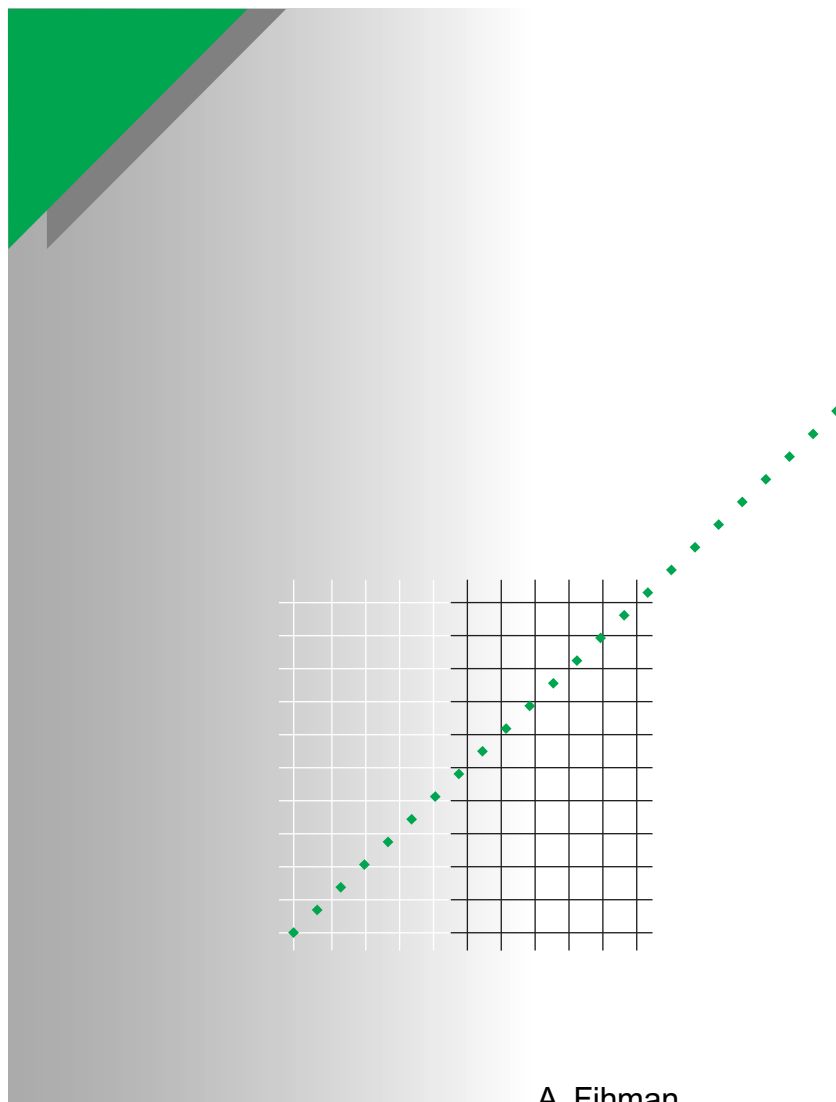


Cuaderno Técnico nº 079

El SF₆, características físicas y químicas



A. Fihman

Merlin Gerin

Modicon

Square D

Telemecanique

Schneider
 **Electric**

La **Biblioteca Técnica** constituye una colección de títulos que recogen las novedades electrotécnicas y electrónicas. Están destinados a Ingenieros y Técnicos que precisen una información específica o más amplia, que complemente la de los catálogos, guías de producto o noticias técnicas

Estos documentos ayudan a conocer mejor los fenómenos que se presentan en las instalaciones, los sistemas y equipos eléctricos. Cada uno trata en profundidad un tema concreto del campo de las redes eléctricas, protecciones, control y mando y de los automatismos industriales.

Puede accederse a estas publicaciones en Internet:
<http://www.schneiderelectric.es>

Igualmente pueden solicitarse ejemplares en cualquier delegación comercial de **Schneider Electric España S.A.**, o bien dirigirse a:

Centro de Formación Schneider
C/ Miquel i Badia, 8 bajos
08024 Barcelona

Telf. (93) 285 35 80
Fax: (93) 219 64 40
e-mail: formacion@schneiderelectric.es

La colección de **Cuadernos Técnicos** forma parte de la «Biblioteca Técnica» del **Grupo Schneider**.

Advertencia

Los autores declinan toda responsabilidad derivada de la incorrecta utilización de las informaciones y esquemas reproducidos en la presente obra y no serán responsables de eventuales errores u omisiones, ni de las consecuencias de la aplicación de las informaciones o esquemas contenidos en la presente edición.

