₆ | 25 |
| 1.7. ΑΕΡΙΑ ΜΕΙΓΜΑΤΑ..... | 25 |
| 1.8. ΧΡΗΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ & ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ..... | 26 |
| 1.9. ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΑ ΕΡΕΥΝΑΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ..... | 27 |
| 1.10. ΤΑΣΕΙΣ ΤΗΣ ΑΓΟΡΑΣ..... | 28 |

2. SF₆ (29-47)

| | |
|-------------------------------------------------------------|-----------|
| 2.1. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΙ ΧΡΗΣΕΙΣ ΤΟΥ SF₆..... | 29 |
| 2.2. ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ ΤΟΥ ΕΞΑΦΘΟΡΙΟΥΧΟΥ ΘΕΙΟΥ..... | 30 |
| 2.2.1. ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ..... | 30 |
| 2.2.2. ΔΙΑΚΟΠΤΕΣ ΚΑΙ ΥΠΟΣΤΑΘΜΟΙ ΥΨΗΛΗΣ ΤΑΣΗΣ..... | 30 |
| 2.2.3. ΓΡΑΜΜΕΣ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΜΕ ΜΟΝΩΣΗ ΑΕΡΙΟΥ (GIL)..... | 31 |
| 2.2.4. ΔΙΑΚΟΠΤΕΣ ΜΕΣΗΣ ΤΑΣΗΣ..... | 31 |
| 2.2.5. ΚΑΛΩΔΙΑ ΥΨΗΛΗΣ ΤΑΣΗΣ ΚΑΙ GITL ΓΡΑΜΜΕΣ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ..... | 31 |
| 2.2.6. ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΤΕΣ..... | 32 |
| 2.3. ΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ..... | 32 |
| 2.3.1. ΗΛΕΚΤΡΑΡΝΗΤΙΚΟΤΗΤΑ..... | 32 |
| 2.3.2. ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΣΤΑΘΕΡΕΣ..... | 32 |
| 2.3.3. ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΑΝΤΟΧΗ..... | 33 |
| 2.3.4. ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΣΒΕΣΗΣ ΤΟΞΟΥ..... | 36 |
| 2.3.5. ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗΣ ΑΠΩΛΕΙΩΝ..... | 37 |
| 2.3.6. ΆΛΛΕΣ ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ..... | 37 |
| 2.4. ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ..... | 42 |
| 2.4.1. ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΥΨΗΛΕΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΕΣ..... | 42 |

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 2.4.2. ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΥΠΟ ΤΗΝ ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΕΚΚΕΝΩΣΕΩΝ..... | 42 |
| 2.4.3. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΤΟΥ SF ₆ ΚΑΙ ΤΩΝ ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΤΟΥ..... | 43 |
| 2.4.4. ΜΕΤΡΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΤΩΝ ΔΙΑΒΡΩΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ..... | 43 |
| 2.5. ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ..... | 44 |
| 2.5.1. ΤΟ ΜΗ ΚΑΤΑΠΟΝΗΜΕΝΟ ΚΑΘΑΡΟ SF ₆ | 44 |
| 2.5.2. ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΜΕΝΟ SF ₆ | 45 |
| 2.6. ΠΡΟΔΙΑΓΡΑΦΕΣ..... | 45 |
| 2.7. ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ ΤΟΥ SF₆..... | 45 |
| 2.8. "ΠΑΡΟΧΗ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΜΕ ΤΗΝ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΟΥ SF₆"..... | 47 |

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο - ΠΕΙΡΑΜΑ

1. ΣΚΟΠΟΣ ΤΟΥ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ (49)

2. ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΟΚΙΜΙΩΝ (49-51)

| | |
|-------------------------------------|-----------|
| 2.1. ΔΟΚΙΜΙΑ ΧΑΛΚΟΥ..... | 49 |
| 2.2. ΔΟΚΙΜΙΑ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ..... | 51 |

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ (51-55)

| | |
|------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 3.1. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΕΣ ΚΑΜΠΥΛΕΣ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΤΟΥ ΘΑΛΑΜΟΥ..... | 54 |
|------------------------------------------------------------------------------|-----------|

4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ (56-58)

5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ (59-92)

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 5.1. ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ – ΕΝΔΕΙΚΤΙΚΗ ΣΕΙΡΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ..... | 59 |
| 5.2. ΑΝΑΛΥΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΜΑΖΩΝ..... | 62 |
| 5.3. ΟΠΤΙΚΕΣ ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ..... | 69 |
| 5.4. ΟΠΤΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ..... | 70 |
| 5.5. ΤΕΤΡΑΠΟΛΙΚΟΣ ΦΑΣΜΑΤΟΓΡΑΦΟΣ ΜΑΖΩΝ..... | 72 |
| 5.5.1. ΣΥΝΤΟΜΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΔΙΑΤΑΞΗΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΑΡΧΗΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΤΗΣ..... | 72 |
| 5.5.1.1. Η ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΤΩΝ ΤΕΤΡΑΠΟΛΙΚΩΝ ΦΙΛΤΡΩΝ – ΓΕΝΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ..... | 72 |
| 5.5.1.2. ΑΝΑΛΥΤΗΣ..... | 73 |
| 5.5.1.3. ΣΥΛΛΕΚΤΗΣ FARADAY..... | 74 |
| 5.5.1.4. ΕΝΙΣΧΥΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ SEM..... | 75 |
| 5.5.2. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΛΗΨΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣ..... | 75 |
| 5.6. ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ (SEM) ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕ ΔΙΑΣΠΟΡΑ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ (EDS)..... | 83 |
| 5.6.1. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΧΑΛΚΟΥ..... | 84 |
| 5.6.2. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ..... | 87 |
| 5.7. ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΟ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗΣ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ (XRD)..... | 90 |

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

| | |
|--------------------------------------------------------------------|----|
| 3.1. ΔΟΚΙΜΙΑ ΧΑΛΚΟΥ..... | 94 |
| 3.2. ΔΟΚΙΜΙΑ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ..... | 94 |
| 3.3. ΦΑΣΜΑ ΑΕΡΙΟΥ SF ₆ | 95 |
| 3.4. ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΟΥ SF ₆ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΜΕΤΑΛΛΩΝ..... | 95 |
| 3.4. ΣΥΝΟΨΗ..... | 96 |
| | |
| ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ..... | 97 |

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο – ΘΕΩΡΗΤΙΚΑ

1. ΑΕΡΙΑ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΑ

1.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα πρώτα αέρια που χρησιμοποιήθηκαν ως μόνωση σε ηλεκτρικό εξοπλισμό ήταν ο αέρας και το κύριο συστατικό του, το άζωτο. Παρόλα αυτά, τα αέρια αυτά έχουν έμφυτους περιορισμούς, και η αναγκαιότητα αερίων με βελτιωμένα χαρακτηριστικά αυξήθηκε καθώς ο εξοπλισμός που απαιτούσε αέρια μόνωση γινόταν όλο και πιο πολύπλοκος και απαιτητικός. Ως απάντηση σε αυτήν την αναγκαιότητα αναπτύχθηκαν άλλα αέρια, ή προσαρμόστηκαν για να χρησιμοποιούνται ως διηλεκτρικά. Τα διηλεκτρικά αέρια μπορούν να ταξινομηθούν ως εξής:

- Απλά αέρια: αέρας, άζωτο (N_2), υδρογόνο (H_2), ήλιο (He), οξυγόνο (O_2)
- Αέρια οξείδια: διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), διοξείδιο του θείου (SO_2)
- Αέριοι υδρογονάνθρακες: μεθάνιο (CH_4), αιθάνιο (C_2H_6), προπάνιο (C_3H_8), βουτάνιο (C_4H_{10}), εξάνιο (C_6H_{14})
- Ηλεκτραρνητικά αέρια (όλα εκτός του SF_6 χρησιμοποιούνται κυρίως ως ψυκτικά)
 - Εξαφθοριούχο θείο (SF_6)
 - Διχλωροδιφθορομεθάνιο (CCl_2F_2 , Freon 12, Genetron 12)
 - Χλωροτριφθορομεθάνιο ($CClF_3$, Freon 13)
 - Τετραφθοράνθρακας (CF_4 , Freon 14)
 - Χλωροδιφθορομεθάνιο ($CHClF_2$, Freon 22)
 - Χλωροπενταφθοροαιθάνιο (CF_3CF_2Cl , Freon 115)
 - Εξαφθοροαιθάνιο (CF_3CF_3 , Freon 116)

Ηλεκτραρνητικά καλούνται τα αέρια που έχουν την ικανότητα να δεσμεύουν ελεύθερα ηλεκτρόνια σχηματίζοντας αρνητικά ιόντα. Επομένως τα ηλεκτραρνητικά αέρια έχουν αυξημένη ικανότητα μόνωσης σε σύγκριση με άλλα αέρια που δεν έχουν αυτή την ιδιότητα, όπως είναι το άζωτο και ο αέρας. Τα κύρια ηλεκτραρνητικά αέρια που χρησιμοποιούνται ως διηλεκτρικά είναι τα αλογονίδια του θείου και του άνθρακα. Σήμερα, λόγω των επιπτώσεων που έχουν στο στρώμα του όζοντος οι χλωροφθοράνθρακες (CFC's) (η βιομηχανική παραγωγή των οποίων έχει σταματήσει από το 1995), το SF_6 είναι το πλέον διαδεδομένο στις εφαρμογές ηλεκτραρνητικό αέριο. Οι βασικοί εμπορικοί προμηθευτές ηλεκτραρνητικών αερίων είναι οι ακόλουθοι:

- AlliedSignal Corporation: SF_6 και αλογονωμένοι υδρογονάνθρακες (GenetronTM)
- Ashland Chemical: SF_6
- Du Pont: αλογονωμένοι υδρογονάνθρακες (FreonsTM)
- Solvay Fluor: SF_6 και αλογονωμένοι υδρογονάνθρακες

1.2. ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ

1.2.1. ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΔΙΑΣΠΑΣΗ ΣΤΑ ΑΕΡΙΑ

Σε ένα διηλεκτρικό αέριο που υφίσταται ηλεκτρική καταπόνηση χαμηλής ισχύος, δεν μπορεί να υπάρξει ρεύμα μεταξύ των ηλεκτροδίων, εκτός και αν υπάρχουν ελεύθερα ηλεκτρόνια ή ιόντα παρόντα σε σημαντικές ποσότητες. Παρ'όλα αυτά, υπαρχει πάντοτε μία μικρή ποσότητα φορτισμένων σωματιδίων που οφείλονται σε κοσμική ακτινοβολία. Όταν η

ένταση του ηλεκτρικού πεδίου αυξάνεται, συμβαίνουν περισσότερες κρούσεις μεταξύ των ηλεκτρονίων και των μορίων του αερίου, δημιουργώντας μ'αυτόν τον τρόπο πρόσθετα φορτισμένα σωματίδια. Καθώς αυτή η διαδικασία εξελίσσεται, το αέριο καθίσταται αγωγίμο σε ένα βαθμό. Είναι χαρακτηριστικό γνώρισμα των μορίων των ηλεκτραρνητικών αερίων να δεσμεύουν τα ελεύθερα ηλεκτρόνια (electron attachment) στο αρχικό στάδιο της διαδικασίας εμφάνισής τους, πριν ο αριθμός τους γίνει αρκετά μεγάλος ώστε να μετατρέψει το αέριο σε μερικώς αγωγίμο υλικό.

Μία χιονοστοιβάδα (avalanche) ηλεκτρονίων μπορεί να προκληθεί αν η ένταση του πεδίου είναι αρκετά υψηλή και αν τα ελεύθερα ηλεκτρόνια δεν έχουν παγιδευτεί με την διαδικασία της ανασύνδεσης. Ένα ηλεκτρόνιο ionτίζει με κρούση ένα μόριο αερίου, παράγοντας δύο ελεύθερα ηλεκτρόνια χαμηλής ενέργειας και ένα θετικό ιόν. Τα δύο ελεύθερα ηλεκτρόνια μπορούν κατόπιν να αποκτήσουν αρκετή κινητική ενέργεια από το πεδίο, ώστε να προκαλέσουν περαιτέρω ionτισμούς και συνεπώς, περισσότερα ελεύθερα ηλεκτρόνια. Αυτή η συσσωρευτική διαδικασία τελικά παράγει ένα πλήθος ηλεκτρονίων - ιόντων, ενώ το αέριο σταδιακά καθίσταται αγωγίμο. Δευτερεύουσες χιονοστοιβάδες μπορεί να σχηματιστούν στην κάθοδο από την επίδραση θετικών ιόντων και φωτονίων από μία εξελισσόμενη χιονοστοιβάδα. Αυτές με την σειρά τους προκαλούν κι άλλες χιονοστοιβάδες, δημιουργώντας έτσι μία αυτοσυντηρούμενη εκκένωση σύμφωνα με τη Θεωρία Διάσπασης Townsend (Townsend theory of breakdown).

Μια άλλη θεωρία, η νηματική θεωρία (streamer theory), αναπτύχθηκε για να ερμηνεύσει την διάσπαση αερίου κατα την οποία δεν συνεισφέρουν δευτερευουσες διαδικασίες. Σύμφωνα με αυτήν την θεωρία, υπάρχουν δύο προϋποθέσεις για τη διάδοση των ηλεκτρικών φορέων μέσω ενός διαύλου (streamer):

- Τα χωρικά φορτία που παράγονται από την χιονοστοιβάδα να προκαλούν επαρκή παραμόρφωση του ηλεκτρικού πεδίου ώστε τα ελεύθερα ηλεκτρόνια που δημιουργούνται να κινούνται προς την κορυφή της χιονοστοιβάδας, γεννώντας επιπλέον χιονοστοιβάδες.
- Φωτόνια από την κορυφή της χιονοστοιβάδας να παράγουν ελεύθερα ηλεκτρόνια με φωτοϊοντισμό.

Αυτή η θεωρία εφαρμόζεται όταν ο μέσος αριθμός ηλεκτρονίων σε μια χιονοστοιβάδα φτάσει μία κρίσιμη τιμή, συνήθως τα 10^8 ηλεκτρόνια.

Μια ξαφνική εμφάνιση τάσης υψηλότερης από την τάση διάσπασης του συστήματος δεν καταλήγει άμεσα σε διηλεκτρική αστοχία. Αυτή η χρονική υστέρηση οφείλεται στο διάστημα που μεσολαβεί μεταξύ της εφαρμογής της τάσης και της δημιουργίας των πρώτων ελεύθερων ηλεκτρονίων συν το χρόνο που απαιτείται για τον σχηματισμό της χιονοστοιβάδας, μέχρι δηλαδή τα αρχικά ηλεκτρόνια να φτάσουν στο σημείο να προκαλέσουν την διάσπαση.

Στην πράξη, τα ελεύθερα ηλεκτρόνια ή αρνητικά ιόντα, από οποιαδήποτε πηγή κι αν προέρχονται, συγκρουόμενα με τα μόρια του ηλεκτραρνητικού αερίου μπορούν να προκαλέσουν ηλεκτρική εκκένωση όταν ο ρυθμός με τον οποίο παράγονται υπερβαίνει αυτόν με τον οποίο ανασυνδέονται.

1.2.2. Ο ΝΟΜΟΣ ΤΟΥ PASCHEN (PASCHEN'S LAW)

Η διηλεκτρική αντοχή των περισσότερων ηλεκτρομονωτικών αερίων ακολουθεί τον νόμο του Paschen μέχρι την πίεση των 150 psi περίπου. Επομένως περιλαμβάνει και το εύρος

πίεσεων που χρησιμοποιείται συνήθως στις εφαρμογές. Παράγοντες που πιθανόν να προκαλέσουν σημαντικές αποκλίσεις από τον νόμο είναι:

- Σχήμα, κατάσταση της επιφάνειας και υλικό των ηλεκτροδίων
- Διάκενο μεταξύ των ηλεκτροδίων
- Βαθμός καθαρότητας του αερίου
- Ομοιογένεια του ηλεκτρικού πεδίου
- Ακραίες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης

Εν συντομία, ο νόμος του Paschen προβλέπει ότι για ορισμένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας σε ένα ομογενές πεδίο, και με την χρήση ηλεκτροδίων παράλληλων πλακών, το δυναμικό εκδήλωσης ηλεκτρικού τόξου (sparking potential) σε ένα αέριο εξαρτάται από το γινόμενο της πίεσης του αερίου επί την απόσταση (διάκενο) μεταξύ των ηλεκτροδίων:

$$V_s = f(p \cdot d)$$

όπου

- V_s το δυναμικό εκδήλωσης ηλεκτρικού τόξου
- p η πίεση του αερίου σε μια δεδομένη θερμοκρασία
- d το εύρος του διακένου, και
- f μια συνάρτηση του γινομένου $p \cdot d$.

Ο νόμος του Paschen διατυπώνεται και ως εξής:

$$V_s = f(N \cdot d)$$

όπου N είναι η πυκνότητα των μορίων του αερίου ανά κυβικό εκατοστό (cm^3).

Η δεύτερη μορφή του νόμου είναι χρήσιμη αν μελετούμε ένα κλειστό σύστημα όπως μια αέριο γραμμή μεταφοράς (Gas Insulated Line – GIL) ή ένα ζυγό υποσταθμού (substation bus), όπου η πίεση αυξάνει με την θερμοκρασία αλλά το N παραμένει σταθερό, οπότε η αντοχή στη διάσπαση (breakdown strength) παραμένει αναλλοίωτη.

Όταν ξεπεράσουμε το εύρος τιμών πίεσης στο οποίο βρίσκεται εφαρμογή ο νόμος του Paschen, η τάση διάσπασης αυξάνεται πιο αργά από την πίεση. Ο νόμος επίσης δεν εφαρμόζεται σε εξαιρετικά χαμηλές πιέσεις που πλησιάζουν το τέλειο κενό, όπου ο μειωμένος αριθμός μορίων περιορίζει σοβαρά το πλήθος των ιοντισμών μέσω κρούσης και έχει ως αποτέλεσμα την υψηλή διηλεκτρική αντοχή. Παρόλα αυτά, τα πρακτικά προβλήματα της διατήρησης υψηλού κενού αποκλείουν την χρήση του για τις περισσότερες ηλεκτρολογικές εφαρμογές, αν εξαιρεθούν οι ηλεκτρονικοί πυκνωτές.

Εξαιτίας των αυξημένων τιμών διηλεκτρικής αντοχής που μπορούν να επιτευχθούν, είναι κοινή πρακτική να τίθεται το αέριο υπό πίεση όταν χρησιμοποιείται ως διηλεκτρικό. Όμως, ένα σύστημα πρέπει να σχεδιάζεται έτσι ώστε να μην συμβαίνει υγροποίηση κάτω από προβλέψιμες συνθήκες λειτουργίας, λαμβάνοντας υπόψη και έναν παράγοντα ασφαλείας, καθώς η υγροποίηση οδηγεί σε χαμηλότερες τιμές διηλεκτρικής αντοχής και προκαλεί αστάθεια του συστήματος και διάβρωση των υλικών.

1.2.3. ΕΞΑΡΤΗΣΗ ΑΠΟ ΤΗΝ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ, ΤΟ ΕΙΔΟΣ ΚΑΙ ΤΗΝ ΔΙΑΤΑΞΗ ΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ

Η αντοχή στη διάσπαση ενός πολύ ηλεκτραρνητικού αερίου εξαρτάται άμεσα από την κατάσταση της επιφάνειας των μετάλλων με τα οποία έρχεται σε επαφή. Επιφάνειες με τραχύτητα ή με ανωμαλίες όπως αυλακώσεις ή βαθουλώματα δημιουργούν μη ομογενή ηλεκτρικά πεδία και μειώνουν αισθητά την διηλεκτρική αντοχή στη διάσπαση των αερίων σε σχέση με το ομογενές πεδίο. Με τα κοινώς χρησιμοποιούμενα ηλεκτρόδια, η αντοχή στη διάσπαση του SF₆ μειώνεται κατά 50% τουλάχιστον της θεωρητικής του τιμής σε πίεση 4 atm. Η αντοχή στη διάσπαση επηρεάζεται από την παρουσία σκόνης, υγρασίας, προϊόντων αποσύνθεσης του αερίου και άλλων ξένων σωμάτων στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων.

Όσον αφορά το SF₆, παρουσιάζονται σημαντικές μεταβολές στην τάση διάσπασης ανάλογα με τη μορφή των ηλεκτροδίων. Συγκεκριμένα, σε ένα σύστημα ηλεκτροδίων ακίδας-πλάκας (rod-plane) η τάση διάσπασης μειώνεται ραγδαία, όταν αυξάνεται η πίεση και μειώνεται η ακτίνα καμπυλότητας της ακίδας, εφόσον το διάκενο και οι υπόλοιπες συνθήκες δοκιμής παραμένουν σταθερές. Σε πίεση 4 atm και διάκενο 20 mm, η τάση διάσπασης για ακτίνα καμπυλότητας της ακίδας 5 mm βρέθηκε υπερτριπλάσια σε σύγκριση με ακτίνα 0.5 mm. Όμως σε πίεση 1 atm οι τιμές της τάσης διάσπασης δεν διαφέρουν κατά πολύ. Συνεπώς, η μεταβολή στη μορφή ηλεκτροδίων έχει διαφορετικές επιδράσεις στον σχηματισμό χωρικών φορτίων και στις διαδικασίες σταθεροποίησης μέσω του φαινομένου της στεματοειδούς εκκένωσης (corona). Αν και η φυσική του φαινομένου δεν είναι απολύτως κατανοητή, πρέπει να συμπεριλαμβάνει ιοντισμένα χωρικά φορτία που παράγονται καθώς συμβαίνουν εκκενώσεις τύπου corona πάνω σε αιχμηρά σημεία. Αυτό το είδος διάσπασης συνήθως αναφέρεται ως σταθεροποιημένη διάσπαση μέσω του φαινομένου corona (corona stabilized breakdown).

Ελεγχόμενες μονωτικές επικαλύψεις στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων μπορούν να αυξήσουν σημαντικά την αντοχή στη διάσπαση κατά 25 – 50%, έτσι ώστε ο νόμος του Paschen να ισχύει σε υψηλότερες πιέσεις και εντάσεις ηλεκτρικών πεδίων από ότι στα γυμνά ηλεκτρόδια.

Η εγκεκριμένη βιομηχανική μέθοδος για τον καθορισμό της τάσης διάσπασης των διηλεκτρικών περιγράφεται στην *ASTM Standard D 2477, Test Method for Dielectric Breakdown Voltage and Dielectric Strength of Insulating Gases at Commercial Power Frequencies*. Αυτή η μέθοδος χρησιμοποιεί ένα σφαιρικό και ένα επίπεδο ηλεκτρόδιο σε κατακόρυφη τοποθέτηση. Η σφαίρα πρέπει να είναι κατασκευασμένη από χάλυβα με διάμετρο 0.75 inch (19.1 mm). Το επίπεδο ηλεκτρόδιο πρέπει να είναι κατασκευασμένο από ορείχαλκο (brass), με διάμετρο 1.50 inches (38.1 mm) και στρογγυλεμένες άκρες. Το διάκενο πρέπει να είναι 0.100 ± 0.001 inch (2.54 ± 0.025 mm). Αυτή η διαδικασία καλύπτει τις δοκιμές μόνο κάτω από τις πρότυπες συνθήκες των 760 torr και 25°C (77°F). Δεν προβλέπονται δοκιμές σε υψηλότερες ή χαμηλότερες τιμές θερμοκρασίας ή πίεσης. Δίνεται ο ακόλουθος τύπος για την μετατροπή από τις συνθήκες περιβάλλοντος στις πρότυπες συνθήκες:

Πολλαπλασιασμός των συνθηκών του περιβάλλοντος με τον παράγοντα

$$F = (273 + T)/0.392P$$

όπου

T = θερμοκρασία περιβάλλοντος, °C

P = πίεση αερίου, torr.

Τα αποτελέσματα των δοκιμών με την χρήση αυτής της μεθόδου είναι επαναληψιμα εντός αποδεκτών ορίων για δείγματα από το ίδιο αέριο, που ελέγχθηκαν σε διαφορετικά εργαστήρια κάτω από τις ίδιες συνθήκες δοκιμής.

Λόγω της σημαντικής εξάρτησης της τάσης διάσπασης από τα διάκενα των ηλεκτροδίων δοκιμής, το σχήμα τους και τις ανωμαλίες στην επιφάνεια τους, είναι γενικά αποδεκτό να συγκρίνονται οι διηλεκτρικές αντοχές των αερίων και των αερίων μειγμάτων με τις διηλεκτρικές αντοχές του αζώτου ή του SF₆ προσδιορισμένες στο ίδιο πεδίο δοκιμών και τις ίδιες συνθήκες. Οι μέσες τιμές για την τάση διάσπασης ορισμένων διηλεκτρικών αερίων που προέκυψαν με αυτόν τον τρόπο μπορεί να είναι ίσες ή και μεγαλύτερες σε σύγκριση με του SF₆, όπως φαίνεται στον παρακατω πίνακα. Όμως το υψηλότερο σημείο βρασμού τους τα εμποδίζει να καλύψουν όλο το θερμοκρασιακό εύρος που καλύπτει το SF₆ σε βιομηχανικές εφαρμογές.

| ΑΕΡΙΟ | Αντοχή Διάσπασης | Σημείο Βρασμού | |
|------------------------------------------------------------|------------------|----------------|-------|
| | % | °C | °F |
| Χλωροπενταφθοροαιθάνιο, CF ₃ CF ₂ Cl | 114 | -38.7 | -37.7 |
| Διοξείδιο του Θείου, SO ₂ | 102 | -10.0 | +14.0 |
| Διχλωροδιφθορομεθάνιο, CCl ₂ F ₂ | 100 | -29.8 | -21.6 |
| Εξαφθοριούχο Θείο, SF ₆ | 100 | -63.9 | -83.0 |

1.2.4. ΑΓΩΓΙΜΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ

Η παρουσία ελεύθερων αγώγιμων σωματιδίων σε ένα σύστημα με αέριο μονωτικό μπορεί να οδηγήσει σε μείωση της διηλεκτρικής αντοχής και αστοχία του συστήματος. Για παράδειγμα, η διηλεκτρική αντοχή του SF₆ ενδέχεται να μειωθεί αισθητά σε υψηλές πιέσεις για το αέριο παρουσία αγώγιμων σωματιδίων. Τα αγώγιμα σωματίδια μπορεί να εισαχθούν κατά την συναρμολόγηση του συστήματος ή να παραχθούν από τριβή μεταξύ των εξαρτημάτων κατά την συναρμολόγηση τους. Αυτά τα σωματίδια είναι δυνατό να ανυψωθούν από το ηλεκτρικό πεδίο και να μεταφερθούν στον αγωγό ή στους μονωτές και τότε μπορεί να επέλθει διάσπαση σε τάσεις πολύ χαμηλότερες από αυτές των συστημάτων χωρίς ελεύθερα σωματίδια. Έχει αναφερθεί ότι ‘παγίδες’ σωματιδίων, που περιλαμβάνουν κοιλότητες με κολλώδες υλικό, προσφέρουν αποτελεσματική προστασία έναντι της ρύπανσης που προκαλούν τα σωματίδια, και έτσι αυξάνουν την αξιοπιστία του συστήματος.

1.2.5. ΥΓΡΑΣΙΑ

Είναι σημαντικό να διατηρείται η υγρασία του συστήματος κάτω από ένα κρίσιμο επίπεδο, που καθορίζεται με βάση την ελάχιστη θερμοκρασία λειτουργίας, ώστε να αποφευχθεί το φαινόμενο της συμπύκνωσης των υδρατμών πάνω στους μονωτές και η επακόλουθη αύξηση των επιφανειακών ρευμάτων διαρροής.

1.3. ΧΗΜΕΙΑ

Το SF₆ παρασκευάζεται με την απευθείας αντίδραση ατμών θείου και φθορίου. Τα παραπροϊόντα απομακρύνονται με επίδραση καυστικού, ακολουθούμενη από θέρμανση στους 400°C έτσι ώστε να διασπαστούν τα μεγάλα θειούχα και φθοριούχα μορια σε SF₄ και SF₆. Ένας δεύτερος διαχωρισμός (scrubbing) με καυστικό απομακρύνει το SF₄ αλλά όχι και το SF₆, το οποίο δεν αντιδρά. Κατόπιν το SF₆ ξηραίνεται σε ένα πύργο παρουσία θειικού οξέος για να απομακρυνθούν όλα τα ίχνη υγρασίας, να υγροποιηθεί και να ληφθεί με απόσταξη σε υψηλό βαθμό καθαρότητας.

Το διχλωροδιφθορομεθάνιο παρασκευάζεται με δύο διαφορετικούς τρόπους:

- Αντίδραση του τετραχλωράνθρακα με άνυδρο υδροφθόριο παρουσία καταλύτη αλογονούχου αντιμονίου
- Χλωρίωση σε υψηλή θερμοκρασία του διφθοροαιθυλενίου (vinylidene fluoride), που παρασκευάζεται με προσθήκη υδροφθορίου στο ακετυλένιο.

1.4. ΠΟΙΟΤΗΤΕΣ ΑΕΡΙΟΥ

Μόνο αέρια με την χαμηλότερη δυνατή περιεκτικότητα σε υγρασία έχουν την κατάλληλη ποιότητα (grade) για χρήση ως διηλεκτρικά. Το εμπορικά διαθέσιμο SF₆ υπόκειται στις ακόλουθες προδιαγραφές:

| | |
|--------------------------------------------|-----------------|
| Σημείο δρόσου | -60°C (-76°F) |
| Αέρας (θεωρούμενος ως άζωτο), % κατά βάρος | 0.04 μέγιστο |
| Οξύτητα (ως HF), % κατά βάρος | 0.00003 μέγιστο |
| CF ₄ , % κατά βάρος | 0.04 μέγιστο |
| Έλαια υδρογονανθράκων, % κατά βάρος | 0.0005 μέγιστο |
| Τοξικότητα | μη τοξικό |
| Οσμή | άοσμο |
| Περιεκτικότητα (assay) % κατά βάρος | 99.9 ελάχιστο |

1.5. ΠΡΟΤΥΠΑ ASTM ΓΙΑ ΤΑ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΑ ΑΕΡΙΑ

Η 'American Society for Testing and Materials' έχει αναπτύξει τα ακόλουθα πρότυπα για τα διηλεκτρικά αέρια:

- D 1993, Αέριο Άζωτο ως Ηλεκτρομονωτικό Υλικό. Αυτές οι προδιαγραφές καλύπτουν τρεις τύπους αζώτου που χρησιμοποιούνται ως μονωτικά υλικά σε ηλεκτρολογικό εξοπλισμό:
 - Τύπος I, παρασκευάζεται από τον αέρα με διαδικασίες υγροποίησης και ξήρανσης.
 - Τύπος II, παρασκευάζεται από τον αέρα με διαδικασίες υγροποίησης, αφαίρεσης του οξυγόνου με υδρογόνο πάνω από καταλύτη λευκόχρυσου και ξήρανση.
 - Τύπος III, παρασκευάζεται από τον αέρα με διαδικασίες υγροποίησης και, αν κριθεί απαραίτητο, αφαίρεσης του οξυγόνου με κατάλληλα μέσα.

Τα απαιτούμενα χαρακτηριστικά φαίνονται στον πίνακα 1.1.

- D 2472, Εξαφθοριούχο Θείο. Το SF₆ για χρήση ως μονωτικό υλικό οφείλει να συμμορφώνεται με τις απαιτήσεις του πίνακα 1.2.. Επιπρόσθετα, οι κατασκευαστές θα πρέπει να δύνανται να πιστοποιήσουν ότι το υλικό είναι τουλάχιστον εξίσου μη τοξικό με την ‘Ομάδα VI’ (υλικά ελάχιστης τοξικότητας) της ταξινόμησης των ‘Underwriters Laboratories’.
- D 3283, ο Αέρας ως Μονωτικό Υλικό. Ο αέρας που χρησιμοποιείται ως μονωτικό υλικό οφείλει να συμμορφώνεται με τις απαιτήσεις του πίνακα 1.3..

Πίνακας 1.1. Σύσταση και Ιδιότητες του Αζώτου ως Αέριο Διηλεκτρικό (ASTM D 1933)

| ΙΔΙΟΤΗΤΑ | ΤΥΠΟΣ I | ΤΥΠΟΣ II | ΤΥΠΟΣ III |
|-------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| Αζωτο και σπάνια αέρια, ελάχιστος όγκος % | 99.8 | 98.998 | 99.993 |
| Υδρογόνο, μέγιστος όγκος % | 0.0 | 1.0 | 0.005 |
| Οξυγόνο, μέγιστος όγκος % | 0.2 | 0.002 | 0.002 |
| Σημείο Δρόσου, μέγιστο °F (°C) | -67 (-55) | -67 (-55) | -75 (-60) |

Πίνακας 1.2. Απαιτήσεις για το Εξαφθοριούχο Θείο ως Αέριο Διηλεκτρικό (ASTM D 2472)

| ΙΔΙΟΤΗΤΑ | ΤΙΜΗ |
|------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| Περιεκτικότητα σε νερό, μέγιστο σημείο δρόσου, °F (°C) | -50* (-45) |
| Υδροδιαλυτές φθοριούχες ενώσεις, εκφρασμένες ως οξύτητα HF, μέγιστο ppm κατά βάρος | 0.3 |
| Αέρας (θεωρούμενος ως N ₂), μέγιστο βάρος % | 0.05 |
| Τετραφθοράνθρακας, μέγιστο βάρος % | 0.05 |
| Μοριακό Βάρος | 146 ± 2% |
| Περιεκτικότητα (assay), ελάχιστη κατά βάρος % | 99.8 |

* Αντιστοιχεί σε περιεκτικότητα νερού 8.9 ppm κατά βάρος ή 71 ppm κατ’ όγκο

Πίνακας 1.3. Σύσταση και Ιδιότητες του Αέρα ως Αέριο Διηλεκτρικό (ASTM D 3283)

| | ΤΙΜΗ |
|------------------------------------------|-----------|
| Οξυγόνο, κατ’ όγκο % | 19 έως 23 |
| Μονοξείδιο του Άνθρακα, μέγιστος όγκος % | 0.0020 |
| Διοξείδιο του Άνθρακα, μέγιστος όγκος % | 0.010 |
| Άζωτο | Ισορροπία |
| Σημείο Δρόσου, μέγιστο °F (°C) | -72 (-58) |

1.6. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Οι πιο σημαντικοί παράγοντες που πρέπει να λαμβάνονται υπόψη κατά την αξιολόγηση των αερίων διηλεκτρικών είναι οι εξής:

- Βαθμός ηλεκτραρνητικότητας του αερίου, όπως μετράται από την ηλεκτροσυγγένεια (electron affinity) και από την ικανότητα δέσμευσης ηλεκτρονίου (electron capture)
- Τοξικότητα του αερίου και των παραπροϊόντων της αποσύνθεσης του
- Σχηματισμός ανθρακούχων ιζημάτων σε συνθήκες εκδήλωσης τόξου
- Αναφλεξιμότητα
- Αδράνεια
- Χημική σταθερότητα
- Θερμική σταθερότητα
- Κρίσιμη θερμοκρασία
- Κρίσιμη πίεση
- Διηλεκτρικές ιδιότητες
- Ρυθμός μεταφοράς θερμότητας
- Συμβατότητα με άλλα ηλεκτροτεχνικά υλικά
- Εμπορική διαθεσιμότητα
- Τιμή

1.6.1. ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ

Τα αέρια που είναι τοξικά για τον άνθρωπο ή επικίνδυνα για το περιβάλλον δεν χρησιμοποιούνται ως διηλεκτρικά, ανεξάρτητα από το πόσο ελκυστικές μπορεί να είναι οι ιδιότητες τους. Ο πίνακας 1.4. κατατάσσει τα όρια της έκθεσης των εργαζομένων σε επιλεγμένα αέρια όπως καθορίζονται από τον NIOSH.

Πίνακας 1.4. Όρια Έκθεσης Εργαζομένων σε Αέρια
(8 –ωρος σταθμισμένος μέσος όρος)

| ΑΕΡΙΟ | ppm (vol) σε 25°C, 760 mmHg |
|---------------------------------|-----------------------------|
| Διοξείδιο του Άνθρακα | 5000 |
| Εξαφθοριούχο Θείο | 1000 |
| Freons 12, 13, 14, 22, 115, 116 | 1000 |
| Προπάνιο | 1000 |
| Κανονικό Εξάνιο | 500 |
| Διοξείδιο του Θείου | 5 |

Πηγή: NIOSH

Από τον πίνακα φαίνεται ότι το διοξείδιο του θείου είναι υψηλής τοξικότητας, ενώ το καθαρό SF₆ και το διχλωροδιφθορομεθάνιο (Freon 12) είναι πολύ πιο ασφαλή σε χώρους εργασίας. Παρ' όλα αυτά, και για αυτά τα αέρια πρέπει να λαμβάνονται μέτρα προστασίας. Το μεγαλύτερο πρόβλημα της τοξικότητας όμως εμφανίζεται όταν τα αέρια αποσυντίθενται λόγω υψηλών θερμοκρασιών ή ηλεκτρικών τόξων. Ενώ τα απλά αέρια, όπως το άζωτο, δεν

παρουσιάζουν κανένα πρόβλημα, τα πιο σύνθετα αέρια ενδέχεται να σχηματίσουν παραπροϊόντα κατά την αποσύνθεση (όπως πιθανόν να συμβεί και με τα στερεά μονωτικά).

Η πιο σημαντική ίσως εφαρμογή για τα διηλεκτρικά αέρια είναι οι διακόπτες ισχύος. Οι μικρές ποσότητες προϊόντων αποσύνθεσης στους διακόπτες απορροφώνται από φίλτρα (scrubbers), που περιέχουν μείγμα σόδας και ασβεστίου (CaO και NaOH – soda lime), ή ενεργή αλουμίνα (Al₂O₃). Όταν όμως προκαλείται αστοχία του συστήματος από εκδήλωση τόξου ισχύος ή εκκένωση τύπου corona σχηματίζονται μεγάλες ποσότητες αυτών των προϊόντων, που δεν μπορούν να απορροφηθούν πλήρως από τα φίλτρα. Για παράδειγμα, το SF₆ ενδέχεται να αποσυντεθεί σε μία πληθώρα τοξικών παραπροϊόντων, συνήθως μέσω αντιδράσεων με το νερό ή το οξυγόνο. Τα πιο συνηθισμένα παραπροϊόντα είναι το διοξείδιο του θείου και οι οξυφθοριούχες ενώσεις, (thionyl fluoride – SOF₂ – και sulfuryl fluoride – SO₂F₂). Η επιτρεπόμενη τιμή κατωφλίου (Threshold Limiting Value – TLV) για κάθε πιθανό προϊόν χημικής αποσύνθεσης φαίνεται στον πίνακα 1.5..

