SF₆ 中アーク放電による分解ガスの色素薄膜による検出

正 員 佐 藤 進 (秋 田 大)
 非会員 原 武 仁 (秋 田 大)
 非会員 蓑 輪 保 (三 菱 電 機)

Detection of Decomposed Gas Generated from an Arc Discharge in SF₆ using a Dye Film
 Susumu Sato, Member, Takehito Hara, Non-member (Akita University), Tamotsu Minowa, Non-member
 (Mitsubishi Electric Corporation)

An optically detecting method for the decomposing reaction of SF₆ gas by the arc discharge is proposed. A thin film of crystal violet which changes its color as the reaction with HF generated from the discharge in SF₆ is deposited on a glass substrate by vacuum evaporation. The arc discharge is carried out in a glass container filled with SF₆ gas for a simulation as a gas equipment. The ingredients and quantities of decomposed gases are analyzed by ion chromatography and the F⁻ ion concentration is proportional to the discharge time. The change in the transmission and reflection spectra of dye films placed in the glass container are measured as a function of the discharge time. The change of tristimulus values *X*, *Y*, *Z* of the CIE colorimetric *XYZ* system and the CIE 1976 *L***a***b** uniform color space are also evaluated. Since the correlational results of these parameters with the discharge time, corresponding to the HF concentration, are obtained, the possibility of optically watching and detecting the breakdown and abnormal phenomena in the gas insulating equipments is confirmed.

キーワード：ガス絶縁機器，異常診断，色素薄膜，呈色反応

1. はじめに

SF₆（六フッ化硫黄）は無色無臭の気体で，化学的に安定かつ絶縁耐力が高く，高耐熱性，不燃性，非腐食性という特長を有しているため，現在，ガス絶縁変圧器やガス絶縁開閉器，ガス遮断器などにおいて，気体絶縁材料として広く用いられている。これらのガス絶縁機器における信頼性の向上や事故の未然防止などを目的として，致命的な事故に至る局部加熱や放電・フラッシュオーバーなどの異常により発生する分解ガスを分析し，その定量化を行う方法が報告されている⁽¹⁾。すなわち，SF₆ 中での放電による分解生成物が微量の水分などと反応して最終的にフッ化水素（HF）が生成する⁽¹⁾⁽²⁾ことから，この分解ガスをガス検知管に通して HF を検知するものである⁽¹⁾。しかし，この方法では機器の運転を一時停止し，多量の絶縁ガスを採取して分析を行わなければならないため，実時間に近いかたちで異常現象の診断を実行できる方法の確立が必要とされている。

本論文では，SF₆ ガス機器の異常現象を視覚的，光学的に診断する方法の基礎研究として，SF₆ ガス中におけるアーク放電によって生成する HF ガスを主成分とする分解ガスに対して呈色反応を示す色素薄膜を用いる方法につい

て述べる。すなわち，放電前後の色素薄膜のスペクトルや表色値の変化から光学的に分解ガスを検出し，定量化するものである。

2. 実験方法および装置

〈2・1〉 色素膜の作製 本研究では，SF₆ ガスの放電時に分解生成する主としてフッ化水素（HF）から成るガス⁽¹⁾⁽²⁾と反応する色素膜として，クリスタルバイオレット⁽³⁾を用いた。クリスタルバイオレットの結晶は緑褐色の金属光沢をもち，酸性色で黄色，塩基性色で青～紫色のような呈色反応を示すことが知られている。これまで，クリスタルバイオレットのアルコール溶液をガラス基板などに塗布し乾燥することで，色素膜を作製していたが⁽³⁾，色素膜の厚みや分布のむらが生じたり，その制御が困難であった。そこで本研究では，色素膜厚の制御および再現性の向上を目指すため，通常の抵抗加熱真空蒸着法によりスライドガラス（25×40×1 mm³）にクリスタルバイオレットを蒸着し，色素薄膜を作製した。

〈2・2〉 分解ガスの検出方法 図1に放電による分解ガス発生実験装置のブロック図を示す。ガス絶縁機器を模擬した容積が6lのガラス製容器（デシケータ）中に直径

図 1 放電による分解ガス発生装置の模式図
Fig. 1. Block diagram of an equipment for the decomposed gas generation by a discharge.