La reproducción total o parcial de este Cuaderno Técnico está autorizada haciendo la mención obligatoria: «Reproducción del Cuaderno Técnico nº 079 de Schneider Electric».



cuaderno técnico nº 79

El SF₆: características físicas y químicas

Por A. Fihman
Trad. José M^a Giró

Edición francesa: mayo 1976
Versión española: marzo 1997

Merlin Gerin

Modicon

Square D

Telemecanique

Schneider
 **Electric**

El SF₆: características físicas y químicas

Índice

1 Historia de la utilización industrial del SF₆		p. 5
2 Fabricación del SF₆		p. 6
3 Propiedades físicas	3.1 Ecuación de estado	p. 7
	3.2 Variación: presión-temperatura	p. 7
	3.3 Constantes críticas	p. 7
	3.4 Calor específico	p. 8
	3.5 Conductividad térmica	p. 8
	3.6 Conductividad acústica	p. 9
	3.7 Rigidez dieléctrica	p. 9
4 Propiedades químicas	4.1 Productos de la descomposición por arco	p. 10
	4.2 Comportamiento de los materiales en presencia de SF ₆	p. 10
5 Análisis del SF₆ por cromatografía en estado gaseoso	5.1 Principio de funcionamiento del cromatógrafo en estado gaseoso	p. 11
	5.2 Análisis del SF ₆ nuevo a su recepción	p. 12
	5.3 Análisis de muestras de gases de los aparatos	p. 13
Bibliografía		p. 14

Después de un repaso a la historia de la utilización industrial del hexafluoruro de azufre, se describe su proceso de fabricación.

Tablas y curvas resumen sus principales propiedades físicas y químicas, sus cualidades dieléctricas y el corte del arco. Se analizan también los productos de descomposición y la importancia de los absorbentes.

1 Historia de la utilización industrial del SF₆

Se encontró en los laboratorios de la Facultad de Farmacia de París, cuando Moissan y Lebeau consiguieron por primera vez en 1900 la síntesis del hexafluoruro de azufre. Haciendo actuar el flúor obtenido por electrólisis sobre el azufre, constataron que se había producido una fuerte reacción exotérmica y que habían obtenido un gas con destacables cualidades inertes. Poco a poco, se determinaron sus principales propiedades físicas y químicas. También hay que recordar las publicaciones de Pridaux (1906), Schumb y Gamble (1930), Klemm y Henkel (1932-1935), Yest y Claussen (1933), que se referían especialmente a las características químicas y dieléctricas del gas.

Las primeras investigaciones para su aplicación industrial las hizo la firma General Electric Co. en 1937, que propuso su empleo en la fabricación de equipos eléctricos, puesto que su rigidez dieléctrica era diez veces superior a la del aire. En 1939 Thomson-Houston patentan la utilización del SF₆ como aislante para conductores y condensadores.

Inmediatamente después de la guerra, se suceden las publicaciones y aplicaciones:

- hacia 1947, trabajos sobre el aislamiento de los transformadores;

- puesta a punto de un método industrial de fabricación del SF₆, en 1948, en USA, por Allied Chemical Corporation y Pennsalt;

- comercialización a gran escala del SF₆ para su utilización en equipos eléctricos hacia 1960 en USA y en Europa, a la vez que la salida de los primeros interruptores e interruptores automáticos de SF₆ para media y alta tensión.

Los servicios de investigación de Merlin Gerin se interesaron, desde la salida en USA de los primeros aparatos en 1955, por las posibilidades de la utilización del SF₆ en aislamiento y ruptura.

Las primeras aplicaciones industriales aparecieron en muy alta tensión, con:

- el primer centro de transformación blindado, aceptado en 1964 por Electricité de France, en servicio en la región parisina en 1966,

- los interruptores automáticos autónomos FA que, comercializados en 1967, sustituyeron desde entonces y progresivamente a los interruptores automáticos de aire comprimido, que llevaban 25 años de pruebas.

En media tensión, las excelentes propiedades de los interruptores automáticos Solenarc de corte en seco, avalados por su explotación con miles de aparatos en servicio, no tuvieron tanta necesidad de una tecnología complementaria. Es en 1971 que la evolución de las necesidades llevó a Merlin Gerin a presentar sobre la marcha un interruptor automático con corte en atmósfera de SF₆: el Fluarc.

Esta nueva gama no cubre más que una parte de las necesidades de interruptores automáticos de MT, y asegura una buena complementariedad con los interruptores automáticos Solenarc.

Por último, más recientemente, la ruptura en SF₆ ha sido aplicada a interruptores de centros de transformación de MT (VM6) y a los contactores (Rollarc) utilizados en los equipos de arranque de motores de 5 kV (Fluorstart).

2 Fabricación del SF₆

El único proceso industrial actual es la síntesis del hexafluoruro de azufre a partir de azufre y flúor obtenidos por electrólisis, según la reacción exotérmica:



Además del SF₆, se forman un cierto número de fluoruros de azufre de

valencia inferior, tales como SF₄, SF₂, S₂F₂, S₂F₁₀, así como impurezas debidas a la presencia de humedad, aire y ánodos de carbono en las celdas de electrólisis del flúor. En la **figura 1** se ve el esquema de principio de una instalación de obtención de SF₆ por combinación directa. Hay que

destacar la serie de dispositivos de depuración necesarios para obtener un gas prácticamente puro. El estado final de salida del gas lo define la publicación CEI 376 que especifica el porcentaje de impurezas admisibles.

