



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118441230 A

(43) 申请公布日 2024.08.06

(21) 申请号 202410907003.7

(22) 申请日 2024.07.08

(71) 申请人 国网四川省电力公司电力科学研究院

地址 610095 四川省成都市高新区锦晖西二街16号

(72) 发明人 夏亚龙 李富祥 谢施君 张榆
张晨萌 穆舟 邵千秋 罗东辉
周慧莹

(74) 专利代理机构 北京中强智尚知识产权代理有限公司 11448

专利代理师 刘影

(51) Int. Cl.

G22F 1/08 (2006.01)

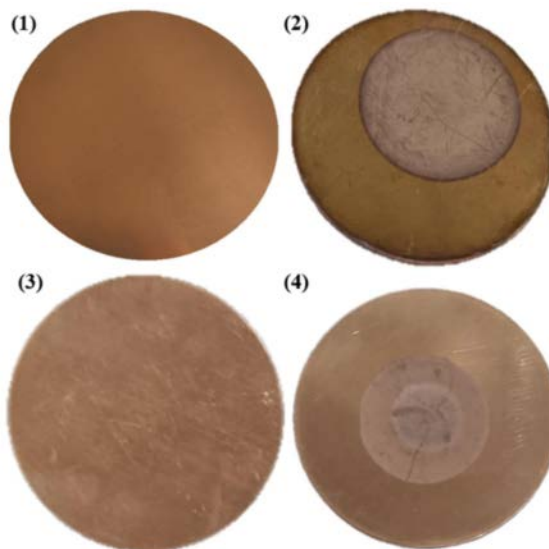
权利要求书1页 说明书8页 附图5页

(54) 发明名称

一种抑制 $C_5F_{10}O$ 与金属界面相互作用的方法及应用

(57) 摘要

本发明公开一种抑制 $C_5F_{10}O$ 与金属界面相互作用的方法及应用,属于高电压与绝缘技术领域。本发明方法包括对金属铜材料表面的处理,包括如下步骤:将清洁后的金属铜材料浸渍于络合剂和N,N-二甲基甲酰胺的混合溶液中,隔绝空气进行溶剂热处理,冷却至室温后取出金属铜材料,去离子水冲洗,干燥,得到经溶剂热处理的金属铜材料。本发明的方法在以绝缘气体 $C_5F_{10}O$ 为介质的电气绝缘设备金属表面处理中的应用。本发明的方法使金属铜材料表面发生晶格重建,抑制了金属铜材料与环保绝缘气体 $C_5F_{10}O$ 的气固界面相互作用,提升了金属铜材料表面的抗氧化与抗腐蚀性能,达到了抑制气体分解与固体沉积的作用。



1. 一种抑制 $C_5F_{10}O$ 与金属界面相互作用的方法,其特征在于,所述方法包括对金属铜材料表面的处理,所述对金属铜材料表面的处理包括如下步骤:将清洁后的金属铜材料浸渍于络合剂和N,N-二甲基甲酰胺的混合溶液中,隔绝空气下进行溶剂热处理,冷却至室温后,取出金属铜材料,去离子水冲洗,干燥,得到经溶剂热处理的金属铜材料。

2. 根据权利要求1所述的抑制 $C_5F_{10}O$ 与金属界面相互作用的方法,其特征在于,所述络合剂选自柠檬酸钠溶液、草酸钠溶液或甲酸钠溶液。

3. 根据权利要求2所述的抑制 $C_5F_{10}O$ 与金属界面相互作用的方法,其特征在于,所述络合剂为柠檬酸钠溶液。

4. 根据权利要求3所述的抑制 $C_5F_{10}O$ 与金属界面相互作用的方法,其特征在于,所述络合剂为浓度为5~10 mmol/L的柠檬酸钠溶液。

5. 根据权利要求4所述的抑制 $C_5F_{10}O$ 与金属界面相互作用的方法,其特征在于,所述络合剂和N,N-二甲基甲酰胺的混合溶液中,按体积比,柠檬酸钠溶液 : N,N-二甲基甲酰胺=(1~3): 1。

6. 根据权利要求1所述的抑制 $C_5F_{10}O$ 与金属界面相互作用的方法,其特征在于,所述溶剂热处理是,在190~210 °C下保持 20~24 h。

7. 根据权利要求6所述的抑制 $C_5F_{10}O$ 与金属界面相互作用的方法,其特征在于,升温速率是5~7 °C/min。

8. 根据权利要求7所述的抑制 $C_5F_{10}O$ 与金属界面相互作用的方法,其特征在于,所得经溶剂热处理的金属铜材料,其晶格主要为Cu(111)。

9. 权利要求1-8任一项所述的抑制 $C_5F_{10}O$ 与金属界面相互作用的方法的应用,其特征在于,用于以绝缘气体 $C_5F_{10}O$ 为介质的电气绝缘设备中金属材料表面处理中的应用。

一种抑制 $C_5F_{10}O$ 与金属界面相互作用的方法及应用

技术领域

[0001] 本发明属于高电压与绝缘技术领域,具体涉及一种抑制 $C_5F_{10}O$ 与金属界面相互作用的方法及应用。

背景技术

[0002] 在高电压与绝缘技术领域,封闭开关设备、输电管道和变压器内,电器设备大都为金属材质,通常需要加入绝缘介质。现有技术中,六氟化硫(SF_6)作为绝缘介质被广泛应用于高压开关设备,其具有极佳的绝缘和灭弧特性,但 SF_6 是一种强温室效应气体,其全球变暖潜能指数(GWP)为二氧化碳的23900倍,且大气寿命约为3200年。 SF_6 的大量使用给温室效应问题带来了巨大的潜在威胁,限制了其在电力开关设备中的使用,因此促使科研工作者们不断寻找其替代气体。