1 mm, 長さ 65 mm の市販のふとん針を間隔を 1.5 mm となるように固定し, 放電電極とした。

油回転ポンプを用いてガラス製容器内を 10^{-2} Torr 程度に排気した後 SF_6 ガスを置換導入した。このとき, ガス導入系に風船を用いることで容器内の圧力が大気圧より少し高めになるように設定し, 実験中に外部から容器内部に空気が逆流しないようにしている。針電極間にネオン変圧器およびダイオードにより 6 kV の半波整流電圧を印加して, 放電電流が約 1 mA のアーク放電を行った。スライドガラスに付けた色素膜の放電前の透過スペクトルおよび反射スペクトルを測定し, 次に容器内に試料を入れて所定の時間放電を行い, 試料を容器から取り出し, 同様にスペクトルを測定した。透過スペクトルおよび反射スペクトルはそれぞれ分光光度計 (日立 124 型, 分解能 1 nm) および分光色彩計 (ジューキ電子 JP 7200 P, 分解能 20 nm) を用いて測定した。

3. 実験結果および考察

〈3・1〉 クリスタルバイオレット薄膜の作製 市販のクリスタルバイオレット ($\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{ClN}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$: 和光純薬工業) をエチルアルコールに溶解した後に溶媒を乾燥除去して得た粉末を石英ガラス製のルツボに入れ, 10^{-5} Torr の真空度でガラス基板 (25 mm×40 mm) 上に蒸着を行った。蒸着直後の色素薄膜 (膜厚 50 nm) は図 2 に示すように吸収が少なくほぼ無色透明であったが, 薄膜の作製時から時間が経過するとともに 550 nm 付近の吸収が強まり, 薄膜は次第に濃い青紫色を帯びるようになった。蒸着膜は 4 日程度で特性がほぼ一定となるので, 以降の実験ではこのよ

図 2 真空蒸着によるクリスタルバイオレット薄膜の透過特性の経時変化

Fig. 2. Change on the time scale of transmission spectra of deposited crystal violet film.

図 3 アーク放電時間に対する分解ガス (イオン) 濃度の変化

Fig. 3. Concentration of decomposed gas (ion) as a function of the arc discharge time.

うな着色し特性が安定した薄膜を使用した。クリスタルバイオレットは水に溶解すると青紫色を呈し, また着色したクリスタルバイオレットは結晶水を含むことから, 蒸着薄膜は空気中の水分などの作用により青紫色を示すようになったものと思われる。なお, 蒸着薄膜を水分などの影響がないように真空中または SF_6 中に放置した場合には, スペクトルにほとんど変化が認められなかった。

〈3・2〉 アーク放電により生成した反応ガスの分析

ガラス製容器内に封入した SF_6 ガス中でアーク放電を行った場合に分解生成した微量の反応ガスを, 水酸化ナトリウムで処理してイオンを遊離し, イオンクロマトグラフィ法により分析を行った。アーク放電時間を変化したときの反応ガス (F^- イオン) 濃度の変化を図 3 に示す。図から, F^- イオンの濃度は放電時間に対してほぼ直線的に増

図 4 1 分間アーク放電による分解ガス濃度の経時変化

Fig. 4. Time dependence of decomposed gas concentration for the arc discharge of 1 min.

図 5 クリスタルバイオレット薄膜の透過スペクトルのアーク放電 (2 分間) による変化

Fig. 5. Change of transmission spectrum by the arc discharge of 2 min.

加するという関係が得られたので、放電時間を可変することで分解ガス濃度を制御できることがわかる。また、 F^- イオンのほかに SO_3^{2-} や SO_4^{2-} も検出され、これらの成分も生成していることが確認された。なお、図 3 から放電時間が比較的短い場合には SO_3^{2-} や SO_4^{2-} の生成量は少なく、 HF を主な反応生成物とみなしてよいと思われる。

次に、 SF_6 ガス中で 1 分間アーク放電を行った後のデシケータ内の分解ガス濃度の経時変化を図 4 に示す。図から放電直後 (経過時間 0 分) の F^- イオン濃度は 7 wt ppm 程度であり、時間が経過するとともに F^- イオン濃度は減少し、放電後 10 分程度で 4.5 wt ppm とり、それ以降の F^- イオン濃度はそれほど減少せず一定となっていることがわかる。従って、以後本研究ではアーク放電後の色素膜のスペクトルは、分解ガス (HF) の濃度がほぼ一定となる放電 10 分後に測定した。

〈3・3〉 アーク放電による色素膜の呈色反応特性

図 5 に SF_6 中でアーク放電を行った場合のクリスタル

図 6 クリスタルバイオレット薄膜の反射スペクトルのアーク放電 (2 分間) による変化

Fig. 6. Change of reflection spectrum by the arc discharge of 2 min.