Πίνακας 1.5. Επιτρεπόμενες Τιμές Κατωφλίου* Πιθανών Αέριων Παραπροϊόντων Αποσύνθεσης του Εξαφθοριούχου Θείου

| ΑΕΠΙΟ | ppm (vol) σε 25°C, 760 mmHg |
|--------------------------------|-----------------------------|
| SO ₂ F ₂ | 5 |
| HF | 3 |
| SO ₂ | 2 |
| SOF ₂ | 1.6 |
| SiF ₄ | 0.6 |
| S ₂ F ₂ | 0.5 |
| SOF ₄ | 0.5 |
| SF ₄ | 0.1 |
| WF ₆ | 0.1 |
| S ₂ F ₁₀ | 0.01 |

*Συγκέντρωση στην οποία μπορεί ο εργαζόμενος να εκτεθεί με ασφάλεια κατά την διάρκεια μίας 40-ωρης βδομάδας εργασίας.

Πηγή: American Conference of Governmental Industrial Hygienists

1.6.2. ΑΝΤΟΧΗ ΣΕ ΗΛΕΚΤΡΙΚΑ ΤΟΞΑ ΙΣΧΥΟΣ

Το SF₆ είναι πολύ πιο σταθερό στα ηλεκτρικά τόξα από τα περισσότερα άλλα ηλεκτραρνητικά αέρια, ενώ μάλιστα η εκδήλωση ηλεκτρικού τόξου δεν μειώνει την διηλεκτρική αντοχή του αερίου.

Αντίθετα, όλοι οι αλογονούχοι υδρογονάνθρακες περιλαμβάνουν ως πιθανό παραπροϊόν διάσπασης τον άνθρακα, που είναι αγωγός. Η ύπαρξη ελεύθερων ιζημάτων άνθρακα που προκαλούνται από διάσπαση αερίων φθορανθράκων περιορίζεται σε μεγάλο βαθμό με την προσθήκη SF₆ σε συγκεντρώσεις 20-30%, συνήθως έχοντας ως αποτέλεσμα βελτιωμένη διηλεκτρική αντοχή.

1.6.3. ΧΗΜΙΚΗ ΚΑΙ ΘΕΡΜΙΚΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ

Εκτός της χαμηλής τοξικότητας, τα διηλεκτρικά υλικά οφείλουν να είναι αδρανή, μη εύφλεκτα, και να είναι χημικά και θερμικά σταθερά σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών λειτουργίας. Όλα τα διηλεκτρικά αέρια που περιγράφονται εδώ, εξαιρουμένων των αέριων υδρογονανθράκων, θεωρούνται ως αδρανή, μη εύφλεκτα και χημικά σταθερά σε θερμοκρασία δωματίου και ατμοσφαιρική πίεση. Οι αέριοι υδρογονάνθρακες είναι από την φύση τους εύφλεκτοι. Για παράδειγμα, το σημείο καύσης (flash point) εντός κλειστού δοχείου του προπανίου και του κανονικού επτανίου είναι αντίστοιχα -104°C (-155°F) και -4°C (25°F). Το υγρό προπάνιο χρησιμοποιείται ευρέως ως καύσιμο.

Για όλες τις χημικές ενώσεις υπάρχει ένα όριο θερμοκρασίας πέραν του οποίου δεν είναι πλέον χημικά σταθερές. Οι ρυθμοί αποσύνθεσης του ξηρού SF_6 σε υψηλή θερμοκρασία, όταν βρίσκεται σε επαφή με μέταλλα που χρησιμοποιούνται σε ηλεκτρολογικό εξοπλισμό, φαίνονται στον πίνακα 1.6..

Πίνακας 1.6. Σταθερότητα Επιλεγμένων Κατασκευαστικών Υλικών Παρουσία του Εξαφθοριούχου Θείου

| ΥΛΙΚΟ | ΡΥΘΜΟΣ ΑΠΟΣΥΝΘΕΣΗΣ %/έτος | |
|----------------------------------|------------------------------|-----------------------------|
| | στους 200°C | στους 250°C |
| Αλουμίνιο | - | 0.006 |
| Χαλκός | 0.18 | 1.4 |
| Χάλυβας Πυριτίου (Silicon Steel) | 0.005 | 0.01 |
| Μαλακός Χάλυβας (Mild steel) | 0.2 | 2 |

Οι ρυθμοί αποσύνθεσης αυξάνουν σημαντικά όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε υγρασία και άλλες προσμείξεις. Ένα χαρακτηριστικό του αζώτου είναι η χημική του σταθερότητα σε όλες τις θερμοκρασίες λειτουργίας στις οποίες μπορεί να εκτεθεί ο ηλεκτρολογικός εξοπλισμός. Δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν από την 'Du Pont' δείχνουν ότι κάτω από ορισμένες συνθήκες, το Freon 116 (C_2F_6) επιδεικνύει ελαφρώς καλύτερη θερμική σταθερότητα από ότι το SF_6 . Παρ'όλα αυτά, και τα δύο αέρια παρουσιάζουν ιδιαίτερα αυξημένο ρυθμό σχηματισμού ιόντων φθορίου με την αύξηση της υγρασίας, και αυτός είναι ο κυρίαρχος παράγοντας για τον καθορισμό της θερμικής και ηλεκτρικής σταθερότητάς τους. Υπάρχουν πρακτικές δυσκολίες όσον αφορά τη μέτρηση της περιεκτικότητας σε υγρασία, καθώς διαφορετικά όργανα μέτρησης ενδέχεται να δώσουν διαφορετικά αποτελέσματα. Τα παραγόμενα παραπροϊόντα μπορούν επίσης να επηρεάσουν την ευαισθησία των οργάνων.

1.6.4. ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Η δυνατότητα ψύξης ενός διηλεκτρικού αερίου σε μια εγκατάσταση εξαρτάται από την ειδική του θερμότητα, την ειδική θερμική του αγωγιμότητα και τα χαρακτηριστικά απαγωγής θερμότητας. Η ειδική θερμότητα, σε δεδομένη θερμοκρασία και πίεση, είναι η ποσότητα της θερμότητας που απαιτείται για να αυξηθεί μία ποσότητα ουσίας μοναδιαίας μάζας κατά 1 βαθμό θερμοκρασίας. Η μεταβολή αυτή μπορεί να θεωρηθεί ότι γίνεται είτε

υπό σταθερή πίεση είτε με σταθερό όγκο, οπότε προκύπτουν διαφορετικές τιμές για την ειδική θερμότητα. Επειδή τα αέρια έχουν εξαιρετικά χαμηλές πυκνότητες συγκρινόμενα με τα υγρά και τα στερεά, οι τιμές της ειδικής θερμότητας δεν είναι συνήθως αρκετά υψηλές ώστε να επηρεάσουν σημαντικά την ικανότητα ψύξης.

Ειδική θερμική αγωγιμότητα είναι η ποσότητα θερμότητας που παράγεται στη μονάδα του χρόνου από μια μοναδιαία επιφάνεια του υλικού, όταν υπάρχει διαφορά 1 μονάδας θερμοκρασίας σε μοναδιαίο πάχος ουσίας. Η ειδική θερμική αγωγιμότητα ενός αερίου αυξάνεται με την θερμοκρασία και την πίεση, επιδεικνύοντας έτσι βελτιωμένη ικανότητα απαγωγής θερμότητας. Στον πίνακα 1.7. αναγράφονται οι τιμές της ειδικής θερμικής αγωγιμότητας επιλεγμένων διηλεκτρικών αερίων.

Πίνακας 1.7. Ειδικές Θερμικές Αγωγιμότητες
Επιλεγμένων Αερίων Διηλεκτρικών
(Σε Κανονική Ατμοσφαιρική Πίεση)

| ΑΕΡΙΟ | ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ | | calories*/s/cm/°C για 1 cm ² |
|----------------------------------------------------------------------------------|-------------|----|-----------------------------------------|
| | °C | °F | |
| Ήλιο (He) | 26.7 | 80 | 360.4·10 ⁻⁶ |
| Οξυγόνο (O ₂) | 26.7 | 80 | 63.6·10 ⁻⁶ |
| Άζωτο (N ₂) | 26.7 | 80 | 62.4·10 ⁻⁶ |
| Αέρας | 26.7 | 80 | 62.2·10 ⁻⁶ |
| Διοξείδιο του Άνθρακα (CO ₂) | 26.7 | 80 | 39.7·10 ⁻⁶ |
| Εξαφθοροαιθάνιο (CF ₃ CF ₃) | 25 | 77 | 36.5·10 ⁻⁶ |
| Εξαφθοριούχο Θείο (SF ₆) | 30 | 86 | 33.6·10 ⁻⁶ |
| Χλωροπενταφθοροαιθάνιο, Freon115 (CF ₃ CF ₂ Cl) | 25 | 77 | 33.1·10 ⁻⁶ |
| Χλωροδιφθορομεθάνιο, Freon22 (CHClF ₂) | 26.7 | 80 | 28.1·10 ⁻⁶ |
| Διχλωροδιφθορομεθάνιο, Freon12, Genetron12 (CCl ₂ F ₂) | 26.7 | 80 | 22.7·10 ⁻⁶ |
| Διοξείδιο του Θείου (SO ₂) | 0 | 32 | 15.0·10 ⁻⁶ |

*Μία θερμίδα (calorie) είναι η ποσότητα θερμότητας που απαιτείται σε πίεση 1 atm για να αυξηθεί η θερμοκρασία 1 gr νερού από 4°C σε 5°C (όπου το νερό έχει την μεγαλύτερή του πυκνότητα).

Τα χαρακτηριστικά απαγωγής θερμότητας, μετρημένα μέσω του ιξώδους, είναι οι πιο σημαντικοί μηχανισμοί ψύξης για τα αέρια. Ο συντελεστής ιξώδους ενός υλικού ορίζεται ως η επαπτομενική δύναμη ανά μονάδα επιφάνειας που αναπτύσσεται μεταξύ δύο οριζοντίων επιπέδων σε μοναδιαία απόσταση μεταξύ τους, ένα από τα οποία είναι σταθερό ενώ το άλλο κινείται με μοναδιαία ταχύτητα, όταν ο χώρος ανάμεσα τους περιέχει το υπό δοκιμή υλικό. Επομένως, όσο υψηλότερος είναι ο συντελεστής ιξώδους τόσο δυσκολότερη είναι η απαγωγή θερμότητας. Ο συντελεστής ιξώδους των αερίων αυξάνει με την θερμοκρασία (ενώ μειώνεται για τα υγρά). Οι τιμές του συντελεστή ιξώδους για επιλεγμένα αέρια φαίνονται στον πίνακα 1.8..

Πίνακας 1.8. Συντελεστές Ιξώδους Επιλεγμένων Αέριων Διηλεκτρικών (Σε Κανονική Ατμοσφαιρική Πίεση)

| ΑΕΡΙΟ | ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ | | POISES* |
|------------------------------------------------------------------------|-------------|----|----------------------|
| | °C | °F | |
| Διοξείδιο του Θείου (SO ₂) | 20 | 68 | 125·10 ⁻⁶ |
| Διχλωροδιφθορομεθάνιο, Freon 12, (CCl ₂ F ₂) | 25 | 77 | 130·10 ⁻⁶ |
| Χλωροδιφθορομεθάνιο, Freon 22 (CHClF ₂) | 25 | 77 | 130·10 ⁻⁶ |
| Χλωροπενταφθοροαιθάνιο, Freon 115 (CF ₃ CF ₂ Cl) | 25 | 77 | 130·10 ⁻⁶ |
| Διοξείδιο του Ανθρακα (CO ₂) | 20 | 68 | 160·10 ⁻⁶ |
| Εξαφθοριούχο Θείο (SF ₆) | 25 | 77 | 161·10 ⁻⁶ |
| Αέρας | 20 | 68 | 181·10 ⁻⁶ |
| Άζωτο (N ₂) | 20 | 68 | 184·10 ⁻⁶ |
| Ήλιο (He) | 20 | 68 | 200·10 ⁻⁶ |
| Οξυγόνο (O ₂) | 20 | 68 | 206·10 ⁻⁶ |

*Ένα poise ισούται με 1 dyn s/cm²

1.6.5. ΚΡΙΣΙΜΕΣ ΣΤΑΘΕΡΕΣ

Κάθε αέριο έχει την δική του κρίσιμη θερμοκρασία, πάνω από την οποία δεν μπορεί να υγροποιηθεί, όσο και αν αυξηθεί η πίεσή του. Η κρίσιμη πίεση ενός αερίου είναι η ελάχιστη πίεση υπό την οποία μπορεί να υπάρξει ισορροπία φάσεων αερίου/υγρού στην κρίσιμη θερμοκρασία. Κάτω από την κρίσιμη θερμοκρασία, απαιτείται λιγότερη πίεση για να διατηρηθεί η ισορροπία αυτή. Ο πίνακας 1.9. παρουσιάζει τις κρίσιμες σταθερές για επιλεγμένα διηλεκτρικά αέρια.

Πίνακας 1.9. Κρίσιμες Σταθερές Επιλεγμένων Διηλεκτρικών Αερίων

| ΑΕΡΙΟ | ΚΡΙΣΙΜΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ | ΚΡΙΣΙΜΗ ΠΙΕΣΗ |
|------------------------------------------------------------------------|---------------------|---------------|
| | °C (°F) | atmospheres |
| Ήλιο (He) | -268.0 (-450.4) | 2.26 |
| Άζωτο (N ₂) | -147.1 (-232.3) | 33.5 |
| Αέρας | -140.7 (-221.3) | 32.2 |
| Οξυγόνο (O ₂) | -118.4 (-202.5) | 50.1 |
| Τετραφθοράνθρακας (CF ₄) | -45.7 (-50.3) | 37.0 |
| Εξαφθοροαιθάνιο (CF ₃ CF ₃) | 19.7 (67.5) | 29.4 |
| Χλωροτριφθορομεθάνιο (CClF ₃) | 28.9 (84.0) | 38.2 |
| Διοξείδιο του Ανθρακα (CO ₂) | 31.1 (88.0) | 73.0 |
| Εξαφθοριούχο Θείο (SF ₆) | 45.6 (114.1) | 37.2 |
| Χλωροπενταφθοροαιθάνιο, Freon 115 (CF ₃ CF ₂ Cl) | 80.0 (176.0) | 30.8 |
| Χλωροδιφθορομεθάνιο, (CHClF ₂) | 96.0 (204.8) | 49.1 |
| Διχλωροδιφθορομεθάνιο, (CCl ₂ F ₂) | 112.0 (233.6) | 40.6 |
| Διοξείδιο του Θείου (SO ₂) | 157.5 (315.5) | 77.9 |

Οι εκτιμώμενες πιέσεις που απαιτούνται για την υγροποίηση του SF₆ και του εξαφθοροαιθανίου σε διάφορες θερμοκρασίες φαίνονται στους πίνακες 1.10. και 1.11.. Η πίεση λειτουργίας για πολλά πρακτικά συστήματα SF₆ είναι της τάξης των 3 με 5 atm.

Πίνακας 1.10. Πιέσεις που απαιτούνται για να υγροποιηθεί το SF₆ σε επιλεγμένες Θερμοκρασίες

| ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ | ΠΙΕΣΗ | |
|--------------------|---------|------|
| | °F (°C) | psi |
| -83 (-63.9) | 14.7 | 1 |
| -40 (-40.0) | 33 | 2.2 |
| -20 (-28.9) | 57 | 3.9 |
| 0 (-17.8) | 90 | 6.1 |
| 20 (-6.7) | 130 | 8.8 |
| 40 (4.4) | 180 | 12.2 |
| 60 (15.6) | 260 | 17.7 |
| 80 (26.7) | 330 | 22.4 |
| 100 (37.8) | 430 | 29.3 |
| 114 (45.6) κρίσιμη | 546 | 37.2 |

Πηγή: Chemical Sector, AlliedSignal, Technical Bulletin 524-003 AccuDri SF₆

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.11. Πιέσεις που απαιτούνται για να υγροποιηθεί το εξαφθοροαιθάνιο σε επιλεγμένες Θερμοκρασίες

| ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ | ΠΙΕΣΗ | |
|---------------------|---------|------|
| | °F (°C) | psi |
| -40 (-40.0) | 80 | 5.4 |
| -20 (-28.9) | 125 | 8.5 |
| 0 (-17.8) | 175 | 11.9 |
| 20 (-6.7) | 240 | 16.3 |
| 40 (4.4) | 300 | 20.4 |
| 60 (15.6) | 400 | 27.2 |
| 67.4 (19.7) κρίσιμη | 432 | 29.4 |

Πηγή: “Freon” Products Division, Du Pont, Product Information Bulletin EL-15, “Freon” 116 Dielectric Gas.

1.6.6. ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΕΣ ΖΕΣΕΩΣ

Η θερμοκρασία ζέσεως ή εξάχνωσης ενός αερίου διηλεκτρικού σε κανονική ατμοσφαιρική πίεση πρέπει να είναι επαρκώς χαμηλότερη από την ελάχιστη θερμοκρασία στην οποία μπορεί να εκτεθεί ο εξοπλισμός που το περιέχει. Διαφορετικά, όταν το αέριο τεθεί υπό πίεση είναι πιθανόν να υγροποιηθεί. Ο πίνακας 1.12. περιλαμβάνει τις θερμοκρασίες ζέσεως ή εξάχνωσης επιλεγμένα αέρα.

Συνήθως οι διατάξεις με μόνωση αερίου είναι σχεδιασμένες ώστε να επιτρέπουν ελάχιστη θερμοκρασία -40°C (-40°F) χωρίς βοηθητικά θερμοαντικαταστάσιμα στοιχεία. Θερμοαντικαταστάσιμα στοιχεία μπορεί να απαιτούνται στους διακόπτες ισχύος για πίεση άνω των 5 atm.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.12. Θερμοκρασίες Ζέσεως ή εξάχνωσης επιλεγμένων αερίων (σε κανονική ατμοσφαιρική πίεση)

| ΑΕΡΙΟ | $^{\circ}\text{C}$ | $^{\circ}\text{F}$ |
|---------------------------------------------------------------|--------------------|--------------------|
| Ήλιο (He) | -269.8 | -453.8 |
| Άζωτο (N_2) | -195.8 | -320.4 |
| Οξυγόνο (O_2) | -183.0 | -297.4 |
| Τετραφθοράνθρακας (CF_4) | -128.0 | -198.4 |
| Χλωροτριφθορομεθάνιο (CClF_3) | -81.4 | -114.5 |
| Διοξείδιο του Άνθρακα (εξάχνωση) (CO_2) | -78.5 | -109.3 |
| Εξαφθοροαιθάνιο (CF_3CF_3) | -78.2 | -108.8 |
| Εξαφθοριούχο Θείο (εξάχνωση) (SF_6) | -63.9 | -83.0 |
| Χλωροδιφθορομεθάνιο, (CHClF_2) | -40.75 | -41.35 |
| Χλωροπενταφθοροαιθάνιο, ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{Cl}$) | -38.7 | -37.7 |
| Διχλωροδιφθορομεθάνιο, (CCl_2F_2) | -29.8 | -21.6 |
| Διοξείδιο του Θείου (SO_2) | -10.0 | +14.0 |

1.6.7. ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΣΤΑΘΕΡΑ

Η διηλεκτρική σταθερά όλων των διηλεκτρικών αερίων θεωρείται γενικά ότι είναι 1.0, αν και οι τιμές της είναι στην πραγματικότητα ελαφρώς υψηλότερες. Η διηλεκτρική σταθερά του SF_6 , για παράδειγμα, αναφέρεται ως 1.002, ενώ για το άζωτο και τον τετραφθοράνθρακα ως 1.0006.

Δεδομένου ότι το μόριο του SF_6 είναι μη πολικό, η διηλεκτρική του σταθερά δεν διαφοροποιείται σημαντικά με την συχνότητα. Όμως οι μεταβολές της πίεσης επιδρούν στην τιμή της διηλεκτρικής σταθεράς. Για αύξηση της πίεσης κατά 22 atm, η αύξηση της διηλεκτρικής σταθεράς είναι περίπου 7%.

1.6.8. ΣΥΜΒΑΤΟΤΗΤΑ

Η συμβατότητα μεταξύ των εξαρτημάτων σε μια ηλεκτρική εγκατάσταση έχει μεγάλη σημασία για την απόδοση και την διάρκεια ζωής του συστήματος. Εξίσου σημαντικός παράγοντας είναι η καθαρότητα του συστήματος από την υγρασία και τις ανεπιθύμητες προσμίξεις. Γι' αυτό το λόγο, τα χαρακτηριστικά απόδοσης του κάθε εξαρτήματος ξεχωριστά δεν προβλέπουν πάντα με ακρίβεια την συμπεριφορά της συνολικής εγκατάστασης σε πραγματικές συνθήκες λειτουργίας. Επομένως, οι κατασκευαστές οφείλουν να εξασφαλίζουν έναν υψηλό βαθμό συμβατότητας μεταξύ των εξαρτημάτων, και επίσης την δυνατότητα συναρμολόγησης του εξοπλισμού χωρίς την εισαγωγή υγρασίας και άλλων ξένων σωματιών, πριν καθορίσουν τις τελικές προδιαγραφές. Αυτό συνήθως δεν αποτελεί πρόβλημα για το καθαρό SF_6 , καθώς το αέριο είναι χημικά αδρανές σε κανονικές συνθήκες

θερμοκρασίας. Προβλήματα συμβατότητας ανακύπτουν μόνον όταν το αέριο διασπάται λόγω ηλεκτρικών εκκενώσεων σε ενεργά παραπροϊόντα όπως το υδροφθόριο και το ελεύθερο φθόριο.

1.6.9. ΔΙΑΘΕΣΙΜΟΤΗΤΑ

Το SF₆, οι αλογονούχοι υδρογονάνθρακες και το άζωτο, τα πλέον διαδεδομένα διηλεκτρικά αέρια, είναι άμεσα διαθέσιμα από τουλάχιστον δύο πηγές το καθένα. Αν και η τιμή του SF₆ είναι υψηλή συγκρινόμενη με των περισσοτέρων αέριων διηλεκτρικών, η συνεισφορά του στο συνολικό κόστος του εξοπλισμού είναι 10% ή λιγότερο. Κυριαρχεί τεχνολογικά και παραμένει αξεπέραστο για τις περισσότερες εφαρμογές.

1.6.10. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ SF₆

Οι βασικές ιδιότητες του SF₆ που το καθιστούν εξέχον αέριο διηλεκτρικό μπορούν να συνοψιστούν στα ακόλουθα:

- Έμποδίζει την έκλυση άνθρακα (carbonization).
- Μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε όλο το εύρος θερμοκρασιών λειτουργίας.
- Έχει τις καλύτερες επιτεύξιμες ιδιότητες σβέσης τόξου.
- Έχει εξαιρετικές διηλεκτρικές ιδιότητες.
- Είναι μη τοξικό και απλό στον χειρισμό.
- Είναι χημικά αδρανές.
- Έχει καλές ιδιότητες απαγωγής θερμότητας.
- Είναι ισχυρά ηλεκτραρνητικό.

Στους προηγούμενους πίνακες φαίνονται οι ιδιότητες του SF₆ συγκριτικά με άλλα αέρια. Ο πίνακας 2.1. του υποκεφαλαίου 1.2. που ακολουθεί παρουσιάζει συγκεντρωτικά τις ιδιότητες του SF₆, του βασικού διηλεκτρικού αερίου.

1.7. ΑΕΡΙΑ ΜΕΙΓΜΑΤΑ

Εξαιτίας του σχετικά μεγάλου κόστους του SF₆, του υψηλού σημείου ζέσεώς του σε σχέση με το επιθυμητό, της ευαισθησίας του στις επιφανειακές ατέλειες των ηλεκτροδίων, αλλά πλέον και των επιπτώσεών του στο φαινόμενο του θερμοκηπίου, έχει ξεκινήσει μια συνεχής έρευνα για διηλεκτρικά αέρια που μπορούν να αποτελέσουν ικανοποιητικές εναλλακτικές λύσεις. Καθώς κανένα αέριο από μόνο του δεν εμφανίζεται επαρκές να το αντικαταστήσει, η πρωταρχική εστίαση είναι στα αέρια μείγματα

Καθώς το SF₆ υγροποιείται πιο εύκολα από το άζωτο, η παρασκευή μειγμάτων αυτών των δύο αερίων σε σωστές αναλογίες απαιτεί ιδιαίτερη φροντίδα.

Πίνακας 1.13. Μέση αντοχή διάσπασης επιλεγμένων αερίων διηλεκτρικών και δυαδικών μειγμάτων των αερίων με SF₆ (SF₆ = 100)

| ΑΕΡΙΟ | ΧΗΜΙΚΟΣ ΤΥΠΟΣ | ΧΩΡΙΣ ΑΝΑΜΕΙΞΗ | ΠΟΣΟΣΤΟ ΑΕΡΙΟΥ ΣΕ ΜΕΙΓΜΑ ΜΕ SF ₆ | | |
|------------------------|------------------------------------|----------------|---------------------------------------------|-----|-----|
| | | | 75 | 50 | 25 |
| Χλωροπενταφθοροαιθάνιο | CF ₃ CF ₂ Cl | 114 | 111 | 108 | 104 |
| Διοξείδιο του Θείου | SO ₂ | 102 | 111 | 116 | 108 |
| Διχλωροδιφθορομεθάνιο | CCl ₂ F ₂ | 100 | 108 | 107 | 106 |
| Εξαφθοροαιθάνιο | CF ₃ CF ₃ | 81 | 88 | 90 | 95 |
| Χλωροτριφθορομεθάνιο | CClF ₃ | 58 | 78 | 88 | 95 |
| Χλωροδιφθορομεθάνιο | CHClF ₂ | 43 | 84 | 92 | 97 |
| Τετραφθοράνθρακας | CF ₄ | 42 | 63 | 78 | 89 |
| Αέρας | N ₂ + O ₂ | 37 | 78 | 85 | 94 |
| Άζωτο | N ₂ | 37 | 77 | 88 | 95 |
| Διοξείδιο του Άνθρακα | CO ₂ | 32 | 65 | 80 | 91 |

Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε ομογενές πεδίο χρησιμοποιώντας μια σφαίρα αλουμινίου ακτίνας 49mm και ένα επίπεδο ηλεκτρόδιο υψηλής τάσης διαμέτρου 26 mm. Το διάκενο είναι 5 mm και η πίεση 0.15 MPa με υπεριώδη ακτινοβολία.

1.8. ΧΡΗΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ & ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ

Η βασική εφαρμογή του εξαφθοριούχου θείου είναι στις εγκαταστάσεις διακοπών ισχύος με μόνωση αερίου (Gas Insulated Switchgear – GIS). Αυτές οι διατάξεις χρησιμοποιούνται για την διακοπή του ρεύματος σε εξοπλισμό υψηλής τάσης. Διακόπτες ισχύος για λειτουργία στα 765kV και για ρεύματα έως και 3000 amperes είναι ήδη σε λειτουργία. Καθώς ακόμα μεγαλύτερες τάσεις αρχίζουν να χρησιμοποιούνται, τα πλεονεκτήματα του SF₆ καθίστανται πιο σημαντικά. Για τάσεις άνω των 132kV, υπάρχει μία τάση αντικατάστασης των υπαρχόντων διακοπών ισχύος, ελαίου και αέρα, με διακόπτες τύπου φουσητήρα (puffer), που χρησιμοποιούν SF₆. Συνήθως αυτό το είδος διακοπών περιλαμβάνει τρεις κυλινδρικές υπομονάδες αλουμινίου, που για την σβέση τόξου χρησιμοποιούν SF₆ σε πίεση 75 psig. Μέσα σε κάθε υπομονάδα τοποθετείται ένας σωλήνας αποτελούμενος από νηματοειδείς εποξειδικές περιελήξεις. Ένας μηχανισμός που λειτουργεί υδραυλικά ή με ελατήριο ανοίγει και κλείνει τις επαφές του διακόπτη και συμπιέζει το ελατήριο που παρέχει την ενέργεια για το ταχύ άνοιγμα του διακόπτη. Κατά το άνοιγμα του διακόπτη, οι επαφές αποχωρίζονται και το συμπιεσμένο αέριο ρέει κατά μήκος του τόξου που δημιουργείται, ψύχοντας τις ρίζες του, μέχρι να μηδενισθεί το ρεύμα (διακοπή - interruption).

Το SF₆ αποτελεί επίσης αέριο μονωτικό για γραμμές μεταφοράς ενέργειας σε υψηλές τάσεις έως και 765kV για υπέργεια, υπόγεια και υποθαλάσσια τοποθέτηση, σε σημεία (π.χ. πυκνοκατοικημένες περιοχές) όπου μπορεί να δικαιολογηθεί το απαιτούμενο υψηλό κόστος. Αυτές οι γραμμές μπορούν να τοποθετηθούν πολύ κοντά μεταξύ τους, απαιτώντας μόλις το 1/10 – 1/20 του χώρου που απαιτούν οι συμβατικές υπερυψωμένες γραμμές με μόνωση αέρα, μειώνοντας ταυτόχρονα την οπτική ρύπανση και τα ηλεκτρομαγνητικά πεδία.

Οι κυματοδηγοί που περιέχουν SF₆ μπορούν να μεταφέρουν 7 με 10 φορές περισσότερη μικροκυματική ισχύ από αυτούς που περιέχουν αέρα ή άζωτο στην ίδια πίεση, ή την ίδια ισχύ όπως με αέρα ή άζωτο αλλά σε χαμηλότερη πίεση. Ομοίως, οι επιδόσεις του επιταχυντή Van de Graaf και του γραμμικού επιταχυντή μπορούν να βελτιωθούν με την χρήση του SF₆. Ο περιορισμός των μερικών εκκενώσεων και η ικανότητα σβέσης τόξου είναι επίσης σημαντικοί παράγοντες σε αυτές τις εφαρμογές.

Το SF₆ χρησιμοποιείται για να απομονώσει τμήματα πομπών σε μεγάλες, εγκαταστάσεις ραντάρ υψηλής ισχύος όπως είναι τα AWACS.

Το άζωτο χρησιμοποιείται κυρίως σε μετασχηματιστές με υγρα πληρωτικά μέσα, (π.χ. ορυκτέλαια, ημισυνθετικά έλαια, εστέρες και φυτικά έλαια) για να αποφευχθεί η οξείδωση των ελαίων. Πρόσφατα έχουν δοκιμαστεί μετασχηματιστές με υπεραγωγία ελίγματα και SF₆ ως αέριο μονωτικό.

1.9. ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΑ ΕΡΕΥΝΑΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ

Υπάρχει ένα αυξανόμενο ενδιαφέρον για τους υποσταθμούς μικρού μεγέθους (minisubstations), κάποιοι από τους οποίους λειτουργούν στην Ευρώπη και στην Ιαπωνία. Στην Ελλάδα λειτουργούν από τα τέλη της δεκαετίας του 1970 8 τέτοιοι υποσταθμοί σε περιοχές της Αθήνας και Θεσσαλονίκης. Ο εξοπλισμός που χρησιμοποιεί SF₆ (π.χ. διακόπτες ισχύος, μετασχηματιστές, γραμμές μεταφοράς, διακόπτες φορτίου) μπορεί να είναι πολύ πιο συμπαγής από τον αντίστοιχο με μόνωση αέρα, παρουσιάζοντας τα ακόλουθα πλεονεκτήματα:

- Απαιτείται πολύ μικρότερη έκταση γης για τους υποσταθμούς μικρού μεγέθους.
- Οι συμβατικοί υποσταθμοί είναι επικίνδυνοι, μειωμένης αισθητικής και υπαίθριοι, ενώ οι υποσταθμοί μικρού μεγέθους μπορούν να τοποθετηθούν μέσα σε κτίρια, ώστε να προφυλάσσονται από τον καιρό, τους ρύπους και τους βανδαλισμούς.

Σχέδια μικρού μεγέθους πυκνωτών που θα χρησιμοποιούν SF₆ είναι υπό έρευνα.

Μία νέα εφαρμογή για το SF₆ ενδέχεται να είναι τα συστήματα μεταφοράς υψηλής συνεχούς τάσης.

Η αξιολόγηση των αερίων μειγμάτων συνεχίζεται με σκοπό τον καθορισμό ενός μείγματος τεχνολογικά αποδεκτού, φιλικού προς το περιβάλλον και πιο οικονομικού από το καθαρό SF₆. Ένα μείγμα 80%SF₆ – 20%N₂ έχει σχεδόν την ίδια αντοχή διάσπασης με το καθαρό SF₆ χάρη στα φαινόμενα συνέργειας. Υπάρχει επίσης ενδιαφέρον στα τριαδικά μείγματα που αποτελούνται από 40%-60% άζωτο, 20%-30% SF₆, και όσο το δυνατόν περισσότερο αέριο αλογονάνθρακα, ώστε να μην προκαλείται συμπίκνωση υπό πιέσεις λειτουργίας και χαμηλές θερμοκρασίες και να μην παράγεται άνθρακας υπό συνθήκες εκδήλωσης ηλεκτρικού τόξου. Ένα τέτοιο μείγμα, αν είναι τεχνολογικά αποδεκτό για την βιομηχανία, θα μείωνε σημαντικά το κόστος του αερίου έναντι του SF₆. Για παράδειγμα, μείγμα 50% N₂, 40% SF₆ και 10% CCl₂F₂ έχει το 85% της διηλεκτρικής αντοχής του SF₆ όταν αυτό είναι μόνο του και αλλά μόνο το 40% του κόστους. Όμως, όπως παρατηρήθηκε και πριν, το κόστος του αερίου είναι ένα μικρό κλάσμα του κόστους του μονωτικού εξοπλισμού, ενώ ταυτόχρονα η χρήση των χλωροφθορανθράκων είναι υπό αυστηρούς περιορισμούς εξαιτίας της επίδρασης που έχουν στο στρώμα του όζοντος της ανώτερης ατμόσφαιρας.

1.10. ΤΑΣΕΙΣ ΤΗΣ ΑΓΟΡΑΣ

Είναι πιθανό ότι το SF₆ θα εξακολουθήσει να είναι το κυρίαρχο διηλεκτρικό αέριο για την επόμενη δεκαετία. Πλέον έχουν τεθεί περιορισμοί όσον αφορά τη διαχείρισή του, ενώ τα νέα συστήματα δεν πρέπει να επιτρέπουν τη διαρροή αερίου προς το περιβάλλον. Όταν αυτό είναι δυνατό, το χρησιμοποιημένο αέριο θα αναγεννάται επί τόπου στις εγκαταστάσεις GIS, ενώ οι γηρασμένες και ακατάλληλες ποσότητες πρέπει να συλλέγονται για θερμική καταστροφή παρουσία καταλυτών.

2. SF₆

2.1. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΙ ΧΡΗΣΕΙΣ ΤΟΥ SF₆

Το εξαφθοριούχο θείο είναι ένα μη τοξικό, αδρανές, μονωτικό και ψυκτικό αέριο, υψηλής διηλεκτρικής αντοχής και θερμικής σταθερότητας. Είναι ιδιαίτερα κατάλληλο για εφαρμογές διακοπών ισχύος υψηλής και μέσης τάσης όπως και για γραμμές μεταφοράς, μετασχηματιστές, μετατροπείς ενέργειας, επιταχυντές σωματιδίων, εξοπλισμό ακτίνων X, και εφαρμογές Ultra High Frequency (UHF).

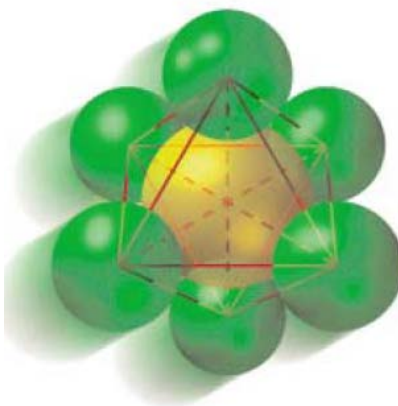
Η κατασκευή νέου εξοπλισμού, υψηλότερης χωρητικότητας και βελτιωμένης απόδοσης κατέστη δυνατή λόγω των εξαιρετικών ηλεκτρικών, θερμικών και χημικών ιδιοτήτων του SF₆. Η αντικατάσταση των συμβατικών διηλεκτρικών από εξαφθοριούχο θείο –ένα μη-εύφλεκτο, χημικά αδρανές και μη τοξικό βαρύ αέριο- καταλήγει σε αξιοσημείωτη εξοικονόμηση χώρου και βάρους και επιπροσθέτως βελτιώνει την λειτουργική ασφάλεια του εξοπλισμού.

Η χαμηλή ταχύτητα διάδοσης του ήχου είναι ένα στοιχείο που καθιστά το εξαφθοριούχο θείο ένα εξαιρετικό υλικό για την πλήρωση μονωτικών υάλινω δομικών μονάδων. Τα αέρια μίγματα του SF₆ βελτιώνουν σημαντικά την απορρόφηση του ήχου. Μ' αυτόν τον τρόπο συνεισφέρουν στην διατήρηση της ενέργειας και εξυπηρετούν βιοτικές ανάγκες.

Στις μεταλλουργικές βιομηχανικές εφαρμογές, εξαιτίας της υψηλής αντιδραστικότητας του μαγνήσιου και των κράματων του, χρησιμοποιείται SF₆ προκειμένου να προφυλαχθούν ώστε να μην αντιδράσουν με το οξυγόνο της ατμόσφαιρας κατά την διάρκεια της χύτευσης. Ακόμα και πολύ μικρές ποσότητες εξαφθοριούχου θείου αν προστεθούν στην ατμόσφαιρα που υπέρκειται του τήγματος παρέχουν το απαραίτητο προστατευτικό στρώμα, κάνοντας αυτήν την μέθοδο πολύ οικονομική.

Μια επιπλέον περιοχή εφαρμογών είναι ο καθαρισμός (purification) των τηγμάτων αλουμινίου. Η εισαγωγή μείγματος SF₆ και αδρανών αερίων στο υγρό αλουμίνιο όχι μόνο μειώνει αισθητά την περιεκτικότητα του σε υδρογόνο αλλά επίσης απομακρύνει τα οξειδία και τις στερεές προσμίξεις.

Ακόμα και στις χαμηλές συγκεντρώσεις, το εξαφθοριούχο θείο μπορεί να ανιχνευθεί από ανιχνευτές διαρροής αλογόνου. Το SF₆ είναι επομένως χρήσιμο ως πρόσθετο σε άλλα αέρια για λόγους ανίχνευσης διαρροών. Το SF₆ είναι επίσης ευρέως διαδεδομένο στην ιατρική τεχνολογία σε εφαρμογές όπως υπερηχογραφία, οφθαλμολογία, πνευμονοεκτομή και θεραπεία των ασθενειών του μέσου ωτός.



2.2. ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ ΤΟΥ ΕΞΑΦΘΟΡΙΟΥΧΟΥ ΘΕΙΟΥ

2.2.1. ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

Η χρήση του εξαφθοριούχου θείου ως μονωτικού υλικού παρουσιάζει τα ακόλουθα πλεονεκτήματα:

1. Υψηλή διηλεκτρική αντοχή σε χαμηλότερο κόστος

Όταν είναι συμπίεσμένο, το εξαφθοριούχο θείο μπορεί να επιδείξει την ίδια διηλεκτρική αντοχή με τα υγρά μονωτικά έλαια. Παρόλα αυτά, το κόστος ανά μονάδα όγκου του SF₆ είναι μόνο ένα κλάσμα αυτού των υγρών διηλεκτρικών.