[0003] 近年来,以环保绝缘气体 $C_5F_{10}O$ 为绝缘介质的气体绝缘金属封闭开关设备、气体绝缘输电管道和气体绝缘变压器等气体绝缘电气设备已经开始逐步落地投产。然而,GIE设备在长期运行中不可避免地会产生电、热性故障,诱发设备内部局部放电(PD)和局部过热(POT),设备内由于电流热效应引起的固有温升使得设备金属母线等长期工作温度约在 $90 \sim 120 \text{ }^\circ\text{C}$,而故障条件下部分区域温度将达到 $200 \sim 300 \text{ }^\circ\text{C}$,这些都将导致 $C_5F_{10}O/CO_2$ 发生分解产生各种小分子产物,造成主绝缘气体的消耗,从而降低其绝缘与灭弧性能。尽管 $C_5F_{10}O$ 气体具有优异的环保和绝缘性能,但是,针对 $C_5F_{10}O$ 在工程应用可靠性上,还需要在包括气固材料界面稳定性、电热稳定性、灭弧性能、分解特性和生物安全性等诸多方面进行评估。理想的绝缘介质应当满足电气设备在复杂运行工况甚至在故障条件下也能保持稳定,不发生大量分解。但在实际电气设备的工程应用中, $C_5F_{10}O$ 与金属铜的相容性不如金属银和铝, $C_5F_{10}O$ 与金属铜表面接触后,会因局部放电和局部过热故障导致绝缘气体 $C_5F_{10}O$ 与金属铜界面相互作用发生气相分解和固体物沉积,气相分解和固体物沉积均会使设备绝缘能力降低,甚至造成安全事故。所以, $C_5F_{10}O$ 与铜电极材料的气-固稳定性还有待提升。因此,寻求一种对电气绝缘设备金属表面处理以抑制环保绝缘气体 $C_5F_{10}O$ 与含铜金属界面相互作用发生气相分解和固体物沉积的方法并应用于电气设备和工程实际中,具有重大意义。

发明内容

[0004] 为了提升环保绝缘气体 $C_5F_{10}O$ 与铜材料气-固稳定性并抑制铜材料表面固体析出物,本发明的目的之一是提供一种抑制绝缘气体 $C_5F_{10}O$ 与金属界面相互作用发生气相分解与固体物沉积的方法。

[0005] 本发明的目的之二是提供上述方法在以 $C_5F_{10}O$ 为介质的电气绝缘设备中金属材料表面处理中的应用。该应用将有助于扩大铜的工业应用和环保绝缘气体 $C_5F_{10}O$ 的应用场景。

[0006] 为了实现上述目的,本发明采用的技术方案是:一种抑制 $C_5F_{10}O$ 与金属界面相互作用的方法,所述方法包括对金属铜材料表面的处理,所述对金属铜材料表面的处理包括如下步骤:将清洁后的金属铜材料浸渍于络合剂和N,N-二甲基甲酰胺(DMF)的混合溶液中,隔

绝空气下进行溶剂热处理,冷却至室温后,取出金属铜材料,去离子水冲洗,干燥,得到经溶剂热处理的金属铜材料。

[0007] 进一步的,所述络合剂选自柠檬酸钠溶液、草酸钠溶液或甲酸钠溶液。

[0008] 更进一步的,所述络合剂为柠檬酸钠溶液。

[0009] 更进一步的,所述络合剂为浓度为5~10 mmol/L的柠檬酸钠溶液。

[0010] 更进一步的,所述络合剂和N,N-二甲基甲酰胺的混合溶液中,按体积比,柠檬酸钠溶液:N,N-二甲基甲酰胺=(1~3):1。

[0011] 进一步的,所述溶剂热处理是,在190~210 °C下保持 20~24 h。

[0012] 更进一步的,升温速率是5~7 °C/min。

[0013] 更进一步的,所得经溶剂热处理的金属铜材料,其晶格主要为Cu(111)。

[0014] 本发明提供的方法在以绝缘气体 $C_5F_{10}O$ 为介质的电气绝缘设备中金属材料表面处理中的应用。

[0015] 相比现有技术,本发明至少包括以下有益效果:

本发明提供的抑制 $C_5F_{10}O$ 与金属界面相互作用的方法,采用络合剂和DMF的混合溶液对金属铜材料表面进行溶剂热处理,使金属铜材料表面发生晶格重建,抑制了金属铜材料与环保绝缘气体 $C_5F_{10}O$ 的气固界面相互作用,提升了金属铜材料表面的抗氧化与抗腐蚀性能,达到了抑制气体分解与固体沉积的作用。

附图说明

[0016] 为了更清楚地说明本发明实施例中的技术方案,下面将对实施例描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明实施例中记载的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0017] 图1是本发明实施例1中,络合剂种类对金属材料表面处理影响的宏观形貌图。

[0018] 图2是本发明实施例1中,络合剂种类对金属材料表面处理影响的扫描电子显微镜图。

[0019] 图3是本发明实施例2中,络合剂浓度对金属材料表面处理影响的宏观形貌图。

[0020] 图4是本发明实施例3中,混合溶液的比对金属材料表面处理影响的宏观形貌图。

[0021] 图5a是本发明实施例4中,Cu-S的X射线衍射光谱图;

图5b是本发明实施例4中,Cu的X射线衍射光谱图;

三个衍射峰分别对应于Cu(111)、Cu(100)、Cu(110)晶面,说明经过处理后的铜仍为纯铜。未处理时,主要晶面为Cu(100)晶面,处理后发生了晶格重构,主要晶面变成了Cu(111)晶面,而Cu(111)晶面表面能最小且最稳定。

[0022] 图6是本发明实施例4所应用的铜材料板电极实物图;

其中,板电极为紫铜材料;(1)为未经溶剂热处理且未进行放电实验的铜材料(Cu);(2)为未经溶剂热处理且进行过放电实验的铜材料(Cu);(3)为经溶剂热处理且未进行放电实验的铜材料(Cu-S);(4)为经溶剂热处理且进行过放电实验的铜材料(Cu-S)。

[0023] 图7是本发明实施例4经溶剂热处理的铜材料与未经溶剂热处理的铜材料经扫描电子显微镜检测的表面形貌图;

其中, (1) 为未经溶剂热处理且未进行放电实验的铜材料 (Cu); (2) 为未经溶剂热处理且进行过放电实验的铜材料 (Cu); (3) 为经溶剂热处理且未进行放电实验的铜材料 (Cu-S); (4) 为经溶剂热处理且进行过放电实验的铜材料 (Cu-S)。

[0024] 图8是本发明实施例4在放电实验平台中经过48h局部放电后的部分气体分解产物浓度变化图(放电实验绝缘气体介质为 $C_5F_{10}O$ 与 CO_2 的混合气体);

其中, (1) 为 CF_4 分解产物; (2) 为 C_2F_6 分解产物; (3) 为 C_3F_8 分解产物。

[0025] 图9是本发明实施例4在放电实验平台中经过48h局部放电后的固体沉积物(电极中心固体沉积物)元素组成图(放电实验绝缘气体介质为 $C_5F_{10}O$ 与 CO_2 的混合气体)。

具体实施方式

[0026] 为了更好的理解上述技术方案,下面通过附图以及具体实施例对本申请实施例的技术方案做详细的说明,应当理解本申请实施例以及实施例中的具体特征是对本申请实施例技术方案的详细的说明,而不是对本申请技术方案的限定,在不冲突的情况下,本申请实施例以及实施例中的技术特征可以相互组合。