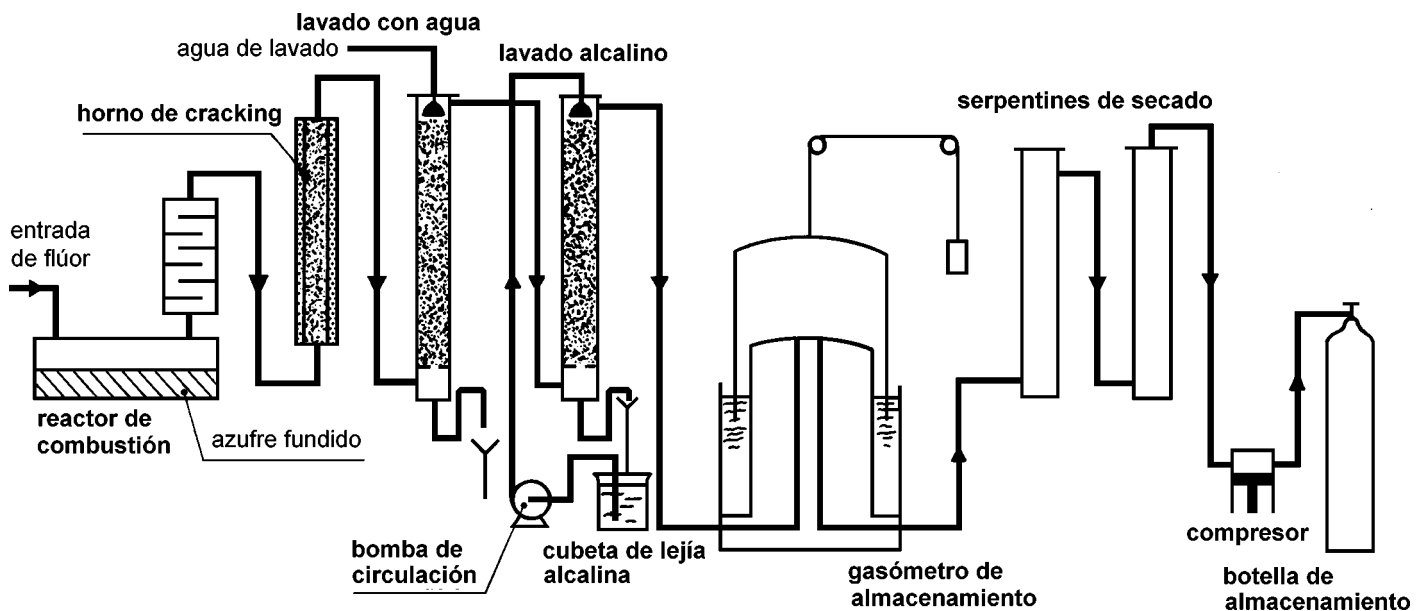


Fig. 1: Esquema de principio de la síntesis del SF₆ por combinación directa de S + F₂ y de su depuración.

3 Propiedades físicas

El SF_6 es uno de los gases conocidos más pesados; su masa específica es $6,139 \text{ kg/m}^3$, a 20°C y a una presión de 760 mm de Hg, o sea casi cinco veces más pesado que el aire. Su masa molecular es 146,06. Es un gas inodoro e incoloro.

Lo mismo que el gas carbónico, este compuesto no existe en estado líquido si no es a alta presión, como se puede comprobar en las gráficas de tensión de vapor $p = f(t)$ (Figura 2).

3.1 Ecuación de estado

El hexafluoruro de azufre es un gas real en el que la ecuación de estado es del tipo Beattie-Bridgeman:

$$PV^2 = RT(V + b) - a,$$

donde:

P = presión,

V = volumen,

T = temperatura absoluta,

R = constante de gas perfecto,

$a = 15,78 (1 - 0,1062 v^{-1})$,

$b = 0,366 (1 - 0,1236 v^{-1})$.

3.2 Variación: presión - temperatura

La variación de presión en función de la temperatura es lineal y relativamente suave dentro de la gama de temperaturas de servicio (-15 hasta $+50^\circ\text{C}$) (Figura 3).

3.3 Constantes críticas

Las características críticas del SF_6 son las siguientes:

□ temperatura crítica: $45,5^\circ\text{C}$,

□ presión crítica: 37,8 bares,

□ masa específica crítica: 730 Kg/m^3 .

Es normal utilizar el SF_6 a temperaturas superiores a la temperatura crítica y, en consecuencia, hay que tener en cuenta que la presión desarrollada en el aparato depende de la densidad de relleno:

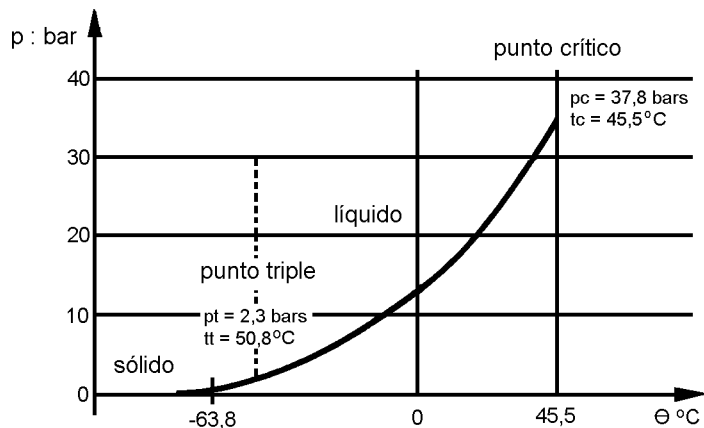


Fig. 2: Aspecto de la curva de tensión de vapor del SF_6 .