2. Ικανότητα αναγέννησης

Το εξαφθοριούχο θείο ανασυντίθεται μετά από κάθε διάσπαση και ανακτά την αρχική του αντοχή αυθόρμητα και μάλιστα στις περισσότερες περιπτώσεις αυτή παρουσιάζεται ελαφρώς επαυξημένη.

3. Μικρή αύξηση πίεσης σε περίπτωση διάσπασης

Λόγω του πολύ χαμηλού αδιαβατικού συντελεστή του εξαφθοριούχου θείου, η αύξηση της πίεσης ως αποτέλεσμα της θερμικής διαστολής που ακολουθεί την ηλεκτρική διάσπαση, είναι πολύ μικρότερη από αυτή των άλλων αερίων και σημαντικά μικρότερη από αυτή των υγρών διηλεκτρικών.

2.2.2. ΔΙΑΚΟΠΤΕΣ ΚΑΙ ΥΠΟΣΤΑΘΜΟΙ ΥΨΗΛΗΣ ΤΑΣΗΣ

Οι άριστες μονωτικές ιδιότητες του εξαφθοριούχου θείου καθώς και η εξαιρετική ικανότητα σβέσης ηλεκτρικού τόξου επέτρεψαν την κατασκευή ενός τελείως νέου είδους διακοπών ισχύος με αξιοσημείωτα χαρακτηριστικά όπως ο συμπαγής σχεδιασμός που συνεπάγεται εξοικονόμηση χώρου, χαμηλό επίπεδο θορύβου, προστασία έναντι των αθέλητων επαφών με το ανθρώπινο σώμα και διασφάλιση καθαρότητας με τον αποκλεισμό της εισβολής ξένων σωματιδίων / αερίων μέσω του μεταλλικού καλύμματος, και τέλος, την εξάλειψη του κινδύνου πυρκαγιάς.

Οι υποσταθμοί που χρησιμοποιούν το εξαφθοριούχο θείο ως μονωτικό υλικό έχουν μεγάλη ζήτηση όπου απαιτείται συμπαγής σχεδιασμός λόγω του περιορισμένου διαθέσιμου χώρου. Αυτοί οι υποσταθμοί καταλαμβάνουν μόνο το 10-15% του απαιτούμενου χώρου σε σύγκριση με τις συμβατικές μονάδες. Για το λόγο αυτό ο καινούριος εξοπλισμός SF₆ μπορεί να τοποθετηθεί σε κέντρα διανομής πυκνοκατοικημένων περιοχών όπου το κόστος των οικοπέδων είναι απαγορευτικό για τη χρήση παραδοσιακών μεθόδων.

Οι υποσταθμοί εξωτερικού χώρου που χρησιμοποιούν εξαφθοριούχο θείο ως μονωτικό υλικό μπορούν να εγκατασταθούν στην έρημο καθώς και στα παράλια χάρη στο γεγονός ότι δεν είναι ευάλωτοι στον μολυσμένο αέρα.

Το εξαφθοριούχο θείο χρησιμοποιείται για την σβέση ηλεκτρικών τόξων σε διακόπτες ισχύος σε υποσταθμούς κλειστού και ανοικτού χώρου.

2.2.3.ΓΡΑΜΜΕΣ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΜΕ ΜΟΝΩΣΗ ΑΕΡΙΟΥ (GIL)

Οι γραμμές μεταφοράς με μόνωση αερίου (Gas Insulated transmission Lines) είναι ιδιαίτερα κατάλληλες για την μεταφορά υψηλής ισχύος. Συμβατικοί σχεδιασμοί χρησιμοποιούν ως πληρωτικό μέσο το καθαρό SF₆, και λειτουργούν με ασφάλεια και αξιοπιστία σε όλα τα μέρη του κόσμου για πάνω από 20 χρόνια. Το πλεονέκτημα αυτής της τεχνολογίας είναι η υψηλή ικανότητα μεταφοράς ισχύς σε σύγκριση με τα συμβατικά καλώδια. Οι γραμμές είναι είτε θαμμένες είτε τοποθετημένες σε τούνελ. Είναι μια πρόσφορη εναλλακτική προσέγγιση όσον αφορά στην παροχή και μεταφορά ενέργειας όταν οι υπέργειες γραμμές μεταφοράς είναι ανέφικτο να τοποθετηθούν ή η χωρητικότητα των συμβατικών καλωδίων δεν επαρκεί.

Για μεγάλες αποστάσεις η αντικατάσταση καθαρού SF₆ με τα πιο οικονομικά μείγματα SF₆/N₂ έχει ερευνηθεί καθώς οι ιδιότητες σβέσης τόξου του SF₆ δεν επηρεάζουν σημαντικά αυτές τις εφαρμογές.

Σήμερα, η τεχνολογία των γραμμών έχει βελτιστοποιηθεί ως προς την σύσταση των αερίων μειγμάτων, την πίεση του αερίου και τις διαστάσεις των γραμμών και καθίσταται ανταγωνιστική για μεγάλο εύρος εφαρμογών.

2.2.4.ΔΙΑΚΟΠΤΕΣ ΜΕΣΗΣ ΤΑΣΗΣ

Τα πλεονεκτήματα της τεχνολογίας του SF₆, και συγκεκριμένα η εξαιρετική ικανότητα σβέσης τόξου, χρησιμοποιούνται επίσης στους διακόπτες ισχύος μέσης τάσης για το εύρος των 10 - 40 kV. Αντικαθιστούν τους συμβατικούς διακόπτες ισχύος ελαίου ικανοποιούνται υψηλές απαιτήσεις σε περιπτώσεις βραχυκυκλώματος και σε επαναλαμβανόμενο άνοιγμα και κλείσιμο υπό φορτίο.

Όπως και οι διακόπτες ισχύος υψηλής τάσης, απαιτούν ελάχιστη συντήρηση και είναι ιδιαίτερα κατάλληλοι για εγκαταστάσεις σε τοποθεσίες όπου δεν είναι επιθυμητό να χρησιμοποιηθεί εξοπλισμός ελαίου.

2.2.5.ΚΑΛΩΔΙΑ ΥΨΗΛΗΣ ΤΑΣΗΣ ΚΑΙ GITL ΓΡΑΜΜΕΣ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ

Τα τελευταία χρόνια, υπάρχει αυξανόμενο ενδιαφέρον για τη χρησιμοποίηση εξαφθοριούχου θείου στην κατασκευή γραμμών υψηλής τάσης και σωληνοειδών γραμμών (tubular) μεταφοράς που χρησιμοποιούνται για την διανομή ηλεκτρικής ενέργειας σε πυκνοδομημένες βιομηχανικές περιοχές.

Οι σωληνοειδής γραμμές μεταφοράς με μόνωση αερίου (Gas Insulated Transmission Lines - GITL) χρησιμοποιούνται επίσης για την σύνδεση σταθμών ισχύος με μετασχηματιστές ή υποσταθμούς, όπως για παράδειγμα στην περίπτωση υπόγειων σταθμών ισχύος. Οι γραμμές μεταφοράς GITL κατάλληλου μεγέθους που χρησιμοποιούν ως μονωτικό υλικό το εξαφθοριούχο θείο επιτρέπουν τη διέλευση ασυνήθιστα υψηλών επιπέδων ηλεκτρικού ρεύματος. Σε σύγκριση με τους συμβατικούς τύπους καλωδίων, παρουσιάζουν χαμηλές τιμές για το ρεύμα φόρτισης και τις διηλεκτρικές απώλειες.

Στα συστήματα μεταφοράς υψηλών συχνοτήτων, η απόδοση έχει αυξηθεί τουλάχιστον κατά 10 φορές μέσω της χρήσης του SF₆ σε σωληνωτές γραμμές. Ένα πλεονέκτημα, από κατασκευαστική άποψη, είναι η δυνατότητα κατασκευής σταθμών μετάδοσης σημάτων UHF με υψηλή απόδοση με εξαιρετικά μικρές διαστάσεις.

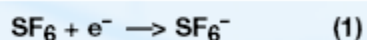
2.2.6. ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΤΕΣ

Λόγω της αυξημένης ικανότητας απαγωγής θερμότητας, της μη αναφλεξιμότητας και της μη τοξικότητας το εξαφθοριούχο θείο χρησιμοποιείται στην κατασκευή μετασχηματιστών. Η μεγάλη ασφάλεια λειτουργίας καθιστά τους μετασχηματιστές αέριου SF₆ κατάλληλους για σημαντικό εύρος εφαρμογών όπως π.χ. από ορυχεία έως πολυκαταστήματα. Το σχετικά μικρό τους βάρος, ο συμπαγής σχεδιασμός τους και τα χαμηλά επίπεδα θορύβου τους είναι αποφασιστικά πλεονεκτήματα.

2.3. ΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

2.3.1. ΗΛΕΚΤΡΑΡΝΗΤΙΚΟΤΗΤΑ

Οι άριστες μονωτικές ικανότητες του εξαφθοριούχου θείου αποδίδονται στην ισχυρή ηλεκτραρνητικότητα (electron affinity) του μορίου του, η οποία βασίζεται κυρίως σε δύο μηχανισμούς. Ο πρώτος έγκειται στην δέσμευση ηλεκτρονίου από το μόριο του αερίου (resonance capture) και την μετατροπή του σε ανιόν και ο δεύτερος στην δέσμευση ηλεκτρονίου με ταυτόχρονη διάσπαση του μορίου (dissociative attachment), σύμφωνα με τις χημικές εξισώσεις:

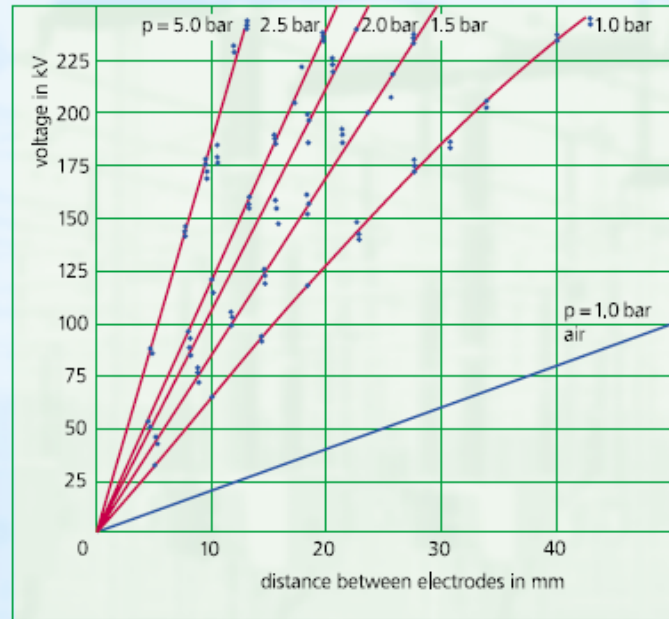
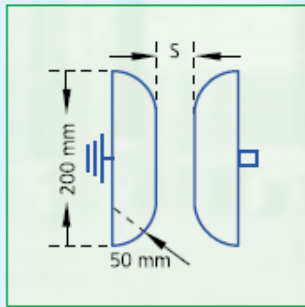


Η διαδικασία της εξίσωσης (1) εφαρμόζεται σε ενέργειες ηλεκτρονίων της τάξεως των 0.1 eV με ενεργειακό εύρος 0.05 eV, και αυτή της εξίσωσης (2) αφορά στο ενεργειακό εύρος των 0.1 eV.

2.3.2. ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΣΤΑΘΕΡΕΣ

Η διηλεκτρική σταθερά του καθαρού SF₆ είναι 1.0021 στους 20 °C, σε πίεση 1.0133 bar και στην συχνότητα των 23.340 MHz. Όταν αυξηθεί η πίεση στα 20 bar παρουσιάζεται μια αύξηση της τάξεως του 6 %. Στους 50°C, η διηλεκτρική σταθερά του υγρού εξαφθοριούχου θείου σε ολόκληρο το εύρος συχνοτήτων από 10 ως 500 kHz παραμένει αμετάβλητη στην τιμή 1,81 ± 0,02.

fig. 22 50 Hz breakdown voltage of SF₆ in a homogeneous field as a function of the distance between electrodes at various gas pressures (ETZ Supplement 3 [1966])



Σχήμα 2.1: Τάση Διάσπασης του SF₆ στα 50 Hz σε ομογενές πεδίο συναρτήσει της απόστασης μεταξύ των ηλεκτροδίων για διάφορες τιμές της πίεσης του αερίου.

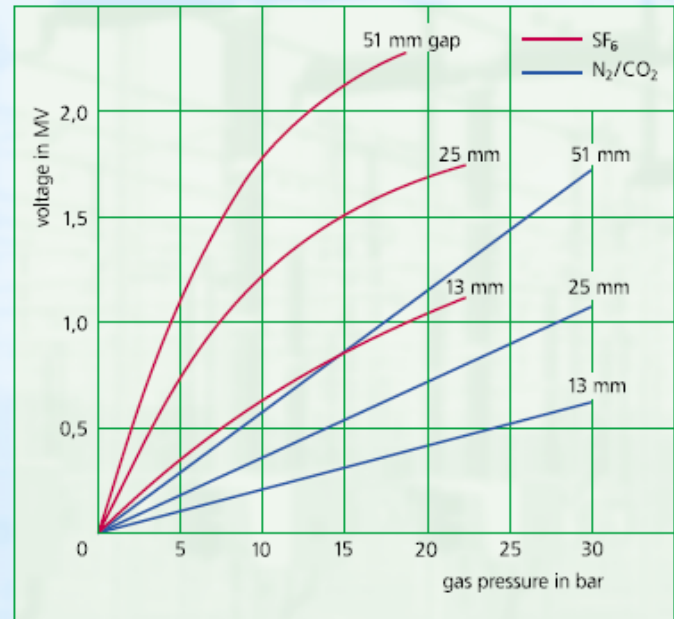
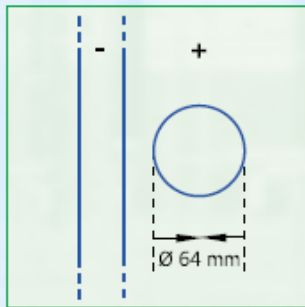
2.3.3. ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΑΝΤΟΧΗ

Η ισχυρή αλληλεπίδραση μεταξύ των ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας με το πολυατομικό μόριο του εξαφθοριούχου θείου προκαλεί την ταχεία τους επιβράδυνση και την μείωση της ενέργειας τους στα επίπεδα που προαναφέρθηκαν. Η διάσπαση του SF₆ είναι επομένως πιθανή μόνο σε ισχυρά ηλεκτρικά πεδία.

Η τάση διάσπασης στα 50 Hz και σε πίεση 1 bar σε ομογενές πεδίο είναι λόγω αυτού 2.5 με 3 φορές υψηλότερη από την αντίστοιχη τιμή του αέρα ή του αζώτου (σχήμα.2.1.). Το σχήμα 2.2. δείχνει την μεταβολή της τάσης διάσπασης συναρτήσει της πίεσης εντός ανομογενούς πεδίου σε σύγκριση με μείγματα N₂/CO₂.

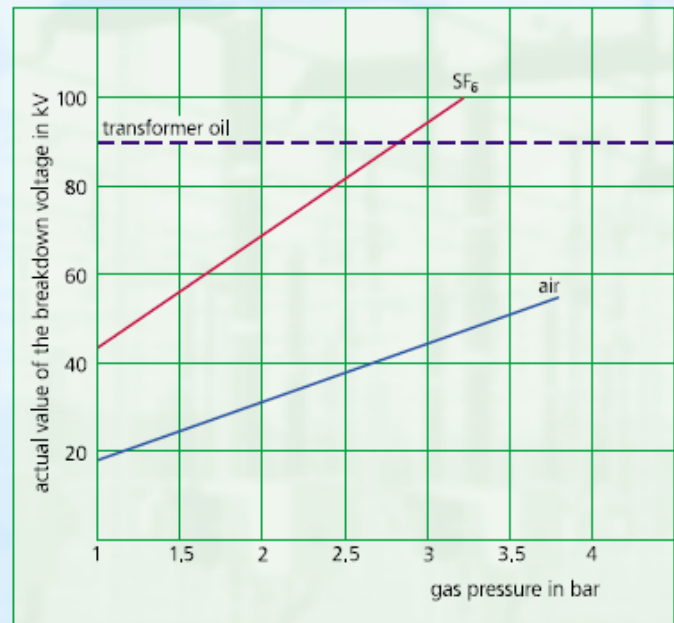
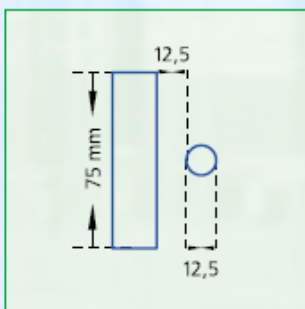
Η αντοχή διάσπασης (breakdown strength) του αέρα αυξάνεται δραματικά με την προσθήκη μικρών ποσοτήτων SF₆. Αντιθέτως, ο αέρας έχει πολύ περιορισμένη επίδραση στην αντοχή διάσπασης του εξαφθοριούχου θείου. Η προσθήκη 10% κατ' όγκο μειώνει την τάση διάσπασης του SF₆ κατά περίπου 3%, ενώ η προσθήκη αέρα 30% κατ' όγκο κατά περίπου 10%. Η τάση διάσπασης του SF₆ ξεπερνά την τιμή του ορυκτού ελαίου που χρησιμοποιείται για τους μετασχηματιστές μόλις η πίεση του αερίου γίνει 3 bar (σχήμα.2.3.).

fig. 23 Relation of breakdown voltage to pressure (IEEE Trans. Pow. App. Syst. 66 [1963] 357) Comparison SF₆ and N₂/CO₂-mixtures



Σχήμα 2.2: Σχέση της τάσης διάσπασης με την πίεση. Συγκριτικές καμπύλες για SF₆ και μείγματα N₂/CO₂.

fig. 24 Breakdown strength of transformer oil, air and SF₆ as a function of gas pressure (Kali und Steinsalz, 3, issue 10 [1963] 319)

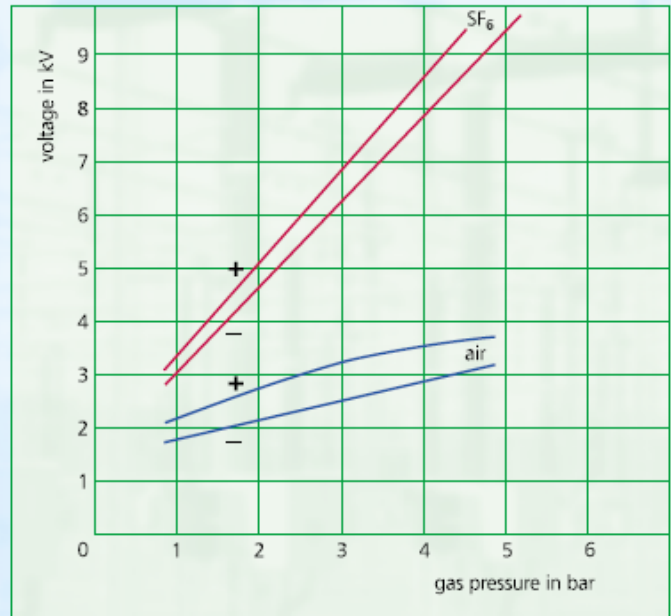
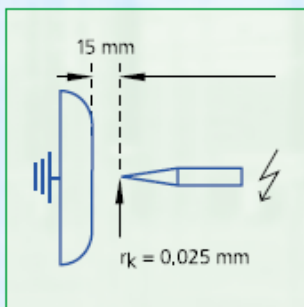


Σχήμα 2.3: Αντοχή Τάσης Διάσπασης του ηλεκτρομονωτικού ελαίου, του αέρα και του SF₆ συναρτήσει της πίεσης του αερίου.

Η συμπεριφορά του εξαφθοριούχου θείου ακολουθεί για ένα μεγάλο εύρος πιέσεων τον νόμο του Paschen. Σε υψηλότερες πιέσεις, όμως, έχουν παρατηρηθεί αποκλίσεις υπό ορισμένες συνθήκες. Η αντοχή διάσπασης του SF₆ είναι ανεξάρτητη της συχνότητας, είναι λοιπόν ένα ιδανικό μονωτικό αέριο για εξοπλισμό UHF.

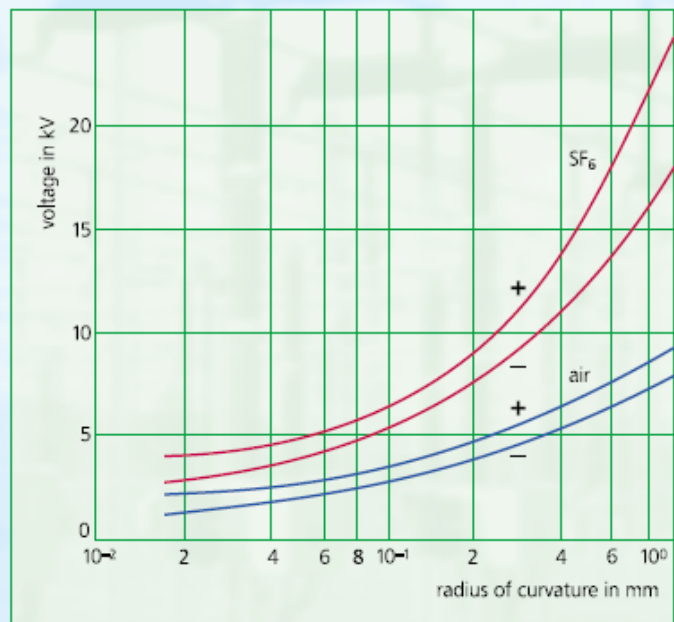
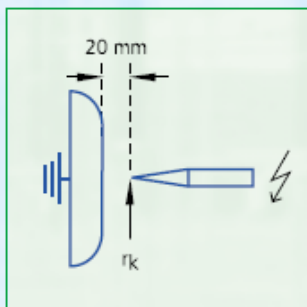
Η τάση έναυσης του φαινομένου Corona χρησιμοποιώντας SF₆ σε χώρο μη ομογενούς πεδίου είναι σημαντικά υψηλότερη απ' ό τι στον αέρα. Τα σχήματα 2.4 και 2.5. δείχνουν αντίστοιχα την εξάρτηση από την πίεση και την ακτίνα καμπυλότητας των ηλεκτροδίων στις περιπτώσεις του SF₆ και του αέρα σε σύστημα ηλεκτροδίων ακίδας πλάκας.

fig. 25 Dependence on pressure of the Corona-onset voltage in SF₆ and air (ETZ, Supplement 3 [1966])



Σχήμα 2.4: Εξάρτηση της τάσης έναυσης του φαινομένου Corona από την πίεση στο SF₆ και στον αέρα.

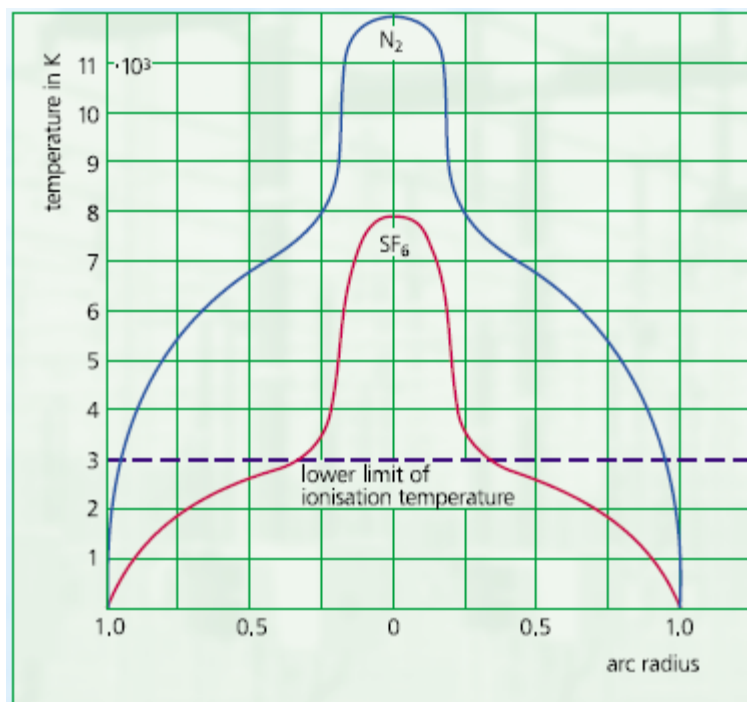
fig. 26 Corona-onset voltages for SF₆ and air as a function of the radius of curvature 'K' at atmospheric pressure (ETZ, Supplement 3, [1966])



Σχήμα 2.5: Τάσεις έναυσης του φαινομένου Corona στο SF₆ και στον αέρα συναρτήσει της ακτίνας καμπυλότητας σε πίεση μιας ατμόσφαιρας.

2.3.4. ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΣΒΕΣΗΣ ΤΟΞΟΥ

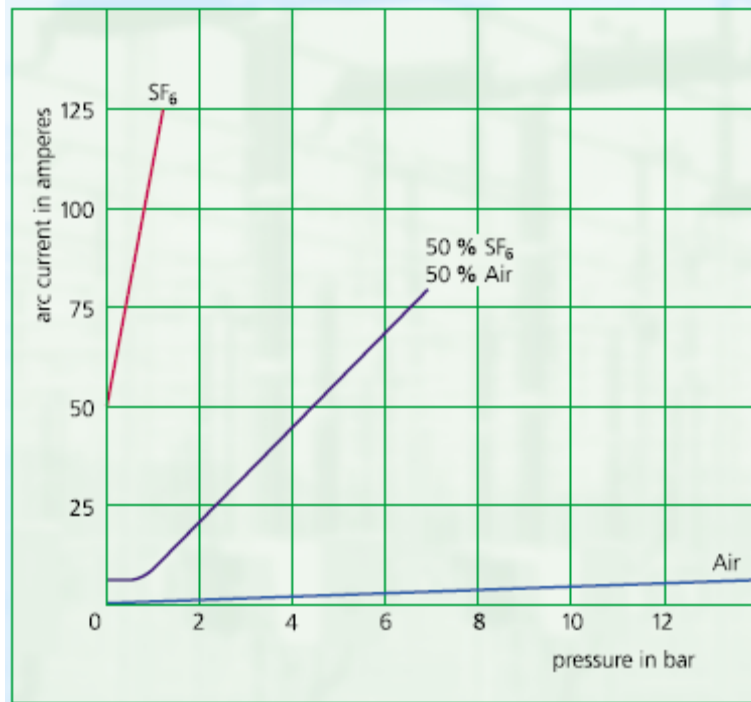
Χάρη στις θερμικές ιδιότητες και τη χαμηλή θερμοκρασία ιοντισμού, το εξαφθοριούχο θείο επιδεικνύει εξαιρετικά χαρακτηριστικά όσον αφορά στη σβέση ηλεκτρικών τόξων (arc-quenching capacity) (σχήμα.2.6.).



Σχήμα 2.6: Θερμοκρασιακό προφίλ σε περιοχή ηλεκτρικού τόξου στο SF₆ και στο N₂.

Ο χρόνος που απαιτείται για την σβέση του τόξου σε εξοπλισμό με εξαφθοριούχο θείο είναι περίπου 100 φορές μικρότερος από τον αντίστοιχο απαιτούμενο χρόνο στον αέρα.

Η υπεροχή του εξαφθοριούχου θείου στην σβέση ηλεκτρικών τόξων συγκριτικά με τα άλλα αέρια παρουσιάζεται στο σχήμα 2.7..



Σχήμα 2.7: Ικανότητα σβέσης τόξου του SF₆, του αέρα κι ενός μείγματος 1:1 των δύο αερίων.

2.3.5. ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗΣ ΑΠΩΛΕΙΩΝ

Ο συντελεστής απωλειών, $\tan\delta$, του εξαφθοριούχου θείου είναι εξαιρετικά χαμηλός (μικρότερος από $2.0 \cdot 10^{-7}$). Για υγρό SF₆ στους $-50 \text{ }^\circ\text{C}$ η τιμή της $\tan\delta$ είναι μικρότερη του 10^{-3} .

2.3.6. ΆΛΛΕΣ ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Το εξαφθοριούχο θείο είναι άχρωμο, άοσμο, μη τοξικό και μη εύφλεκτο αέριο. Έχει μεγάλο μοριακό βάρος, είναι 5 φορές βαρύτερο από τον αέρα και ένα από τα βαρύτερα γνωστά αέρια.

Πίνακας 2.1. Ιδιότητες του εξαφθοριούχου θείου SF₆

| ΙΔΙΟΤΗΤΑ | ΤΙΜΗ |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ | |
| Μοριακό Βάρος | 145.05 |
| Θερμοκρασία Εξάχνωσης σε 1 atm °C | -63.9 |
| Σημείο Τήξης στα 32.5 psia °C | -50.8 |
| Πυκνότητα στους 21.1°C, 1 atm, g/ℓ | 6.139 |
| Πυκνότητα υγρού στους 0 °C, 12.65 bar, kg/ℓ | 1.56 |
| Πυκνότητα αερίου στους -100 °C, kg/ℓ | 2.77 |
| Επιφανειακή Τάση στους -20°C, dyn/cm | 8.02 |
| Συντελεστής Ιξώδους, centipoises υγρό στους 13.52°C (56.34°F) αέριο στους 31.16°C (88.08°F) | 0.305 0.0157 |
| Δείκτης Διάθλασης στους 0°C (32°F), 1 atm, n _D | 1.000738 |
| Ταχύτητα ήχου, στους 0 °C, 1.0 bar, m/s | 129.06 |
| Κρίσιμη Θερμοκρασία, °K | 318.70 |
| Κρίσιμη Πίεση, bars Atm | 37.71 37.22 |
| Κρίσιμος Όγκος, cm ³ /g | 1.356 |
| Κρίσιμη Πυκνότητα, kg/ℓ | 0.74 |
| Διαλυτότητα σε 1atm σε έλαιο μετασχηματιστή στους 27°C (80.6°F), ml SF ₆ /ml ελαίου σε νερό στους 24.85°C (76.73°F), cm ³ SF ₆ /cm ³ νερού | 0.408 0.0055 |
| Διαλυτότητα του νερού στο SF ₆ , % κατά βάρος | 0.0097 |
| ΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ | |
| Διηλεκτρική Αντοχή σε σχέση με του αζώτου (=1) (60 Hz – 1.2MHz) | 2.3-2.5 |
| Διηλεκτρική Σταθερά στους 25°C | 1.002 |
| Εφαπτομένη Απωλειών (tanδ) σε 1 atm | <2·10 ⁻⁷ |
| ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ | |
| Θερμότητα Εξάχνωσης, cal/gram mol kJ/kg | 5.640 153.2 |
| Θερμότητα Τήξης, cal/gram mol kJ/kg | 1.200 34.37 |
| Θερμότητα Εξάτμισης στους 70°F, Btu/lb στους 25°C, cal/g | 28.380 15.767 |
| Θερμότητα Σχηματισμού στους 25°C, Kcal/g mol | -291.77 |
| Θερμική Αγωγιμότητα στους 30°C, cal/s cm °C | 3.36·10 ⁻⁵ |
| Ισοεντροπικός Συντελεστής στους 30°C, 1.0bar | 1.08 |

| | |
|------------------------------------------|---------|
| Εντροπία Αντίδρασης στους 25°C, J/mol °K | -349.01 |
|------------------------------------------|---------|

Πηγή: AlliedSignal Technical Bulletin Sulphur Hexafluoride, SolvayFluor

Πίνακας 2.2. Διαλυτότητα του εξαφθοριούχου θείου SF₆

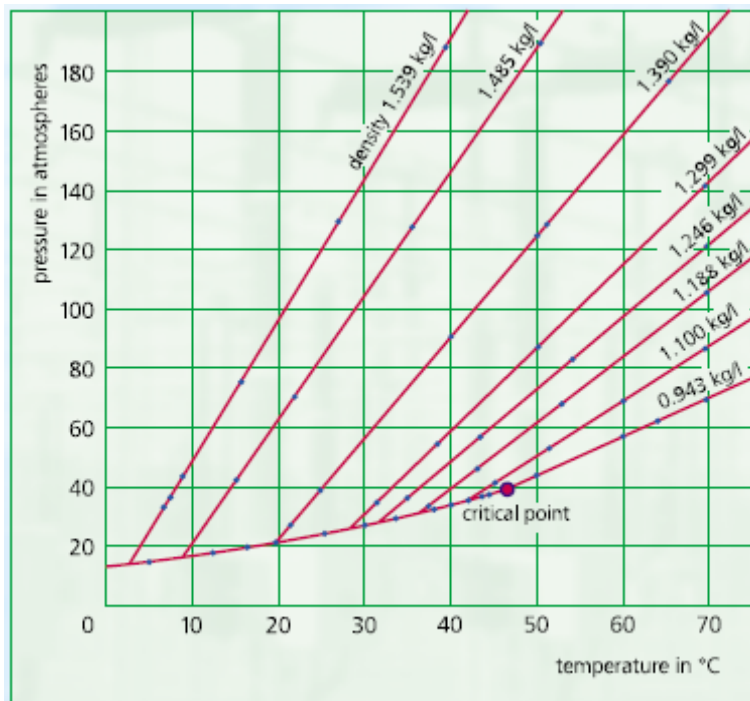
| Διαλυτότητα στο Νερό | | | | | | | | | |
|--------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|------|------|------|------|------|--|
| Διορθωμένος Όγκος Αερίου στους 0 °C, 1.0133 bar | | | | | | | | | |
| Θερμοκρασία (°C) | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 40 | 50 | |
| Διαλυτότητα (cm ³ SF ₆ /kg H ₂ O) | 11.39 | 9.11 | 7.48 | 6.31 | 5.44 | 4.79 | 3.96 | 3.52 | |
| Διαλυτότητα σε μετασχηματιστή ελαίου | | | | | | | | | |
| Διορθωμένος Όγκος Αερίου στους 0 °C, 1.0133 bar | | | | | | | | | |
| Θερμοκρασία (°C) | 27 | 50 | 70 | | | | | | |
| Διαλυτότητα (cm ³ SF ₆ /kg oil) | 0.408 | 0.344 | 0.302 | | | | | | |

Πίνακας 2.3. Ειδική θερμότητα του εξαφθοριούχου θείου SF₆

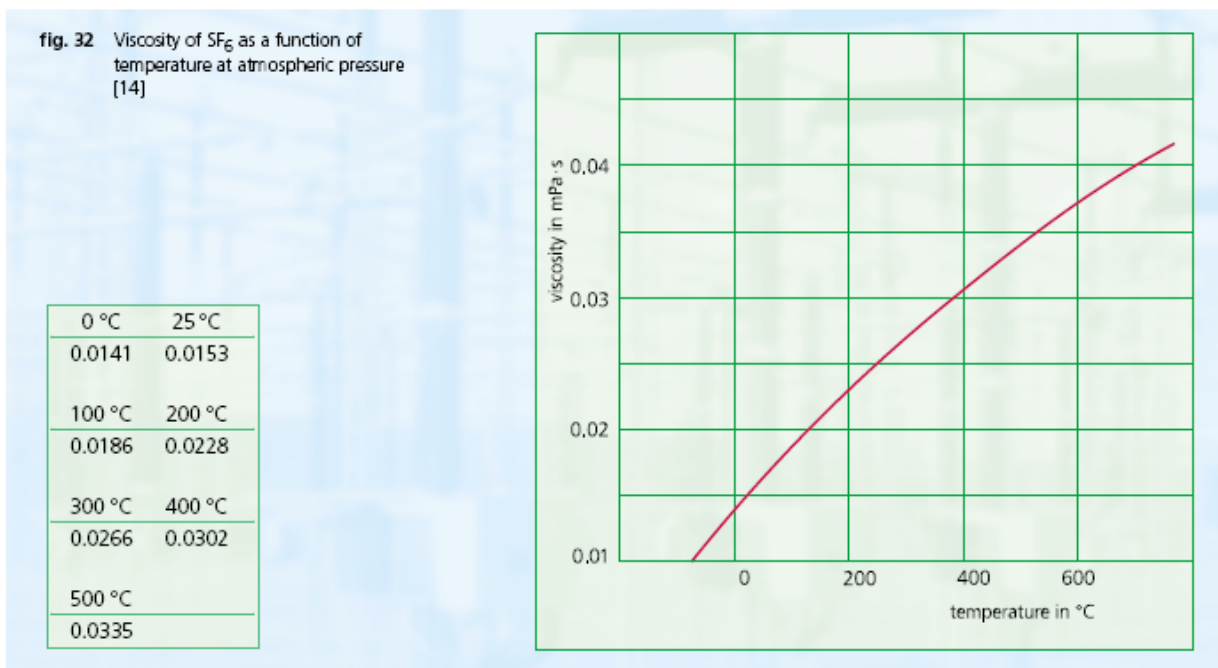
| Στερεή και Υγρή Φάση | | | | | | | | | | | |
|----------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Θερμοκρασία (K) | 200 | 210 | 220 | 225 | 230 | | | | | | |
| Ειδική Θερμότητα (J/mol K) | 104.17 | 116.60 | 184.22 | 110.95 | 119.58 | | | | | | |
| Αέρια Φάση | | | | | | | | | | | |
| Θερμοκρασία (K) | 298 | 373 | 400 | 473 | 500 | 573 | 600 | 673 | 700 | 773 | 1273 |
| Ειδική Θερμότητα (J/mol K) | 97.26 | 112.45 | 116.39 | 125.89 | 128.54 | 134.51 | 136.07 | 140.21 | 141.10 | 144.35 | 152.62 |

Πίνακας 2.4. Τάση ατμών του εξαφθοριούχου θείου SF₆

| Τάση Ατμών | | | | | | | | | | |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Θερμοκρασία (°C) | -50 | -45 | -40 | -35 | -30 | -25 | -20 | -15 | -10 | -5 |
| Πίεση (bar) | 2.34 | 2.87 | 3.49 | 4.20 | 5.02 | 5.95 | 7.01 | 8.19 | 9.52 | 11.01 |
| Θερμοκρασία (°C) | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 | 45 |
| Πίεση (bar) | 12.65 | 14.47 | 16.47 | 18.67 | 21.08 | 23.72 | 26.62 | 29.79 | 33.27 | 37.13 |



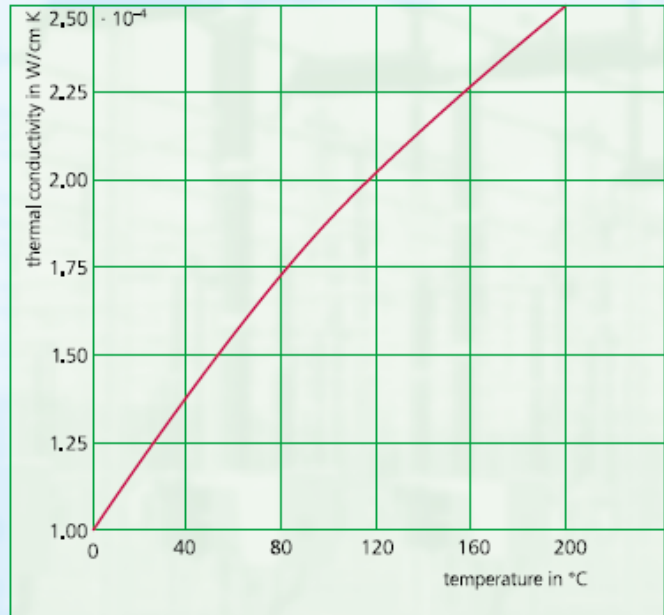
Σχήμα 2.8: Καμπύλες πίεσης – θερμοκρασίας για το SF₆.