[0027] 本发明,将金属铜 (Cu) 与经柠檬酸钠和DMF混合溶液溶剂热处理后的金属铜 (Cu-S) 进行X射线衍射光谱检测,显示经过处理后的铜仍为纯铜。未处理时,主要晶面为Cu (100) 晶面,处理后发生了晶格重构,主要晶面变成了Cu (111) 晶面,而Cu (111) 晶面表面能最小且最稳定,具有良好的抗氧化与腐蚀的性质。

[0028] 本发明,从宏观层面看,Cu-S的表面仍具有金属铜的金属光泽,没有被氧化和被混合溶液腐蚀的痕迹。

[0029] 本发明,柠檬酸钠和DMF的混合溶液中,柠檬酸根与 Cu^{2+} 发生络合,从而抑制了CuO与 Cu_2O 的产生,同时柠檬酸钠和DMF的混合溶液对晶格的重建有促进作用,在保证铜的导电性与导热性不受影响的前提下,提升了铜材料的表面抗氧化与抗腐蚀性能,抑制了铜材料表面与环保绝缘气体 $C_5F_{10}O$ 的气固界面相互作用,从而达到了抑制气体分解与固体物沉积的作用。

[0030] 本发明实施例的第一方面,提供一种抑制 $C_5F_{10}O$ 与金属界面相互作用的方法,所述方法包括对金属铜材料表面的处理,包括如下步骤:将清洁后的金属铜材料浸渍于络合剂和N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 的混合溶液中,隔绝空气下进行溶剂热处理,冷却至室温后,取出金属铜材料,去离子水冲洗,干燥,得到经溶剂热处理的金属铜材料。

[0031] 本发明提供的抑制 $C_5F_{10}O$ 与金属界面相互作用的方法,采用络合剂和DMF的混合溶液对金属铜材料表面进行溶剂热处理,使金属铜材料表面发生晶格重建,抑制了金属铜材料与环保绝缘气体 $C_5F_{10}O$ 的气固界面相互作用,提升了金属铜材料表面的抗氧化与抗腐蚀性能,达到了抑制气体分解与固体沉积的作用。

[0032] 在一些可行的实施方式中,所述络合剂选自柠檬酸钠溶液、草酸钠溶液或甲酸钠溶液。

[0033] 柠檬酸钠相比来说最经济,其柠檬酸根离子在溶液中对金属铜表面晶格的破坏作用最小,更易稳定生成所需晶面结构。络合剂的作用即在溶液中与 Cu^{2+} 发生络合,从而抑制了CuO与 Cu_2O 的产生。

[0034] 进一步地,所述络合剂优选柠檬酸钠溶液。

[0035] 柠檬酸钠溶液的浓度太高会使溶液pH值过低,导致溶液酸性过强,在热处理时会促进铜的表面腐蚀氧化,而柠檬酸钠的浓度过低,溶液中的柠檬酸根离子不足,与 Cu^{2+} 发生络合不足,抗氧化与腐蚀效果不佳。

[0036] 更进一步地,所述络合剂优选浓度为5~10 mmol/L的柠檬酸钠溶液。

[0037] 具体的,采用柠檬酸钠和DMF的混合溶液处理金属铜,柠檬酸根与 Cu^{2+} 发生络合,从而抑制了 CuO 与 Cu_2O 的产生,同时柠檬酸钠和DMF的混合溶液对晶格的重建有促进作用,在保证铜的导电性与导热性不受影响的前提下,提升了铜材料的表面抗氧化与抗腐蚀性能,抑制了铜材料表面与环保绝缘气体 $\text{C}_5\text{F}_{10}\text{O}$ 的气固界面相互作用,从而达到了抑制气体分解与固体物沉积的作用。

[0038] N,N-二甲基甲酰胺(DMF)是一种用途很广的优良的溶剂。能与水及多数有机溶剂任意混合,对多种有机化合物和无机化合物均有良好的溶解能力,但同时其具有较强的生物毒性,过量加入在热处理中易汽化扩散,造成不必要的安全隐患。

[0039] 在一些可行的实施方式中,所述络合剂和N,N-二甲基甲酰胺的混合溶液中,按体积比,柠檬酸钠溶液:N,N-二甲基甲酰胺=(1~3):1。

[0040] 更进一步地,优选柠檬酸钠溶液:N,N-二甲基甲酰胺=2:1。

[0041] 在一些可行的实施方式中,所述溶剂热处理是,在190~210 °C下保持 20~24 h。

[0042] 温度超过260 °C接近整体溶液沸点,会导致溶液汽化,而在封闭的反应釜中汽化会导致气压过高,甚至可能产生爆炸的危险。加热时间也不宜过长,过长可能产生爆炸的危险,加热时间过短处理时间不足,对抗氧化与腐蚀的保护作用不够。

[0043] 在一些可行的实施方式中,升温速率是5~7 °C/min。在5~7 °C/min下均能保证其能稳定升温至200 °C条件,保证其能受热均匀。

[0044] 在一些可行的实施方式中,经溶剂热处理的金属铜材料,其晶格主要为Cu(111)。在之前的研究中,金属铜与环保绝缘气体 $\text{C}_5\text{F}_{10}\text{O}$ 混合气体及其分解产物的相容性差于金属银和金属铝材料,因此本发明重点在于对金属铜材料的处理上。

[0045] 具体的,利用柠檬酸盐作为还原剂与络合剂溶剂,将金属铜(Cu)与经柠檬酸钠和DMF混合溶液溶剂热处理后的金属铜(Cu-S)进行X射线衍射光谱检测,显示经过处理后的铜仍为纯铜。未处理时,主要晶面为Cu(100)晶面,处理后发生了晶格重构,主要晶面变成了Cu(111)晶面,而Cu(111)晶面表面能最小且最稳定,具有良好的抗氧化与腐蚀的性质,进而抑制了环保绝缘气体 $\text{C}_5\text{F}_{10}\text{O}$ 与铜的气固界面相互作用。从宏观层面看,Cu-S的表面仍具有金属铜的金属光泽,没有被氧化和被混合溶液腐蚀的痕迹。

[0046] 本发明实施例的第二方面,提供上述的方法在以绝缘气体 $\text{C}_5\text{F}_{10}\text{O}$ 为介质的电气绝缘设备中金属材料表面处理中的应用。

