— 論 文 —

(日本化学会誌, 1980, (2), p. 165~169)

© 1980 The Chemical Society of Japan

六フッ化硫黄の熱的特性

(1979年9月21日受理)

広岡 紘一・白井 満*

最近, 変電機器に多く用いられている六フッ化硫黄 (SF_6) ガスに関し, その応用上, 有用な知見の一つである熱分解について調べた。 SF_6 ガスと各種金属とを容器に封入して加熱した結果, SF_6 ガスの熱分解開始温度は $150\sim 200^\circ\text{C}$ であり, 250°C までの熱分解生成ガス成分は SO_2 であることを確認した。また, この加熱後の容器の内壁などの洗浄水からフッ化物イオンが検出された。このような SF_6 ガスの熱分解の量は, 温度, 系内に存在する水分量, 接触金属の種類に影響されることが明らかになった。 SF_6 ガスと接触している金属の種類と, 250°C における SO_2 生成量との関係は, ケイ素鋼板>銅>黄銅>鋼>アルミニウム=亜鉛めっき=ステンレス鋼の順であった。つぎに, 電気絶縁用各種積層板を SF_6 ガス中で加熱した結果, シリコン樹脂積層板では機械的・電気的特性の変化が認められた。シリコン樹脂 (ポリメチルフェニルシロキサン) を SF_6 ガス中で 250°C に加熱すると, フェニル基がベンゼンとして離脱することを見いだした。これらの結果に基づいて SF_6 ガスの熱分解反応機構を考察した。

1 緒 言

最近, 六フッ化硫黄 (SF_6) ガスを封入した変電機器が多量に製造されている。すなわち, SF_6 ガスのすぐれた消弧性能を応用した電力用遮断器, および空気の約 2.3 倍といわれる高い絶縁耐力を利用して遮断器, 断路器, 母線, 避雷器などの変電機器を SF_6 ガスとともに密閉金属容器の中に封入した縮小形ガス絶縁開閉装置, ならびに絶縁・冷却媒体として SF_6 ガスを封入した不燃性変圧器などである。

SF_6 ガスは, すでによく知られているように, 高い化学安定性を有しており, 通常の状態では化学変化を起こすことはない。しかし, ガス遮断器の中で消弧時に SF_6 ガスがアークにさらされたり, また上記の機器の内部で SF_6 ガスが加熱されたりした場合には, 条件によっては化学変化し, 硫黄やフッ素を含む活性な物質が生成することがある。これらの物質は, 各種材料を劣化させる懸念があるので, 機器を設計するにあたり, 事前にこれらの現象を十分に調べて対策を講じている。

アークによる SF_6 ガスの分解反応と分解生成物との材料におよぼす影響については, すでに発表されているが¹⁾²⁾, SF_6 ガスの熱分解について述べた文献は少ない。Moisson ら³⁾は, SF_6 ガスをボヘミアガラスの中でその軟化温度まで加熱しても変化しないことを報告している。Anderson ら⁴⁾は, 導波管に SF_6 ガスを封

入して使用する場合の問題として熱安定性をあげ, SF_6 ガスがある種の金属と接触した状態で 225°C に加熱されると, 化学変化を生ずることを報告している。また, Artur⁵⁾も SF_6 ガスに関する総説の中で, ある種の金属と高温中で接触すると, 分解が生ずることを記している。しかし, 熱分解生成ガス成分や熱分解反応についてはいまだ明らかにされていない。

著者らは, SF_6 ガスの熱分解現象についてさらに明らかにするため, SF_6 ガスを各種金属や絶縁物とともに加熱した場合のガス中成分の変化, ガス中水分の熱分解におよぼす影響, 金属表面の変化, 絶縁物の変化などについて実験的検討を試み, その結果から SF_6 ガスの熱分解反応を推定したので, ここに報告する。

2 実 験

2.1 実験方法

SF_6 ガスと各種金属または絶縁物とを共存状態で加熱するため用いた容器は, 内容積 2.7 l で, フランジ, パルブともに十分な気密性を有し, 450°C まで加熱可能のものであった。容器の材質は, ほとんどがステンレス鋼 (SUS 304) であり, ガasket およびパルブの一部が銅であった。また, 鉛ガasket を用いた, 内容積 0.17 l の同様な容器も一部の実験に併用した。これらの容器の加熱は, 熱風循環式均熱乾燥機の中で行なった。一度, 加熱実験に用いた容器は, ロータリーポンプで排気しつつ, 250°C で 13 時間以上ベークアウトを行なったのち, つぎの実験に供した。

SF_6 ガス中水分量の調節は, 飽和水蒸気圧を含む SF_6 ガスの所定量を, あらかじめ排気してある, 内容積 40 l の容器に入れ, つぎに乾燥した SF_6 ガスを導入して全圧が 3 atm・abs. になるよう

* 三菱電機株式会社伊丹製作所, 661 尼崎市南清水

- 1) S. Tominaga, H. Kuwahara, K. Hirooka, IEEE, PES, 1979 Winter Meeting, F 79-290-8 (IEEE Transaction PAS 誌に掲載決定)。
- 2) 広岡紘一, 桑原 宏, 能代 誠, 実桐幸男, 電気学会論文誌 A, 95, 483(1970)。
- 3) H. Moisson, P. Lebeau, *Compt. Rend.*, 130, 865, 984 (1900)。

4) T. Anderson, A. L. Leeves, W. H. Mears, S. R. Orfeo, AIEE, Conf. Paper, No. 57-82 (1957)。