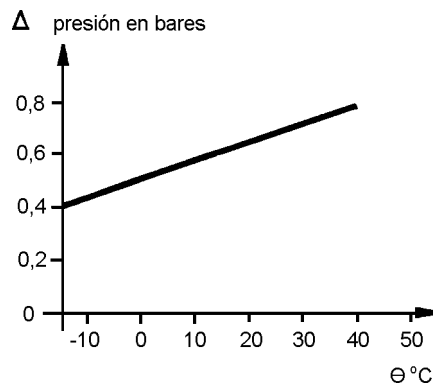


Fig. 3: Variación de la presión en función de la temperatura.

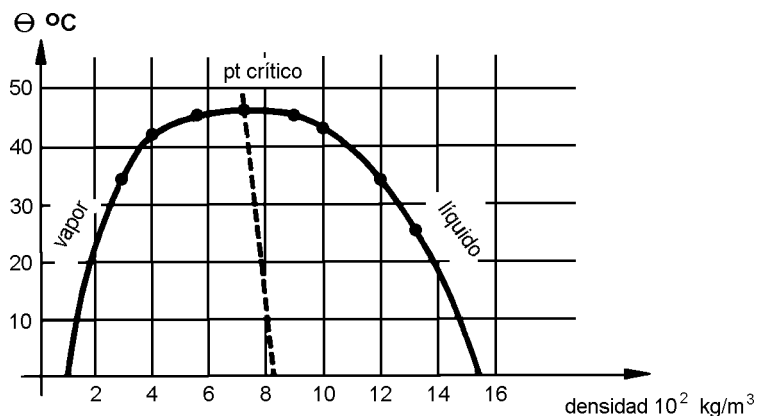


Fig. 4: Densidades ortobáricas.

masa de SF₆/volumen del aparato. Es importante que la densidad de llenado sea muy inferior a la densidad crítica. En la práctica, la densidad de llenado es del orden de 10 a 50 Kg/m³ (Figura 4).

3.4 Calor específico

El calor específico del SF₆ por unidad de volumen es 3,7 veces mayor que el del aire en relación a su masa específica, que representa alrededor de cinco veces la del aire. Esto tiene unas consecuencias importantes para la disminución del calentamiento en el aparellaje eléctrico.

3.5 Conductividad térmica

La conductividad térmica del SF₆ es inferior a la del aire (tabla de la

figura 5) pero su coeficiente global de transferencia de calor, teniendo particularmente en cuenta la convección, es excelente, próxima a la de un gas como el hidrógeno o el helio y más elevada que la del aire. La curva de conductividad térmica del SF₆ a alta temperatura (figura 6) hace resaltar una de las cualidades excepcionales de este gas: la extinción del arco por la técnica del enfriamiento térmico. La cresta de conductividad térmica corresponde a la temperatura de disociación de la molécula de SF₆ (2100 a 2500 K) que se acompaña, después de la recomposición de la molécula en la periferia del arco, de una absorción importante de calor, favoreciendo la descarga rápida del calor desde el medio caliente hacia el medio frío.

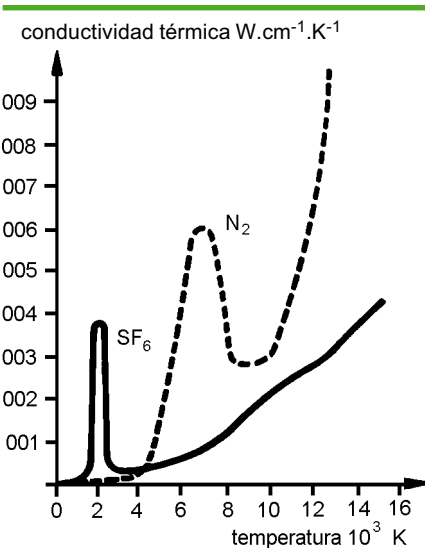


Fig. 6: Conductividad térmica del SF₆ y del nitrógeno.

Gas		Nitrógeno N ₂	Hidrógeno H ₂	Hexafluoruro de azufre SF ₆	Aire
Masa molecular		28,016	2,016	146,07	28,96
Punto triple	Temperatura (°C)	— 210,065	— 259,20	— 50,8	
	Tensión de vapor (bar)	95,6	54,75	170	
Punto crítico	Temperatura (°C)	— 146,95	— 235,95	45,55	— 140,73
	Presión (bar)	34,1	13,2	37,8	37,9
	Masa específica (kg/m ³)	310	31	730	328
Masa específica (kg/m ³) a 0°C y 1 bar		1,250	0,089	6,139	1,293
C _p (kcal kg ⁻¹ K ⁻¹) a presión constante		0,248	3,393	0,216	0,239
C _v (kcal kg ⁻¹ K ⁻¹) a volumen constante		0,178	2,404	0,165	0,172
Conductividad térmica λ. 10 ³ (W cm ⁻¹ K ⁻¹)		0,24	1,68	θ = 300°K 0,14	0,24
Viscosidad η 10 ⁷ (poises)		1 580	835	1 450	1 708
γ = C _p /C _v		1,4	1,41	1,3	1,4
Velocidad del sonido (m/s) a 1 bar y 30°C		355	1 330	138,5	350

Fig. 5: Tabla comparativa de características termodinámicas.