図 7 放電時間と反射率の関係

Fig. 7. Relationship between reflection rate and the arc discharge time.

バイオレット薄膜の透過スペクトルの変化を示す。ここで、色素薄膜の厚みは 25 nm である。(a) 図は放電前と放電後の色素薄膜の透過スペクトルを示し、(b) 図は放電後の色素薄膜の透過率から放電前の透過率を差し引いた変化量 ΔT を示したものである。図から、440 nm および 680 nm 付近の波長で放電後の透過率が減少し、一方、550 nm 付近を中心として透過率の増加が最も大きくなっていることがわかる。また、アーク放電時間が 1~2 分程度で透過率の変化が飽和し始めるという特性が得られた。

図 6 に、同様に SF_6 中でアーク放電を行った場合の反射スペクトルの変化を示す。ここで、色素薄膜の膜厚は図 5 に示した場合と同じ 25 nm である。図から、薄膜の反射率は放電後にどの波長においても減少していることがわかる。なお、本研究では拡散反射板を基準として用いており、色素膜を付けたガラス基板の下に黒い紙を置いた状態で反射率を測定している。

また、放電による色素薄膜の反射率の減少が最も大きい波長 560 nm における放電時間と反射率の変化量の関係を図 7 に示す。放電時間が 3 分程度までは、反射率がほぼ直線的に変化していることがわかる。

図 8 アーク放電による CIE XYZ 三刺激値の変化

Fig. 8. Change of tristimulus values of the CIE colorimetric XYZ system.

次に、ガス機器などにおける異常現象を視覚的に判定し検出するための基礎として、反射スペクトルの測定結果から求められる色度図や、国際照明委員会 (CIE) による三色表示法である CIE-XYZ 表色系、および CIE 1976 $L^*a^*b^*$ 色空間系を用いて検討した結果について述べる。なお、これらの方法を用いると、スペクトルや色相の微細な変化を定量的に数値化することが可能となる。

CIE-XYZ 表色系により、 SF_6 中でのアーク放電による色素薄膜の特性を三刺激値の変化として求めた結果を図 8 に示す。図に示してある ΔX , ΔY , ΔZ は、それぞれ放電前後の色素膜における各々の値の変化分を示している。2~3 分程度の放電では、肉眼では色素膜の色相にはほとんど変化が認められなかったが、図 8 から ΔX および ΔY の変化分として放電時間が 3 分程度までは直線的な変化が得られ、放電時間すなわち分解生成した HF の量を数値化することが可能であることがわかる。なお、 ΔZ の変化分は放電時間にあまり依存していないことがわかる。

一方、色度の視覚による感覚差が均等となるような色度図に座標を変換した均等 (均質) 色空間である CIE 1976 $L^*a^*b^*$ 色空間系を用いた場合、 SF_6 中でのアーク放電による色度座標の変化、すなわち放電前後の明度 L^* 、および a^* , b^* 座標各々の変化分 ΔL^* , Δa^* , Δb^* の放電時間に対する変化を図 9 に示す。図から、 ΔL^* および Δa^* は放電時間に対してほぼ直線的に変化していることがわかる。また、色差 $\Delta E^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$ も放電時間に対してほぼ直線的に変化していることがわかる。

これらの結果から、 SF_6 中でのアーク放電により分解生成した HF の濃度 (すなわち放電時間) を光学的に検出し、定量化することが可能であることが示された。また、放電時間が長くなるとともに、色素薄膜の明度が低く (暗く) なり、彩度が低下し、放電前に比べて色素薄膜は黄赤色を帯びるように変化していることが表色系を用いて検討した結果からも確認された。

図 9 アーク放電による CIE 1976 $L^*a^*b^*$ 均等色空間での変化

Fig. 9. Change of the CIE 1976 $L^*a^*b^*$ uniform color space.