[0047] 可以理解的是,本发明的抑制 $\text{C}_5\text{F}_{10}\text{O}$ 与金属界面相互作用的方法,可用在以绝缘气体 $\text{C}_5\text{F}_{10}\text{O}$ 为介质,金属材料为铜的气体绝缘金属封闭开关设备、气体绝缘输电管道和气体绝缘变压器等GIE设备。利用柠檬酸钠和DMF的混合溶液对铜材料表面晶格进行重建,在保证铜的导电性与导热性不受影响的前提下,达到提升环保绝缘气体 $\text{C}_5\text{F}_{10}\text{O}$ 与铜材料气-固稳定性,并抑制环保绝缘气体 $\text{C}_5\text{F}_{10}\text{O}$ 与含铜金属界面相互作用发生气相分解与固体物沉积的目的,提升了铜材料的表面抗氧化与抗腐蚀性能,将有助于扩大铜的工业应用和环保绝缘气体 $\text{C}_5\text{F}_{10}\text{O}$ 的应用场景。

[0048] 实施例1

络合剂种类对金属材料表面处理的影响

(一)方法如下:

1、清洁:

取金属铜片(6 cm × 2 cm × 1 mm),利用无水乙醇对铜片进行清洗,除去铜片表面的灰尘与油脂。铜片表面无水乙醇挥发完毕,在此过程中全程佩戴无尘橡胶手套,防止手部灰尘与油脂对试验造成干扰,得到未经溶剂热处理的铜材料,标记为Cu。

[0049] 2、溶剂热处理:

将清洁后的金属铜片与20 mL浓度分别为7.3mmol/L的柠檬酸钠溶液、2.8 mmol/L的甲酸钠溶液和3.5 mmol/L的草酸钠溶液分别放入50 mL的反应釜中,再向反应釜中滴入10 mL DMF,密封,防止空气进入。然后将反应釜放进真空干燥箱,以6 °C/min的升温速率升温至200 °C,并在200 °C保持 24 h。反应结束后,让反应釜自然冷却至室温,取出金属铜片,用装有去离子水的注射器冲洗浮在表面的络合剂与DMF残留液,再用冷风轻轻吹干,即得到采用不同络合剂经溶剂热处理的金属铜材料,标记为Cu-S。

[0050] (二)实验结果

图1是络合剂种类对金属材料表面处理影响的宏观形貌图。图2是络合剂种类对金属材料表面处理影响的扫描电子显微镜图。

[0051] 图1和图2显示了三种不同络合剂处理过后的铜片材料表面形貌图,由图1宏观形貌图可知,7.3mmol/L柠檬酸钠和2.8 mmol/L甲酸钠处理后的铜片材料表面较为光洁平整,而经过3.5 mmol/L草酸钠处理过后的铜片处理略有氧化(变红)。从图2扫描电子显微镜图(微观形貌图)可以看出,7.3mmol/L柠檬酸钠处理后的铜片材料表面平整,而2.8 mmol/L甲酸钠处理后的铜片材料表面有少许沟壑,3.5 mmol/L草酸钠处理过后的铜片表面存在氧化凸起物,在电镜下呈现为白色斑点。

[0052] 经过宏观观测与微观表征,柠檬酸钠溶液与甲酸钠溶液的处理效果类似,草酸钠溶液处理效果较差(表面更粗糙,在电镜图下更不平整),而又因为甲酸钠与草酸钠两种固体粉末有一定毒性,在配制溶液时安全隐患更大,同时鉴于柠檬酸钠价格低廉,安全无毒,本发明优选,络合剂为柠檬酸钠。

[0053] 实施例2

络合剂浓度对金属材料表面处理的影响

(一)方法如下:

1、清洁:

取金属铜片(6 cm × 2 cm × 1 mm),利用无水乙醇对铜片进行清洗,除去铜片表面的灰尘与油脂。铜片表面无水乙醇挥发完毕,在此过程中全程佩戴无尘橡胶手套,防止手部灰尘与油脂对试验造成干扰,得到未经溶剂热处理的铜材料,标记为Cu。

[0054] 2、溶剂热处理:

将清洁后的金属铜片与20 mL浓度分别为3mmol/L、5mmol/L、7.3mmol/L、10mmol/L、12mmol/L的柠檬酸钠溶液分别放入50 mL的反应釜中,再向反应釜中滴入10 mL DMF,密封,防止空气进入。然后将反应釜放进真空干燥箱,以6 °C/min的升温速率升温至200 °C,并在200 °C保持 24 h。反应结束后,让反应釜自然冷却至室温,取出金属铜片,用装有去离

子水的注射器冲洗浮在表面的柠檬酸钠与DMF残留液,再用冷风轻轻吹干,即得到采用不同柠檬酸钠浓度经溶剂热处理的金属铜材料,标记为Cu-S。

[0055] (二) 实验结果

图3是柠檬酸钠浓度对金属材料表面处理影响的宏观形貌图。

[0056] 图3显示了五种不同浓度下柠檬酸钠溶液处理过后的铜片材料表面形貌图,由图3宏观形貌图可知,经3mmol/L柠檬酸钠溶液处理过后的铜片材料表面较为暗沉,5mmol/L、7.3mmol/L、10mmol/L柠檬酸钠溶液处理过后的铜片材料表面光滑平整,且并无氧化痕迹,其中7.3mmol/L柠檬酸钠溶液处理过后的铜片材料最为光洁。而12mmol/L处理后的铜片表面也存在少量氧化痕迹(边缘有红色)。因此,本发明优选,柠檬酸钠的浓度为5~10 mmol/L,更优选浓度为7.3 mmol/L。

[0057] 实施例3

混合溶液的配比对金属材料表面处理的影响

(一) 方法如下:

1、清洁:

取金属铜片(6 cm × 2 cm × 1 mm),利用无水乙醇对铜片进行清洗,除去铜片表面的灰尘与油脂。铜片表面无水乙醇挥发完毕,在此过程中全程佩戴无尘橡胶手套,防止手部灰尘与油脂对试验造成干扰,得到未经溶剂热处理的铜材料,标记为Cu。

[0058] 2、溶剂热处理:

将清洁后的金属铜片与体积分别为5mL、10mL、20mL、30mL、40mL的浓度为7.3 mmol/L的柠檬酸钠溶液分别放入50 mL的反应釜中,再向反应釜中滴入10 mL的DMF,密封,防止空气进入。然后将反应釜放进真空干燥箱,以6 °C/min的升温速率升温至200 °C,并在200 °C保持 24 h。反应结束后,让反应釜自然冷却至室温,取出金属铜片,用装有去离子水的注射器冲洗浮在表面的柠檬酸钠与DMF残留液,再用冷风轻轻吹干,即得到不同混合溶液的配比经溶剂热处理的金属铜材料,标记为Cu-S。