3.6 Conductividad acústica

La velocidad de propagación del sonido en el SF₆ representa un tercio de la velocidad de propagación en el aire (tabla de la **figura 5**) lo que lo convierte en un buen aislante acústico.

3.7 Rigidez dieléctrica

La curva de la **figura 7** muestra claramente la ventaja del hexafluoruro de azufre sobre el nitrógeno molecular respecto al comportamiento dieléctrico. Lo que demuestra que el SF₆ sigue bastante bien la ley de Paschen. Para los campos no uniformes se obtiene un máximo de tensión de descarga con presiones próximas a los 2 bares (**figura 8**).

La aparición del efecto corona en el SF₆, precede a muchas descargas y este fenómeno es muy importante porque la punta del electrodo es negativa (**Figura 9**). La razón entre la tensión de descarga y la tensión de aparición del efecto corona es mayor en el SF₆ que en el aire.

Esta particularidad, con consecuencias prácticas importantes, permite estudiar con precisión el diseño que han de tener las superficies y a las formas de las piezas para optimizar su comportamiento dieléctrico.

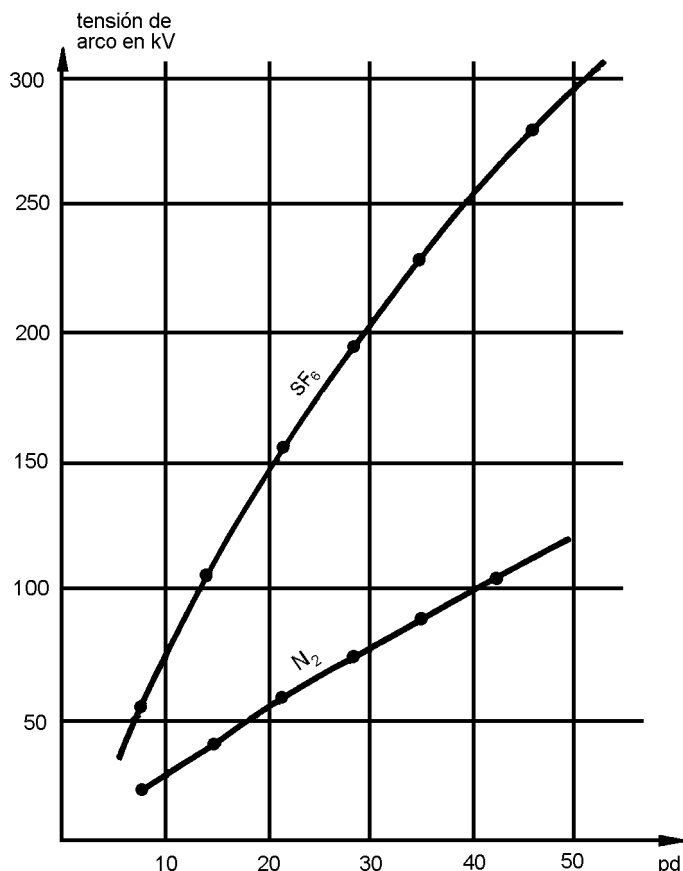


Fig. 7: Tensión de cebado entre dos esferas de 5 cm de diámetro en función del producto presión x distancia.

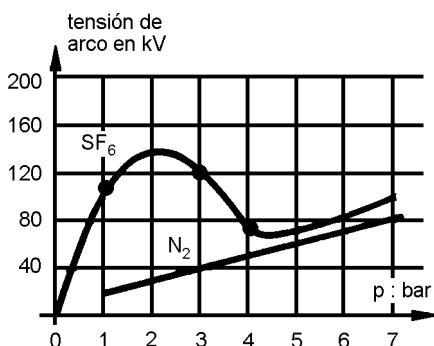


Fig. 8: Tensión de cebado en función de la presión para un campo no uniforme.

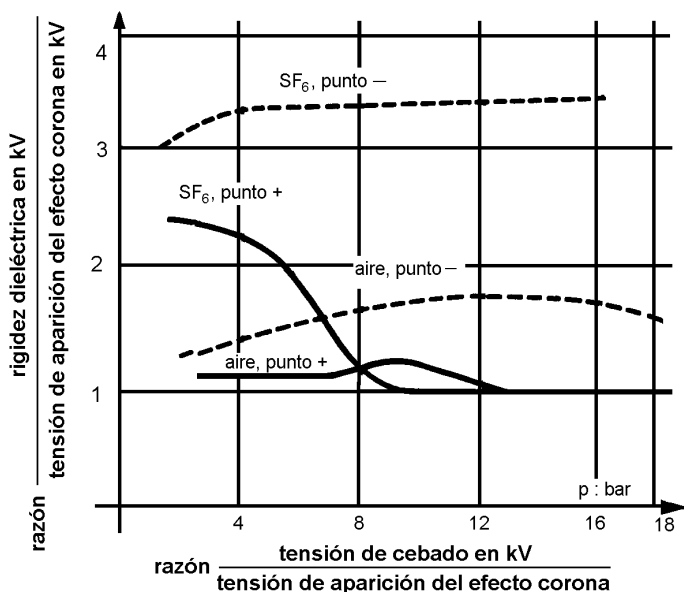


Fig. 9: Efecto corona en el SF₆ y en el aire, según la polaridad de los electrodos.