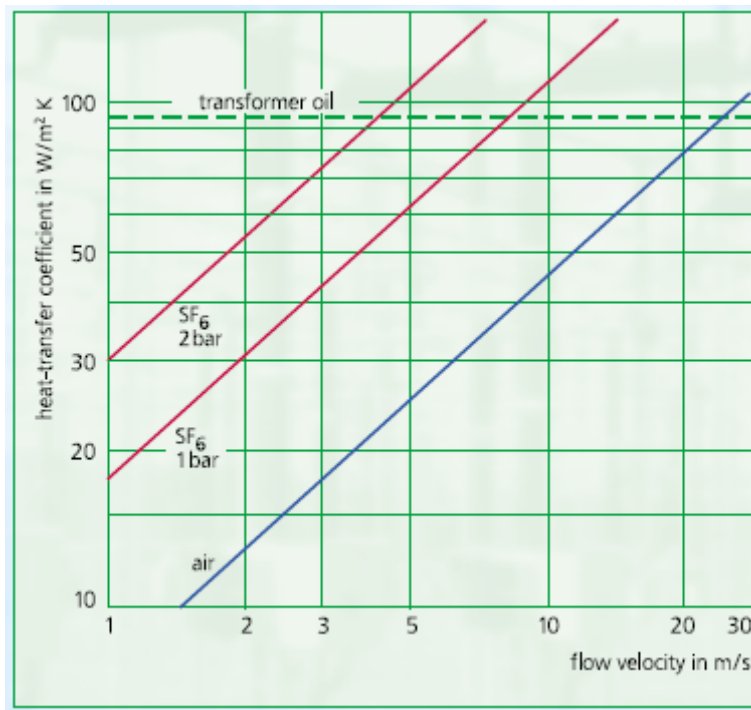
Σχήμα 2.9: Συντελεστής ιξώδους του SF₆ συναρτήσει της θερμοκρασίας σε ατμοσφαιρική πίεση.

fig. 33 Thermal conductivity of SF₆ at atmospheric pressure [14]

| | |
|--------|--------|
| 0 °C | 25 °C |
| 1.0 | 1.3 |
| 100 °C | 200 °C |
| 1.9 | 2.5 |
| 300 °C | 400 °C |
| 3.1 | 3.6 |
| 500 °C | |
| 4.1 | |



Σχήμα 2.10: Θερμική αγωγιμότητα του SF₆ σε ατμοσφαιρική πίεση.



Σχήμα 2.11: Συντελεστές απαγωγής θερμότητας του αέρα και του SF₆ (σύγκριση με φυσική μεταφορά θερμότητας σε έλαιο μετασχηματιστή).

2.4. ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ

Υπό συνήθεις συνθήκες, το εξαφθοριούχο θείο είναι χημικά αδρανές και σταθερό. Η αντιδραστικότητα (reactivity) του είναι μία από της χαμηλότερες όλων των ουσιών.

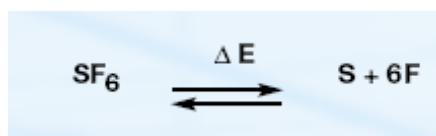
2.4.1. ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΥΨΗΛΕΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΕΣ

Το SF₆ μπορεί να θερμανθεί στους 500 °C σε δοχεία από χαλαζία (quartz) χωρίς να συμβεί σ' αυτό κάποια αποσύνθεση. Σε θερμοκρασίες άνω των 150°C, τα συνηθισμένα υλικά όπως τα μέταλλα, τα κεραμικά, το γυαλί, το ελαστικό και οι χυτές ρητίνες είναι απολύτως σταθερά παρουσία εξαφθοριούχου θείου. Πέραν της θερμοκρασίας των 200°C, η παρουσία ορισμένων μετάλλων έχει μία διασπαστική επίδραση στο SF₆. Παραδείγματα τέτοιων επιδράσεων αναφέρονται στο πειραματικό μέρος της μελέτης μας. Παρόλα αυτά, τα μέταλλα με τα οποία συνήθως δουλεύουμε, καθώς και τα κράματα τους, δεν παρουσιάζουν το φαινόμενο της χημικής αντίδρασης σε σημαντικό βαθμό μέχρις ότου η θερμοκρασία φτάσει τους 400 με 600 °C.

Η ιδιότητα του SF₆ να αντιδρά με τα μέταλλα κάτω από υψηλές θερμοκρασίες, χρησιμοποιείται στη μεταλλουργία. Εδώ το SF₆ αξιοποιείται ως προστατευτικό αέριο για τα τήγματα. Ειδικότερα, χρησιμοποιείται σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας μαγνησίου διότι σχηματίζει μία λεπτή και μη διαπερατή ζώνη στην επιφάνεια του τηκόμενου μαγνησίου. Αυτή η ζώνη εμποδίζει την περαιτέρω αντίδραση του μαγνησίου με τον ατμοσφαιρικό αέρα. Παρά την πολύ υψηλή θερμοκρασία του τηκόμενου κράματος μαγνησίου, υπάρχει μόνο ένα ελάχιστο ποσοστό αποσύνθεσης του εξαφθοριούχου θείου.

2.4.2. ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΥΠΟ ΤΗΝ ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΕΚΚΕΝΩΣΕΩΝ

Οι ηλεκτρικές εκκενώσεις προκαλούν την αποσύνθεση του αερίου σε βαθμό ανάλογο της εκλυόμενης ενέργειας. Υπό την επίδραση ηλεκτρικού τόξου ισχύος, μέρος του εξαφθοριούχου θείου διαχωρίζεται στα συστατικά στοιχεία του, όπως φαίνεται στην παρακάτω εξίσωση:



Αυτή η αντίδραση είναι αντιστρεπτή. Μετά την εκφόρτιση, τα προϊόντα του διαχωρισμού ανασυντίθενται, υπό την προϋπόθεση ότι δεν θα λάβουν χώρα δευτερογενείς αντιδράσεις με άτομα εξαχνωμένου μετάλλου προερχόμενα από το ηλεκτρόδιο, το τοίχωμα του δοχείου ή άλλου δομικού εξαρτήματος. Και στερεά και αέρια προϊόντα μπορούν να προκύψουν από αυτές τις δευτερογενείς αντιδράσεις:

1. φθορίδια, σουλφίδια και οξειδία μετάλλων όπως AlF₂, CuF₂, SiF₄, CuSi
2. φθορίδια του θείου, όπως το SF₄
3. οξυφθοριούχες ενώσεις του θείου, όπως SOF₂, SO₂F₂, SOF₄

Τέτοια προϊόντα αποσύνθεσης που παράγονται λόγω των εκφορτίσεων υψηλής ενέργειας είναι επίσης καλά διηλεκτρικά, έτσι ώστε οι εναποθέσεις σε μορφή σκόνης στην επιφάνεια του μονωτή να μην εξασθενούν την λειτουργική ικανότητα του εξοπλισμού που έχει προσβληθεί. Όμως, αυτό ισχύει μόνο όταν το επίπεδο υγρασίας στο θάλαμο του αερίου είναι πολύ χαμηλό. Τα παραπάνω προϊόντα της αποσύνθεσης υδρολύονται αν έρθουν σε επαφή με νερό και σχηματίζουν δευτερογενή προϊόντα, όπως απεικονίζεται και στις ακόλουθες εξισώσεις:



Το υδροφθόριο (HF) που σχηματίζεται προσβάλλει έντονα κάθε υλικό που περιέχει διοξείδιο του πυριτίου (SiO₂) όπως παραδείγματος χάριν το γυαλί και η πορσελάνη οδηγώντας στο σχηματισμό SiF₄. Για το λόγο αυτό η χρήση πυριτικών υλικών σε εξοπλισμό που χρησιμοποιείται SF₆ για την σβέση ηλεκτρικών τόξων ισχύος είναι ακατάλληλη και το γυαλι χρησιμοποιείται μόνο υπό ορισμένες συνθήκες.

2.4.3. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΤΟΥ SF₆ ΚΑΙ ΤΩΝ ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΤΟΥ

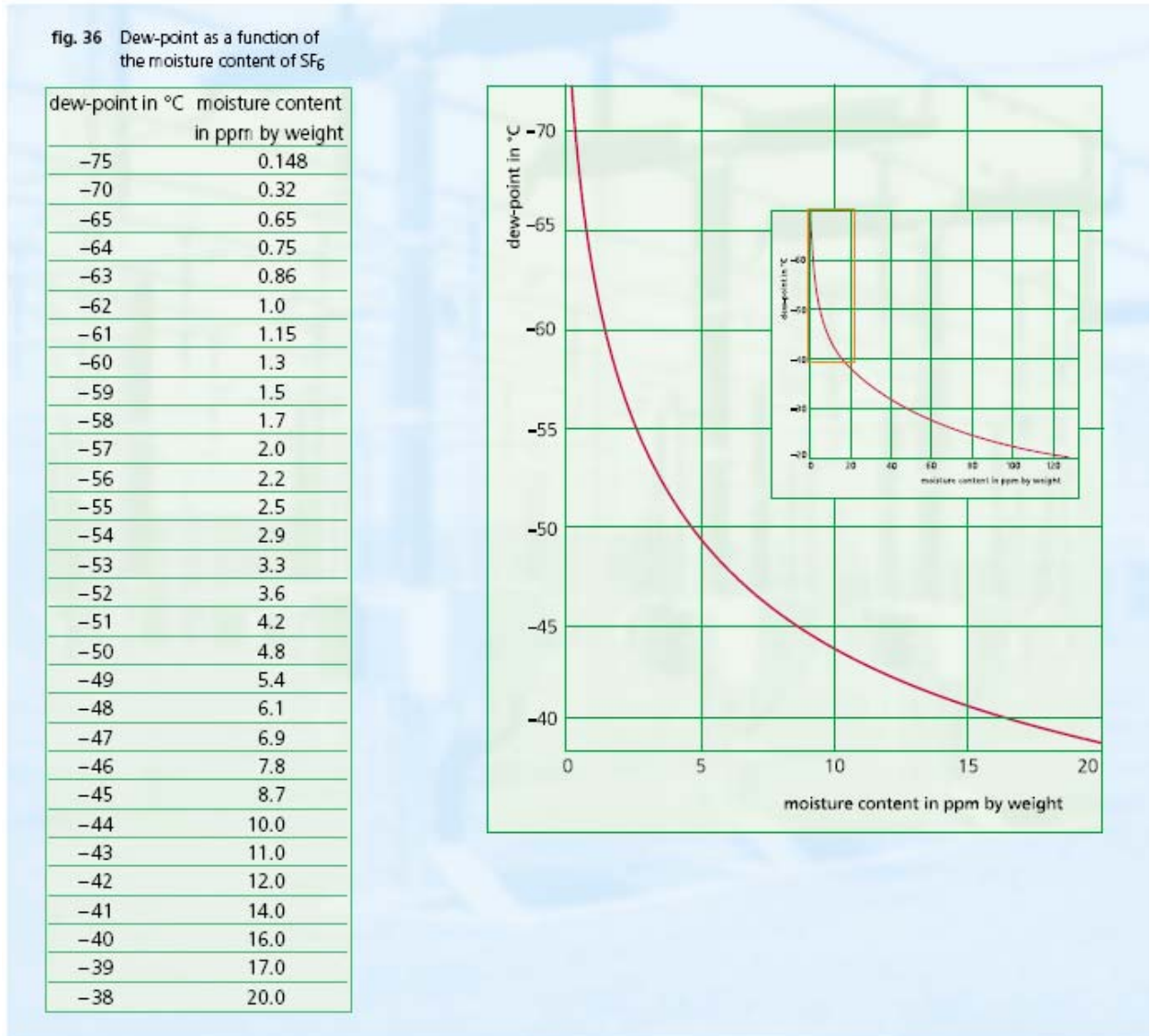
Όπως ήδη έχει αναφερθεί, το καθαρό SF₆ είναι χημικά αδρανές. Δεν μπορεί, συνεπώς, να προκαλέσει διάβρωση. Παρουσία υγρασίας, όμως, τα πρωτογενή και τα δευτερογενή προϊόντα της αποσύνθεσης του εξαφθοριούχου θείου σχηματίζουν διαβρωτικούς ηλεκτρολύτες που, ενδεχομένως, να προκαλέσουν καταστροφή και λειτουργική αστοχία, ειδικά στον ηλεκτρολογικό εξοπλισμό. Όταν ο σχηματισμός των προϊόντων αποσύνθεσης δεν μπορεί να αποφευχθεί με την χρήση κατάλληλων κατασκευαστικών μεθόδων, η διάβρωση μπορεί να περιοριστεί δραστικά με την προσεχτική απομάκρυνση της υγρασίας και την χρήση κατάλληλων υλικών. Μέταλλα που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι το αλουμίνιο, ο χάλυβας, ο χαλκός και ο ορείχαλκος και πρέπει να παραμένουν ουσιαστικά ανέπαφα από κάθε χημική προσβολή. Αντιθέτως, υλικά όπως είναι το γυαλί, η πορσελάνη, το μονωτικό χαρτί και άλλα παρόμοια δεν χρησιμοποιούνται επειδή ενδέχεται να φθαρούν σε μεγάλο βαθμό, ανάλογα με την συγκέντρωση των διαβρωτικών δραστικών ουσιών. Τα μονωτικά υλικά όπως οι εποξικές ρητίνες, το πολυτετραφθοροαιθυλένιο, το πολυαιθυλένιο, το πολυβινυλοχλωρίδιο και το πολυμεθυλενοξείδιο επηρεάζονται ελάχιστα ή καθόλου.

2.4.4. ΜΕΤΡΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΤΩΝ ΔΙΑΒΡΩΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ

Η υγρασία και τα παραπροϊόντα αποσύνθεσης του εξαφθοριούχου θείου μπορούν να απομακρυνθούν σχετικά εύκολα με προσρρόφηση (adsorption). Οξείδια του αλουμινίου και μοριακά κόσκινα (sieves) ή μείγματα αυτών των υλικών, είναι κατάλληλα γι' αυτόν τον σκοπό επειδή προσρροφούν τα όξινα αέρια παραπροϊόντα πολύ αποτελεσματικά. Ταυτόχρονα, φροντίζουν για την διατήρηση χαμηλού σημείου δρόσου στο αέριο. Ιδιαίτερα κατάλληλοι είναι οι προσροφητικοί παράγοντες που έχουν την μορφή φίλτρου, διαμέσου του οποίου γίνεται η άντληση του αερίου ώστε να εξασφαλίζεται η κυκλοφορία του. Αυτή η μέθοδος χρησιμοποιείται για παράδειγμα στην περίπτωση των διακοπών ισχύος SF₆, όπου μπορούν να εμφανιστούν σημαντικές συγκεντρώσεις παραπροϊόντων χημικής αποσύνθεσης

μετά από την εκδήλωση ηλεκτρικού τόξου ισχύος. Σε πολλές περιπτώσεις τα στατικά φίλτρα παρέχουν ικανοποιητική προστασία περιορίζοντας τις συγκεντρώσεις των ανεπιθύμητων συστατικών.

Το σχήμα 2.12. δείχνει την μεταβολή του σημείου δρόσου ως συνάρτηση της περιεκτικότητας του αερίου σε υγρασία.



Σχήμα 2.12: Σημείο δρόσου συναρτήσει της περιεκτικότητας σε υγρασία του SF₆.

2.5. ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ

2.5.1. ΤΟ ΜΗ ΚΑΤΑΠΟΝΗΜΕΝΟ ΚΑΘΑΡΟ SF₆

Το καθαρό εξαφθοριούχο θείο είναι απολύτως μη τοξικό. Τα δευτερεύοντα προϊόντα που προκύπτουν κατά την διάρκεια παραγωγής του αερίου απομακρύνονται τελείως μετά από διαδοχικούς καθαρισμούς.

Σε κλειστούς εργασιακούς χώρους όπου υπάρχουν μεγάλες ποσότητες εξαφθοριούχου θείου, οι κανονισμοί προστασίας πρέπει να λαμβάνουν υπόψη τους την πιθανότητα ασφυξίας

λόγω έλλειψης οξυγόνου. Αυτό ενδέχεται να συμβεί επειδή το εξαφθοριούχο θείο έχει μεγαλύτερη πυκνότητα από αυτήν του αέρα και τον εκτοπίζει από τα χαμηλότερα στρώματα στους κλειστούς χώρους. Αυτός ο κίνδυνος μπορεί εύκολα να εξαλειφθεί με την πρόβλεψη επαρκούς εξαερισμού. Όργανα μέτρησης που βασίζουν την λειτουργία τους στην θερμική αγωγιμότητα μπορούν να εγκατασταθούν για να ελέγχουν την περιεκτικότητα του αέρα σε SF₆.

Για παράδειγμα η περιεκτικότητα του αέρα σε SF₆ σύμφωνα με τους γερμανικούς κανονισμούς δεν πρέπει να ξεπερνάει την τιμή των 6000 mg/m³ = 1000 ppm.

2.5.2. ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΜΕΝΟ SF₆

Οι ηλεκτρικές εκκενώσεις οδηγούν στον σχηματισμό τόσο αέριων παραπροϊόντων όσο και ενώσεων που περιέχουν μέταλλα σε μορφή σκόνης. Τα αέρια προϊόντα της αποσύνθεσης του SF₆ παρουσιάζουν πολύ χαρακτηριστικές προειδοποιητικές ενδείξεις ακόμα και σε χαμηλές περιεκτικότητες. Τέτοιες ενδείξεις είναι, για παράδειγμα, δυσάρεστη χαρακτηριστική οσμή σαν αυτή του κλούβιου αυγού που οφείλεται στο υδρόθειο (H₂S) και τα οξείδια θείου, ή ενόχληση στην μύτη, στα μάτια και στο στόμα. Οι ενοχλήσεις αυτές συμβαίνουν εντός δευτερολέπτων, πολύ πριν γενικευτεί ο κίνδυνος δηλητηρίασης. Κατά την διαχείριση του ήδη χρησιμοποιημένου SF₆ πρέπει να δίνεται ιδιαίτερη προσοχή έτσι ώστε να μην εισπνευσθούν τα αέρια ή στερεά προϊόντα της αποσύνθεσης. Σε περίπτωση που αυτό δεν μπορεί να επιτευχθεί μέσω του εξαερισμού, χρειάζεται ειδικός, προστατευτικός εξοπλισμός που αποτελείται από προστατευτικά για τα μάτια, το σώμα και το αναπνευστικό σύστημα.

2.6. ΠΡΟΔΙΑΓΡΑΦΕΣ

Οι προδιαγραφές του βιομηχανικά παραγόμενου SF₆ καθορίζονται από το πρότυπο IEC 376 και παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα. Οι τιμές αναφέρονται στην σύσταση της υγρής φάσης.

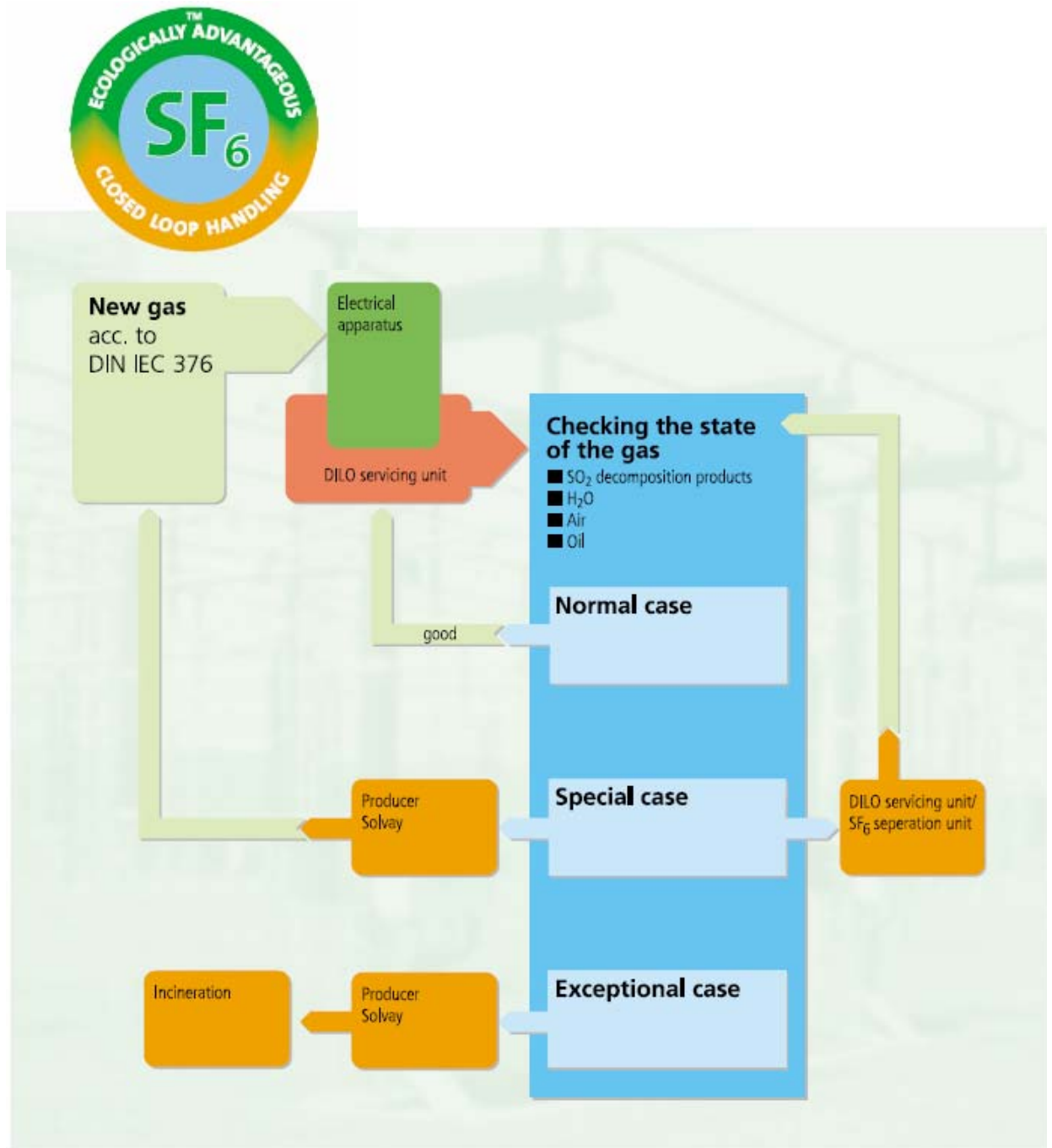
Πίνακας 1.2.5: Το πρότυπο DIN IEC 376 για το SF₆

| Σύσταση | Τιμή | Μονάδα |
|------------------------------------------------------|---------|-------------------------|
| SF ₆ | ≥ 99,90 | % κ.β. |
| αέρας | ≤ 500 | ppm κ.β. (0.25 % κ.ό.) |
| CF ₄ | ≤ 500 | ppm κ.β. (0.1 % κ.ό.) |
| H ₂ O | ≤ 15 | ppm κ.β. (0.012 % κ.ό.) |
| ορυκτέλαιο | ≤ 10 | ppm κ.β. |
| οξύτητα, ισοδύναμη περιεκτικότητα σε HF | ≤ 0,3 | ppm κ.β. |
| υδροδιαλυτά φθορίδια, ισοδύναμη περιεκτικότητα σε HF | ≤ 1 | ppm κ.β. |

2.7. ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ ΤΟΥ SF₆

Το SF₆ είναι μεν ένα αέριο με σημαντικά πλεονεκτήματα, αλλά λόγω των αρνητικών του επιδράσεων στο φαινόμενο του θερμοκηπίου, δεν είναι καλό να απελευθερώνεται στην

ατμόσφαιρα. Γι' αυτόν τον λόγο, γίνεται μία προσπάθεια ανακύκλωσης και επαναχρησιμοποίησης του αερίου. Στο σχήμα που παρατίθεται φαίνεται ο κύκλος διαχείρισης του SF₆.

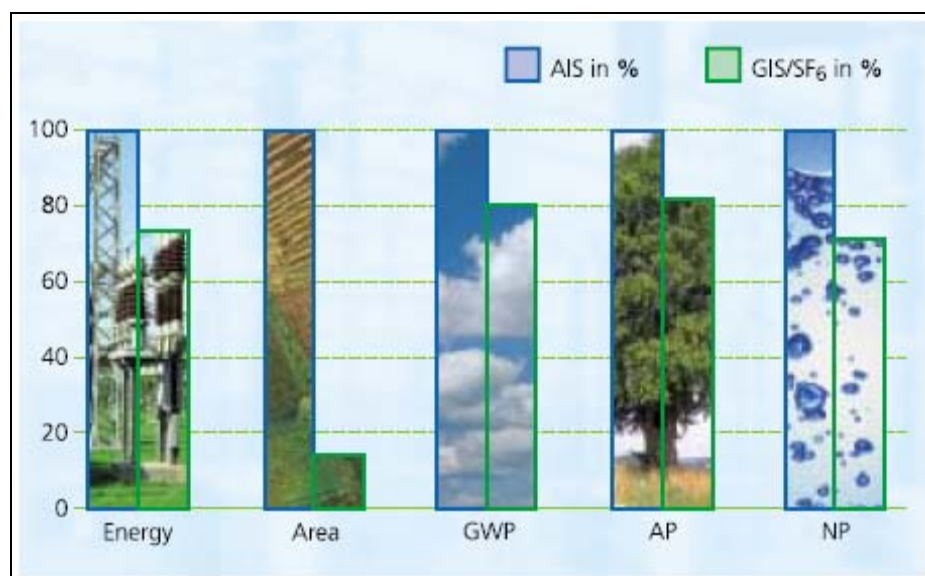


Σχήμα 2.13: Ο κύκλος επαναχρησιμοποίησης του SF₆.

2.8. "ΠΑΡΟΧΗ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΜΕ ΤΗΝ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΟΥ SF₆"

Οι κατασκευαστές των σταθμών GIS, οι εταιρείες διανομής ενέργειας και οι παραγωγοί του SF₆ είναι ιδιαίτερα ευαισθητοποιημένοι στις επιπτώσεις που έχει το αέριο στο περιβάλλον. Γι' αυτό γεννήθηκε και η ιδέα της επαναχρησιμοποίησης του αερίου και της δημιουργίας ενός κλειστού κύκλου ζωής του. Λαμβάνοντας υπόψη και τις υποχρεώσεις που προκύπτουν από το πρωτόκολλο του Κιότο, η ποσοτικοποίηση ενός περιβαλλοντικού προφίλ για το SF₆ έγινε αναγκαία. Βασικό κίνητρο της μελέτης αποτέλεσε η διεξαγωγή μιας συνολικότερης ανάλυσης των περιβαλλοντικών επιπτώσεων του αερίου και όχι μόνο η συμβολή του στο φαινόμενο του θερμοκηπίου. Η μελέτη με τίτλο "Electricity Supply Using SF₆ Technology" ('Παροχή ηλεκτρικής ενέργειας με την τεχνολογία SF₆') απέδειξε ότι το SF₆ έχει συγκριτικό οικολογικό πλεονέκτημα. Κριτήρια σύγκρισης αποτέλεσαν η πρωτογενής κατανάλωση ενέργειας (energy), ο απαιτούμενος χώρος (area), ο συντελεστής παγκόσμιας θέρμανσης (Global Warming Potential - GWP), ο συντελεστής δημιουργίας όξινης βροχής (Acidification Potential - AP) και ο συντελεστής πρόκλησης ευτροφισμού (Nutrification Potential - NP).

Στο σχεδιάγραμμα που ακολουθεί φαίνεται η ποσοτική σύγκριση των αποτελεσμάτων της έρευνας που προαναφέρθηκε.



Σχήμα 1.2.14: Η χρήση εγκαταστάσεων GIS στο σύστημα παροχής ηλεκτρικής ισχύος ελαττώνει όλες τις πιθανές περιβαλλοντικές επιδράσεις που μελετήθηκαν. Το διάγραμμα δείχνει την σχετική περιβαλλοντική επίδραση κατά την διάρκεια του πρώτου χρόνου λειτουργίας του σταθμού ισχύος (αριστερή στήλη για αέρα και δεξιά για SF₆). Μία αύξηση στην παροχή ενέργειας του συστήματος κατά 50% καταλήγει σε περαιτέρω μείωση της τάξεως του 5% κάθε παραμέτρου (Energy, Area, GWP, AP, NP) χάρη στην χρήση τεχνολογίας SF₆.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο - ΠΕΙΡΑΜΑ

1. ΣΚΟΠΟΣ ΤΟΥ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ

Η εργασία αυτή ερευνά τις συνέπειες της αλληλεπίδρασης του αερίου εξαφθοριούχου θείου (SF_6) με τα μέταλλα χαλκό (Cu) και αλουμίνιο (Al) σε υψηλή θερμοκρασία. Οι μεταβολές εντοπίζονται τόσο στην αλλοίωση της σύστασης του αερίου μετά την θερμική του καταπόνηση, όσο και στην δημιουργία προϊόντων αποσύνθεσης στην επιφάνεια των μετάλλων.

Για το σκοπό αυτό θερμάνθηκαν δοκίμια χαλκού και αλουμινίου σε κλειστό θάλαμο (θερμαντικός θάλαμος) που περιείχε καθαρό και ξηρό εξαφθοριούχο θείο για χρονικό διάστημα 6 ωρών. Πραγματοποιήθηκαν πολλές σειρές πειραμάτων με θερμοκρασίες μεταξύ 200°C – 400°C . Η σύσταση του αερίου μελετήθηκε με την διάταξη του τετραπολικού φασματογράφου μαζών. Τα δοκίμια ζυγίστηκαν πριν και μετά την θέρμανση, και η επιφάνεια τους μελετήθηκε με οπτικό και ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, με ανάλυση EDS και με XRD.

Ακολουθεί η αναλυτική περιγραφή της προετοιμασίας των δοκιμίων, της βασικής πειραματικής διάταξης, καθώς και της πειραματικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε. Στη συνέχεια, παρουσιάζονται σύντομες περιγραφές των οργάνων που χρησιμοποιήθηκαν, οι πειραματικές μετρήσεις και τα εξαγόμενα συμπεράσματα.

2. ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΟΚΙΜΙΩΝ

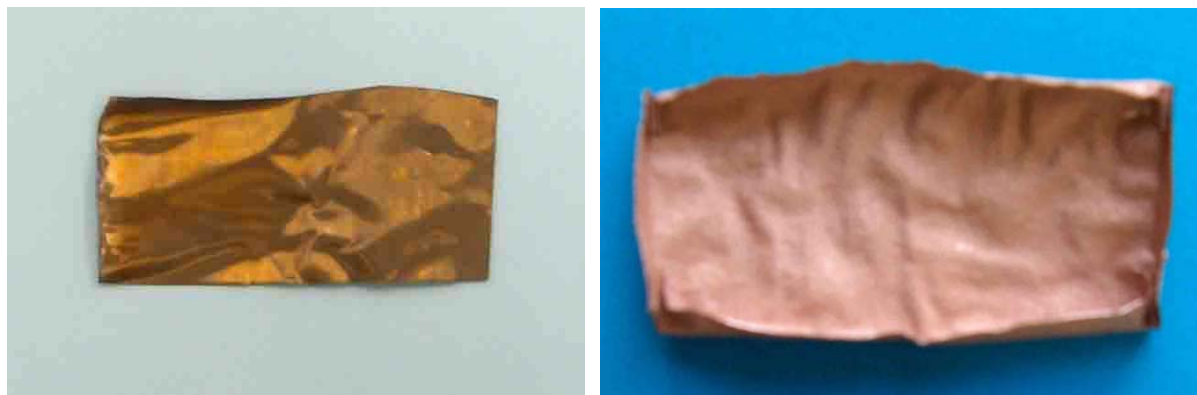
2.1. ΔΟΚΙΜΙΑ ΧΑΛΚΟΥ

Από ένα λεπτό φύλλο χαλκού, πάχους 0,12mm, κόβουμε ένα κομμάτι διαστάσεων μερικών cm. Κατά την διάρκεια της κοπής φοράμε γάντια για την αποφυγή τραυματισμών. Ακολουθεί η διαδικασία της ψηγματοβολής που ως σκοπό της έχει την απομάκρυνση των οξειδίων και των άλλων ξένων σωμάτων από την επιφάνεια του χαλκού.

Η ψηγματοβολή είναι μία διαδικασία κατά την οποία επιτυγχάνεται ο καθαρισμός μιας επιφάνειας στην οποία εκτοξεύουμε μίγμα πεπιεσμένου αέρα και κόκκων ανόργανων υλικών. [π.χ. όταν το υλικό είναι άμμος, η διαδικασία χαρακτηρίζεται ως αμμοβολή. Όμως η αμμοβολή ως μέθοδος έχει περιοριστεί ως βιομηχανική μέθοδος καθαρισμού λόγω του μικρού μεγέθους των σωματιδίων που τα καθιστά επικίνδυνα σε περίπτωση εισπνοής τους.]

Το υλικό της ψηγματοβολής που χρησιμοποιήθηκε για τον καθαρισμό του φύλλου χαλκού είναι ένα μίγμα Al_2O_3 και SiO_2 τύπου **80 grit**. Η διάταξη αποτελείται από τον θάλαμο της ψηγματοβολής και από έναν συμπιεστή αέρα (compressor). Εισάγουμε το φύλλο χαλκού στον θάλαμο και κλείνουμε την πόρτα του θαλάμου. Κατόπιν χρησιμοποιώντας τα γάντια που είναι ενσωματωμένα στην μπροστινή πλευρά του θαλάμου αποκτούμε πρόσβαση στο εσωτερικό του. Με το ειδικό πιστόλι εκτοξεύουμε ομοιόμορφα το μείγμα αέρα και κόκκων σε όλη την έκταση της επιφάνειας του χαλκού. Στη συνέχεια με ένα δεύτερο πιστόλι που εκτοξεύει μόνο αέρα καθαρίζουμε τα υπολείματα των κόκκων από την επιφάνεια. Μ' αυτόν τον τρόπο έχει επιτευχθεί η απομάκρυνση των επιφανειακών οξειδίων, των ξένων προσμείξεων και των οργανικών ουσιών και έχει αποκαλυφθεί ένα εσωτερικό στρώμα καθαρού χαλκού. Η διαδικασία έχει πλέον ολοκληρωθεί. Αυτό που απομένει είναι η εξαγωγή του χαλκού από τον θάλαμο και η ασφαλής αποθήκευσή του χωρίς αυτός να έρθει σε επαφή με τα χέρια μας.

Το ψηγματοβολημένο φύλλο χαλκού κόβεται σε δοκίμια τυπικών διαστάσεων 3cm x 5 cm. Η επιλογή του πλάτους καθορίζεται από τη διάμετρο της θύρας εισόδου του θερμαντικού θαλάμου, που έχει διάμετρο 3.5cm. Λυγίζουμε τις άκρες των δοκιμίων σχηματίζοντας έτσι μικρά σκαφιδάκια έτσι ώστε να διευκολύνουμε την μετακίνησή τους.



Εικόνα 2.1: Φύλλο χαλκού πριν την ψηγματοβόληση (αριστερά) και ψηγματοβολημένο δείγμα έτοιμο για εισαγωγή στο θάλαμο (δεξιά).

Κατόπιν αριθμούμε τα δοκίμια μας και τα ζυγίζουμε σε ηλεκτρονικό ζυγό ακριβείας τύπου Ohaus Explorer που μπορεί να μετρήσει έως 110g με ακρίβεια 0,0001g. Η ζύγιση αποσκοπεί στον εντοπισμό πιθανής απώλειας ή αύξησης μάζας μετά την πειραματική διαδικασία, επομένως η παραπάνω ακρίβεια είναι απαραίτητη αφού οι διαφοροποιήσεις των δοκιμίων κατά βάρος είναι πολύ μικρές. Ακολουθεί φωτογραφία του ζυγού.



Εικόνα 2.2: Ζυγός ακριβείας τύπου Ohaus Explorer

Αφού καταγραφούν αναλυτικά τα αποτελέσματα της ζύγισης, τα δοκίμια εισάγονται στον θερμαντικό θάλαμο και ξεκινάει η διαδικασία θέρμανσης. Σε κάθε σειρά δοκιμίων επιλέγονται και ένα ή δύο εξ αυτών ως δοκίμια αναφοράς, τα οποία και δεν τοποθετούνται στον θερμαντικό θάλαμο.

2.2. ΔΟΚΙΜΙΑ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ

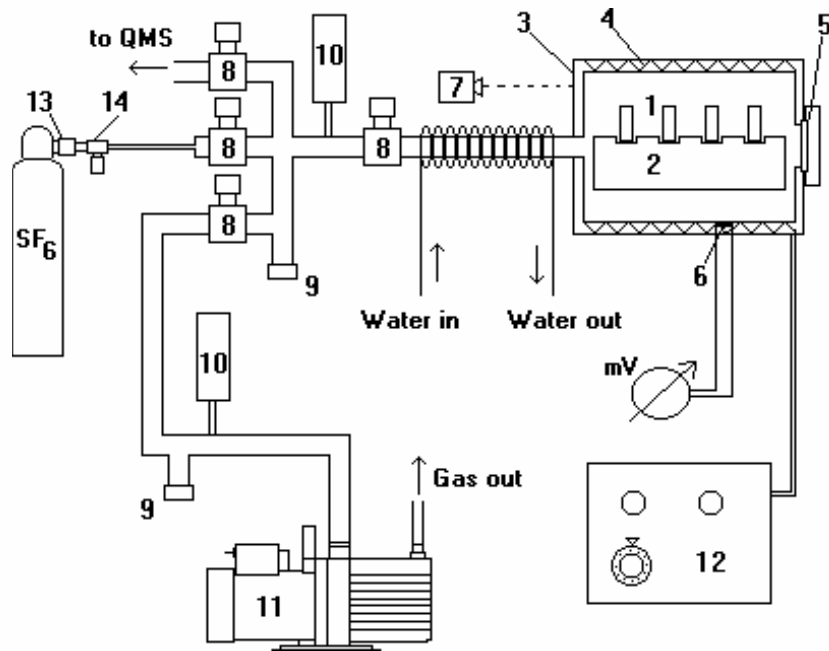
Τα δοκίμια του αλουμινίου είναι σε σχήμα ορθογωνίου παραλληλεπίπεδου, διαστάσεων περίπου 1cm x 5cm και πάχους 1mm. Σε ορισμένα από αυτά δημιουργήθηκε επικάλυψη οξειδίου με την μέθοδο της ανοδικής οξειδωσης. Η ανοδική οξείδωση πραγματοποιήθηκε τοποθετώντας το φύλλο αλουμινίου ως ηλεκτρόδιο ανόδου σε διάλυμα 20% θειικού οξέος (H_2SO_4). Τα ηλεκτρόδια καθόδου ήταν φύλλα μολύβδου. Η πυκνότητα ρεύματος ανόδου ήταν $7A/dm^2$ και διατηρήθηκε για 15 λεπτά. Το πάχος του ανοδικά παραγόμενου οξειδίου του αλουμινίου (Al_2O_3) μετρήθηκε με το όργανο 'Elcometer 256FN' και βρέθηκε να είναι της τάξης των $30 \pm 2\mu m$. Κάποια από τα ήδη οξειδωμένα δοκίμια βυθίστηκαν σε βραστό νερό για την διαδικασία του σφραγίσματος (sealing). Σύμφωνα με αυτή, μόρια νερού απορροφούνται από την επιφάνεια και κλείνουν τους πόρους του οξειδίου δημιουργώντας τοπικά υδροξείδιο του αλουμινίου $Al_2(OH)_3$. Ένα τέταρτος τύπο δειγμάτων αποτελούσαν επίπεδα δοκίμια κράματος αλουμινίου – μαγνησίου (Al – Mg) τύπου 5054. Τα δοκίμια του αλουμινίου ζυγίστηκαν επίσης πριν και μετά από την τοποθέτησή τους στο θερμομαντικό θάλαμο για ανίχνευση μεταβολών βάρους.