[0059] (二) 实验结果

图4是混合溶液的配比对金属材料表面处理影响的宏观形貌图。

[0060] 图4是五种不同柠檬酸钠溶液加入量处理过后的铜片材料表面形貌图,由图4宏观形貌图可知,加入5ml与40mL柠檬酸钠溶液进行处理后,铜片明显发红,氧化严重,而加入10ml与30ml柠檬酸钠溶液进行处理后,铜片表面较为光滑平整,加入20mL柠檬酸钠溶液进行处理后,铜片表面最为完好。说明柠檬酸钠溶液加入量过少或过多均会导致铜片不能被有效保护,反而易发生氧化产生红色的氧化铜,而加入量介于10ml~30ml之间时,能够达到所需效果。因此,本发明优选,柠檬酸钠和DMF的混合溶液中,按体积比,柠檬酸钠溶液:DMF=(1~3):1;更优选,柠檬酸钠溶液:DMF=2:1。

[0061] 实施例4

抑制C₅F₁₀O与金属界面相互作用的方法在以C₅F₁₀O为介质的电气绝缘设备金属材料表面处理中的应用

(一) 方法如下:

1、清洁:

取紫铜片(直径为40 mm,厚度为3 mm),利用无水乙醇对铜片进行清洗,除去铜片

表面的灰尘与油脂。铜片表面无水乙醇挥发完毕,在此过程中全程佩戴无尘橡胶手套,防止手部灰尘与油脂对试验造成干扰,得到未经溶剂热处理的铜材料,标记为Cu。

[0062] 2、溶剂热处理:

将清洁后的紫铜片与20 mL浓度为7.3 mmol/L的柠檬酸钠溶液放入50 mL的反应釜中,再向反应釜中滴入10 mL的DMF,密封,防止空气进入。然后将反应釜放进真空干燥箱,以6 °C/min的升温速率升温至200 °C,并在200 °C保持 24 h。反应结束后,让反应釜自然冷却至室温,取出紫铜片,用装有去离子水的注射器冲洗浮在表面的柠檬酸钠与DMF残留液,再用冷风轻轻吹干,即得到经溶剂热处理的金属铜材料,标记为Cu-S。

[0063] 3、以C₅F₁₀O为绝缘介质的实验方法

待模拟气室内部与针-板电极的无水乙醇挥发完毕后,将针-板电极安装在导电杆与接地杆上,同时调整针-板电极之间的位置。将Cu和Cu-S置于放电实验平台中,放电实验平台内充满环保绝缘气体C₅F₁₀O,通入CO₂,直到混合气体的总气压为试验气压。充气操作完毕后需静置,以确保模拟气室内的气体分子混合均匀。实验总气压设定为0.15 MPa,混合气体比例为10%C₅F₁₀O/90%CO₂。实验电压设定为25 kV,保证发生稳定局部放电的同时不发生击穿。维持试验所需电压,进行48h的局部放电试验,结束后,取出Cu和Cu-S,进行检测。

[0064] (二) 结果

1、图5a是本实施例中Cu-S的X射线衍射光谱图,图5b是本实施例中Cu的X射线衍射光谱图。

[0065] 由图5a和图5b可见,本发明中,将Cu与Cu-S进行X射线衍射光谱检测,显示,未处理时,主要晶面为Cu(100)晶面,处理后发生了晶格重构,主要晶面变成了Cu(111)晶面,说明本发明经柠檬酸钠和DMF混合溶液溶剂热处理后的Cu-S仍为纯铜,但发生了晶格重建,主要为Cu(111),Cu(111)面的表面能低且稳定,具有良好的抗氧化与腐蚀的性质。

[0066] 2、图6是本实施例所应用的铜材料板电极实物图。其中,(1)为未经溶剂热处理且未进行放电实验的铜材料(Cu);(2)为未经溶剂热处理且进行过放电实验的铜材料(Cu);(3)为经溶剂热处理且未进行放电实验的铜材料(Cu-S);(4)为经溶剂热处理且进行过放电实验的铜材料(Cu-S)。

[0067] 由图6可见,经过溶剂热处理的铜材料较未处理的更加光亮,在48h局部放电实验后,其固体析出物的电极覆盖率也要低于未处理铜材料。

[0068] 3、图7为本实施例经溶剂热处理的铜材料表面与未经溶剂热处理的铜材料经扫描电子显微镜检测的表面形貌图。其中,(1)为未经溶剂热处理且未进行放电实验的铜材料(Cu);(2)为未经溶剂热处理且进行过放电实验的铜材料(Cu);(3)为经溶剂热处理且未进行放电实验的铜材料(Cu-S);(4)为经溶剂热处理且进行过放电实验的铜材料的扫描电镜表面形貌图(Cu-S)。

[0069] 由图7可见,未经溶剂热处理过的铜表面存在微小机械划痕,导致铜材料表面光滑度不如经溶剂热处理组,经过电子束的照射,在扫描电镜图中以白色痕迹显示。而经溶剂热处理过的铜电极材料表面基本没有劣化和缺陷,平整度与光滑度均高于未经溶剂热处理对照组。

[0070] 4、图8为本实施例在放电实验平台中经过48h局部放电后的部分分解产物浓度变化图。放电实验绝缘气体介质为C₅F₁₀O与CO₂的混合气体。

[0071] 由图8可知,三种气体分解组分随着局部放电的持续进行,含量呈类线性增长趋势。其中, CF_4 的增长速率最快, C_2F_6 的增长速率最慢,对照Cu组 CF_4 、 C_2F_6 、 C_3F_8 三种分解产物在该实验条件下的生成速率分别为0.243ppm/h (5.84ppm/d)、0.122ppm/h (2.92ppm/d) 和0.292ppm/h (7.01ppm/d)。实验Cu-S组 CF_4 、 C_2F_6 、 C_3F_8 三种分解产物在该实验条件下的生成速率分别为0.130ppm/h (3.13ppm/d)、0.066ppm/h (1.58ppm/d) 和0.199ppm/h (4.78ppm/d),均低于同样条件下的对照组。通过三组重复平行实验,可知溶剂热处理的表面改性方法对铜材料与环保绝缘气体的界面相互作用有一定的抑制效果,因而导致由于局部放电故障产生的气体分解组分速率与含量降低。总之,随着长时间的局部放电,可见经溶剂热处理过的铜材料对环保绝缘气体介质的放电分解有一定的抑制作用,抑制了环保绝缘气体介质 $C_5F_{10}O$ 因局部放电分解造成的绝缘性能降低。