4 Propiedades químicas

El hexafluoruro de azufre corresponde a la valencia máxima del azufre. Su estructura molecular es la de un octaedro cuyos seis vértices están ocupados por átomos de flúor. La sección eficaz de colisión de la molécula de SF_6 es de 4,77 Å. Los seis enlaces son covalentes, lo que explica la estabilidad excepcional de este compuesto:

- el SF_6 se puede calentar sin descomponerse hasta 500°C
- es ininflamable,
- no reacciona ni con el hidrógeno, ni con el cloro, ni con el oxígeno,
- es insoluble en el agua, y no le atacan los ácidos.

El SF_6 puede ser considerado un gas especialmente inerte hasta cerca de los 500°C. En estado puro su

toxicidad es nula y esto se comprueba regularmente en cada partida de gas nuevo, con un test que consiste en colocar un ratón durante 24 horas en una atmósfera que contiene el 80% de SF_6 y el 20% de aire (test biológico recomendado por la especificación CEI 376).

4.1 Productos de la descomposición por arco

A la temperatura del arco, el SF_6 se descompone. Los productos de descomposición se forman en presencia de:

- de un arco eléctrico producido por la apertura de contactos, que normalmente están constituidos por aleaciones de tungsteno, cobre y níquel y que contienen residuos de oxígeno e hidrógeno;
- de impurezas de gas SF_6 , aire, CF_4 , vapor de agua;
- de piezas aislantes formadas por materias plásticas a base de carbono, hidrógeno, flúor y silicio;
- de otros materiales, metálicos o no, que constituyen el aparato.

Esto explica el hecho de que los productos de descomposición sólidos o gaseosos contienen, además de azufre y flúor, elementos tales como el carbono, el silicio, el oxígeno, el hidrógeno, el tungsteno, etc.

Los principales productos gaseosos identificados por los laboratorios que han estudiado con este objeto, mediante la cromatografía en estado gaseoso y la espectrografía de masas, son:

□ el ácido fluorhídrico	HF
□ el dióxido de carbono	CO_2
□ el anhídrido sulfuroso	SO_2
□ el tetrafluoruro de carbono	CF_4
□ el tetrafluoruro de silicio	SiF_4
□ el fluoruro de tionilo	SOF_2
□ el tetrafluoruro de tionilo	SOF_4
□ el difluoruro de tionilo	SO_2F_2
□ el tetrafluoruro de azufre	SF_4
□ el agua	H_2O
□ el decafluoruro de azufre	S_2F_{10}

Nota: El método de análisis para la cromatografía en estado gaseoso se describe en el **capítulo 5**. Algunos de estos productos pueden ser tóxicos, pero son muy fáciles de absorber por productos como el aluminio activo o los filtros moleculares.

4.2 Comportamiento de los materiales en presencia de SF_6

Si el absorbente (filtro molecular o aluminio activo) se encuentra en cantidad suficiente dentro del aparato, la corrosión por los gases de descomposición del SF_6 , en particular el ácido fluorhídrico, es muy débil, casi inexistente.

Esto se debe al hecho de que los absorbentes tienen una acción muy eficaz y rápida (**figura 10**) y que los gases corrosivos no tienen tiempo de actuar sobre las sustancias presentes. Sin embargo, para no correr ningún riesgo, la utilización de algunos materiales o componentes se ha prohibido en nuestros productos, habiéndose observado una ligera corrosión después de ensayos muy largos efectuados con elevadas tasas de polución y sin absorbentes.

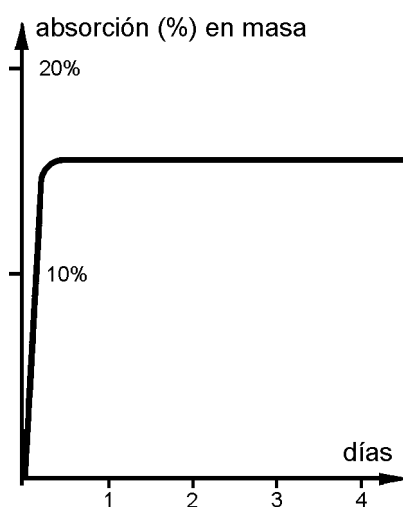


Fig. 10: Absorción de SF_6 y gases de polución por el tamiz molecular.

5 Análisis del SF₆ (gas) por cromatografía de gases

El análisis del SF₆ por cromatografía en fase gaseosa se utiliza en Merlin Gerin para controles rutinarios en los aparatos cuando se recibe el gas nuevo y como método de investigación.

Este método de análisis fino permite tener un mejor conocimiento de los fenómenos físico-químicos en el SF₆ por la identificación y el dosado de los productos de descomposición en función de diversos parámetros del arco, de los materiales presentes, así como de la naturaleza y de la cantidad de absorbentes.