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ

Ο θερμομαντικός θάλαμος (φούρνος) αποτελεί το πιο βασικό στοιχείο της θερμικής κατεργασίας μας. Σ' αυτόν τοποθετούνται τα δοκίμια, κι αφού εξασφαλισθούν συνθήκες υψηλού κενού, πληρούται με αέριο SF_6 σε πιέσεις 1.1 atm το οποίο ακολούθως θερμαίνουμε.

Ο φούρνος έχει σχήμα κυλινδρικό με εξωτερική διάμετρο 15cm και μήκος 15cm και αποτελείται από ανοξειδωτο χάλυβα χαμηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα. Ο εσωτερικός όγκος του είναι περίπου 2l.

Για την επίτευξη της θέρμανσης, ο θερμομαντικός θάλαμος περικλείεται από δύο κελύφη ανοξειδωτού χάλυβα, μεταξύ των οποίων είναι τοποθετημένος ένας θερμομαντικός μανδύας. Ο θερμομαντικός μανδύας είναι μία ηλεκτρική αντίσταση που περικλείει τον φούρνο ομοιόμορφα, και η οποία όταν τροφοδοτηθεί με ρεύμα, αναπτύσσει θερμότητα λόγω του φαινομένου Joule. Η τροφοδοσία γίνεται μέσω μιας μονάδας ελέγχου με ισχύ που μπορεί να φτάσει τα 2,5W. Οι σπείρες του μανδύα είναι τοποθετημένες μέσα σε χάντρες από κεραμικό υλικό για την επίτευξη ηλεκτρικής μόνωσης και μεταξύ τους και με τα χαλύβδινα τοιχώματα. Εκτός από τον θερμομαντικό μανδύα, στο εσωτερικό των τοιχωμάτων του θερμομαντικού θαλάμου είναι τοποθετημένο και ένα θερμοζεύγος. Το θερμοζεύγος είναι συνδεδεμένο μέσω του εξωτερικού κελύφους του ανοξειδωτού χάλυβα σ' ένα βολτόμετρο. Η ένδειξη τάσης του βολτομέτρου είναι ανάλογη της θερμοκρασίας που επικρατεί στο εσωτερικό του θαλάμου. Ο θερμομαντικός μανδύας περικλείεται από υαλόνημα με καλές ιδιότητες θερμικής μόνωσης, ώστε η θερμότητα να διαχέεται όσο το δυνατόν προς το εσωτερικό του φούρνου και όχι στο περιβάλλον.



Σχήμα 2.1: Η διάταξη του θερμαντικού θαλάμου

- | | |
|---------------------------|------------------------------------|
| 1. Δοκίμιο | 8. Βαλβίδα κενού |
| 2. Κεραμική βάση στήριξης | 9. Βαλβίδα εισόδου αέρα |
| 3. Θερμαντικός θάλαμος | 10. Αισθητήρας πίεσης Pirani |
| 4. Θερμαντικός μανδύας | 11. Περιστροφική αντλία |
| 5. Θύρα εισόδου δειγμάτων | 12. Μονάδα τροφοδοσίας και ελέγχου |
| 6. Θερμοζεύγος | 13. Ρυθμιστής πίεσης |
| 7. Θερμόμετρο υπερύθρων | 14. Βαλβίδα ρύθμισης ροής αερίου |

Στην μία βάση του κυλίνδρου βρίσκεται η θύρα εισόδου των δοκιμίων. Το σχήμα της είναι κυκλικό με διάμετρο 3,5cm και το κλείσιμο της γίνεται αεροστεγώς μέσω μίας χάλκινης φλάντζας εξαιρετικά υψηλού κενού (U.H.V.). Στην άλλη βάση του κυλίνδρου είναι συνδεδεμένος ένας σωλήνας μήκους 20cm για την είσοδο και την έξοδο του αερίου στο θάλαμο. Γύρω από τον σωλήνα περιελίσσεται ένας λεπτότερος σωλήνας ο οποίος διαρρέεται από νερό για την ψύξη του αερίου. Στο τέλος του σωλήνα βρίσκεται ένα διμεταλλικό θερμόμετρο για τον έλεγχο της ορθής λειτουργίας του ψυκτικού συστήματος. Μέσω μιας βαλβίδας κενού, ο βασικός σωλήνας εισαγωγής – εξαγωγής του αερίου συνδέεται μ' ένα σταυρό που παίζει το ρόλο του προθαλάμου. Πρόκειται για ένα σύστημα σωλήνων από ανοξείδωτο χάλυβα και η σύνδεση των επιμέρους στοιχείων γίνεται με λαστιχένιες φλάντζες. Ένας αισθητήρας Pirani μετράει την πίεση στον προθάλαμο. Δεν υπάρχει διάταξη μέτρησης πίεσης στο εσωτερικό του θαλάμου δεδομένου ότι δεν θα άντεχε στην υψηλή θερμοκρασία που αναπτύσσεται και θα επιμολύνονταν.

Ο προθάλαμος έχει 5 εισόδους – εξόδους. Στην μία από αυτές συνδέεται μία βαλβίδα εισαγωγής ατμοσφαιρικού αέρα (air inlet) για την αποσυμπίεση του συστήματος. Οι υπόλοιπες 4 κλείνουν με βαλβίδες κενού. Η μία συνδέεται με την φιάλη του αερίου, η

δεύτερη με μία περιστροφική αντλία για την δημιουργία του κενού στον προθάλαμο και στον κυρίως θάλαμο και η τρίτη συνδέεται προς το σωλήνα που οδηγεί στην μονάδα του τετραπολικού φασματογράφου μαζών. Στην είσοδο της φιάλης του αερίου (που βρίσκεται σε πίεση 20atm όταν η φιάλη είναι πλήρης) υπάρχει μία ρυθμιστική βαλβίδα (regulator) που έχει την ιδιότητα να μειώνει την πίεση του αερίου σε τιμή ελαφρώς μεγαλύτερη της 1atm (και να διευκολύνεται η ροή).

Το σύστημα της αντλίας περιλαμβάνει επίσης μία βαλβίδα εισαγωγής αέρα (air inlet) και έναν αισθητήρα πίεσης για την μέτρηση της πίεσης στην είσοδο της, ενώ η έξοδος της είναι συνδεδεμένη απευθείας με τον απαγωγό αερίων του εργαστηρίου. Οι δύο αισθητήρες πίεσης συνδέονται στο ίδιο όργανο ένδειξης πίεσης με δυνατότητα επιλογής παρακολούθησης είτε του ενός είτε του άλλου.

Ένα θερμόμετρο υπέρυθρων, τύπου IRtec P800 με δυνατότητα καταγραφής επιφανειακής θερμοκρασίας σε εύρος -30°C μέχρι $+880^{\circ}\text{C}$, είναι στραμμένο σε μία από τις βάσεις του κυλίνδρου και καταγράφει τη θερμοκρασία της εξωτερικής επιφάνειας του θαλάμου. Ακολουθεί μία γενική άποψη της διάταξης του θαλάμου θέρμανσης.



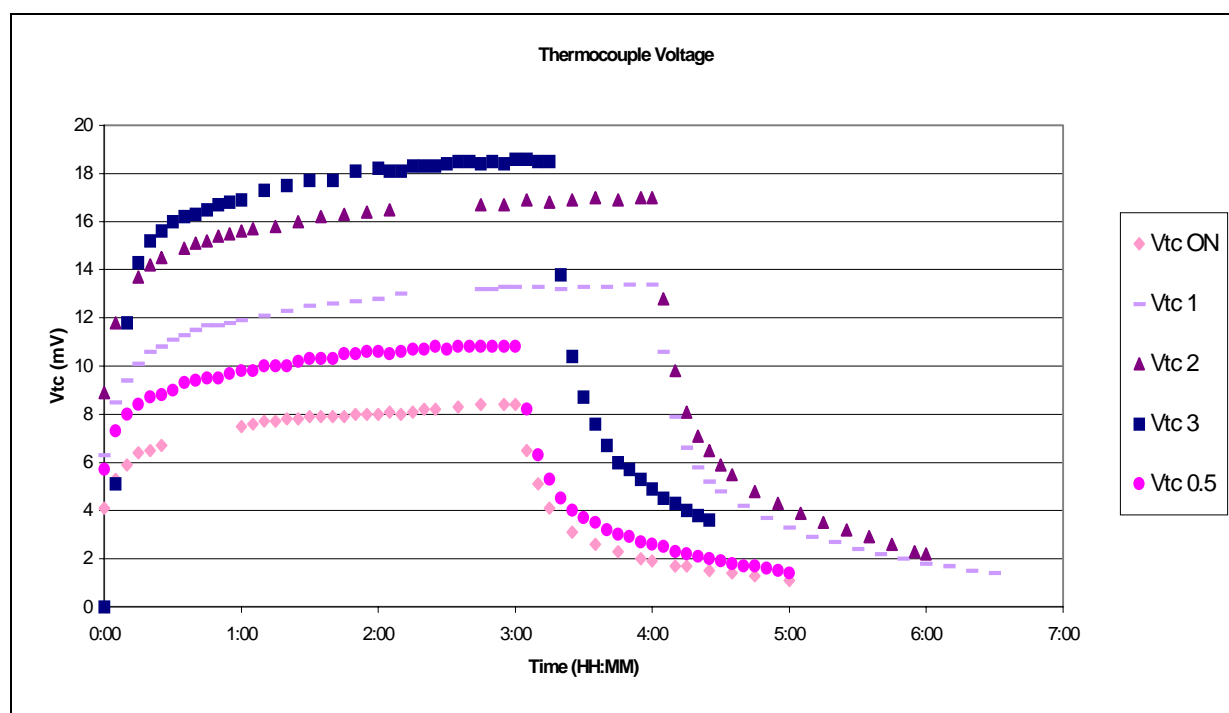
Εικόνα 2.3: Γενική άποψη της πειραματικής διάταξης του θερμαντικού θαλάμου.

3.1. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΕΣ ΚΑΜΠΥΛΕΣ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΤΟΥ ΘΑΛΑΜΟΥ

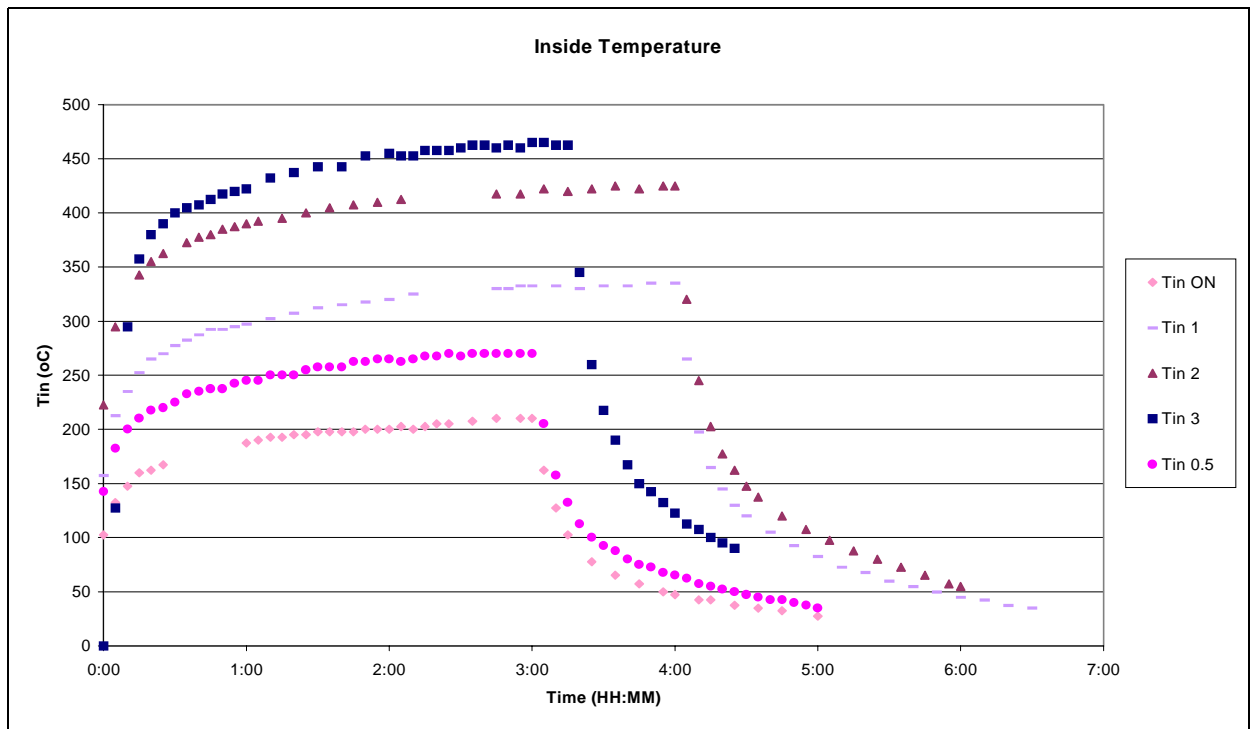
Επειδή η διάταξη του θερμαντικού θαλάμου είναι εργαστηριακής κατασκευής, για την βαθμονόμηση του χρειάστηκε να πραγματοποιηθούν ορισμένα προκαταρκτικά πειράματα.

Συγκεκριμένα, ο θάλαμος πληρώθηκε με αέριο άζωτο και η ένδειξη ισχύος της τροφοδοσίας παρέμενε σταθερή καθ' όλη την διάρκεια διεξαγωγής του πειράματος σε διαφορετική κάθε φορά τιμή. Καταγράφονταν τότε ανά τακτά χρονικά διαστήματα, 5 – 15 λεπτών, οι τιμές της εσωτερικής θερμοκρασίας με την βοήθεια του θερμοζεύγους και της εξωτερικής μέσω του θερμομέτρου υπερύθρων. Μετά από μερικές ώρες η ηλεκτρική τροφοδοσία διεκόπητο και ο θάλαμος αφηνόταν να ψυχθεί με φυσική ροή προς το περιβάλλον.

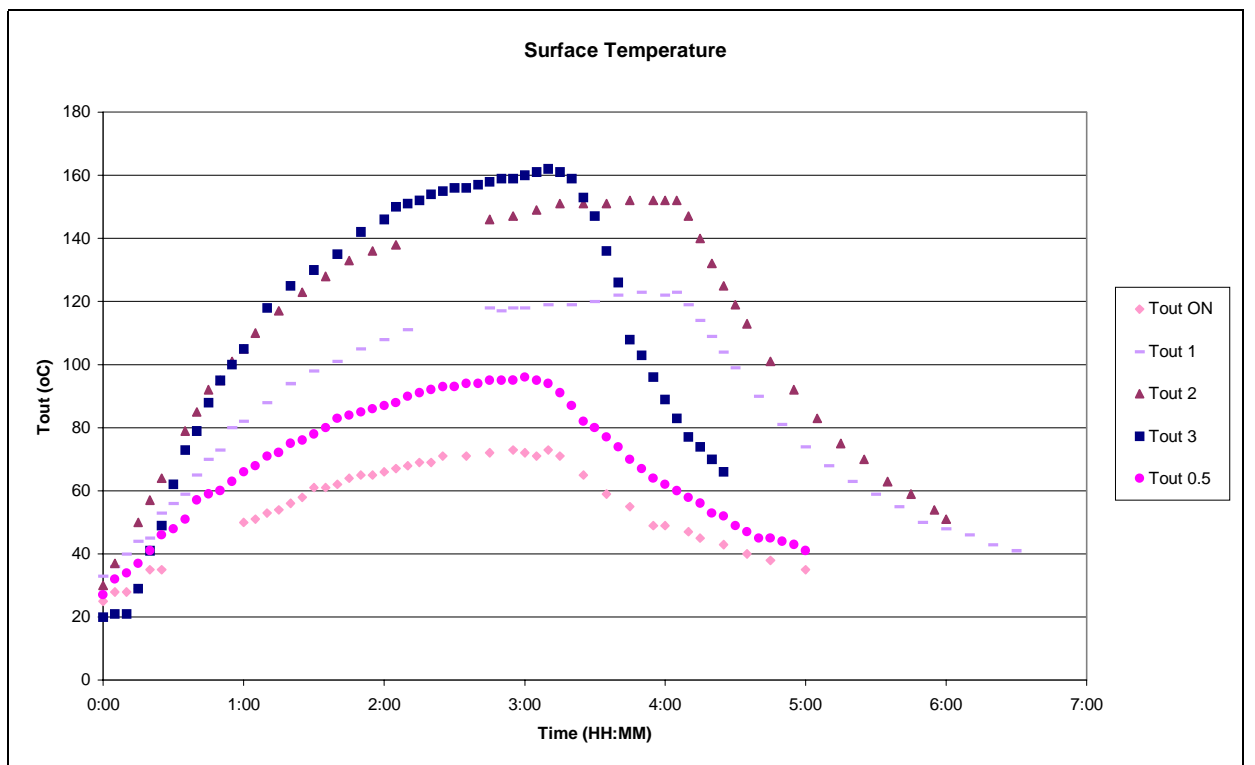
Οι χαρακτηριστικές που προέκυψαν παρουσιάζονται στα διαγράμματα που ακολουθούν.



Σχήμα 2.2: Χρονική μεταβολή ένδειξης θερμοζεύγους για διάφορες τιμές ισχύος της τροφοδοσίας



Σχήμα 2.3: Χρονική μεταβολή εσωτερικής θερμοκρασίας του θαλάμου για διάφορες τιμές ισχύος της τροφοδοσίας



Σχήμα 2.4.: Χρονική μεταβολή εξωτερικής θερμοκρασίας του θαλάμου για διάφορες τιμές ισχύος της τροφοδοσίας

Το διάγραμμα της εσωτερικής θερμοκρασίας προέκυψε πολλαπλασιάζοντας τις ενδείξεις τάσης του θερμοζεύγους με τον συντελεστή $4\text{mV}/^\circ\text{C}$, που προσδιορίζεται από τον κατασκευαστή του θερμοζεύγους. Παρατηρούμε ότι η άνοδος της εσωτερικής θερμοκρασίας έχει εκθετική μορφή και τείνει προς κάποιο μέγιστο. Μετά από 1 ώρα θέρμανσης έχει επιτευχθεί η άνοδος της θερμοκρασίας στο 90% του μεγίστου κι επομένως, ο χρόνος ανόδου μέχρι τη μέγιστη θερμοκρασία μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι 1 ώρα. Αναφορικά με την πτώση της θερμοκρασίας, γίνεται κι αυτή εκθετικά και μάλιστα, σε συντομότερο χρονικό διάστημα από αυτόν της ανόδου.

Αντιθέτως, όσον αφορά στην εξωτερική θερμοκρασία, η άνοδος και η κάθοδος γίνονται με μικρότερο ρυθμό και με περίπου γραμμικό τρόπο. Προφανώς, η μέγιστη θερμοκρασία της εξωτερικής επιφάνειας είναι πολύ χαμηλότερη της εσωτερικής.

Ακολουθεί πίνακας με τις μέγιστες τιμές εσωτερικής θερμοκρασίας που επιτυγχάνονται για διάφορες ενδείξεις ισχύος. Ο πίνακας αυτός χρησίμευσε ως αναφορά για την επιλογή των τιμών τροφοδοσίας στα πειράματα που ακολούθησαν.

Πίνακας 2.1: Αντιστοιχία ένδειξης ισχύος τροφοδοτικού και εσωτερικής θερμοκρασίας που επιτυγχάνεται.

| | | | | | |
|--------------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| Ένδειξη Ισχύος | ON | 1/2 | 1 | 2 | 3 |
| Εσωτερική Θερμοκρασία [$^\circ\text{C}$] | 210 | 270 | 335 | 425 | 462 |

4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Αρχικά ανοίγουμε τη θύρα του θερμαντικού θαλάμου και εισάγουμε τα αριθμημένα δοκίμια χαλκού και αλουμινίου. Τα δοκίμια που είναι τοποθετημένα πάνω σε αλουμινοχαρτο, εισάγονται στον φούρνο με λαβίδα ώστε να αποφευχθεί κάθε πιθανή επαφή με τα χέρια μας ή με άλλα ξένα σώματα. Στη συνέχεια, καταγράφουμε την θέση τους μέσα στον φούρνο σε σχέση με την θύρα εισόδου για να διαπιστωθεί πιθανή εξάρτηση της προσβολής των δοκιμίων από την θέση τους.

Τοποθετούμε μια καινούρια χάλκινη φλάντζα στο άνοιγμα της εισόδου και κλείνουμε το κάλυμμα προσεκτικά σφίγγοντας διαδοχικά τις αντιδιαμετρικές βίδες που βρίσκονται πάνω σ' αυτό. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται το καλύτερο σφράγισμα του θαλάμου.

Αφού σφραγίσουμε τον φούρνο, θέτουμε σε λειτουργία την αντλία της διάταξης. Αρχικά γίνεται καθαρισμός της αντλίας με αεροβολή για την απομάκρυνση της υγρασίας που έχουν απορροφηθεί από το λάδι. Δημιουργούμε κενό της τάξεως των $5 \cdot 10^{-1}$ mbar αρχικά στον προθάλαμο και κατόπιν στον κυρίως θάλαμο και κλείνουμε την βαλβίδα της αντλίας. Εισάγουμε εξαφθοριούχο θείο στον προθάλαμο και το αδειάζουμε δύο φορές για να γίνει έκπλυση του σωλήνα που συνδέει τη φιάλη του αερίου με τον προθάλαμο. Τελικά γεμίζουμε τον προθάλαμο και τον θάλαμο με το αέριο SF_6 και κλείνουμε όλες τις βαλβίδες. Το αέριο του θαλάμου είναι αυτό που θα θερμανθεί, ενώ το αέριο του προθαλάμου θα χρησιμοποιηθεί ως αέριο αναφοράς (λήψη φάσματος).

Στην συνέχεια, θέτουμε σε λειτουργία το σύστημα θέρμανσης. Η διαδικασία θέρμανσης χωρίζεται σε 3 φάσεις, στην φάση ανόδου της θερμοκρασίας (1h), στην φάση σταθερής θερμοκρασίας (5h) και στην φάση ψύξης (16h). Πειραματικά έχει βρεθεί ότι για σταθερή ένδειξη ισχύος η αύξηση της θερμοκρασίας είναι εκθετική. Η καταγραφή της θερμοκρασίας γίνεται ανά τακτά χρονικά διαστήματα των 5-10 λεπτών μέσω του θερμοζεύγους, ενώ ταυτόχρονα καταγράφεται και η εξωτερική θερμοκρασία μέσω του θερμομέτρου υπερύθρων.

Ενόσω ο θερμαντικός θάλαμος είναι σε υψηλή θερμοκρασία, είναι απομονωμένος από το υπόλοιπο σύστημα μέσω μιας βαλβίδας κενού συνδεδεμένη μεταξύ αυτού και του προθαλάμου. Το σύστημα ψύξης διαρρέεται συνεχώς από νερό για την αποφυγή της αύξησης της θερμοκρασίας στην περιοχή της βαλβίδας απομόνωσης του θαλάμου.

Παράλληλα με την καταγραφή των μετρήσεων θερμοκρασίας, το αέριο που βρίσκεται στον προθάλαμο μπορεί να οδηγηθεί στον φασματογράφο μαζών και να αναλυθεί η σύσταση του καθαρού αερίου πριν την θερμική του καταπόνηση και πριν αυτό έρθει σε επαφή με τα δοκίμια του χαλκού και του αλουμινίου.

Μετά την πάροδο των 6 ωρών θέρμανσης, η τροφοδοσία του θαλάμου διακόπτεται με αποτέλεσμα την σταδιακή πτώση της θερμοκρασίας. Η πρώτη φάση ψύξης του θαλάμου είναι ταχύτερη αφού κατά την πρώτη ώρα η θερμοκρασία έχει πέσει κάτω από τους 100°C. Όμως, τα δοκίμια παραμένουν στον θερμαντικό θάλαμο για τουλάχιστον 16 ώρες έτσι ώστε ο θάλαμος να έχει ψυχθεί σε θερμοκρασία δωματίου.

Πριν το άνοιγμα του φούρνου και την εξαγωγή των δοκιμίων προηγείται η λήψη φάσματος του θερμασμένου αερίου. Αποφεύγεται η λήψη φάσματος ενόσω αυτό παραμένει θερμό για να μην προκληθεί βλάβη λόγω αυξημένης θερμοκρασίας σε μέρος του συστήματος. Για να οδηγηθεί το θερμασμένο αέριο στον φασματογράφο μαζών πρέπει να προηγηθεί εκκένωση του προθαλάμου με την βοήθεια της αντλίας.

Στη συνέχεια γίνεται εκκένωση τόσο του θαλάμου όσο και του προθαλάμου από το θερμασμένο αέριο. Η έξοδος της αντλίας συνδέεται με κλειστό σύστημα εξαερισμού. Μ'αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται η απαγωγή του αερίου και των παραπροϊόντων του με ασφάλεια. Κατόπιν μέσω της βαλβίδας εισαγωγής αέρα (air inlet) εξισώνεται η πίεση θαλάμου και προθαλάμου με την ατμοσφαιρική πίεση. Μετά την εκκένωση του συστήματος από το εξαφθοριούχο θείο ανοίγουμε το κάλυμμα της θύρας εισόδου και εξάγουμε τα δοκίμια.



Εικόνα 2.3: Γενική άποψη της πειραματικής διάταξης

Τα πρώτα πειραματικά αποτελέσματα είναι αφορούν οπτικές παρατηρήσεις σχετικά με την αλλαγή του χρώματος των δοκιμίων του χαλκού. Το κόκκινο χρώμα του χαλκού -που είχε μεταβληθεί σε πορτοκαλί μετά την διαδικασία της ψηγματοβολής- στα προσβεβλημένα δοκίμια έχει γίνει μωβ.

Η πειραματική διαδικασία ολοκληρώνεται με την επαναζύγιση των δοκιμίων και την καταγραφή των νέων τιμών μάζας που προκύπτει. Εκτός από τα θερμοασμένα δοκίμια, ζυγίζονται ξανά και τα δοκίμια αναφοράς. Αυτό για να επιβεβαιωθεί ότι οι τυχόν μεταβολές του βάρους δεν οφείλονται σε εξωτερικούς παράγοντες που επηρεάζουν την ευαισθησία του οργάνου (θερμοκρασία – υγρασία).

Τα δοκίμια μετά την πειραματική διαδικασία υφίστανται διάφορους ελέγχους για την διαπίστωση της φύσης και του βαθμού της χημικής προσβολής τους. Συγκεκριμένα, φωτογραφίζονται με οπτικό και ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, και εξετάζονται με τις μεθόδους XRD και EDS.

Ακολούθως τα δοκίμια φυλάσσονται σε σακουλάκια τα οποία γεμίζονται με άζωτο για την καλύτερη διατήρησή τους (το άζωτο καθιστά την ατμόσφαιρα λιγότερο ενεργή λόγω μείωσης της περιεκτικότητάς της σε οξυγόνο).

5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ

Στην ενότητα αυτή ολοκληρώνεται η περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας με την παραθεση των αναλυτικών μετρήσεων κατά την διάρκεια ενός πειράματος. Στη συνέχεια, καταγράφονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα των ζυγίσεων και των υπόλοιπων αναλύσεων.

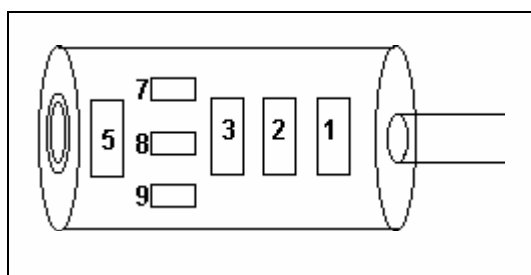
5.1. ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ – ΕΝΔΕΙΚΤΙΚΗ ΣΕΙΡΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

Σύμφωνα με την περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας, κατασκευάστηκαν 5 δοκίμια χαλκού και 3 δοκίμια αλουμινίου. Στον πίνακα που ακολουθεί παρατίθενται οι ζυγίσεις πριν την τοποθέτηση στον θάλαμο.

Πίνακας 2.2.: Ζύγιση δοκιμίων πριν την θέρμανση

| Όνομα Δοκιμίου | Μάζα Δοκιμίου [gr] | Υλικό Δοκιμίου | Είδος Δοκιμίου |
|----------------|--------------------|-------------------------------------------------|----------------|
| 1 | 1.9741 | Cu | προς θέρμανση |
| 2 | 2.2544 | Cu | προς θέρμανση |
| 3 | 1.4399 | Cu | προς θέρμανση |
| 4 | 1.3745 | Cu | αναφοράς |
| 5 | 0.4465 | Cu | προς θέρμανση |
| 7 | 1.1672 | Al | προς θέρμανση |
| 8 | 0.8144 | Al ₂ O ₃ | προς θέρμανση |
| 9 | 0.9097 | Al ₂ O ₃ H ₂ O | προς θέρμανση |

Εισάγουμε τα δοκίμια στον φούρνο και κλείνουμε την θύρα εισόδου. Στο παρακάτω σχήμα εμφανίζεται ο τρόπος με τον οποίο έγινε η τοποθέτηση των δοκιμίων μέσα στον θερμαντικό θάλαμο.



Σχήμα 2.5: Η θέση των δοκιμίων στο εσωτερικό του θερμαντικού θαλάμου

Στην συνέχεια τίθεται σε λειτουργία η αντλία και πραγματοποιείται καθαρισμός του ελαίου της για 5 λεπτά. Δημιουργούμε κενό σταδιακά, πρώτα στον προθάλαμο και μετά στον θάλαμο της τάξης των 0,6 mbar. Γίνετα έκπλυση του πλαστικού σωλήνα που διοχετεύει το αέριο στον προθάλαμο 2 φορές, έτσι ώστε να διασφαλιστεί η είσοδος όσο το δυνατόν καθαρότερου SF₆ κι όχι αέρα. Γεμίζουμε τον θάλαμο με εξαφθοριούχο θείο, κλείνουμε τις βαλβίδες και θέτουμε εκτός λειτουργίας την αντλία.

Το αέριο του προθαλάμου είναι απομονωμένο από το αέριο του κυρίως θαλάμου που πρόκειται να θερμανθεί, ο προθάλαμος δεν θερμαίνεται ούτε έρχεται σε επαφή με τα μεταλλικά δοκίμια, οπότε μπορεί ανά πάσα στιγμή να οδηγηθεί στον φασματογράφο μαζών για ανάλυση του αερίου αναφοράς.

Ο πίνακας που ακολουθεί περιλαμβάνει τις μετρήσεις που καταγράφηκαν κατά την διάρκεια διεξαγωγής του πειράματος. Ο θερμοκρασιακός μας στόχος είναι 375 - 380°C εντός του θερμαντικού θαλάμου, οπότε συμβουλευόμενοι τον πίνακα 2.1. επιλέγουμε ως αρχική τιμή του κύκλου θερμικής ισχύος POWER το 1.5. Στην συνέχεια, κατά την διάρκεια του πειράματος γίνεται ρύθμιση ακριβείας στην τιμή της ισχύος ώστε να προσεγγίσουμε καλύτερα την επιθυμητή θερμοκρασία.

Πίνακας 2.3: Χρονική καταγραφή εσωτερικής και εξωτερικής θερμοκρασίας κατά την διάρκεια του πειράματος

| Χρονική Στιγμή | Χρονικό Διάστημα [h:min] | Τάση Θερμοζεύγους [mV] | Εσωτερική Θερμοκρασία [°C] | Εξωτερική Θερμοκρασία [°C] | Ένδειξη Ισχύος (POWER) |
|----------------|--------------------------|------------------------|----------------------------|----------------------------|------------------------|
| 10:55 | 0:00 | 5.1 | 127.5 | 24 | 1,5 |
| 11:05 | 0:10 | 10.9 | 272.5 | 25 | |
| 11:15 | 0:20 | 12.3 | 307.5 | 38 | |
| 11:25 | 0:30 | 13 | 325 | 49 | |
| 11:35 | 0:40 | 13.4 | 335 | 62 | |
| 11:45 | 0:50 | 13.7 | 342.5 | 72 | |
| 12:00 | 1:05 | 14.1 | 352.5 | 85 | |
| 12:10 | 1:15 | 14.2 | 355 | 91 | |
| 12:15 | 1:20 | 14.4 | 360 | 95 | 1,75 |
| 12:18 | 1:23 | 14.9 | 372.5 | 98 | 1,5 |
| 12:20 | 1:25 | 14.9 | 372.5 | 99 | |
| 12:25 | 1:30 | 15.1 | 377.5 | 103 | |
| 12:30 | 1:35 | 15.3 | 382.5 | 106 | 1 |
| 12:35 | 1:40 | 14.7 | 367.5 | 109 | 1,25 |
| 12:40 | 1:45 | 15 | 375 | 112 | |
| 12:45 | 1:50 | 15.3 | 382.5 | 114 | |
| 12:50 | 1:55 | 15.4 | 385 | 116 | 1 |
| 12:55 | 2:00 | 15 | 375 | 118 | |
| 13:00 | 2:05 | 14.9 | 372.5 | 120 | |
| 13:05 | 2:10 | 14.9 | 372.5 | 121 | |
| 13:15 | 2:20 | 15 | 375 | 123 | |
| 13:25 | 2:30 | 15.1 | 377.5 | 125 | |
| 13:35 | 2:40 | 15.2 | 380 | 129 | |
| 13:45 | 2:50 | 15.1 | 377.5 | 131 | |
| 14:45 | 3:50 | 15.3 | 382.5 | 138 | |
| 14:55 | 4:00 | 15.2 | 380 | 138 | |
| 15:05 | 4:10 | 15.3 | 382.5 | 139 | |
| 15:15 | 4:20 | 15.2 | 380 | 139 | |
| 15:25 | 4:30 | 15.2 | 380 | 139 | |

| | | | | | |
|-------|------|------|-------|-----|-------------------|
| 15:35 | 4:40 | 15.3 | 382.5 | 141 | |
| 15:45 | 4:50 | 15.3 | 382.5 | 139 | |
| 15:55 | 5:00 | 15.2 | 380 | 133 | |
| 16:05 | 5:10 | 15.3 | 382.5 | 124 | |
| 16:15 | 5:20 | 15.4 | 385 | 123 | |
| 16:25 | 5:30 | 15.4 | 385 | 121 | |
| 16:35 | 5:40 | 15.3 | 382.5 | 121 | |
| 16:45 | 5:50 | 15.3 | 382.5 | 122 | |
| 16:55 | 6:00 | 15.4 | 385 | 121 | OFF |
| 17:05 | 6:10 | 8.6 | 215 | 115 | |
| 17:15 | 6:20 | 6.2 | 155 | 103 | |
| 17:25 | 6:30 | 5 | 125 | 92 | |
| 17:35 | 6:40 | 4.3 | 107.5 | 82 | |
| 17:50 | 6:55 | 3.5 | 87.5 | 68 | |
| 17:55 | 7:00 | 3.3 | 82.5 | 64 | |
| 18:05 | 7:10 | 2.9 | 72.5 | 56 | |
| 18:15 | 7:20 | 2.7 | 67.5 | 51 | Κλείσιμο Νερού |

Η θερμοκρασία που παρουσιάζεται στην 5^η στήλη είναι η εξωτερική θερμοκρασία $T_{εξ}$ που μετράει το όργανο υπερύθρων, ενώ η τάση της 3^{ης} στήλης είναι η διαφορά δυναμικού στα άκρα του θερμοζεύγους. Όσον αφορά στην θερμοκρασία που επικρατεί στο εσωτερικό του θερμαντικού θαλάμου, αυτή υπολογίζεται με βάση την παραδοχή ότι 4 mV αντιστοιχούν σε αύξηση 100 °C.

Την επόμενη μέρα, και αφού η διάταξη του θερμαντικού θαλάμου έχει ψυχθεί, αδειάζουμε το καθαρό αέριο του προθαλάμου, ο οποίος γεμίζει με θερμασμένο αέριο ανοίγοντας τη βαλβίδα που τον συνδέει με τον θάλαμο. Τότε το θερμασμένο αέριο μπορεί να οδηγηθεί στον φασματογράφο μαζών για ανάλυση. Στη συνέχεια, αδειάζουμε τελείως το αέριο δημιουργώντας στον θάλαμο και στον προθάλαμο κενό έως τα 0,6 mbar. Η τιμή αυτή είναι κατά 10 ... χαμηλότερη από την τιμή που επιλέγεται στα συνηθισμένα συστήματα GIS κατά την πλήρωση των θαλάμων με αέριο. Ανοίγουμε την βαλβίδα εισαγωγής αέρα για να εξισορροπήσουμε την πίεση του συστήματος με την ατμοσφαιρική, αφαιρούμε το κάλυμμα της θύρας εισόδου, εξάγουμε τα δοκίμια και τα ζυγίζουμε. Τα αποτελέσματα της ζύγισης παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 2.4.: Ζύγιση δοκιμίων μετά την θέρμανση

| Όνομα Δοκιμίου | Αρχική Μάζα Δοκιμίου [gr] | 1 ^η ζύγιση [gr] | Μεταβολή Μάζας [10 ⁻⁴ gr] | 2 ^η ζύγιση [gr] – | Μεταβολή Μάζας [10 ⁻⁴ gr] |
|-------------------|---------------------------------|-------------------------------|--------------------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------------|
| 1 | 1,9741 | 1,9743 | +2 | 1,9746 | +5 |
| 2 | 2,2544 | 2,2547 | +2 | 2,2549 | +4 |
| 3 | 1,4399 | 1,4400 | +1 | 1,4403 | +4 |
| 4 | 1,3745 | 1,3745 | - | 1,3745 | - |
| 5 | 0,4465 | 0,4465 | - | 0,4467 | +2 |
| 7 | 1,1672 | 1,1672 | - | 1,1672 | - |
| 8 | 0,8144 | 0,8149 | +5 | 0,8149 | +5 |
| 9 | 0,9097 | 0,9066 | -31 | 0,9074 | -23 |

Και οι δύο στήλες μεταβολής μάζας προέκυψαν μετά από σύγκριση με την αρχική μάζα του δοκιμίου. Παρατηρούμε ότι υπάρχει μία μεταβολή στην μάζα των δοκιμίων, η οποία είναι διαφορετική για τα δύο υλικά.