[0072] 5、图9为本实施例在放电实验平台中经过48h局部放电后的固体沉积物(电极中心固体沉积物)元素组成图。放电实验绝缘气体介质为 $C_5F_{10}O$ 与 CO_2 的混合气体。

[0073] 由图9可见,固体沉积物中碳元素的占比,实验Cu-S组和对照Cu组分别为19.59%和20.47%,相差不大。而氧元素分别为6.32%和11.21%,实验组低于对照组;同样氟元素分别为25.73%和27.89%,实验组也要少于对照组。而由于实验组引入了钠盐(柠檬酸钠),使得钠元素含量高于对照组。总体对比来看,实验组的溶剂热处理方法对固体沉积物的产生起到了一定的抑制作用。总之,随着长时间的局部放电,可见经溶剂热处理过的材料对环保绝缘气体介质的放电分解产生的固体沉积物也有一定的抑制作用。

[0074] 综上,本实施例中,从宏观层面看,Cu-S的表面仍具有金属铜的金属光泽,没有被氧化和被混合溶液腐蚀的痕迹。

[0075] 本实施例中,混合溶液中的柠檬酸根可以与 Cu^{2+} 发生络合,从而抑制 CuO 与 Cu_2O 的产生,同时柠檬酸钠和DMF混合溶液对晶格的重建有促进作用,在保证铜的导电性与导热性不受影响的前提下,提升了铜材料的表面抗氧化与抗腐蚀性能,抑制了铜材料表面与环保绝缘气体 $C_5F_{10}O$ 的气固界面相互作用,从而达到了抑制气体分解与固体沉积的作用。

[0076] 本实施例中,利用柠檬酸钠和DMF混合溶液对铜材料表面晶格进行重建,在保证铜的导电性与导热性不受影响的前提下,提升了铜材料的表面抗氧化与抗腐蚀性能,将有助于扩大铜的工业应用和环保绝缘气体 $C_5F_{10}O$ 的应用场景。