5.1 Principio de funcionamiento del cromatógrafo en estado gaseoso

La cromatografía en estado gaseoso se basa en el paso, durante un tiempo más o menos largo, de un compuesto gaseoso arrastrado por un gas vector

(helio, hidrógeno, nitrógeno), a través de una columna utilizando cualquier tipo de filtro molecular. Este tiempo de paso depende del tamaño de la molécula, de la temperatura de trabajo de la columna, de su longitud y diámetro y de los materiales gaseosos. La detección de los gases a medida que salen de la columna se puede hacer de varias maneras: por ionización de la llama, por captura de electrones o midiendo la conductividad térmica. La cantidad de gas necesario para un análisis es muy pequeña, del orden de algunos microlitros. El esquema de principio de un cromatógrafo se ve en la **figura 11**.

La superficie de los picos obtenidos por el cromatógrafo es proporcional a un factor corrector posterior, a la cantidad de componente gaseoso analizado por conductividad térmica. El factor corrector se debe a la diferencia de respuesta del detector y de la columna respecto a cada componente.

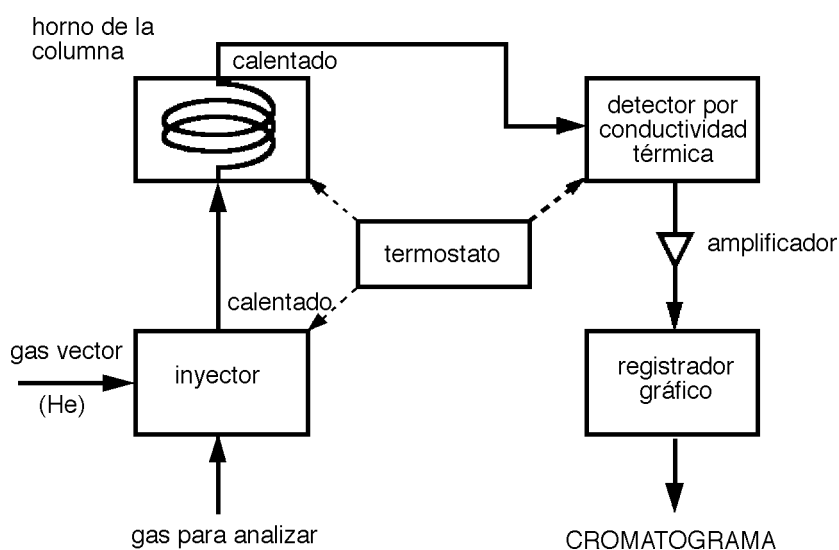


Fig. 11: Principio del cromatógrafo en fase gaseosa.

5.2 Análisis del SF₆ nuevo a su recepción

Al recibir el gas nuevo, se hacen las pruebas sistemáticas para verificar su conformidad con la publicación del CEI 376 que marca los límites superiores de las impurezas admisibles (tabla 1 **figura 12**).

Los datos de la tabla 2 de la **figura 12** indican el resultado del análisis de un gas nuevo.

En la **figura 12** se representa el cromograma de este análisis.

tabla 1

Naturaleza de las impurezas	concentración máxima admisible (en masa)
CF ₄	0,05%
O ₂ + N ₂ , aire	0,05%
agua	15 ppm
acidez (HF)	0,3 ppm
fluoruros hidrolizados expresados en HF	1,0 ppm
tasa de aceites	ver documento CEI 376

tabla 2

Naturaleza de las impurezas	concentración máxima admisible (en masa)
aire	0,043 %
CF ₄	0,003 %
H ₂ O + HF	15 ppm
CO ₂	trazas
SF ₆	el complemento a 100 %

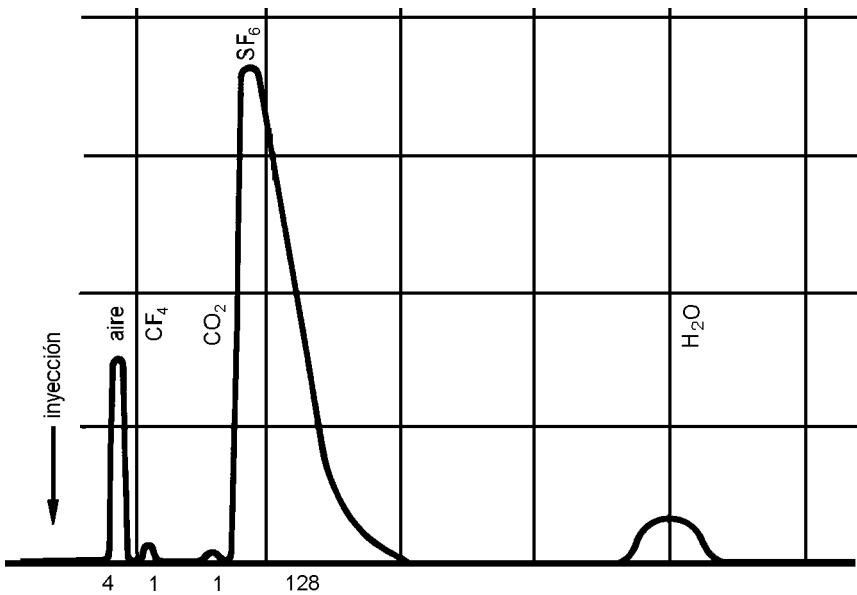


Fig. 12: Análisis del gas nuevo, cuando se recibe.