Συγκεκριμένα, για τα δοκίμια χαλκού υπάρχει μία πολύ μικρή αύξηση που ενδέχεται να οφείλεται σε επικαθήσεις προϊόντων αντίδρασης του μετάλλου με το αέριο.

Αντίθετα, η μεταβολή μάζας των δοκιμίων του αλουμινίου διαφοροποιείται ανάλογα με την επεξεργασία που έχουν υποστεί. Το καθαρό αλουμίνιο φαίνεται να μην επηρεάζεται καθόλου, ενώ αυτό με την επικάλυψη του οξειδίου παρουσιάζει μία αύξηση μάζας της τάξης του 0.06%. Η πιο αισθητή μεταβολή μάζας εμφανίζεται στο δοκίμιο με την επιφάνεια ένυδρου οξειδίου. Σ' αυτό παρουσιάζεται μείωση της τάξης του 0.34%. Την επόμενη μέρα όμως η μάζα εξακολουθεί μεν να είναι μειωμένη αλλά πιο κοντά στα αρχικά της επίπεδα (μείωση της τάξης του 0.25%). Η μείωση αυτή είναι πιθανό να οφείλεται στην αφαίρεση μέρους του νερού από την επιφάνεια, το οποίο στη συνέχεια ανακτάται από την υγρασία της ατμόσφαιρας.

5.2. ΑΝΑΛΥΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΜΑΖΩΝ

Πειράματα πραγματοποιήθηκαν στο θερμοκρασιακό εύρος 210°C - 405°C. Τα δοκίμια ζυγίστηκαν πριν και μετά την θέρμανση, καθώς και μετά την πάροδο ενός μεγάλου χρονικού διαστήματος. Η τελευταία σειρά ζυγίσεων αποσκοπούσε στον εντοπισμό μακροπρόθεσμων επιδράσεων στα δοκίμια.

Στους πίνακες που ακολουθούν καταγράφονται ξεχωριστά οι μετρήσεις που αφορούν τα δοκίμια χαλκού και τα δοκίμια αλουμινίου. Για κάθε σειρά πειραματικών μετρήσεων, στον πίνακα εμφανίζεται η μάζα κάθε δοκιμίου καθώς και οι ποσοστιαίες αλλαγές της σε σχέση με την αρχική του μάζα, και η θερμοκρασία που πραγματοποιήθηκε το πείραμα. Τέλος, παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα όλων των αριθμητικών δεδομένων.

Πίνακας 2.5.: Συγκεντρωτικός Πίνακας Ζυγίσεων Δοκιμίων Χαλκού που εκτέθηκαν σε αέριο SF₆ για διάφορες τιμές της θερμοκρασίας

| Αύξων Αριθμός Πειράματος - Θερμοκρασία | Ονομασία Δοκιμίου Cu | 1 ^η Ζύγιση (Πριν το Πείραμα) [gr] | 2 ^η Ζύγιση (Αμέσως μετά το Πείραμα) [gr] | Μεταβολή Μάζας ως προς την 1 ^η Ζύγιση [gr] | Ποσοστιαία Μεταβολή Μάζας [%] | X | 3 ^η Ζύγιση (X Μέρες μετά το Πείραμα) [gr] | Μεταβολή Μάζας ως προς την 1 ^η Ζύγιση [gr] | Ποσοστιαία Μεταβολή Μάζας [%] |
|----------------------------------------|----------------------|----------------------------------------------|-----------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|-------------------------------|-----|------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|-------------------------------|
| 1 | A | 1.6490 | 1.6490 | - | - | 130 | 1.6491 | +0.0001 | 0.01 |
| 210°C | Γ | 1.5810 | 1.5813 | 0.0003 | 0.02 | | 1.5813 | +0.0003 | 0.02 |
| | Δ | 1.3604 | 1.3606 | 0.0002 | 0.01 | | 1.3605 | +0.0001 | 0.01 |
| | B (αναφ.) | 1.8242 | 1.8242 | - | - | | - | - | - |
| 2 | 1 | 1.8505 | 1.8505 | - | - | 110 | 1.8506 | +0.0001 | 0.01 |
| 260°C | 2 | 1.4275 | 1.4275 | - | - | | 1.4275 | - | - |
| | 3 | 1.3136 | 1.3136 | - | - | | 1.3138 | +0.0002 | 0.02 |
| | 4 (αναφ.) | 1.4851 | | | | | 1.4851 | - | - |
| 3 | 1 | 1.1743 | 1.1743 | - | - | 117 | 1.1745 | +0.0002 | 0.02 |
| 260°C | 2 | 1.2991 | 1.2993 | 0.0002 | 0.02 | | 1.2991 | - | - |
| | 3 | 1.0754 | 1.0756 | 0.0002 | 0.02 | | 1.0755 | +0.0001 | 0.02 |
| | 4 | 1.0114 | 1.0114 | - | - | | 1.0115 | +0.0001 | 0.01 |
| | 5 (αναφ.) | 0.9972 | 0.9973 | 0.0001 | 0.01 | | 0.9975 | +0.0003 | 0.03 |
| 4 | 1 | 2.0291 | 2.0291 | - | - | 113 | - | - | - |
| 265°C | 2 | 1.7086 | 1.7084 | -0.0002 | -0.01 | | 1.7084 | -0.0001 | -0.01 |
| | 3 | 1.5810 | 1.5809 | -0.0001 | -0.01 | | 1.5811 | +0.0001 | 0.01 |
| | 4 (αναφ.) | 1.4890 | | | | | 1.4889 | -0.0001 | -0.01 |
| | 5 (αναφ.) | 1.1740 | | | | | 1.1741 | +0.0001 | 0.01 |

| Αύξων Αριθμός Πειράματος - Θερμοκρασία | Ονομασία Δοκιμίου Cu | 1 ^η Ζύγιση (Πριν το Πείραμα) [gr] | 2 ^η Ζύγιση (Αμέσως μετά το Πείραμα) [gr] | Μεταβολή Μάζας ως προς την 1 ^η Ζύγιση [gr] | Ποσοστιαία Μεταβολή Μάζας [%] | X | 3 ^η Ζύγιση (X Μέρες μετά το Πείραμα) [gr] | Μεταβολή Μάζας ως προς την 1 ^η Ζύγιση [gr] | Ποσοστιαία Μεταβολή Μάζας [%] |
|----------------------------------------|----------------------|----------------------------------------------|-----------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|-------------------------------|-----|------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|-------------------------------|
| 5 | 1 | 1.9672 | | | | 107 | 1.9674 | +0.0002 | 0.01 |
| 265 – 270°C | 2 | 1.8099 | | | | | 1.8100 | +0.0001 | 0.01 |
| | 3 | 1.5131 | | | | | 1.5130 | -0.0001 | -0.01 |
| | 4 (αναφ.) | 1.4055 | | | | | 1.4053 | -0.00002 | -0.01 |
| 6 | A | 1.4990 | 1.4989 | -0.0001 | -0.01 | 22 | 1.4990 | - | - |
| 285°C | B | 1.5815 | 1.5815 | - | - | | 1.5806 | | |
| | Γ (αναφ.) | 1.7505 | | | | | 1.7504 | | |
| 7 | 2 | 2.3189 | 2.3190 | 0.0001 | - | 14 | 2.3190 | +0.0001 | - |
| 300°C | 3 | 1.7379 | 1.7380 | 0.0001 | 0.01 | | 1.7380 | +0.0001 | 0.01 |
| | 5 | 1.0839 | 1.0840 | 0.0001 | 0.01 | | 1.0840 | +0.0001 | 0.01 |
| | 1 (αναφ.) | 2.2746 | 2.2747 | 0.0001 | - | | | | |
| | 4 (αναφ.) | 1.6165 | 1.6165 | - | - | | | | |
| 8 | 1 | 1.0924 | 1.0926 | 0.0002 | 0.02 | 125 | - | - | - |
| 310°C | 2 | 1.4368 | 1.4371 | 0.0003 | 0.02 | | 1.4374 | +0.0005 | 0.04 |
| | 3 | 1.2836 | 1.2839 | 0.0003 | 0.02 | | 1.2839 | +0.0003 | 0.02 |
| | 4 | 0.8329 | 0.8330 | 0.0001 | 0.01 | | 0.8332 | +0.0003 | 0.04 |
| | 5 (αναφ.) | 0.8301 | 0.8302 | 0.0001 | 0.01 | | 0.8302 | +0.0001 | 0.01 |
| 9 | B | 1.5169 | 1.5169 | - | - | 9 | 1.5170 | +0.0001 | 0.01 |
| 330°C | Γ | 1.5939 | 1.5939 | - | - | | 1.5941 | +0.0002 | 0.01 |
| | 4 | 1.6165 | 1.6164 | -0.0001 | -0.01 | | 1.6165 | - | - |
| | A (αναφ.) | 2.0486 | 2.0487 | 0.0001 | - | | 2.0486 | - | - |
| | 1 (αναφ.) | 2.2746 | 2.2746 | - | - | | 2.2748 | +0.0002 | 0.01 |

| Αύξων Αριθμός Πειράματος - Θερμοκρασία | Όνομασία Δοκιμίου Cu | 1 ^η Ζύγιση (Πριν το Πείραμα) [gr] | 2 ^η Ζύγιση (Αμέσως μετά το Πείραμα) [gr] | Μεταβολή Μάζας ως προς την 1 ^η Ζύγιση [gr] | Ποσοστιαία Μεταβολή Μάζας [%] | X | 3 ^η Ζύγιση (X Μέρες μετά το Πείραμα) [gr] | Μεταβολή Μάζας ως προς την 1 ^η Ζύγιση [gr] | Ποσοστιαία Μεταβολή Μάζας [%] |
|-------------------------------------------------|----------------------------|-------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|----|------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|
| 10 | A | 2.1216 | 2.1217 | 0.0001 | - | 7 | 2.1217 | +0.0001 | - |
| 330°C | Δ | 1.7377 | 1.7378 | 0.0001 | 0.01 | | 1.7379 | +0.0002 | 0.01 |
| | E | 1.6937 | 1.6936 | -0.0001 | -0.01 | | 1.6937 | - | - |
| | B (αναφ.) | 2.0724 | 2.0724 | - | - | | 2.0724 | - | - |
| | Γ (αναφ.) | 1.5467 | 1.5467 | - | - | | 1.5467 | - | - |
| 11 | 1 | 1.4429 | 1.4433 | 0.0004 | 0.03 | 17 | 1.4434 | +0.0005 | 0.03 |
| 365°C | 3 | 1.6185 | 1.6189 | 0.0004 | 0.02 | | - | - | - |
| | 4 | 1.6462 | 1.6465 | 0.0003 | 0.02 | | 1.6467 | +0.0005 | 0.03 |
| | 2 (αναφ.) | 1.3123 | 1.3124 | 0.0001 | 0.01 | | 1.3125 | +0.0002 | 0.02 |
| 12 | 1 | 1.9741 | 1.9743 | 0.0003 | 0.01 | 7 | 1.9746 | +0.0005 | 0.03 |
| 385°C | 2 | 2.2544 | 2.2547 | 0.0002 | 0.01 | | 2.2550 | +0.0006 | 0.03 |
| | 3 | 1.4399 | 1.4400 | 0.0001 | 0.01 | | 1.4402 | +0.0003 | 0.02 |
| | 5 | 0.4465 | 0.4465 | - | - | | 0.4466 | +0.0001 | 0.02 |
| | 4 (αναφ.) | 1.3745 | 1.3745 | - | - | | 1.3745 | - | - |
| 13 | A | 1.6103 | 1.6114 | 0.0011 | 0.07 | | | | |
| 405°C | B | 1.5203 | 1.5208 | 0.0005 | 0.03 | | | | |
| | E | 1.2056 | 1.2060 | 0.0004 | 0.03 | | | | |
| | Γ (αναφ.) | 1.0046 | 1.0046 | - | - | | | | |
| | Δ (αναφ.) | 1.0160 | 1.0160 | - | - | | | | |
| | | | | | | | | | |

Πίνακας 2.6.: Συγκεντρωτικός Πίνακας Ζυγίσεων Δοκιμίων Αλουμινίου που εκτέθηκαν σε αέριο SF₆ για διάφορες τιμές της θερμοκρασίας

| Αύξων Αριθμός Πειράματος - Θερμοκρασία | Ονομασία και τύπος Δοκιμίου Al | 1 ^η Ζύγιση (Πριν το Πείραμα) [gr] | 2 ^η Ζύγιση (Αμέσως μετά το Πείραμα) [gr] | Μεταβολή Μάζας ως προς την 1 ^η Ζύγιση [gr] | Ποσοστιαία Μεταβολή Μάζας [%] | X | 3 ^η Ζύγιση (X Μέρες μετά το Πείραμα) [gr] | Μεταβολή Μάζας ως προς την 1 ^η Ζύγιση [gr] | Ποσοστιαία Μεταβολή Μάζας [%] |
|----------------------------------------|------------------------------------------------------|----------------------------------------------|-----------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|-------------------------------|---|------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|-------------------------------|
| 6 285°C | 1 (Al) | 1.0377 | 1.0376 | -0.0001 | -0.01 | | | | |
| | 2 (Al) | 1.0646 | 1.0645 | -0.0001 | -0.01 | | | | |
| | 3 (Al ₂ O ₃) | 1.1191 | 1.1190 | -0.0001 | -0.01 | | | | |
| | 4 (Al ₂ O ₃) | 1.2159 | | | | | | | |
| | 5 (Al ₂ O ₃ ·H ₂ O) | 1.3265 | 1.3257 | -0.0008 | -0.06 | | | | |
| | 6 (Al ₂ O ₃ ·H ₂ O) | 1.2061 | 1.2050 | -0.0011 | -0.09 | | | | |
| 7 300°C | 1 (Al) | 0.7070 | 0.7071 | 0.0001 | 0.01 | | | | |
| | 2 (Al ₂ O ₃) | 0.7168 | 0.7169 | 0.0001 | 0.01 | | | | |
| | 3 (Al ₂ O ₃) | 0.7180 | 0.7168 | -0.0012 | -0.17 | | | | |
| 9 330°C | 1 (Al) | 0.7070 | 0.7070 | - | - | 9 | 0.7070 | - | - |
| | 2 (Al ₂ O ₃) | 0.7171 | 0.7172 | 0.0001 | 0.01 | | 0.7177 | +0.0006 | 0.08 |
| | 3 (Al ₂ O ₃ ·H ₂ O) | 0.7173 | 0.7163 | -0.0010 | -0.14 | | 0.7163 | -0.0010 | -0.14 |
| 10 330°C | 4 (Al) | 1.0468 | 1.0468 | - | - | 7 | 1.0470 | +0.0002 | 0.02 |
| | 5 (Al ₂ O ₃) | 0.8667 | 0.8668 | 0.0001 | 0.01 | | 0.8676 | +0.0009 | 0.10 |
| | 6 (Al ₂ O ₃ ·H ₂ O) | 0.9504 | 0.9482 | -0.0022 | -0.23 | | 0.9490 | -0.0014 | -0.15 |
| 11 365°C | 7 (Al) | 1.0822 | 1.0819 | -0.0003 | -0.03 | | | | |
| | 8 (Al ₂ O ₃) | 0.7681 | 0.7683 | 0.0002 | 0.03 | | | | |
| | 9 (Al ₂ O ₃ ·H ₂ O) | 0.7511 | 0.7496 | -0.0015 | -0.20 | | | | |

| Αύξων Αριθμός Πειράματος - Θερμοκρασία | Όνομασία και τύπος δοκιμίου Al | 1 ^η Ζύγιση (Πριν το Πείραμα) [gr] | 2 ^η Ζύγιση (Αμέσως μετά το Πείραμα) [gr] | Μεταβολή Μάζας ως προς την 1 ^η Ζύγιση [gr] | Ποσοστιαία Μεταβολή Μάζας [%] | X | 3 ^η Ζύγιση (X Μέρες μετά το Πείραμα) [gr] | Μεταβολή Μάζας ως προς την 1 ^η Ζύγιση [gr] | Ποσοστιαία Μεταβολή Μάζας [%] |
|-------------------------------------------------|------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|---|------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|
| 12 | 7 (Al) | 1.1672 | 1.1672 | - | - | | | | |
| 385°C | 8 (Al ₂ O ₃) | 0.8144 | 0.8149 | 0.0005 | 0.06 | | | | |
| | 9 (Al ₂ O ₃ ·H ₂ O) | 0.9097 | 0.9066 | -0.0031 | -0.34 | | | | |
| 13 | 1 (Al) | 0.5582 | 0.5582 | - | - | | | | |
| 405°C | 8 (Al-Mg 5054) | 1.3192 | 1.3193 | 0.0001 | 0.01 | | | | |
| | 9 (Al-Mg 5054) | 1.1627 | 1.1627 | - | - | | | | |

Πίνακας 2.7.: Συνοπτικός Πίνακας Αποτελεσμάτων Ζυγίσεων Δοκιμίων Χαλκού

| A/A | Περίοδος | Θερμοκρασία (°C) | Μέση % μεταβολή μάζας 1 ^{ης} – 2 ^{ης} ζύγισης | Μέση % μεταβολή μάζας 1 ^{ης} – 3 ^{ης} ζύγισης | Βαθμός επίδρασης |
|-----|----------|------------------|-----------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|------------------|
| 1 | A | 210 | 0.011 | 0.01 | Έντονος |
| 2 | A | 260 | 0.000 | 0.01 | Μέτριος |
| 3 | A | 265 | 0.008 | 0.01 | Μέτριος |
| 4 | A | 265 | -0.006 | 0.00 | Μέτριος |
| 5 | A | 265 | - | 0.00 | Μέτριος |
| 8 | A | 310 | 0.019 | 0.03 | Έντονος |
| 6 | B | 285 | 0.00 | 0.00 | Μικρός |
| 7 | B | 300 | 0.01 | 0.01 | Μικρός |
| 9 | B | 330 | 0.00 | 0.01 | Μέτριος |
| 10 | B | 330 | 0.00 | 0.01 | Μεταβλητός |
| 11 | B | 355 | 0.02 | 0.03 | Έντονος |
| 12 | B | 385 | 0.01 | 0.02 | Έντονος |

Πίνακας 2.8.: Συνοπτικός Πίνακας Αποτελεσμάτων Ζυγίσεων Δοκιμίων Αλουμινίου [σε κάθε στήλη περιλαμβάνεται η % μεταβολή μεταξύ 1^{ης} και 2^{ης} ζύγισης. Οι αριθμοί σε αγκύλες δείχνουν τα αποτελέσματα της σύγκρισης μεταξύ 1^{ης} και 3^{ης} ζύγισης που έλαβε χώρα 7-9 μέρες μετά το πείραμα.]

| Θερμοκρασία (°C) | Al | Al ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ ·H ₂ O | 5054 |
|------------------------------|--------------|--------------------------------|--------------------------------------------------|-------------|
| 285 (χωρίς SF ₆) | 0 έως -0.01% | -0.01% | -0.15% | |
| 285 (SF ₆) | -0.01% | -0.01% | -0.06 έως -0.09% | |
| 300 | 0.01% | 0.01% | -0.17% | |
| 330 | 0 [0] | 0.01% [0.08%] | -0.14% [-0.14%] | |
| 330 | 0 [0.02%] | 0.01% [0.10%] | -0.23% [-0.15%] | |
| 355 | -0.03% | 0.03% | -0.20% | |
| 385 | 0.00% | 0.06% | -0.34% | |
| 405 | 0.00% | | | 0 έως 0.01% |

Οι σειρές των πειραματικών μετρήσεων εμφανίζονται στους συγκεντρωτικούς πίνακες κατά αύξουσα θερμοκρασία όμως τα πειράματα δεν πραγματοποιήθηκαν με αυτήν την χρονολογική σειρά. Η πρώτη περίοδος (Οκτώβριος 2004: περίοδος A) πειραμάτων με δοκίμια χαλκού, έλαβε χώρα τέσσερις μήνες πριν από την δεύτερη (Φεβρουάριος - Μάρτιος 2005: περίοδος B) γι' αυτόν τον λόγο ο συνοπτικός πίνακας είναι χωρισμένος σε δύο μέρη. Η τελευταία στήλη του πίνακα περιλαμβάνει τον βαθμό προσβολής των δοκιμίων όπως προέκυψε από άμεση οπτική παρατήρηση. Τα πειράματα με τα δοκίμια του αλουμινίου ανήκουν στην δεύτερη ομάδα πειραμάτων και παρατίθενται σε ξεχωριστό πίνακα.

Όπως γίνεται φανερό από τους πίνακες, οι διαφοροποιήσεις στην μάζα των δοκιμίων δεν είναι σημαντικές και παρατηρείται διαφορετική συμπεριφορά για τα διαφορετικά είδη

δοκιμίων. Γι' αυτό παρακάτω θα αφιερώσουμε ξεχωριστές παραγράφους για τον σχολιασμό τους.

Αναφορικά με τον χαλκό, παρατηρούμε ότι υπάρχει μία μικρή αύξηση της μάζας των δοκιμίων. Η αύξηση αυτή συνήθως (αλλά όχι πάντοτε) είναι μεγαλύτερη στα δοκίμια με την εντονότερη προσβολή, ενώ τείνει να αυξάνει με την πάροδο του χρόνου. Σε κάθε περίπτωση η αύξηση είναι της τάξης του 0.03% το πολύ. Αυτό το νούμερο αντιστοιχεί σε 0.0003g που είναι πολύ κοντά στα όρια ακρίβειας του ζυγού.

Το αλουμίνιο εμφανίζεται μάλλον αδρανές στην έκθεση αερίου SF₆ και της υψηλής θερμοκρασίας με μηδενικές μεταβολές στην μάζα των δοκιμίων του και χωρίς εμφανή επιφανειακή επίδραση. Εξάιρεση αποτελεί το πείραμα στην θερμοκρασία των 355°C όπου η μάζα των δοκιμίων δείχνει να μειώνεται ελαφρώς κατά 0.03%.

Τα μόνα δοκίμια που φαίνεται να επηρεάστηκαν από τις συνθήκες του πειράματος είναι αυτά που δέχτηκαν κάποια επεξεργασία στην επιφάνεια τους. Συγκεκριμένα, το Al₂O₃ παρουσίασε μία μεταβολή της τάξης του 0.01% σταθερά μέχρι τους 330°C, ενώ η μεταβολή αυτή αυξήθηκε στο 0.03% και 0.06% αντίστοιχα για τις θερμοκρασίες των 355°C και 385°C.

Τα αποτελέσματα για το ένυδρο οξείδιο του αλουμινίου δείχνουν δραστική μείωση της μάζας των δοκιμίων που κυμάνθηκε μεταξύ του 0.06% και 0.34%. Σε κάποιες περιπτώσεις, μετά την πάροδο μερικών ημερών, η μάζα των δοκιμίων αυξήθηκε, χωρίς όμως να φτάσει στην αρχική τιμή. Όμως κατόπιν πειράματος που έγινε παρουσία αζώτου (κι όχι αερίου SF₆) η μείωση της μάζας άγγιξε το 0.15%. Συμπερασματικά, η διαφοροποίηση αυτή οφείλεται στην αύξηση της θερμοκρασίας και όχι απαραίτητα στην παρουσία του εξαφθοριούχου θείου. Συγκεκριμένα, κατά την θέρμανση, το στρώμα υδροξειδίου του Al(OH)₃ χάνει ορισμένα μόρια νερού (μείωση της μάζας του δοκιμίου) αποκαλύπτοντας έτσι μια πολύ ενεργό επιφάνεια Al₂O₃. Η επιφάνεια αυτή μετά την εξαγωγή του δοκιμίου από τον θερμαντικό θάλαμο είναι δυνατόν να απορροφήσει μόρια ατμοσφαιρικού αέρα και αυτό δικαιολογεί την ακόλουθη αύξηση της μάζας τις επόμενες ημέρες.

Το κράμα αλουμινίου – μαγνησίου παρουσίασε πολύ μικρή έως αμελητέα αύξηση μάζας παρόλο που θερμάνθηκε σε υψηλότερη θερμοκρασία, 405°C.

5.3. ΟΠΤΙΚΕΣ ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ

Στα δοκίμια χαλκού, η χημική προσβολή γίνεται άμεσα αισθητή από την αλλαγή του χρώματος επιφάνειας. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα παρατηρούμε ότι στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στην περίοδο Α η επίδραση ήταν πολύ εντονότερη σε χαμηλότερες θερμοκρασίες δηλαδή κάτω των 300°C. Αντίθετα στην περίοδο Β χρειάστηκε να ξεπεράσουμε τους 300°C για να έχουμε αισθητή επίδραση.

Σε κάθε περίπτωση, στις υψηλές θερμοκρασίες (>355°C) η προσβολή είναι ομοιόμορφη σε όλη την επιφάνεια του δοκιμίου, που έχει ένα σκούρο μπλε-γκρι χρώμα. Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (<330°C) η επίδραση φαίνεται χωρικά εντοπισμένη. Πιο συγκεκριμένα, κάποιες περιοχές του δείγματος έχουν ένα σκούρο χρώμα που υποδηλώνει έντονη προσβολή, ενώ άλλες φαίνονται πρακτικά ανεπηρέαστες (κόκκινο – πορτοκαλί χρώμα του χαλκού). Μεταξύ των δύο περιοχών παρουσιάζεται μία βαθμιαία μεταβολή στο χρώμα της επιφάνειας, που αντιστοιχεί πιθανότατα σε αντίστοιχα μεταβαλλόμενο βαθμό χημικής προσβολής στη μεταβατική αυτή περιοχή.

Συνήθως οι περιοχές με την εντονότερη προσβολή βρίσκονται κοντά στα συνεστραμμένα άκρα του δοκιμίου, ενώ η προσβολή μειώνεται βαθμιαία καθώς κινούμαστε προς το εσωτερικό του δοκιμίου. Επίσης δεν φαίνεται να υπάρχει σημαντική διαφορά μεταξύ

της πάνω και της κάτω όψης του δοκιμίου, αν εξαιρέσουμε τα σημεία επαφής με την κεραμική βάση όπου η επίδραση είναι ασθενέστερη. Κατά συνέπεια, όσο μεγαλύτερη είναι η επιφάνεια του δοκιμίου, τόσο πιθανότερο είναι να υπάρχουν απρόσβλητες περιοχές στο κέντρο του δοκιμίου

Επισημαίνεται ότι τα δοκίμια που τοποθετούνταν πιο μακριά από την θύρα εισόδου, στο βάθος του θαλάμου, παρουσίαζαν πάντοτε εντονότερη επίδραση. Αυτό πιθανόν να σχετίζεται με την πιο έντονη κυκλοφορία του αερίου στην περιοχή αυτή του θαλάμου.

Επομένως, ο βαθμός της προσβολής εξαρτάται κυρίως από τρεις παράγοντες: την θερμοκρασία διεξαγωγής του πειράματος, την θέση του δοκιμίου στον θάλαμο και το μέγεθος του δοκιμίου.



***Εικόνα 2.6:** Χρωματικές διαφοροποιήσεις δοκιμίων Χαλκού. (a) Δείγμα αναφοράς και δείγματα θερμοασμένα σε θερμοκρασία (b) 300°C, (c) 330°C, (d) 355°C, (e) 385°C.*

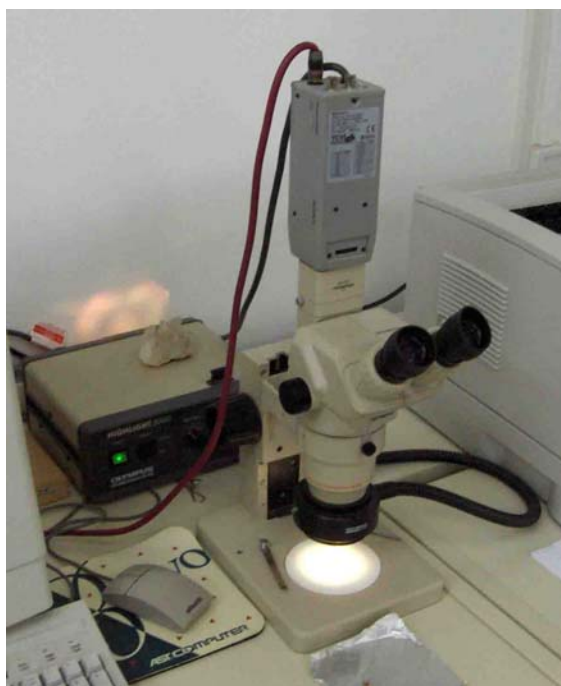
Παρόμοιες χρωματικές μεταβολές παρατηρήθηκαν και στις χάλκινες φλάντζες που κλείνουν την είσοδο του θαλάμου, στις περιοχές που αυτές ήταν εκτεθειμένες στο θερμαινόμενο SF₆.

Όσον αφορά τα δοκίμια αλουμινίου όλων των τύπων, δεν εμφανίζουν καμία ορατή διαφοροποίηση.

5.4. ΟΠΤΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ

Για την λεπτομερέστερη παρατήρηση της αλλαγής του χρώματος των δοκιμίων χρησιμοποιούμε την διάταξη του οπτικού μικροσκοπίου. Το οπτικό μικροσκόπιο του εργαστηρίου είναι στερεοσκοπικό, τύπου SZ60 της εταιρίας Olympus. Επιτυγχάνει μεγέθυνση **x25 – x160** ανάλογα με την θέση του αντικειμενικού φακού ως προς το δείγμα. Η

παρατήρηση του δείγματος γίνεται είτε μέσω ενός ζεύγους προσοφθάλμιων φακών είτε με μία ψηφιακή κάμερα τύπου SSC-DC58AP, της Sony. Το σήμα της κάμερας οδηγείται σε ηλεκτρονικό υπολογιστή για την αποθήκευση και περαιτέρω επεξεργασία της εικόνας.

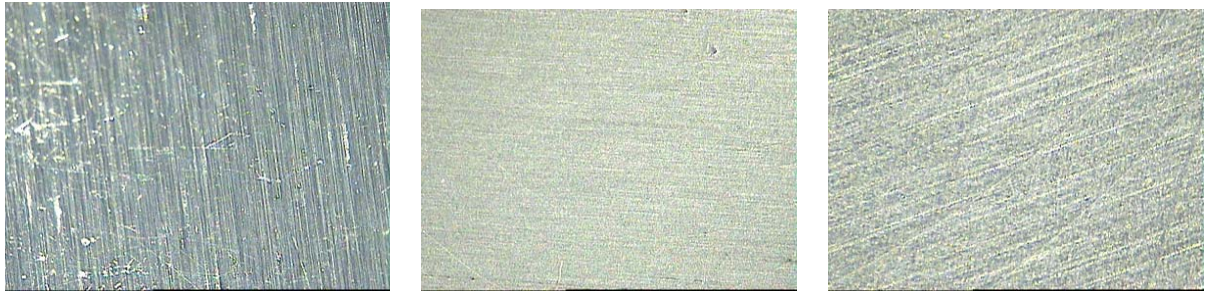


Εικόνα 2.7: Διάταξη οπτικού μικροσκοπίου

Επειδή το μικροσκόπιο είναι στερεοσκοπικό, το δείγμα δεν είναι απαραίτητο να έχει απολύτως επίπεδη επιφάνεια. Στην πράξη πάντως, ακόμη και για σχετικά μικρή απόκλιση από το επίπεδο, είναι δύσκολη η σωστή εστίαση της εικόνας. Για το λόγο αυτό ορισμένες περιοχές των φωτογραφιών που ακολουθούν είναι θολές.



Εικόνα 2.8: Φωτογραφίες οπτικού μικροσκοπίου (μεγέθυνση x25). Στην αριστερή φωτογραφία εικονίζεται δείγμα αναφοράς, ενώ στην μεσαία και στην δεξιά εικονίζονται επιφάνειες από μερικώς προσβεβλημένα δοκίμια. Διακρίνεται ο διαφορετικός βαθμός προσβολής στις περιοχές της επιφάνειας.



Εικόνα 2.8: Φωτογραφίες οπτικού μικροσκοπίου (μεγέθυνση $\times 100$). Στην αριστερή φωτογραφία εικονίζεται δείγμα αλουμινίου (Al), στην μεσαία δείγμα αλουμινίου με οξειδωμένη επιφάνεια (Al_2O_3) και στην δεξιά με υδροξείδιο του αλουμινίου ($Al_2O_3 \cdot H_2O$).

5.5. ΤΕΤΡΑΠΟΛΙΚΟΣ ΦΑΣΜΑΤΟΓΡΑΦΟΣ ΜΑΖΩΝ

5.5.1. ΣΥΝΤΟΜΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΔΙΑΤΑΞΗΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΑΡΧΗΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΤΗΣ

Ο τετραπολικός φασματογράφος μαζών (Quadrupole Mass Spectrometer–QMS) αποτελεί αναλυτική συσκευή που μπορεί να χρησιμοποιηθεί στον χαρακτηρισμό των αερίων και στην ανίχνευση ουσιών με εξαιρετικά χαμηλές περιεκτικότητες (της τάξης των ppm) στον ατμοσφαιρικό αέρα.

Ο τετραπολικός φασματογράφος μάζας είναι ένα όργανο καταγραφής μερικών πιέσεων που χρησιμοποιείται στην δειγματοληψία των επιμέρους πιέσεων των συστατικών αερίων δειγμάτων. Συνιστά μία πιο σύνθετη κατασκευή από τις κοινές πύλες ιονισμού που χρησιμοποιούνται για την καταγραφή των συνολικών πιέσεων σε χώρους ολικής πίεσης που δεν υπερβαίνει τα 10^{-5} mbar. Η φασματομετρία μαζών είναι μία μέθοδος που σχετίζεται με την ανίχνευση ηλεκτρικά φορτισμένων σωματιδίων. Πιο αναλυτικά, στην φασματομετρία μαζών δημιουργούνται ιόντα από μία πηγή, τα οποία οδηγούνται μέσα σε ένα σύστημα διαχωρισμού που τα διαχωρίζει ανάλογα με τον λόγο μάζας προς φορτίο (m/e).

5.5.1.1. Η ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΤΩΝ ΤΕΤΡΑΠΟΛΙΚΩΝ ΦΙΛΤΡΩΝ – ΓΕΝΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ

Ο τετραπολικός φασματογράφος μαζών αποτελείται από το σύστημα μέτρησης (αναλυτή) και τα όργανα ελέγχου και ενδείξεων. Βασικό στοιχείο του αναλυτή είναι το τετραπολικό φίλτρο μαζών. Αυτό είναι απαραίτητο να βρίσκεται σε χώρο υψηλού κενού (HV) με πιέσεις χαμηλότερες από 10^{-6} mbar, ή σε χώρο εξαιρετικά υψηλού κενού (UHV) με πιέσεις χαμηλότερες από 10^{-8} mbar, ανάλογα με τις απαιτήσεις των μετρήσεων και το είδος του τετραπολικού φίλτρου μαζών.

Γενικά, τα μείγματα αερίων αποτελούνται από ουδέτερα σωματίδια (άτομα, μόρια). Το προς ανάλυση δείγμα αερίου εισάγεται μέσα στον θάλαμο κενού μέσα από ένα διαφορικό σύστημα πιέσεων, με εξαιρετικά χαμηλή ροή αερίου προς τον κύριο θάλαμο κενού, ανεβάζοντας έτσι την συνολική πίεση στον χώρο του φίλτρου κατά μία ή δύο τάξεις μεγέθους.

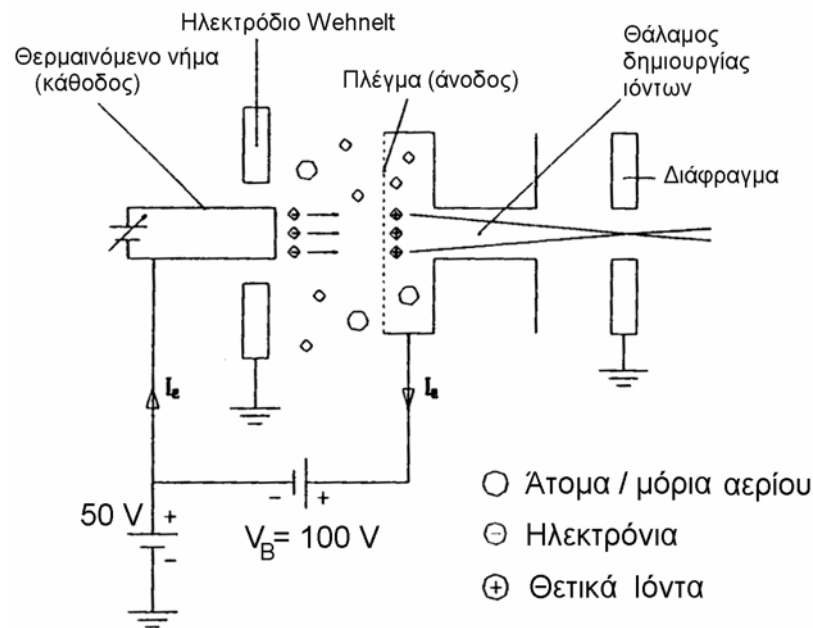
Το αέριο κατευθύνεται προς την περιοχή που είναι τοποθετημένη η πηγή των ιόντων. Η πηγή αυτή μετατρέπει τα ουδέτερα σωματίδια σε ιόντα και αυτά πλέον υφίστανται την επίδραση ηλεκτρικών και μαγνητικών πεδίων. Τα φορτισμένα σωματίδια οδηγούνται προς το τμήμα διαχωρισμού, δηλαδή προς το φίλτρο. Στον χώρο αυτό εφαρμόζονται μεταβαλλόμενα ηλεκτρικά πεδία, τα οποία 'φιλτράρουν' τα ιόντα, καθορίζοντας την κατεύθυνση της πορείας τους ανάλογα με τον λόγο (m/e). Μόνο τα ιόντα με συγκεκριμένη τιμή του λόγου διέρχονται από το φίλτρο, ενώ τα υπόλοιπα εξουδετερώνονται.

Το μετρούμενο ρεύμα ιόντων οφείλεται σε εκείνα τα ιόντα που ολοκληρώνουν την διέλευσή τους μέσα από το φίλτρο. Το μέγεθος αυτό καταγράφεται από μία διάταξη ανίχνευσης ιόντων, κατάλληλα επιλεγμένη για την κάθε εφαρμογή.

Παρακάτω περιγράφονται πιο αναλυτικά ορισμένα τμήματα της διάταξης.