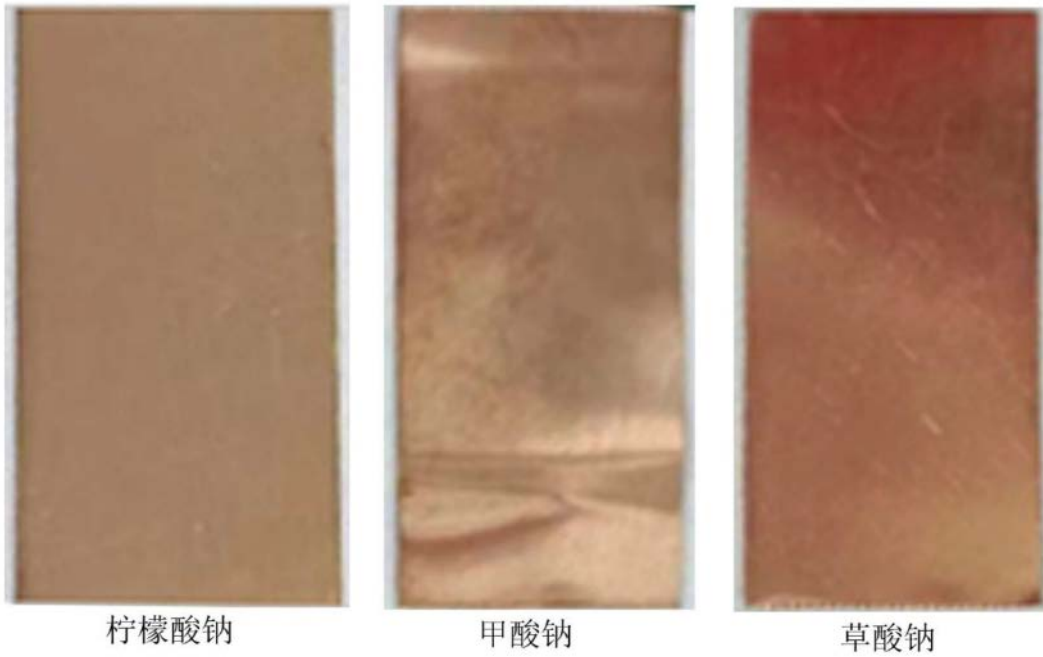


图1

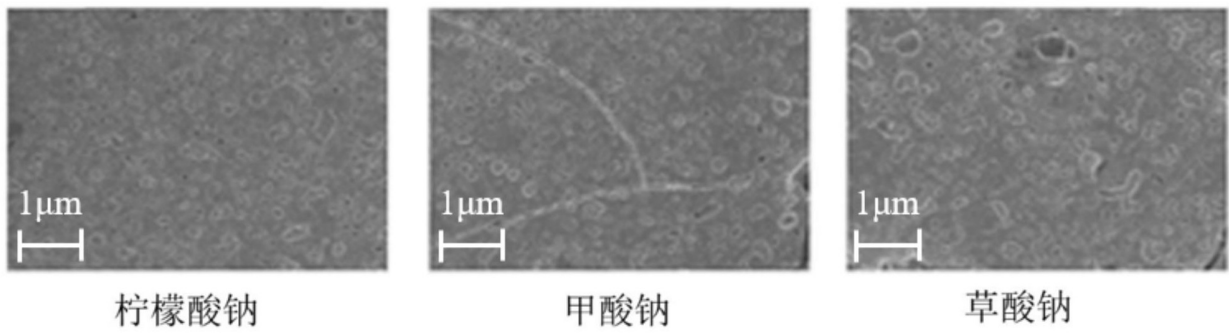


图2

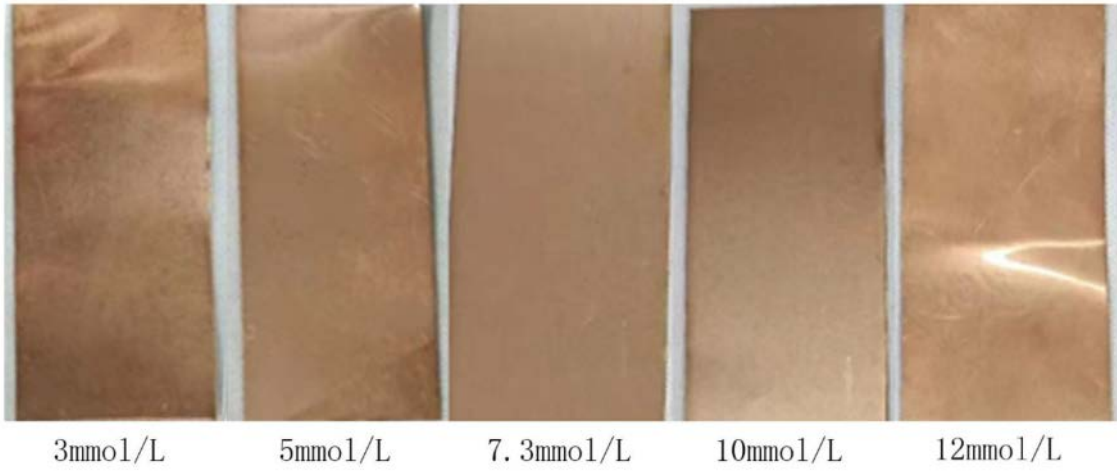


图3

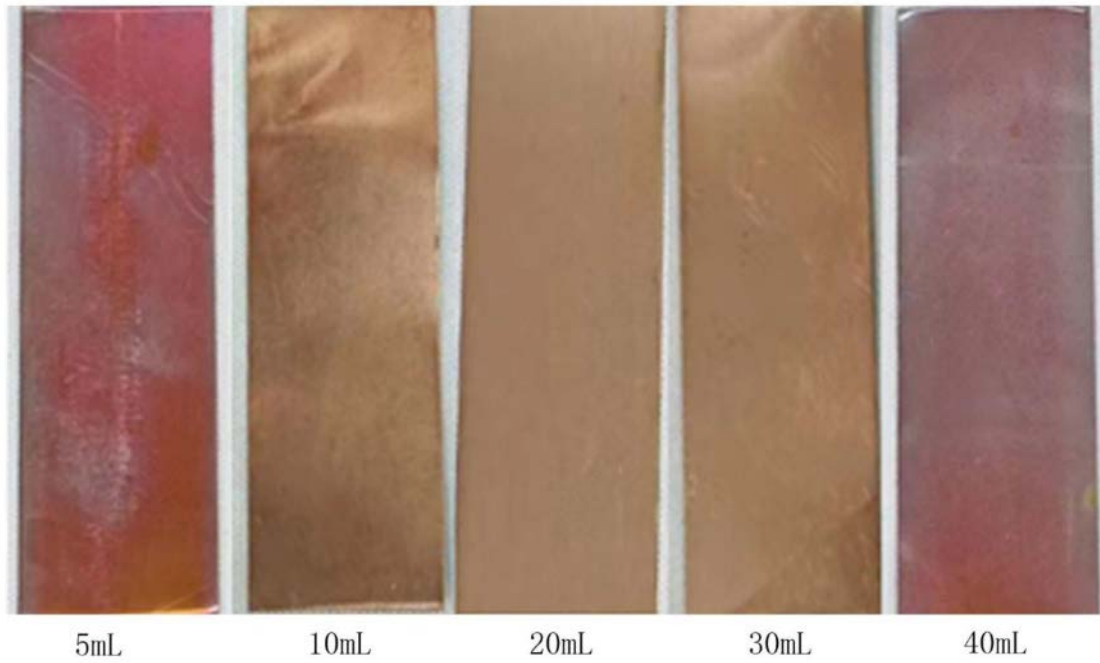


图4

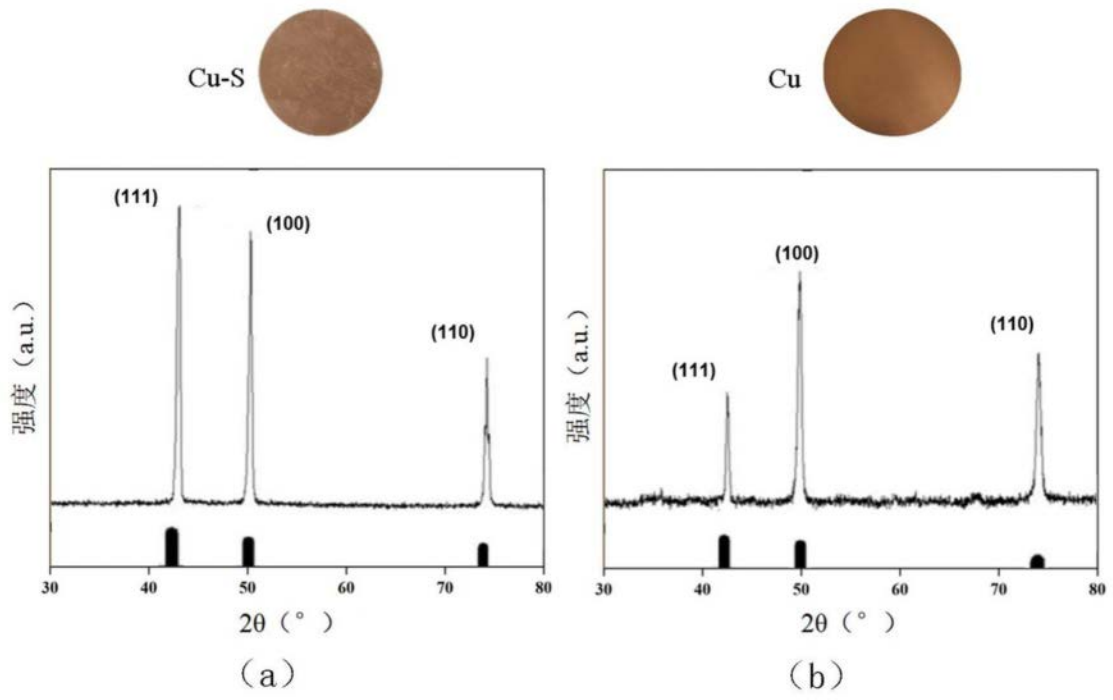