5.3 Análisis de muestras de gases de los aparatos

Son muchos los parámetros que pueden estudiarse a través del análisis de los gases y de los productos de descomposición. Sólo recordaremos aquí la influencia de los absorbentes, en especial del tamiz molecular.

El cromatograma 1 y la primera columna de datos de tabla (figura 13) muestran el análisis del gas obtenido sin usar ningún absorbente en el polo del aparato prototipo.

El cromatograma 2 y la segunda columna (figura 13) muestran los resultados del análisis del mismo gas habiendo sufrido los mismos esfuerzos eléctricos que antes, pero usando un tamiz molecular.

sustancia	sin absorbente en%	con tamiz molecular en%
aire	0,17	0,03
CF ₄	2,83	2,80
SiF ₄	2,88	0,25
CO ₂	0,24	—
SF ₆	complemento	complemento
SO ₂ F ₂	0,12	—
SOF ₂	3,95	trazas
H ₂ O + HF	0,20	0,05
SO ₂	2,90	trazas

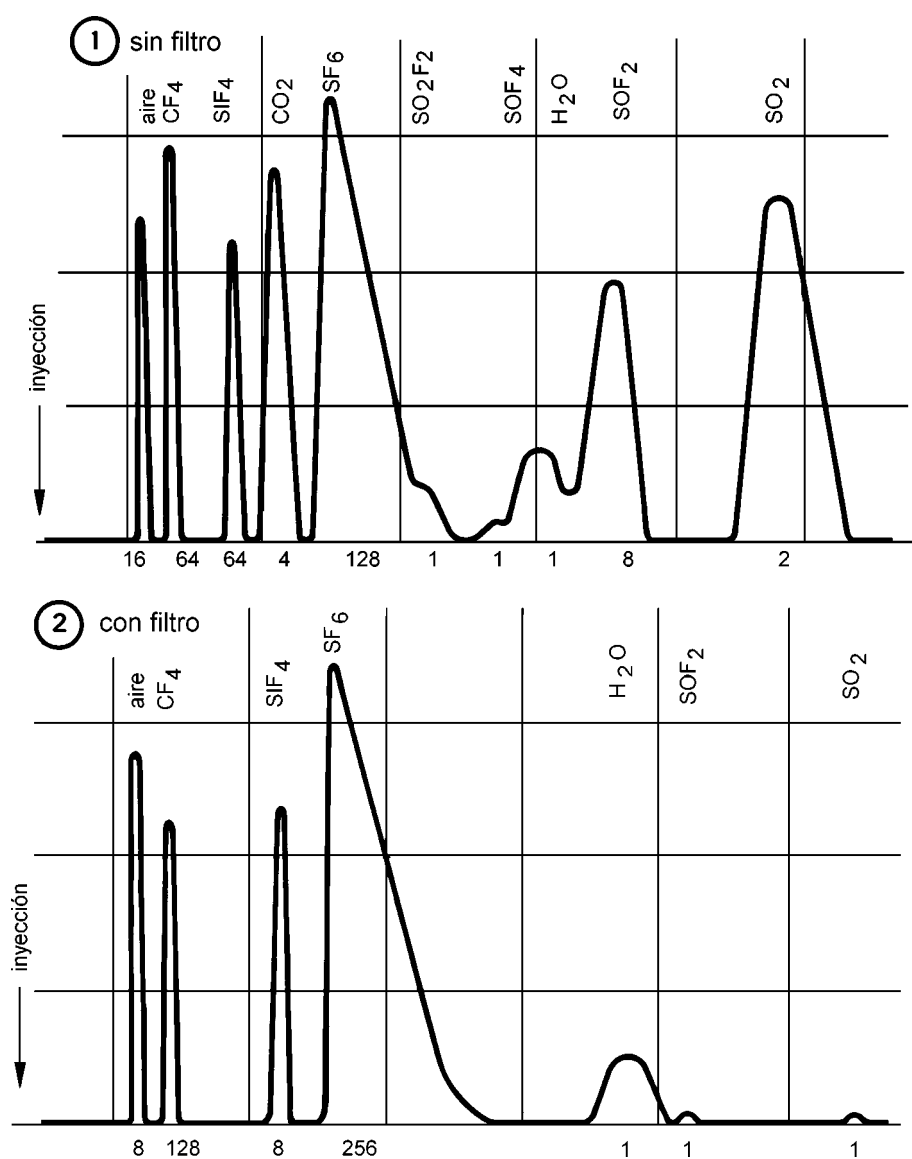


Fig. 13: Análisis de una muestra de gas de un aparato. Se aprecia claramente la eficacia del absorbente.

Bibliografía

Sulphur hexafluoride. ICI. Nov. 52, p 1-15.

Utilisation du SF₆ dans l'appareillage de coupure. Bulletin SFE, 34.

Spécifications CEI 376.

Frost. Libermann. *Composition and transport properties of SF₆*. *Proced. IEEE*. Abril 71.

A. Fihman. *Propriétés physiques et chimiques du SF₆*. Etude technique MG, n° 7.

LCIE. *Elaboration de méthode de routine danalyse du SF₆*. Rapport n° 534.

Swarbrick. *Composition and properties of SF₆ arc plasma*. *Brit. J. Appl. Phys.* 1967, vol. 18.