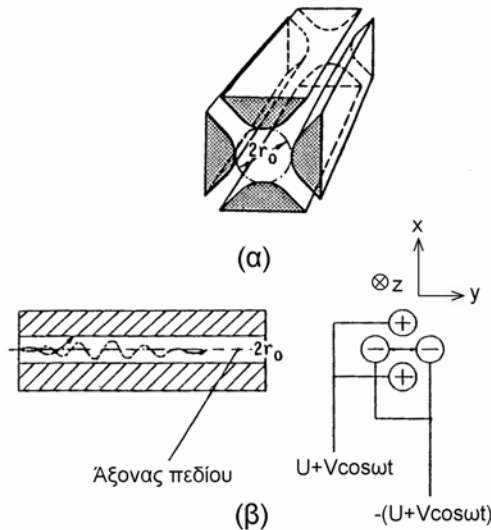
5.5.1.2. ΑΝΑΛΥΤΗΣ

Ο αναλυτής αποτελείται από την πηγή ιόντων, το τετραπολικό φίλτρο μαζών και τον ανιχνευτή ιόντων. Η πηγή ιόντων βασίζει την λειτουργία της στον ιοντισμό των μορίων των στοιχείων λόγω βομβαρδισμού τους από ταχέως κινούμενα ηλεκτρόνια. Ο ιοντισμός έχει ως συνέπεια την δυνατότητα ανίχνευσης των σωματιδίων. Για να επιτευχθεί απαιτείται μία ελάχιστη τιμή ενέργειας των επιταχυνόμενων ηλεκτρονίων (απαιτούμενη ενέργεια 50 – 150 eV, βέλτιστη τιμή τα 100 eV) τα οποία σχηματίζουν μία δέσμη, την επονομαζόμενη αξονική δέσμη, επειδή η ηλεκτρονική δέσμη και η πορεία εξαγωγής των ιόντων βρίσκονται στον ίδιο άξονα.



Σχήμα 2.6: Ιοντική πηγή αξονικής δέσμης

Η αρχή λειτουργίας του τετραπολικού φίλτρου μαζών είναι ένα τετραπολικό πεδίο που δημιουργείται μεταξύ των κυρτών επιφανειών των κυλινδρικών ηλεκτροδίων (ακτίνας $1,144r_0$), που απέχουν μεταξύ τους κατά $2r_0$.

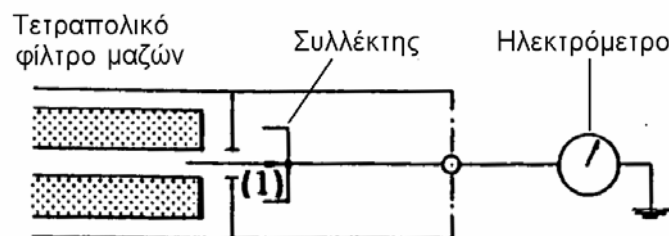


Σχήμα 2.7: (α) Το τετραπολικό φίλτρο μαζών. (β) Η κίνηση των ιόντων στο εσωτερικό του και η τροφοδοσία του.

Η υπέρθεση μιας εναλλασσόμενης τάσης $V \cos \omega t$ στην ήδη υπάρχουσα συνεχή U , καταλήγει στην ταλάντωση των ιόντων και τελικά στον διαχωρισμό τους. Αναλυτικότερα, όταν τα ιόντα εισέλθουν στο σύστημα διαχωρισμού ταλαντώνονται κατά μήκος του άξονα του τετραπόλου λόγω της ύπαρξης του εναλλασσόμενου δυναμικού. Για προκαθορισμένες τιμές των παραμέτρων V , U , ω , r_0 του πεδίου, μόνο τα ιόντα δεδομένου μαζικού αριθμού μπορούν να διαπεράσουν το φίλτρο. Όλο τα άλλα ιόντα οδηγούνται σε πορεία εκτός του άξονα του πεδίου.

5.5.1.3. ΣΥΛΛΕΚΤΗΣ FARADAY

Ο συλλέκτης Faraday είναι ο πιο διαδεδομένος τύπος ανιχνευτή ιόντων και βασίζει την λειτουργία του στο ότι τα ιόντα που προσκρούουν στον συλλέκτη αποδίδουν τα φορτία τους. Επάγονται έτσι ρεύματα εξουδετέρωσης φορτίων, τα οποία μετατρέπονται σε κατάλληλα σήματα από ένα ευαίσθητο και αρκετά γρήγορο μετατροπέα ρεύματος / τάσης (ηλεκτρόμετρο). Η τάση αυτή χρησιμοποιείται ως ένδειξη της μερικής πίεσης του ιόντος στο θάλαμο. Ο συλλέκτης Faraday χαρακτηρίζεται από το χαμηλότερο ποσοστό συστηματικών σφαλμάτων.



Σχήμα 2.8: Συλλέκτης Faraday. Στη θέση (1) προσκρούουν τα ιόντα που διέρχονται από το φίλτρο και καταγράφονται ως ιοντικά ρεύματα.

5.5.1.4. ΕΝΙΣΧΥΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ SEM

Στην περίπτωση που τα ρεύματα αυτά είναι εξαιρετικά ασθενή ($<10^{-14}$ A) και δεν είναι δυνατή η ανίχνευσή τους με το συλλέκτη Faraday, προστίθεται μία ενισχυτική διάταξη, (Πολλαπλασιαστής δευτερογενών ηλεκτρονίων, Secondary Electron Multiplier – SEM). Τα ιόντα που πρόκειται να ανιχνευθούν επιταχύνονται εκ νέου με ένα υψηλό δυναμικό αποκτώντας ενέργειες αρκετών χιλιάδων eV και στη συνέχεια προσκρούουν στην λεγόμενη δύνοδο μετατροπής. Εκεί απελευθερώνουν ηλεκτρόνια τα οποία πολλαπλασιάζονται με μία μορφή χιονοστοιβάδας κατά τα διάφορα στάδια ενίσχυσης των δυνόδων. Το λαμβανόμενο κέρδος μπορεί να πάρει μεγάλες τιμές από 10^4 έως και πάνω από 10^8 και επιπλέον ο ανιχνευτής είναι εξαιρετικά γρήγορος. Μια χαρακτηριστική ιδιότητα είναι ότι το σήμα ανίχνευσης προέρχεται από ηλεκτρόνια (αρνητικά φορτία) και όχι θετικά ιόντα όπως συμβαίνει στον συλλέκτη Faraday.

5.5.2. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΛΗΨΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣ

Παράλληλα με την θέρμανση του αερίου στο θάλαμο, το αέριο του προθαλάμου καθαρό SF₆ – μπορεί να οδηγηθεί στον τετραπολικό φασματογράφο μαζών για την λήψη φάσματος. Επίσης, μετά την ψύξη του ήδη θερμασμένου αερίου, οδηγείται και αυτό στον φασματογράφο. Το φάσμα που προκύπτει συγκρίνεται με το αρχικό.

Ο τετραπολικός φασματογράφος μαζών του εργαστηρίου μας βρίσκεται μέσα σε ένα θάλαμο κενού από ανοξείδωτο χάλυβα. Η δημιουργία κενού εξασφαλίζεται με δύο αντλίες στην σειρά. Η μία είναι μοριακή αντλία (Turbo molecular pump) και η άλλη είναι περιστροφική αντλία ελαίου, η οποία χρησιμοποιείται για να διατηρεί την πίεση στο πίσω μέρος της μοριακής αντλίας στα επίπεδα των $10^{-2} - 10^{-1}$ mbar.



Εικόνα 2.8: Τετραπολικός Φασματογράφος Μαζών

Η διαδικασία που ακολουθείται για την λήψη φάσματος είναι κοινή για το θερμασμένο και το μη θερμασμένο αέριο.

Αρχικά, τίθενται σε λειτουργία οι αντλίες και περιμένουμε μέχρι η συχνότητα περιστροφής της μοριακής αντλίας να φτάσει την μέγιστη τιμή των 810Hz (48600 στροφές/min). Αφού η αντλία λειτουργήσει έτσι για λίγη ώρα και έχει αφαιρεθεί το μεγαλύτερο μέρος του αέρα (πίεση της τάξης του 10^{-5} mbar), την θέτουμε σε λειτουργία αναμονής (stand-by) οπότε περιστρέφεται με σταθερή ταχύτητα 540Hz για την περαιτέρω μείωση της πίεσης του $10^{-6} - 10^{-7}$ mbar. Τότε τροφοδοτείται με ρεύμα το θερμαινόμενο νήμα της πηγής ιόντων και ενεργοποιείται ο ανιχνευτής του φασματογράφου.

Στην συνέχεια, λαμβάνονται ένα ή περισσότερα φάσματα για να καταγράψουμε τα εναπομείναντα αέρια (residual gases) πριν εισάγουμε το αέριο που θέλουμε να μελετήσουμε. Ένα παράδειγμα τέτοιας μέτρησης φαίνεται στο σχήμα 2.9. Οι κύριες κορυφές από τα εναπομείναντα αέρια του θαλάμου κενού αντιστοιχούν στα μόρια του νερού και των θραυσμάτων του. Παρατηρούμε επίσης ότι η συγκέντρωση του αζώτου είναι μικρότερη αυτής του διοξειδίου του άνθρακα σε αντίθεση με ότι συμβαίνει στον ατμοσφαιρικό αέρα. Επίσης η ποσότητα του μοριακού οξυγόνου, O_2 , είναι ιδιαίτερα μικρή και αυτό σημαίνει ότι το οξυγόνο που παρατηρείται στην θέση 16 προέκυψε από την διάσπαση του μορίου του νερού και όχι του μορίου του οξυγόνου.

Πίνακας 2.9.: Τα ιόντα που αντιστοιχούν στις κυριότερες κορυφές του φάσματος κενού

| amu/q | 1 | 2 | 12 | 16 | 17 | 18 | 20 | 28 | 32 | 44 |
|-------|-------|---------|-------|-------|--------|----------|--------|---------|---------|----------|
| ιόν | H^+ | H_2^+ | C^+ | O^+ | OH^+ | H_2O^+ | HF^+ | N_2^+ | O_2^+ | CO_2^+ |

Το αέριο εισάγεται στο θάλαμο σε πίεση περίπου μία με δύο τάξεις μεγέθους υψηλότερη από το κενό του θαλάμου. Αυτό αποσκοπεί στο ότι η συγκέντρωση του αερίου μας θα είναι πολύ υψηλότερη από αυτήν των άλλων συστατικών του θαλάμου και προσδίδει αξιοπιστία στα αποτελέσματα μας.

Ακολουθεί η μέτρηση του ρεύματος ιόντων για τιμές του λόγου amu/q σε εύρος τιμών 1-140 και η καταγραφή του με την βοήθεια του plotter.

Μετά το τέλος της μέτρησης κλείνουμε την βαλβίδα εισαγωγής του αερίου και δεδομένου ότι οι αντλίες εξακολουθούν να λειτουργούν, η πίεση επανέρχεται πολύ γρήγορα στα προηγούμενα επίπεδα του 10^{-7} mbar.

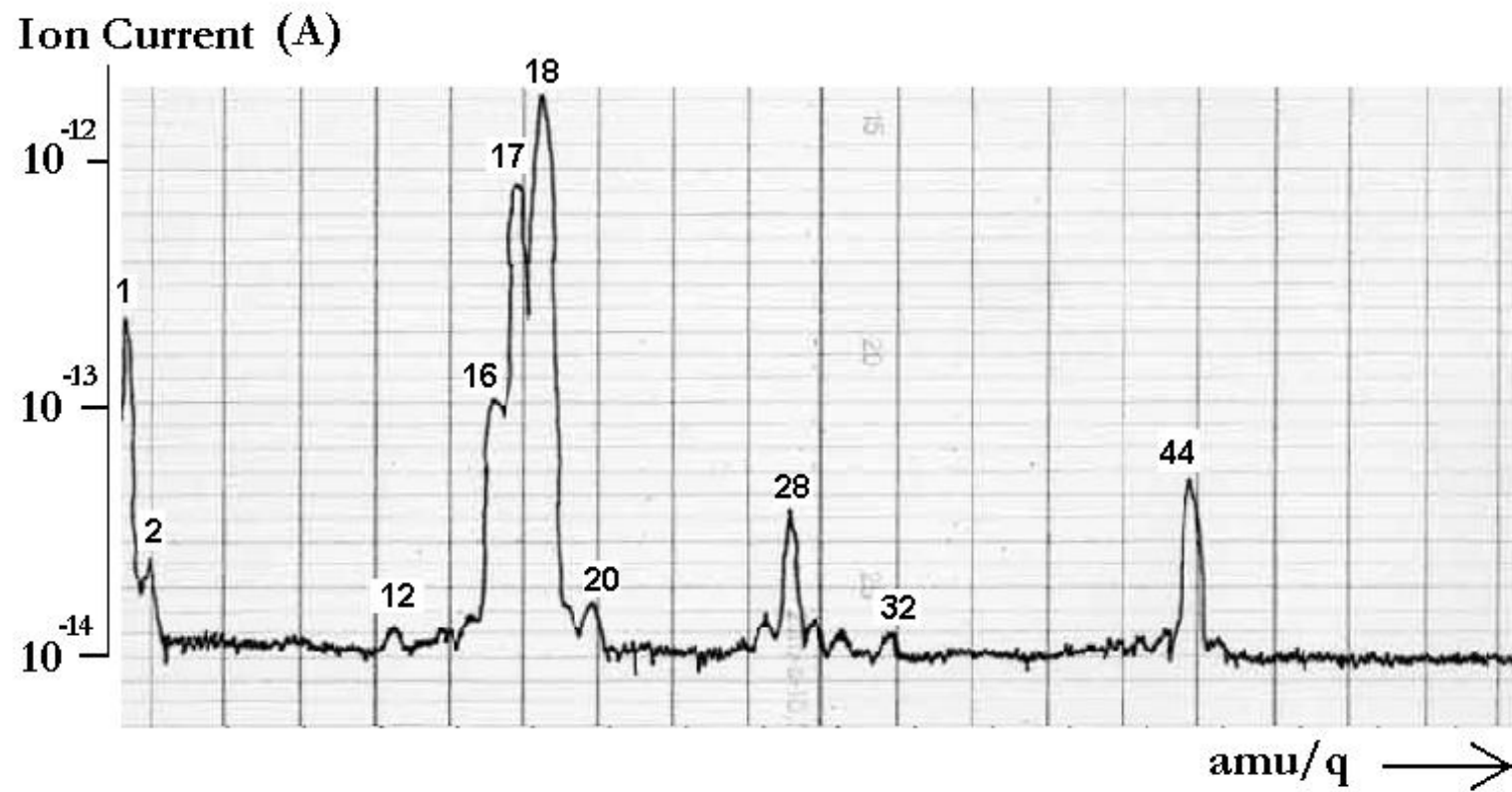
Στα σχήματα 2.10 – 2.11 φαίνεται το φάσμα του αερίου SF_6 πριν και μετά την θέρμανση στους $385^\circ C$ και διάρκειας 5 ωρών. Τα ιόντα που αντιστοιχούν στις κυριότερες κορυφές καταγράφονται στον πίνακα 2.10. Τα θραύσματα του SF_6 που περιέχουν το ισότοπο ^{34}S (αναλογία στη φύση 4%) δίνουν κορυφές μετατοπισμένες κατά δύο μονάδες (απλά ιονισμένο) ή κατά μία μονάδα (διπλά ιονισμένο) προς στα δεξιά σε σχέση με τα ιόντα του ^{32}S . Για το θερμασμένο αέριο, σημειώνονται η αύξηση της κορυφής στην θέση amu/q = 64 και την εμφάνιση νέων κορυφών στις θέσεις amu/q = 60 και 66. Παρατίθενται επίσης για λόγους σύγκρισης στα σχήματα 2.12 – 2.13 τα φάσματα αερίου SF_6 πριν και μετά την θέρμανση στους $450^\circ C$, που προέκυψαν από παλιότερη σειρά πειραμάτων.

Πίνακας 2.10.: Τα ιόντα που αντιστοιχούν στις κυριότερες κορυφές του φάσματος

| | | | | | | | |
|--------------|-------------------------------|------------------------------|---------------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------------------|--------------------------------|
| amu/q | 14 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 25.5 |
| ιόν | N ⁺ | O ⁺ | OH ⁺ | H ₂ O ⁺ | F ⁺ | HF ⁺ | SF ⁺⁺ |
| amu/q | 28 | 32 | 35 | 38 | 44.5 | 48 | 51 |
| ιόν | N ₂ ⁺ | S ⁺ | SF ₂ ⁺⁺ | F ₂ ⁺ | SF ₃ ⁺⁺ | SO ⁺ | SF ⁺ |
| amu/q | 54 | 60 | 64 | 66 | 67 | 70 | 83 |
| ιόν | SF ₄ ⁺⁺ | COS ⁺ | SO ₂ ⁺ | COF ₂ ⁺ | SOF ⁺ | SF ₂ ⁺ | SO ₂ F ⁺ |
| amu/q | 86 | 89 | 102 | 105 | 108 | 127 | 131 |
| ιόν | SOF ₂ ⁺ | SF ₃ ⁺ | SO ₂ F ₂ ⁺ | SOF ₃ ⁺ | SF ₄ ⁺ | SF ₅ ⁺ | SO ₅ F ⁺ |

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, το αέριο περιέχει οξυθιοριούχες ενώσεις της μορφής SO_xF_y σε μικρή συγκέντρωση, τόσο πριν όσο και μετά την θέρμανση. Η αύξηση της κορυφής στη θέση 64 από 2·10⁻¹⁴ A σε 4·10⁻¹³ A μετά τη θέρμανση, δείχνει αύξηση της συγκέντρωσης του SO₂⁺ κατά έναν παράγοντα 20 ή περισσότερο. Παρατηρείται επίσης αύξηση του SO⁺ σε μικρότερο βαθμό. Οι νέες κορυφές αντιστοιχούν πιθανόν στα ιόντα σουλφίδιο του καρβονυλίου COS⁺ για τη θέση 60 και φθορίδιο του καρβονυλίου COF₂⁺ για τη θέση 66. Τα ιόντα άνθρακα που απαιτούνται για το σχηματισμό αυτών των ιόντων μπορεί να δημιουργήθηκαν ως παραπροϊόν χημικής προσβολής των εσωτερικών χαλύβδινων τοιχωμάτων του θαλάμου από το HF.

Η αύξηση του SO⁺ και του SO₂⁺ παρατηρείται επίσης στο φάσμα του αερίου που θερμάνθηκε στους 450°C, όχι όμως και η εμφάνιση των κορυφών 60 και 66. Υπάρχει επίσης, μία κορυφή στη θέση 85, της οποίας το ύψος ποικίλει και θα μπορούσε ίσως να αποδοθεί στην ασταθή ρίζα H₂SO₂F⁺ που προέρχεται από υβριδικό τροχιακό sp³ του ατόμου S. Επίσης, μετά την θέρμανση, γίνεται αντιληπτή η ύπαρξη του SO₃⁺ σε ιδιαίτερα χαμηλή συγκέντρωση στην θέση 80.



Σχήμα 2.9: Φάσμα Κενού

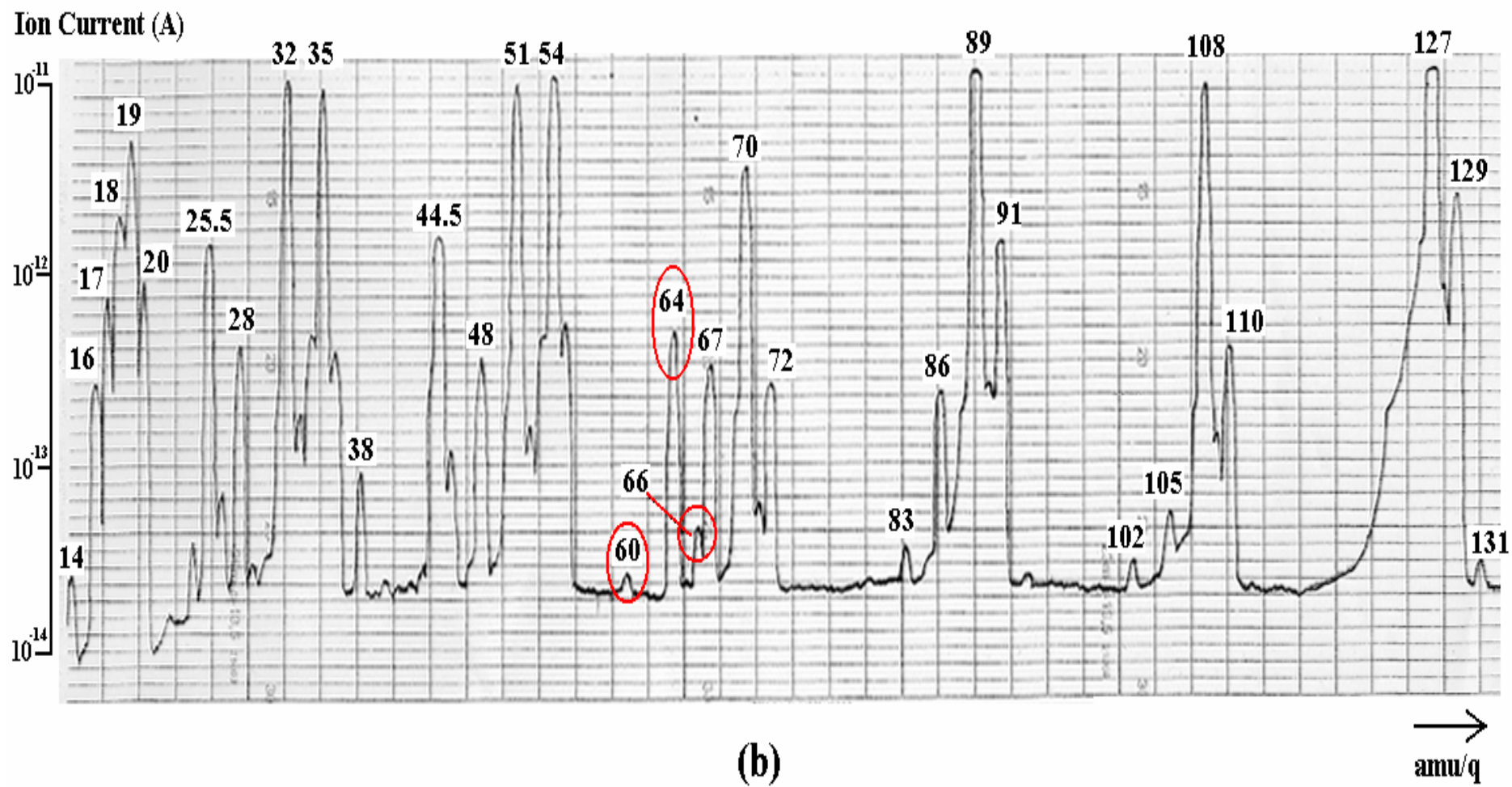
Ion Current (A)



(a)

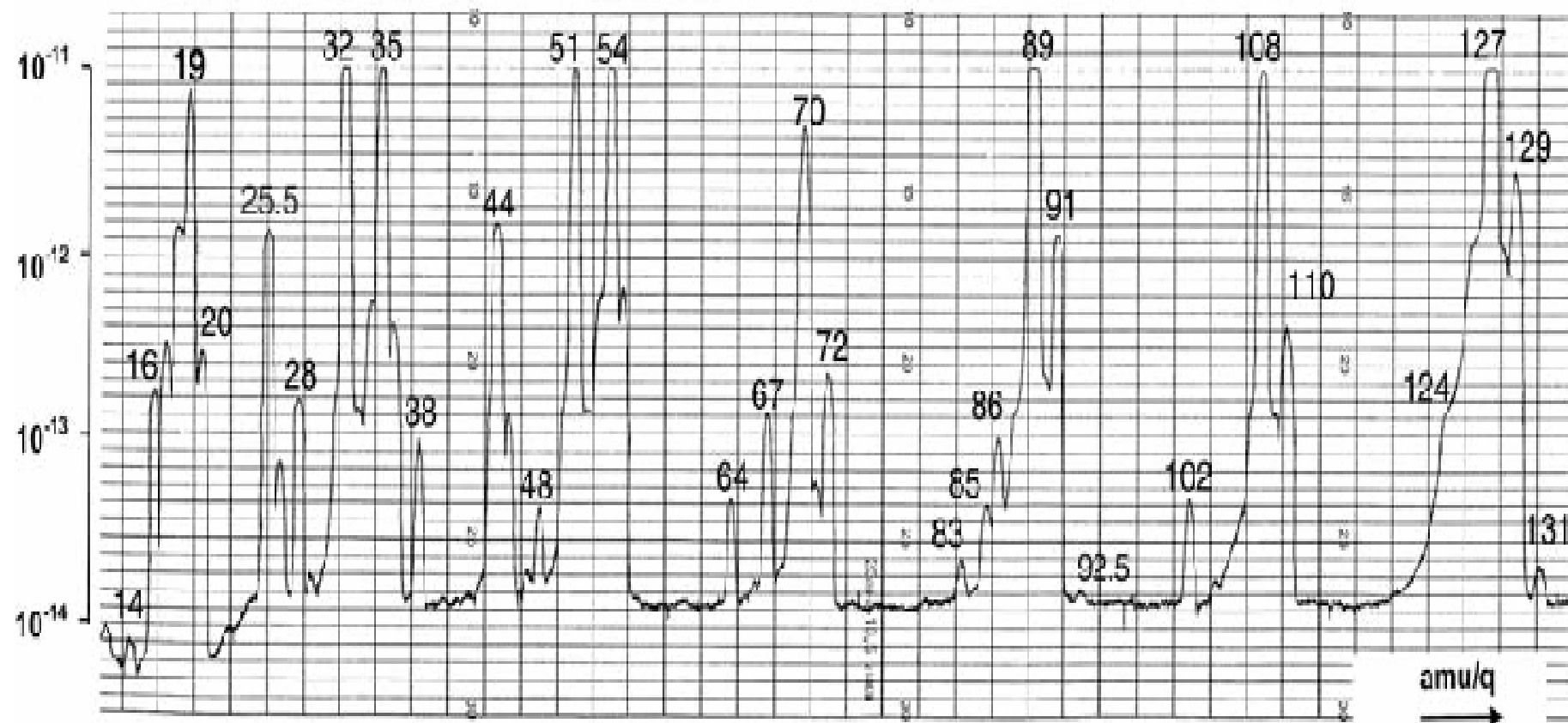
→
amu/q

Σχήμα 2.10: Φάσμα μη θερμασμένου αερίου SF_6 για το πείραμα των $385^\circ C$

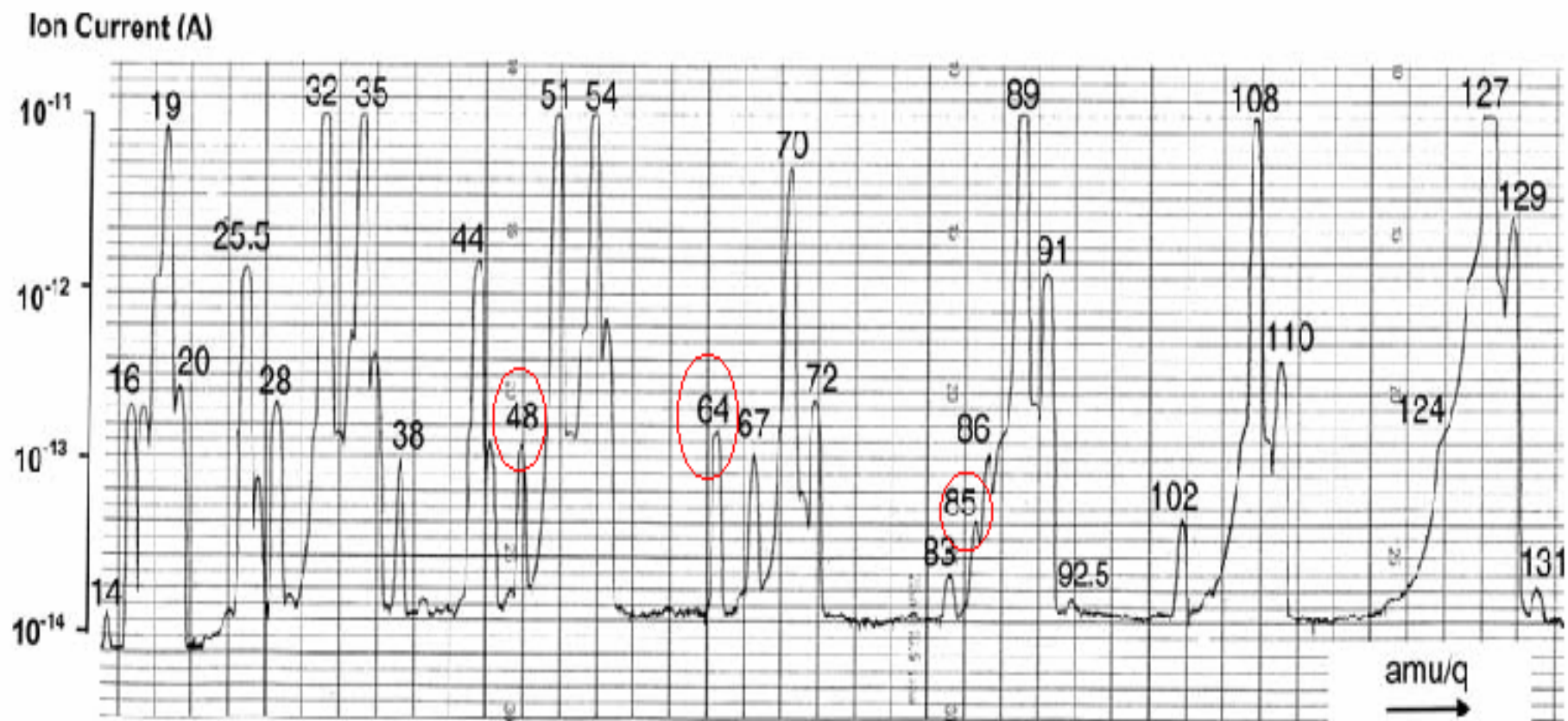


Σχήμα 2.11: Φάσμα θερμασμένου αερίου SF_6 για το πείραμα των $385\text{ }^\circ\text{C}$

Ion Current (A)



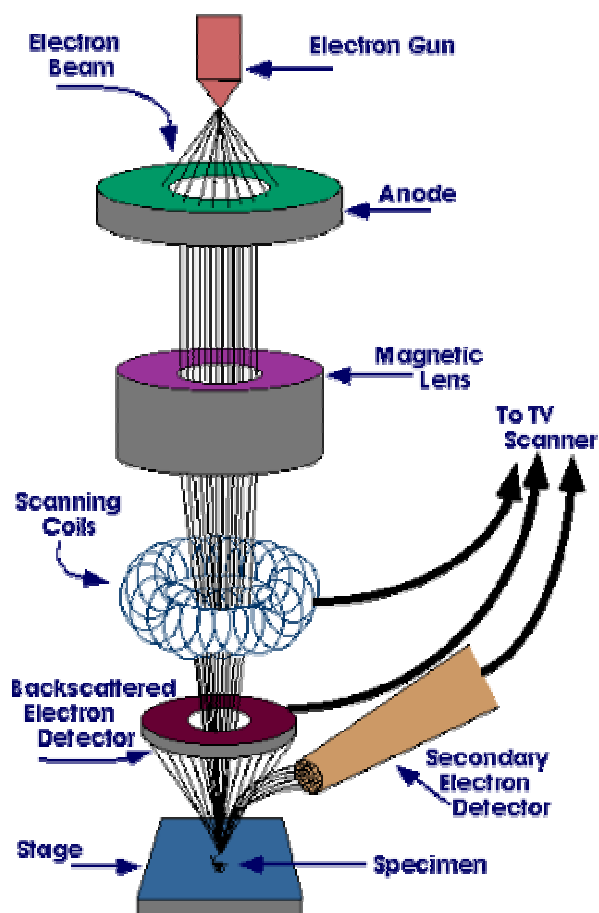
Σχήμα 2.12: Φάσμα μη θερμασμένου αερίου SF_6 για το πείραμα των $450^\circ C$



Σχήμα 2.13: Φάσμα θερμασμένου αερίου SF_6 για το πείραμα των $450^\circ C$

5.6. ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ (SEM) ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕ ΔΙΑΣΠΟΡΑ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΑΚΤΙΝΩΝ X (EDS)

Η Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy - SEM) είναι μία απεικονιστική τεχνική που επιτυγχάνει μεγάλες τιμές μεγέθυνσης. Το SEM χρησιμοποιεί ηλεκτρόνια αντί για φωτόνια για τον σχηματισμό μιας εικόνας. Μία δέσμη ηλεκτρονίων παράγεται στο πάνω μέρος της διάταξης μέσω της θέρμανσης ενός μεταλλικού νήματος. Η δέσμη ηλεκτρονίων ακολουθεί μια κατακόρυφη διαδρομή διαμέσου του σωλήνα του μικροσκοπίου, στον οποίο προηγουμένως έχουμε δημιουργήσει κενό. Το κενό αυτό αποσκοπεί κατά πρώτο λόγο στην αποφυγή του παρεμποδισμού της δέσμης από αιωρούμενα σωματίδια και κατά δεύτερον στην αποτροπή του ιονισμού τους. Ο καθορισμός της πορείας των ηλεκτρονίων επιτυγχάνεται με την βοήθεια ηλεκτρομαγνητικών φακών οι οποίοι εστιάζουν και κατευθύνουν την δέσμη προς το δείγμα. Με την πρόσκρουση της δέσμης στο δείγμα, άλλα ηλεκτρόνια – δευτερογενή- εκτοξεύονται από το δείγμα λόγω του φαινομένου της σκέδασης. Αυτά τα ηλεκτρόνια συλλέγονται από ανιχνευτές που τα μετατρέπουν σε ηλεκτρικό σήμα που στέλνεται σε μία οθόνη όπου προβάλλεται η εικόνα του δείγματος. Οι μεγεθύνσεις που μπορούν να επιτευχθούν μ' αυτήν την μέθοδο είναι της τάξης των μερικών χιλιάδων.



Σχήμα 2.14: Σχηματική αναπαράσταση διάταξης SEM

Επειδή το SEM χρησιμοποιεί ηλεκτρόνια για την παραγωγή της εικόνας, απαιτείται τα δείγματα να είναι αγωγιμα. Προκειμένου να απεικονίσουμε τα μη αγωγιμα υλικά πρέπει να δημιουργήσουμε στην επιφάνεια τους μία αγωγιμη επικάλυψη.

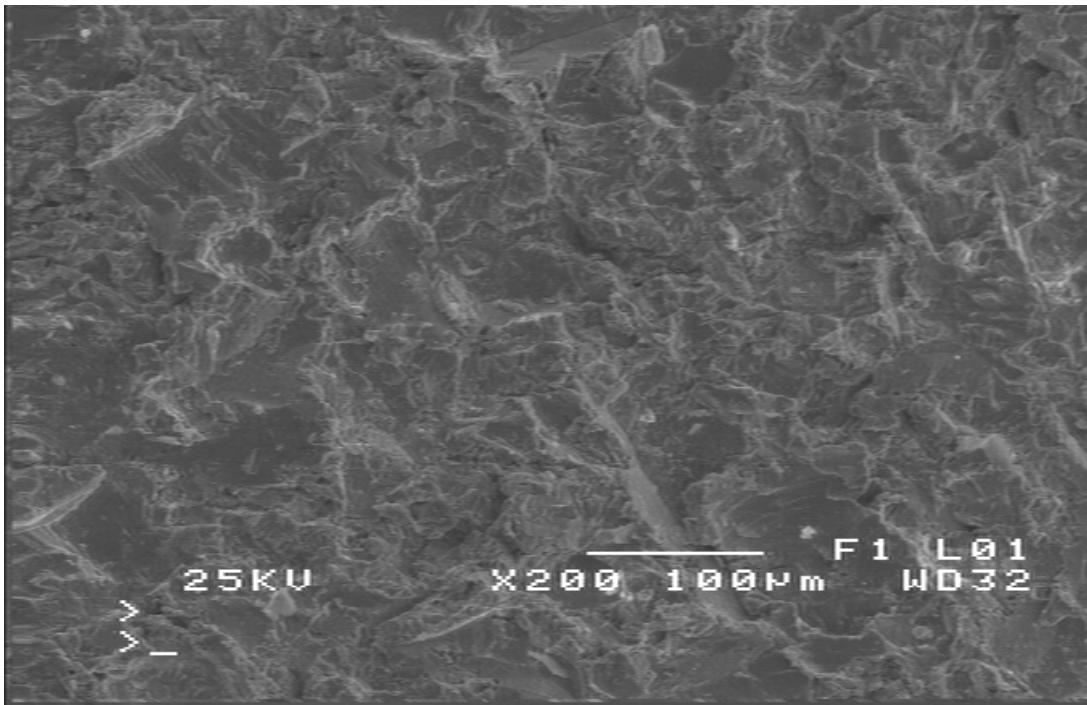
Λόγω της πρόσκρουσης της δέσμης των ηλεκτρονίων στην επιφάνεια του δείγματος εκπέμπονται και ακτίνες X. Οι ακτίνες αυτές είναι δυνατόν να συλλεχθούν από έναν άλλο ανιχνευτή και να δώσουν πληροφορίες για την ατομική σύσταση της επιφάνειας. Η τεχνική αυτή ονομάζεται Ανάλυση με Διασπορά Ενέργειας Ακτίνων X (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy – EDS)

Καθώς η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος, προκαλείται φθορισμός με την μορφή ακτίνων X από τα άτομα της επιφάνειας. Η ενέργεια του κάθε φωτονίου είναι χαρακτηριστική του στοιχείου που το παράγει. Το σύστημα της EDS μικροανάλυσης συλλέγει αυτά τα φωτόνια, τα ταξινομεί κατά ενέργεια και κάνει γραφική παράσταση της κατανομής των ενεργειών τους. Κατόπιν, αναγνωρίζει τα στοιχεία που αντιστοιχούν στις κορυφές του γραφήματος. Τα δεδομένα του EDS συγκρίνονται με ήδη γνώστα πρότυπα ώστε να προκύψει μία πλήρης ποσοτική ανάλυση της ατομικής σύστασης του δείγματος.