图5

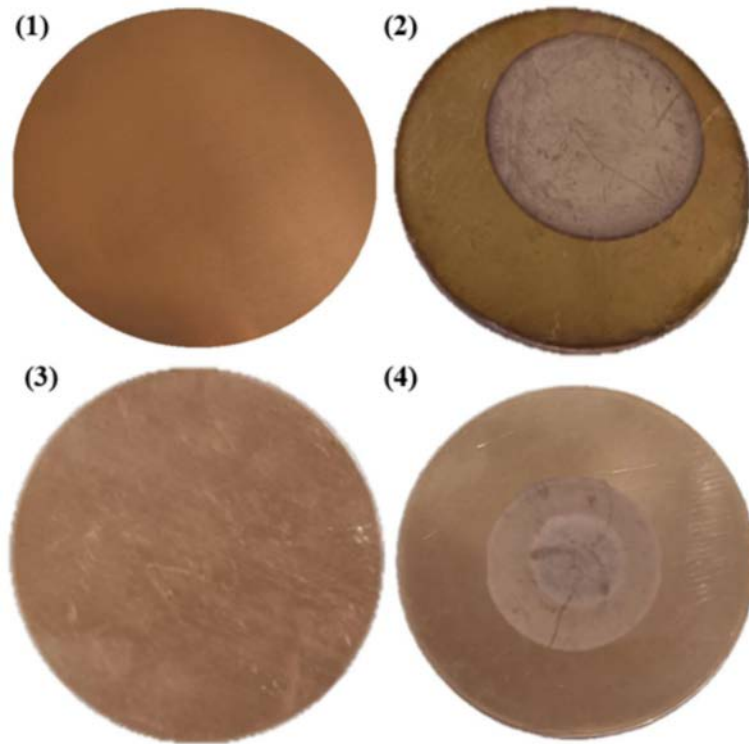


图6

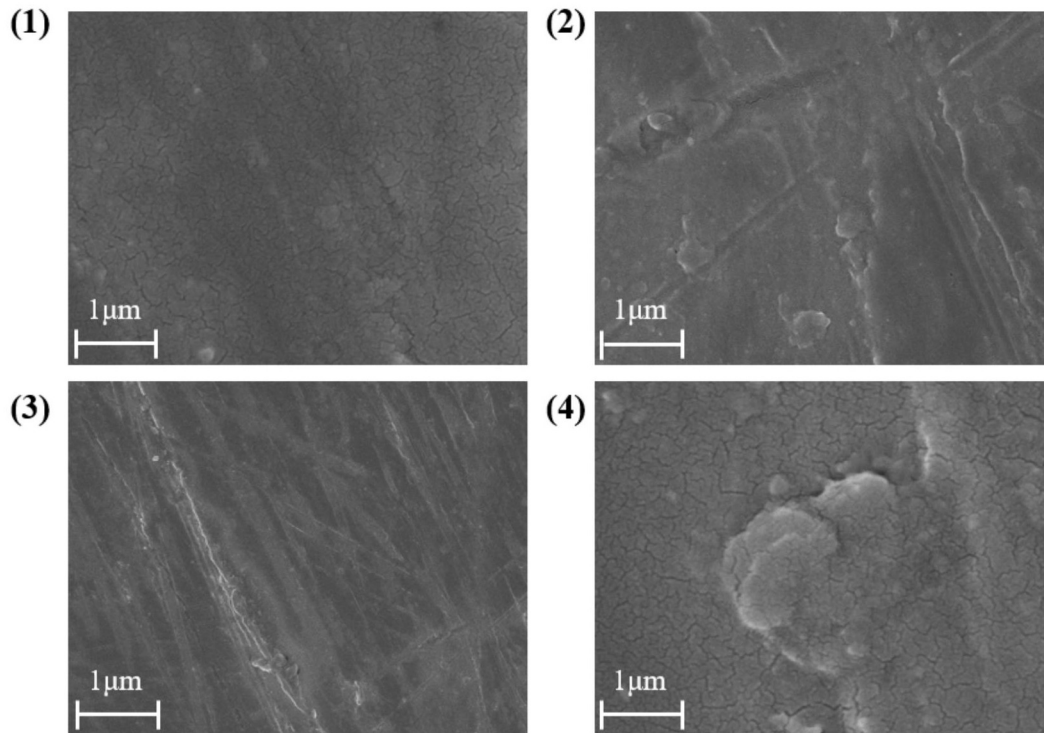


图7

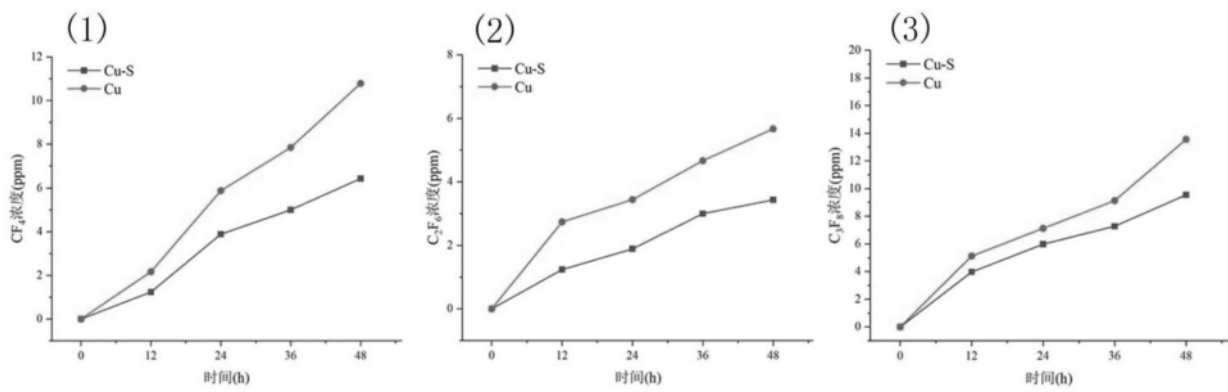


图8

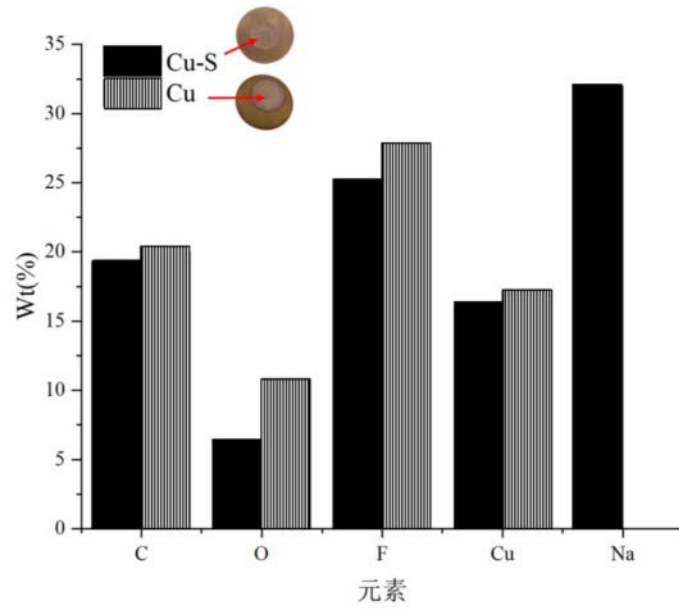


图9