本研究で述べた方式をガス絶縁機器に適用するためには、機器内に色素膜を付けたガラス基板を配置し、そのスペクトルや色相の変化を測定するような方式が考えられる。この場合には、機器内の色素膜を外部に取り出さずに透過スペクトルを測定することは困難であるが、反射スペクトルを機器の外部から測定することは比較的容易である。更に、反射特性を用いる方が測定範囲が広くなるという利点がある。また最近では、高価な分光器の代わりに簡易的に表色値などを測定できる色彩計が比較的容易に利用できるようになっているので、外部から薄膜の反射率や表色値の変化を随時測定することができる。

なお、クリスタルバイオレット薄膜はアンモニアガスなどのアルカリ性の雰囲気中にさらすことで、呈色反応前の状態に戻すことができるので、繰り返し使用することが可能である。

4. おわりに

塩基性色素として知られているクリスタルバイオレットを用いて、 SF_6 を充填したガス絶縁機器における異常現象を光学的に検出する方法に関する基礎研究を行った。

異常現象を模擬したガラス製容器内でのアーク放電による分解生成ガスを分析した結果、放電時間に比例した HF が生成していることが確認された。この分解生成した HF ガスに対して呈色反応を示すクリスタルバイオレットを真空蒸着法により薄膜化し、 SF_6 中での放電による光学的特性の変化を測定した結果、色素薄膜の透過スペクトルや反射スペクトルの変化量から微量の反応ガスである HF の検出および定量化が可能であることが示された。

特に、色素薄膜の反射率の変化や、色度、色差などの表色値の変化量を利用することで、広範囲にわたって直線性に優れた反応分解ガスの検出および定量化を行うことが可能であることが示された。

今後は、クリスタルバイオレットのみならず、他の色素薄膜についても実験検討を行い、HF などの分解反応ガス

に対してより高感度な呈色反応試薬を見いだすとともに、本研究における手法を実際の機器に適用し、その実用化を目指す予定である。

本研究において、種々御援助いただいた三菱電機(株)名古屋製作所 富樫義弘部長、およびイオンクロマトグラフィによる放電生成物の分析に際し多大なる便宜をいただいた三菱電機(株)赤穂製作所 宮本課長ならびに牧野主幹に深く感謝申し上げます。また、色彩計を貸与いただいたジューキ電子(株)、および実験に際し種々援助いただいた秋田大学講師 能勢敏明氏に厚くお礼申し上げます。

(平成5年8月25日受付, 同5年12月22日再受付)

文 献

- (1) S. Tominaga, H. Kuwahara, K. Hirooka & T. Yoshioka: "SF₆ Gas Analysis Technique and Its Application for Evaluation of Internal Conditions in SF₆ Gas Equipment", *IEEE Trans. Power Apparatus Syst.*, **PAS-100**, No. 9, 4196 (1981-9)
- (2) A. Derdouri, J. Casanovas, R. Grob & J. Mathie: "Spark Decomposition of SF₆/H₂O Mixtures", *IEEE Trans. Elect. Insulation*, **EI-24**, No. 6, 1147 (1989-12)
- (3) S. Sato, T. Nose & Y. Togashi: "A Diagnosis of SF₆ Gas Equipments by Using Color Reaction of Dye Films", *Tech. Digest of 9th Sensor Symposium*, C2-3, 117 (1990)

佐 藤 進 (正員) 1969年東北大学大学院博士課程修了。同大学工学部助手。1974年秋田大学助教授。1979~1980年アメリカ・テンプル大学客員研究員, 以来, 有機物レーザ材料, 液晶デバイス, EC材料などの研究に従事。現在, 秋田大学鉱山学部教授。工学博士。

原 武 仁 (非会員) 1992年秋田大学大学院修士課程修了。同年東北電力(株)入社。現在, 秋田支店技術センター勤務。

表 輪 保 (非会員) 1967年富山大学工学部卒業。同年三菱電機(株)入社, 名古屋製作所勤務。現在, 配電制御製造部部長。