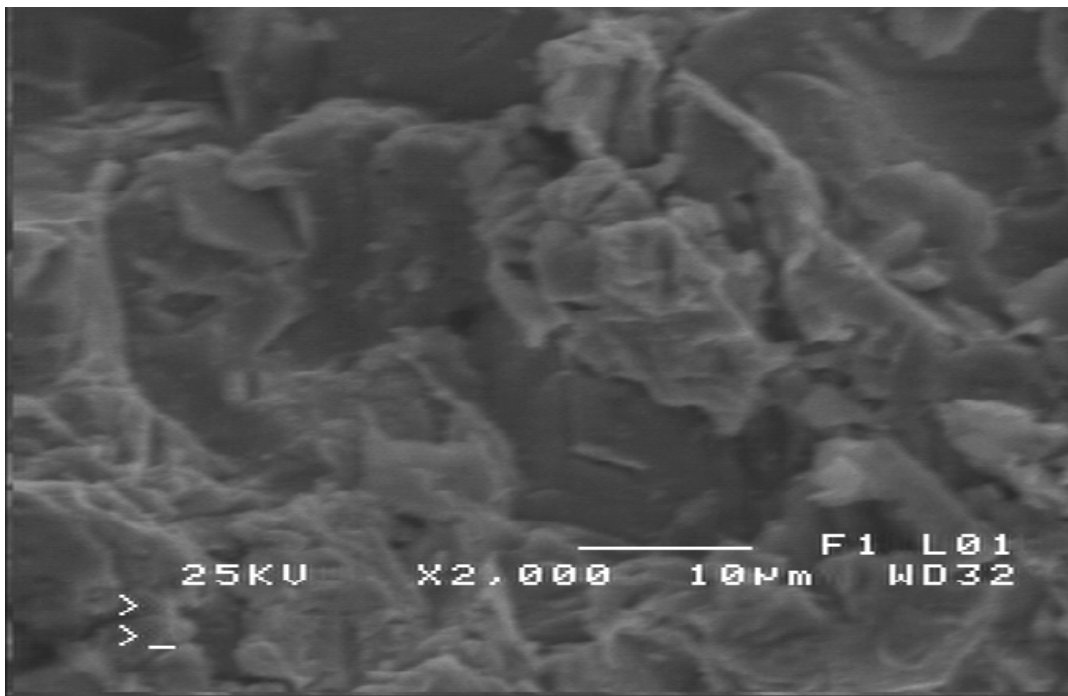
Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο που χρησιμοποιήθηκε για την φωτογράφιση των δειγμάτων είναι τύπου JSM-6100 της εταιρίας JEOL. Το όργανο έχει ενσωματωμένη μία διάταξη ανάλυσης EDS. Οι εικόνες που δίνει το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, μπορούν είτε να εκτυπωθούν ή να τις λάβουμε σε ηλεκτρονική μορφή. Τα αποτελέσματα του EDS είναι το γράφημα της ενεργειακής κατανομής των φωτονίων, που περιλαμβάνει την ταυτοποίηση των κορυφών, και ο πίνακας που δείχνει τα δεδομένα της ποσοτικής ανάλυσης των στοιχείων.

5.6.1. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΧΑΛΚΟΥ

Οι μετρήσεις SEM πραγματοποιήθηκαν σε δοκίμιο χαλκού που θερμάνθηκε στους 355°C και είχε εμφανή ίχνη χημικής προσβολής. Παρατίθενται φωτογραφίες του δείγματος σε μεγεθύνσεις x200 και x2000. Από τις φωτογραφίες (2.9 – 2.10) δεν παρατηρούμε κάποια ιδιαίτερα χαρακτηριστικά στην επιφάνεια του δοκιμίου.

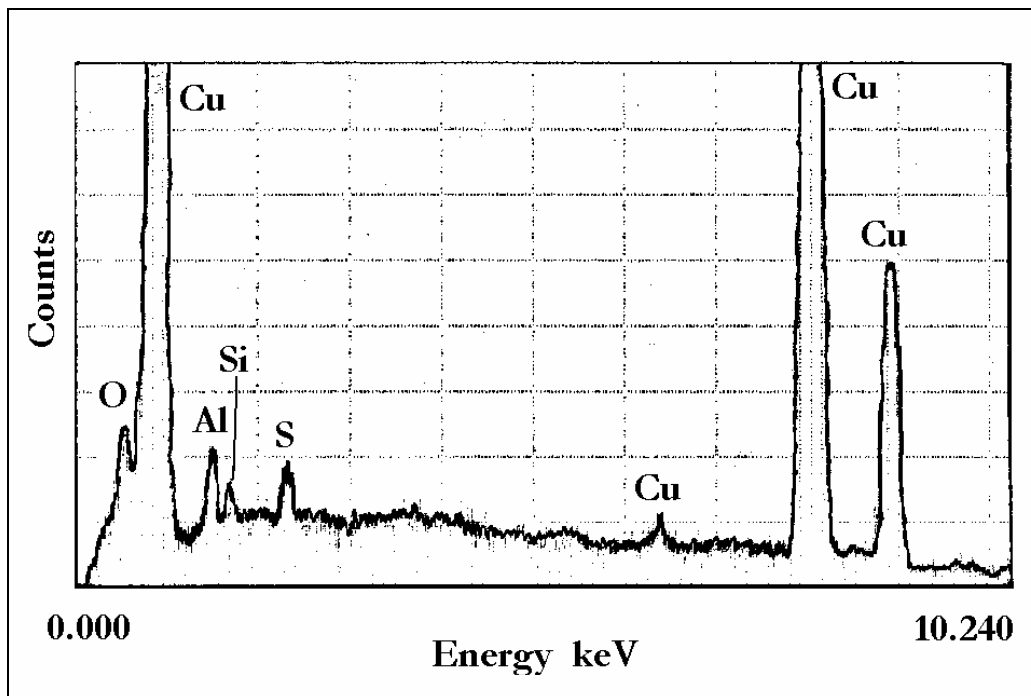


Εικόνα 2.9: Φωτογραφία δείγματος χαλκού θερμασμένο στους 355 °C (μεγέθυνση x200)



Εικόνα 2.10: Φωτογραφία δείγματος χαλκού θερμασμένο στους 355 °C (μεγέθυνση x2000)

Παράλληλα όμως με την φωτογράφιση, πραγματοποιήθηκε ανάλυση EDS σε διάφορα σημεία του δοκιμίου. Τα ποσοτικά αποτελέσματα των αναλύσεων βρίσκονται συγκεντρωτικά στον πίνακα 2.11, ενώ στο σχήμα 2.15 φαίνεται ένα τυπικό διάγραμμα των κορυφών όπου σημειώνονται τα αντίστοιχα στοιχεία. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα αυτά, ανιχνεύεται θείο στην επιφάνεια σε ατομική αναλογία έως 2.5%. Αντίθετα, δεν ανιχνεύεται καθόλου φθόριο. Ανιχνεύονται επίσης, αλουμίνιο και πυρίτιο σε μεταβλητές αναλογίες (της τάξης του 5% και 1.5% αντίστοιχα) που κατά πάσα πιθανότητα αποτελούν υπολείματα της διαδικασίας της ψηγματοβόλησης. Η παρουσία του οξυγόνου θα μπορούσε να αποδοθεί εν μέρει στα υπολείματα αυτά και εν μέρει σε διαδικασίες απορρόφησης αερίων ή υγρασίας από την επιφάνεια. Σύμφωνα με αυτά τα δεδομένα, οι πιο πιθανές ενώσεις στην επιφάνεια είναι οι 2 τύποι θειούχου χαλκού, CuS και Cu_2S , που μετά από έκθεση στην ατμόσφαιρα, μετατρέπονται στην πιο σταθερή ένωση CuSO_4 .



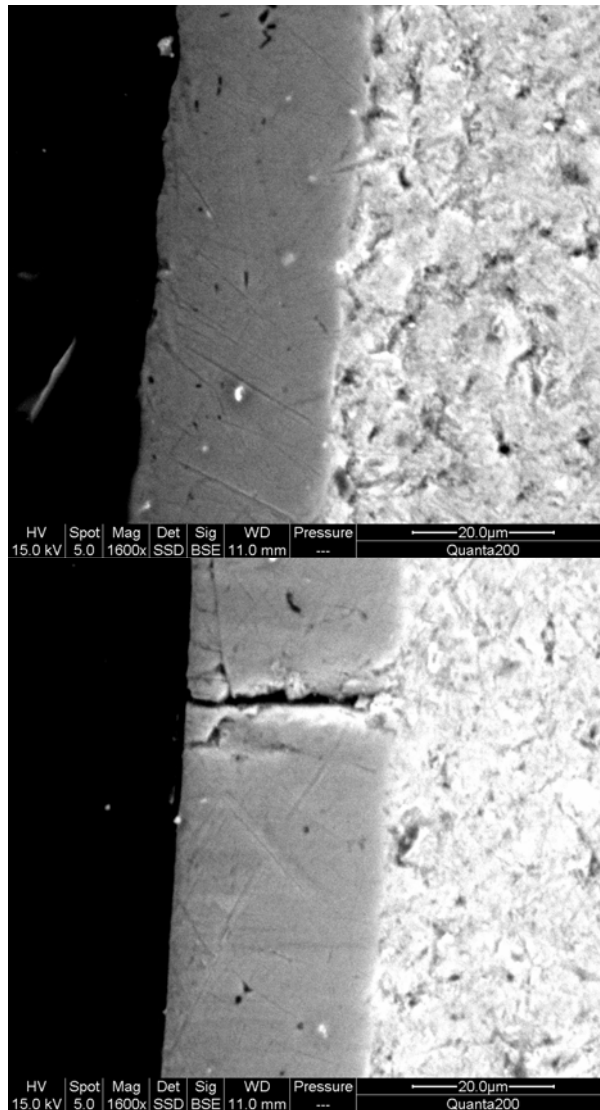
Σχήμα 2.15: Τυπικό διάγραμμα ανάλυσης EDS δείγματος χαλκού μετά από θέρμανση στους 355 °C (Διακρίνονται οι κορυφές που αντιστοιχούν στα διάφορα στοιχεία.)

Πίνακας 2.11: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα ανάλυσης EDS για διάφορα σημεία της επιφάνειας δείγματος χαλκού μετά από θέρμανση στους 355 °C

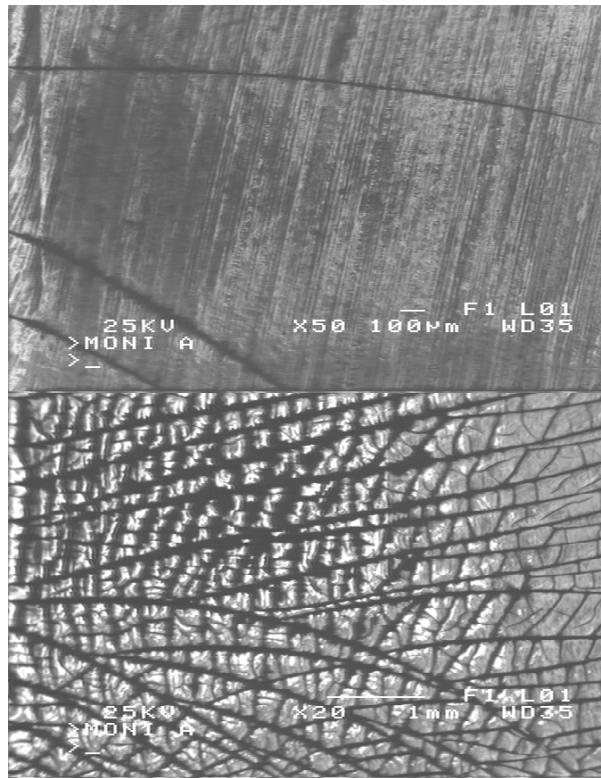
| Test | Cu (%at) | S (%at) | Al (%at) | Si (%at) |
|------|----------|---------|----------|----------|
| A | 93.01 | 1.17 | 5.32 | 0.50 |
| B | 97.91 | 1.41 | 0.68 | 0.00 |
| Γ | 90.47 | 0.27 | 9.25 | 0.00 |
| E | 91.13 | 2.08 | 5.12 | 1.67 |
| Z | 90.89 | 2.08 | 2.08 | 1.67 |
| H | 79.45 | 1.71 | 5.07 | 1.26 |
| Θ | 90.29 | 1.97 | 5.81 | 1.45 |
| I | 92.00 | 2.68 | 3.56 | 1.76 |
| K | 94.53 | 0.91 | 3.61 | 0.96 |

5.6.2. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ

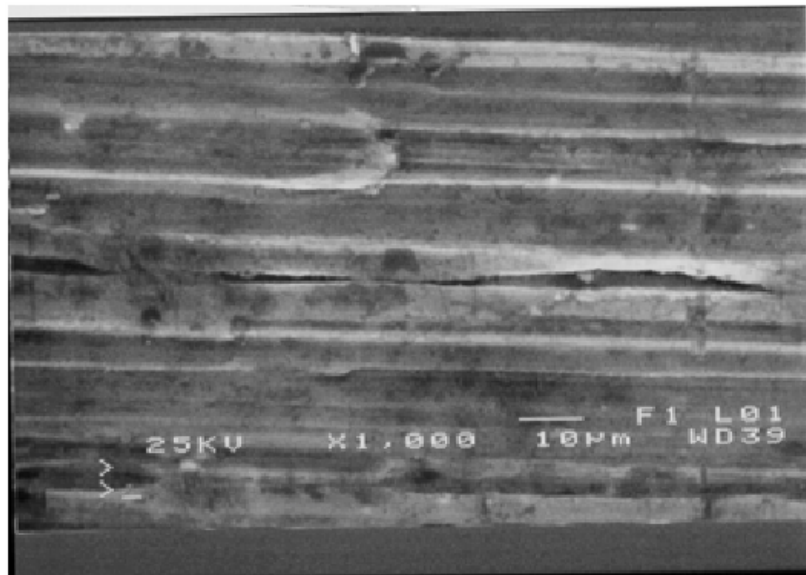
Ανάλυση SEM/EDS πραγματοποιήθηκε σε όλους τους τύπους δειγμάτων αλουμινίου πριν και μετά την θέρμανση παρουσία SF₆ στους 405°C. Στις φωτογραφίες που ακολουθούν φαίνονται οι επιφάνειες και τομές ορισμένων δειγμάτων.



Εικόνα 2.11: Τομή δείγματος Al_2O_3 σε Al πριν (αριστερά) και μετά (δεξιά) τη θέρμανση σε SF_6 , (μεγέθυνση $\times 1600$). Το στρώμα οξειδίου φαίνεται στην αριστερή πλευρά της τομής. Παρατηρούμε τη ρωγμή στο οξείδιο μετά τη θέρμανση και την αλλαγή μορφής στην επιφάνεια.



Εικόνα 2.12: Επιφάνεια δείγματος $Al_2O_3 \cdot H_2O$ σε Al πριν (αριστερά, μεγέθυνση $\times 50$) και μετά (δεξιά, μεγέθυνση $\times 20$) τη θέρμανση σε SF_6 . Παρόλη τη διαφορά μεγέθυνσης, φαίνεται ότι οι ρωγμές στην επιφάνεια έχουν αυξηθεί.



Εικόνα 2.13: Επιφάνεια δείγματος $Al-Mg$ 5054 μετά τη θέρμανση σε SF_6 (Μεγέθυνση $\times 1000$). Φαίνονται τα λεπτά στρώματα ζελατινοειδούς υφής αποτελούμενα πιθανότατα από AlF_3 .

Τα ποσοτικά αποτελέσματα της ανάλυσης όσον αφορά την παρουσία θείου και φθορίου στην επιφάνεια των δειγμάτων παρουσιάζονται στον πίνακα 2.12.

Πίνακας 2.12: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα ανάλυσης EDS για διάφορα σημεία της επιφάνειας δείγματος αλουμινίου μετά από θέρμανση στους 355 °C

| Είδος επιφάνειας | S% κ.β. (πριν) | S% κ.β. (μετά) | F% κ.β. (πριν) | F% κ.β. (μετά) |
|--------------------------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Αλουμίνιο 99.6% | 0 | 16.5 | 0 | 2 |
| Al ₂ O ₃ | 15.26 | 14 | 0 | 0 |
| Al ₂ O ₃ ·H ₂ O | 16.49 | 15.82 | 0 | 9.86 |

Με βάση τα αποτελέσματα αυτά, φαίνεται ότι η μόνη επιφάνεια που προσβλήθηκε ήταν η Al₂O₃·H₂O, όπως φαίνεται από την σημαντική αύξηση του φθορίου. Η αφαίρεση των μορίων νερού κατά την θέρμανση αποκαλύπτει μια πολύ ενεργή επιφάνεια Al₂O₃ η οποία αντιδρά με το φθόριο και δημιουργεί AlF₃.

Το θείο που ανιχνεύεται στα δοκίμια τύπου Al₂O₃, τόσο πριν όσο και μετά την θέρμανση, οφείλεται σε θειικά ιόντα που εναποτέθηκαν κατά την διαδικασία της ανοδικής οξειδωσης.

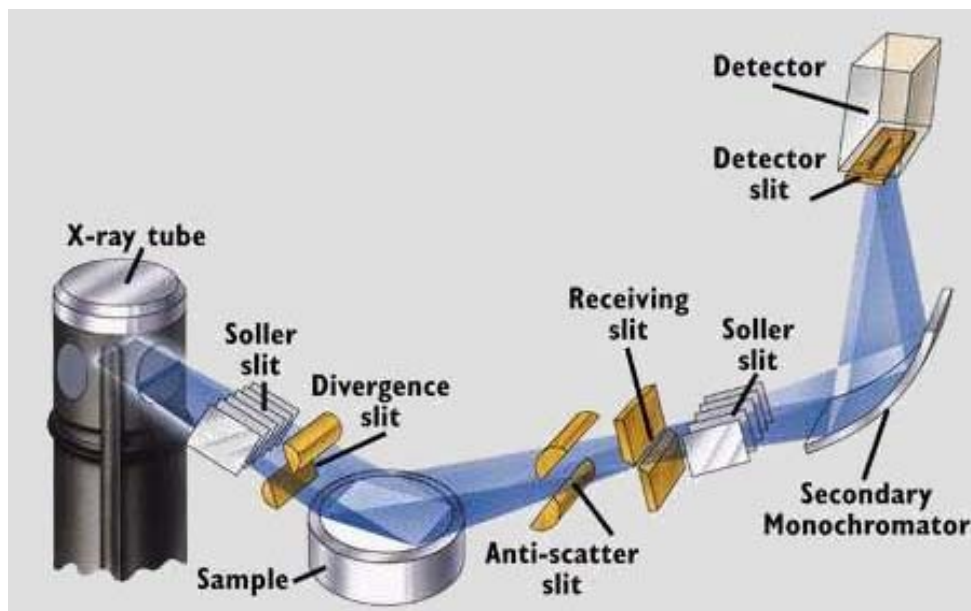
Στα δοκίμια του κράματος Al – Mg ανιχνεύτηκε φθόριο πιθανότατα και πάλι με την μορφή AlF₃. Στην περίπτωση αυτή, η προσβολή είναι ορατή στις φωτογραφίες SEM ως λεπτά στρώματα πάνω στην επιφάνεια του δοκιμίου.

5.7. ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΟ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗΣ ΑΚΤΙΝΩΝ X (XRD)

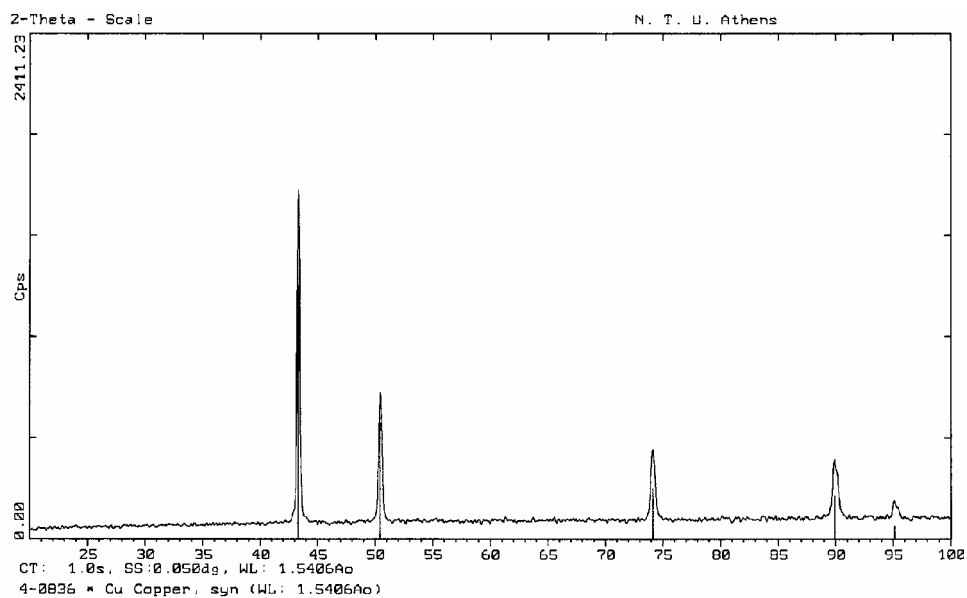
Η εξέταση ενός δείγματος με περίθλαση ακτίνων X είναι μία διαδεδομένη μέθοδος ποιοτικής χημικής ανάλυσης. Χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των χημικών ενώσεων που συνιστούν το υπό εξέταση δείγμα και της κρυσταλλικής δομής του. Βασίζεται στην ακτινοβολήση του υλικού με ακτίνες X υπό συγκεκριμένη γωνία και στην μέτρηση της ισχύος που περιθλάται στις διάφορες γωνίες. Ανάλογα με την μορφή του κρυσταλλικού πλέγματος στην επιφάνεια του υλικού μας, εμφανίζονται κορυφές διαφορετικής έντασης σε διαφορες γωνίες περίθλασης.

Ο προσδιορισμός της χημικής σύστασης του δείγματος επιτυγχάνεται με την σύγκριση των κορυφών που προέκυψαν με τις γνωστές κορυφές που είναι αποθηκευμένες σε μία βάση δεδομένων. Στην περίπτωση ανίχνευσης περισσότερων χημικών ενώσεων, ισχυρότερες είναι οι κορυφές των ενώσεων με την μεγαλύτερη αναλογία. Η μέθοδος περιορίζεται στην ανίχνευση κρυσταλλικών ενώσεων που έχουν επίπεδη επιφάνεια και το πάχος τους υπερβαίνει μία τιμή κατωφλίου.

Για την ανάλυση XRD χρησιμοποιήθηκε το όργανο τύπου Siemens 5000. Ο έλεγχος του οργάνου και η καταγραφή των τιμών γίνεται μέσω υπολογιστή με την βοήθεια του λογισμικού Diffrac-AT. Το ίδιο λογισμικό περιλαμβάνει και τη βάση δεδομένων για τον προσδιορισμό των κορυφών.



Σχήμα 2.16: Σχηματική αναπαράσταση διάταξης XRD



Σχήμα 2.17: Αποτελέσματα XRD για δοκίμιο χαλκού θερμασμένο στους 355 °C

Ανάλυση XRD πραγματοποιήθηκε μόνο σε δοκίμιο χαλκού που θερμάνθηκε στους 355°C παρουσία SF₆. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο σχήμα 2.17. Οι μοναδικές κορυφές που διακρίνονται είναι αυτές του χαλκού που αποτελεί το υπόστρωμα του δείγματος, αν και η προσβολή στην επιφάνεια είναι ορατή. Αυτό σημαίνει ότι οι εναποθέσεις στην επιφάνεια του δοκιμίου είτε είναι άμορφες (οπότε δεν έχουν

κρυσταλλική δομή) είτε το πάχος τους είναι πολύ μικρό για να δώσει ανιχνεύσιμες κορυφές.

Επομένως, η ανάλυση αυτή δεν μπορεί να μας δώσει σαφή αποτελέσματα για την φύση του στρώματος της εναπόθεσης του δοκιμίου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

3.1. ΔΟΚΙΜΙΑ ΧΑΛΚΟΥ

Τα δοκίμια Cu υφίστανται χημική προσβολή από το SF₆ υπό συνθήκες θέρμανσης στους 300°C και άνω, διάρκειας 5h. Η προσβολή αυτή φαίνεται ότι ξεκινά από ορισμένα σημεία της επιφάνειας και επεκτείνεται. Σε θερμοκρασίες 350°C και άνω, η επίδραση είναι αρκετά έντονη ώστε η προσβολή να γίνεται ορατή σε όλη την επιφάνεια. Τα δοκίμια παρουσιάζουν μικρή αύξηση μάζας, πράγμα που υποδηλώνει την ύπαρξη λεπτού στρώματος επικαθήσεων στην επιφάνεια. Τα αποτελέσματα της εξέτασης EDS έδειξαν ότι στις επιφάνειες με έντονα ίχνη προσβολής ανιχνεύονται τα στοιχεία θείο και οξυγόνο (το τελευταίο ίσως είναι υπόλειμμα της ψηγματοβόλησης, όπως το πυρίτιο και το αλουμίνιο που επίσης ανιχνεύονται). Επομένως, οι πιθανότερες ενώσεις είναι οι δύο τύποι θειούχου χαλκού (CuS, Cu₂S) και ο θειικός χαλκός (CuSO₄). Η εξέταση με XRD δεν έδειξε ποια από τις παραπάνω ενώσεις επικρατεί, πιθανότατα επειδή το πάχος του στρώματος επικάλυψης είναι ιδιαίτερα λεπτό.

Δεδομένου ότι η πυκνότητα του CuS είναι 4.8g/cm³ και του Cu₂S είναι 5.5g/cm³, θεωρώντας μια μέση πυκνότητα 5g/cm³ μπορεί να εκτιμηθεί χονδρικά το πάχος του στρώματος αυτού. Υπολογίζοντας την επιφάνεια διαφόρων δοκιμίων (που κυμαίνεται από 5cm² έως 23cm²) και την αντίστοιχη αύξηση μάζας (που κυμαίνεται από 0.0001g έως 0.0006g) προκύπτουν τιμές πάχους μεταξύ 4·10⁻⁶cm και 1.1·10⁻⁵cm (ή 0.04μm έως 0.11μm). Υπενθυμίζεται για λόγους σύγκρισης ότι το πάχος του φύλλο χαλκού είναι 0.12mm ή 120μm.

3.2. ΔΟΚΙΜΙΑ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ

Για τα δοκίμια καθαρού αλουμινίου οι ενδείξεις προσβολής είναι διαφορετικές (σημειώνεται μικρή μείωση της μάζας στην περίπτωση των 355°C και παρουσία θείου στις επιφάνειες στην περίπτωση των 405°C) και δεν δίνουν γενικεύσιμα συμπεράσματα. Τα ανοδιωμένα δοκίμια (επιφάνεια Al₂O₃) παρουσιάζουν ελαφριά αύξηση μάζας και αλλαγή μορφής στην επιφάνεια, αλλά η συγκέντρωση θείου δεν μεταβλήθηκε και δεν βρέθηκε φθόριο.

Τα ανοδιωμένα και σφραγισμένα δοκίμια (επιφάνεια Al₂O₃·H₂O) επηρεάζονται με αρκετά συστηματικό τρόπο. Συγκεκριμένα, κατά την θέρμανση το στρώμα υδροξειδίου του αλουμινίου Al(OH)₃ χάνει ορισμένα μόρια νερού αποκαλύπτοντας έτσι μια πολύ ενεργό επιφάνεια Al₂O₃. Η επιφάνεια αυτή δεσμεύει άτομα φθορίου σχηματίζοντας AlF₃, η συνολική όμως μεταβολή της μάζας είναι αρνητική. Μετά την εξαγωγή από το θάλαμο, ατμοσφαιρικά αέρια προσροφούνται στην επιφάνεια και αυτό δικαιολογεί την ακόλουθη μικρή αύξηση της μάζας.

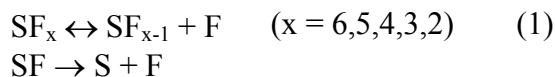
Τα δοκίμια κράματος Al-Mg 5054 προσβάλλονται επίσης από το φθόριο, σχηματίζοντας λεπτά στρώματα AlF₃ ζελατινοειδούς υφής, τα οποία αποσπώνται εύκολα από την επιφάνεια και δεν προκαλούν αισθητή αύξηση μάζας.

3.3. ΦΑΣΜΑ ΑΕΡΙΟΥ SF₆

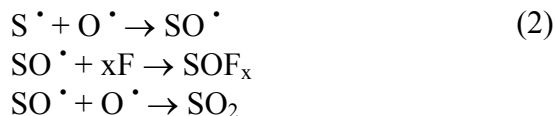
Το αέριο SF₆ που μελετήθηκε περιέχει οξυφθοριούχες ενώσεις της μορφής SO_xF_y σε μικρή συγκέντρωση, τόσο πριν όσο και μετά τη θέρμανση. Η κύρια συστηματική μεταβολή είναι η αύξηση της συγκέντρωσης των οξειδίων του θείου SO⁺ και SO₂⁺, ενώ στους 450°C βρίσκεται και πολύ μικρή ποσότητα SO₃⁺. Στην περίπτωση των 385°C εμφανίζονται τα ιόντα COS⁺ και COF₂⁺, πιθανόν μέσω χημικής προσβολής του χάλυβα από το HF, ενώ στους 450°C παρατηρείται μια κορυφή μεταβλητού ύψους που ίσως αντιστοιχεί στην ασταθή ρίζα H₂SO₂F⁺.

3.4. ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΟΥ SF₆ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

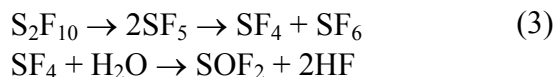
Με βάση τα παραπάνω, μπορεί να υποστηριχθεί ότι υπό συνθήκες θερμικής καταπόνησης, το αέριο SF₆ είναι δυνατόν να διασπάται σύμφωνα με τις ακόλουθες χημικές εξισώσεις:



Τα συστατικά στοιχεία S και F μπορούν να αντιδράσουν με τις διαθέσιμες ρίζες οξυγόνου προς το σχηματισμό οξειδίων του θείου και οξυφθοριούχων ενώσεων:



Εναλλακτικά, οι οξυφθοριούχες ενώσεις είναι δυνατό να παράγονται ως προϊόντα διάσπασης της ακόλουθης αλυσίδας αντιδράσεων, που ξεκινά από τους 250°C:



Το θείο επίσης δεσμεύεται στην επιφάνεια του χαλκού, δημιουργώντας θειούχο χαλκό (I) και (II):



Με την παρουσία οξυγόνου που έχει προσροφηθεί στην επιφάνεια του δείγματος, ή όταν ο θειούχος χαλκός εκτίθεται στην ατμόσφαιρα, μπορεί να μετατραπεί στη σταθερότερη θειική ένωση:



Το φθόριο μπορεί να αντιδράσει απευθείας με το H₂ σχηματίζοντας HF, το οποίο προσβάλλει κυρίως τις χαλύβδινες επιφάνειες. Επιπλέον, ο μαλακός χάλυβας (mild steel), που περιέχει έως και 0.15% άνθρακα, υπό συνθήκες υψηλών τάσεων είναι δυνατό να παρέχει ιόντα άνθρακα, τα οποία αντιδρούν με το φθόριο σχηματίζοντας CF₄. Το φθόριο αντιδρά επίσης με το αλουμίνιο σχηματίζοντας AlF₃ με τη μορφή ημιδιαφανών λεπτών κρυστάλλων, χωρίς εμφανή χρωματική διαφοροποίηση στη μεταλλική επιφάνεια.

Πίνακας 3.1: Επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις διαφόρων ενώσεων σε χρησιμοποιημένο SF₆ που προέρχεται από πεδία δοκιμών.

| Ένωση | IEC 60480 | Συμπεριφορά |
|------------------------------------------|--------------|-----------------------------------------|
| SF ₆ | 96.99% | |
| Αέρας (O ₂ , N ₂) | 3.0% | Αδρανή |
| CF ₄ | | |
| SO ₂ | 50ppm | Υδρολύονται |
| SO ₂ F ₂ | | |
| S ₂ F ₁₀ | Μη διαθέσιμο | Σταθερό ως τους 250°C Δεν υδρολύεται |

Οι μέσες συγκεντρώσεις ξένων ενώσεων στο χρησιμοποιημένο αέριο SF₆ που προέρχεται από εξοπλισμό GIS δίνονται από το πρότυπο IEC 60480 και παρουσιάζονται στον **πίνακα 3.1**. Τα περισσότερα από αυτά τα αέρια παραπροϊόντα ανιχνεύτηκαν από τη διάταξη QMS στο θερμικά καταπονημένο αέριο. Η χημική τους συμπεριφορά και η αλληλεπίδρασή τους με τις μεταλλικές επιφάνειες πρέπει να λαμβάνεται υπόψη, όσον αφορά την πιθανή επίδραση στην ικανότητα μόνωσης του εξοπλισμού και στην υγεία των εργαζομένων κατά τη διάρκεια τυχόν επισκευών ή συντήρησης. Αυτές οι προσμίξεις μπορούν να απομακρυνθούν με φυσικές ή χημικές μεθόδους (διαχωρισμός με μεμβράνες, καθαρισμός με αέριο – gas scrubbing), αλλά οι πιο τοξικές όπως το S₂F₁₀ πρέπει να καταστρέφονται είτε με πυρόλυση σε θερμοκρασίες 250°C και άνω είτε με φωτόλυση με υπεριώδη ακτινοβολία.

3.5. ΣΥΝΟΨΗ

Όταν θερμανθεί για 5h σε θερμοκρασία 300°C και άνω, το SF₆ διασπάται σε αέρια παραπροϊόντα, που αντιδρούν με τον καθαρό χαλκό και σχηματίζουν ένα λεπτό στρώμα θειούχων ενώσεων στην επιφάνειά του. Αντίδραση με το καθαρό αλουμίνιο δεν επιβεβαιώνεται. Στην περίπτωση όμως που η επιφάνειά του καλύπτεται από οξειδίο ή υδροξειδίο, καθώς και όταν πρόκειται για κράμα αλουμινίου – μαγνησίου, διαπιστώνεται χημική προσβολή που οφείλεται κυρίως στο φθόριο.

Τα αέρια παραπροϊόντα του SF₆ πρέπει είτε να απομακρύνονται είτε να καταστρέφονται. Ορισμένα θέματα που χρήζουν μελέτης είναι η πιθανή επίδραση στη διαδικασία παραγόντων όπως η διάρκεια της θέρμανσης, οι επαναλαμβανόμενοι κύκλοι θέρμανσης – ψύξης και η πίεση του αερίου, καθώς και η παρουσία άλλων μετάλλων και κραμάτων που συναντώνται επίσης σε περιβάλλον SF₆.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Κ.Θ. Δέρβος, “Μονωτικά υλικά υψηλών τάσεων”, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα 2005.
2. Κ.Θ. Δέρβος, “Εισαγωγή στα ημιαγώγιμα υλικά και βασικές διατάξεις”, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα 2000.
3. Κ. Καγκαράκης, “Μαθήματα στα ηλεκτροτεχνικά υλικά – 1”, Συμμετρία, Αθήνα 1994.
4. E. M. Purcell, “ Ηλεκτρισμός και Μαγνητισμός – Σειρά Φυσικής του Berkeley, Τόμος 2’’, Μετάφραση από τη 2^η αγγλική έκδοση, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα 2004.
5. W. Tillar Shugg, “Handbook of Electrical and Electronic Insulating Materials, second edition”, IEEE Press, Piscataway, NJ, 1995.
6. L.G.Christophorou, J.K.Olthoff and P.Vassiliou (editors), “Gaseous Dielectrics X”, Springer, New York, 2004
7. S. Sangkasaad, Doctor of Technical Sciences Dissertation, Swiss Federal Institute of Technology Diss. ETH No. 5738, Zurich, 1976.
8. Steinar, J. Dale, and Melvin D. Hopkins, “Methods of particle control in SF₆ insulated CGIT systems,” IEEE PES 1981 Transmission and Distribution Conference and Exposition, Minneapolis, MN, Sept. 20-25, 1981.
9. R.J. Van Brunt, “Production rates for oxyfluorides, SOF₂, SO₂F₂, and SOF₄, in SF₆, corona discharges.” Journal of Research of the National Bureau of Standards, vol. 90, no.3, 1985.
10. EPRI Report EL.-2620, “Gases superior to SF₆ for insulation and interruption,” 1982.”
11. Chemical Sector, AlliedSignal, Technical Bulletin 524-003 AccuDri SF₆.
12. “Freon” Products Division, Du Pont, Product Information Bulletin EL-15, “Freon” 116 Dielectric Gas.
13. AlliedSignal Technical Bulletin Sulphur Hexafluoride.
14. Solvay Fluor und Derivate GmbH, “Sulphur Hexafluoride” (available at <http://www.solvay-fluor.com/>)
15. H. Tachikawa, “Ab initio MO calculations of structures and electronic states of SF₆ and SF₆”, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., Vol. 35 (2002), pp. 55-60.
16. C.T.Dervos, P.Vassiliou, J.A.Mergos, “Thermally Stressed SF₆ Effects on Construction Metals”, 10th International Symposium on Gaseous Dielectrics, Athens, 2004 (in Gaseous Dielectrics X, edited by L.G.Christophorou, J.K.Olthoff and P.Vassiliou, Springer, New York, 2004, pp.305-310).
17. C.T. Dervos, J.A.Mergos, “Thermal Stability of SF₆”, Proceedings of the 19th Nordic Insulation Symposium, Trondheim, Norway, 2005, pp.270-273.
18. P. Vassiliou, J.A.Mergos, “Thermally Stressed SF₆ Effects on Aluminium in Electrical Power Applications”, 16th International Corrosion Conference, Beijing, China, September 19-24 2005.
19. International Atomic Energy Agency, “Energy, Electricity and Nuclear Power Estimates for the Period up to 2020”, Reference Data Series No.1, Vienna, Austria, July 2002.

20. C.T. Dervos and P. Vassiliou, "Sulfur Hexafluoride (SF₆): Global environmental effects and toxic byproduct formation", *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, Vol. 50 (2000), pp.137-141.
21. R. Hughes and M. Rowe, "The colouring, bronzing and patination of metals", Thames & Hudson, London, 1991.
22. C. Beyer, H. Jenett and D. Klockow, "Influence of reactive SF_x gases on electrode surfaces after electrical discharges under SF₆ atmosphere", *IEEE Trans. DEI*, Vol.7 (2000), No.2, pp.234-240.
23. L.Vial, A.M. Casanovas, I. Coll and J. Casanovas, "Decomposition products from negative and 50 Hz ac corona discharges in compressed SF₆ and SF₆/N₂ (10:90) mixtures. Effect of water vapour added to the gas", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol.32 (1999), pp.1681-1692.
24. P. Jannick and M. Pittroff, "Introduction of a newly developed purification process for used SF₆ from electrical equipment", *Gaseous Dielectrics X*, Christophorou, et al (ed), Springer, New York, 2004, pp.287-292.
25. H. Moissan and P. Lebau, *Compt. Rend. Acad. Scin. Paris*, 130, 865-984 (1900).
26. C.T. Dervos and P. Vassiliou, Byproducts in the insulating gaseous matrix of GIS, in *Gaseous Dielectrics IX*, Christophorou L.G. and Olthoff J.K. Eds; (Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2001), pp.403-412.
27. A.A.Opalesky and E.U. Lobcov, Interaction of Sulphur Hexafluoride with Metals and Oxides, *Journal of Fluorine Chemistry*, 2, (5), 349-359 (1973).
28. N. Harris, "Modern Vacuum Practice", McGraw-Hill.
29. H. Bannwarth, C. Ahner, "Liquid Ring Vacuum Pumps, Compressors and Systems: Conventional and Hermetic Design", Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2005.
30. Χ.Δ. Παρασκευάς, "Η διηλεκτρική φασματοσκοπία ως μέγεθος πρόβλεψης της γήρανσης μονωτικών ελαίων μετασχηματιστών", Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα 2005.
31. J.M. Novakovic, "Μη ηλεκτρολυτικές επικαλύψεις νικελίου για εφαρμογές ηλεκτρικών επαφών", Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα 2004.