5) M. A. Artur, *Bulletin de la SFE*, Oct., 514(1962)。

Table 1 Mass spectra of SF₆ gas samples before and after heating and those of SO₂ gas

Mass number <i>m/e</i>	Ion	Sample gas		
		SF ₆ gas before heating	SF ₆ gas after heating	SO ₂ gas
19	F ⁺	0.95	0.99	
32	S ⁺	4.05	3.97	5.25
35	SF ₅ ²⁺	2.79	2.74	
48	SO ⁺		0.26	42.0
51	SF ⁺	4.97	5.01	
54	SF ₄ ²⁺	5.90	5.78	
64	SO ₂ ⁺		0.57	100
66	SO ₂ ⁺		0.03	4.85
70	SF ₂ ⁺	3.71	3.75	
89	SF ₃ ⁺	24.12	23.89	
108	SF ₄ ⁺	9.90	9.78	
127	SF ₅ ⁺	100	100	

にした。この水分調整ガスを、水分量を測定したのち、上記の加熱実験用容器に封入した。

2.2 試料

SF₆ ガスには、Allied Chemical 社 (米国) 製を用いた。

実験に用いた金属試料は、つぎのとおりであった。

ステンレス鋼 (JISG 4305, SUS 304), ケイ素鋼板 (JISC 2533, 方向性けい素鋼帯), 銅 (JISH 3100, C 1100 P), アルミニウム (電気用アルミニウム線), 鋼 (JISG 3141, SPCC), 黄銅 (JISH 3100, C 2600 P), 亜鉛めっき鋼板 (鋼板に電気亜鉛めっき, 有色クロメート処理)

また、絶縁物試料はつぎのとおりであった。いずれもガラス布基材である。

シリコン樹脂積層板 (三菱電機製), ジフェニルオキシド (ドリル) 樹脂積層板 (同), エポキシ樹脂積層板 (同)。

2.3 分析

熱分解生成ガス成分の同定, 定量には, 質量分析計 (MS 320 形, 三菱電機製) およびガスクロマトグラフを用いた。また, 絶縁物の分析には赤外分光光度計 (IR-27 G 形, 島津製作所製) を用いた。

SF₆ ガス中水分量の測定には, 水分量が 1000 vol・ppm 以下の場合には電解式水分計 (Hygromite Model 9700, Beckman 社 (米国) 製) を用い, それ以上の場合には露点計を用いた。

金属表面生成物の分析には X 線マイクロアナライザー (EMX-II 形, 島津製作所製) を用い, 金属表面に付着したフッ化物イオン量の定量には硝酸ランタンとアリザリンコンプレクソンとの 1:1 混合試薬 (アルフッソン試薬, 同仁薬化学研究所製) による吸光光度法を用いた。

絶縁物の特性変化測定には, 引っ張り試験機および 100kV 交流破壊電圧測定装置を用いた。

3 結果および考察

3.1 熱分解生成ガスの同定

内容積 2.7 l のステンレス鋼製気密容器の中にケイ素鋼板と,

Fig. 1 Relationship between moisture in SF₆ gas and amount of SO₂ produced

—○—: Silicon steel, ...×...: Blank

水分 880 vol・ppm を含んだ, 室温の 1 atm・abs. の SF₆ ガスとを封入し, 250°C で 96 時間加熱したのち, 採取した試料ガスについて質量分析を行なった。この加熱前後の SF₆ ガスおよび SO₂ ガスの質量スペクトルを表 1 に示す。加熱後の SF₆ ガスのスペクトルには, 質量数 (*m/e*) 64 および 48 のピークが認められ, これらのピーク強度の比率が SO₂ ガスのスペクトルと一致することから, SO₂ ガスの生成が確認された。

つぎに, この加熱前後の SF₆ ガスおよび SF₆・SO₂ 混合ガスについてガスクロマトグラフ測定を行なった結果, 保持時間の一致から, 質量分析計による同定結果と同様に, SO₂ ガスの生成が確認された。

3.2 接触金属の種類と熱分解生成ガス量

SF₆ ガスが各種金属と接触した状態で加熱された場合の熱分解傾向を調べた。内容積 0.17 l のステンレス鋼製気密容器に表面積 30~50 cm² の金属片を入れ, 水分約 400 vol・ppm を含む SF₆ ガスを 1 atm・abs. 封入し, 250°C で 96 時間加熱した。各種金属による熱分解ガス生成量を表 2 に示す。熱分解ガスとして検出されたのは SO₂ のみであり, その他の生成ガスは, 質量分析計, ガスクロマトグラフのいずれでも検出されなかった。ケイ素鋼板がもっとも SO₂ を生成させやすく, 銅, 黄銅, 鋼にも同様な傾向があるのに対し, アルミニウム, ステンレス鋼, 亜鉛めっき鋼板では熱分解傾向が認められなかった。

3.3 水分量と SO₂ 生成量との関係

内容積 2.7 l のステンレス鋼製気密容器に, 表面積 110 cm² のケイ素鋼板, および水分量を調節した SF₆ ガス (室温, 1 atm・abs.) を封入し, 150, 200, 250°C の各温度で 96 時間加熱した。

結果は図 1 に示すとおりであり, SO₂ 生成量は SF₆ ガス中の水分量に関係することがわかる。図中にブランクとして示したのは, SF₆ ガスと接触させる金属片を容器中に入れずに加熱したものであり, ステンレス鋼は SO₂ を生成させず, 銅は SO₂ を生成

Table 2 Amounts of SO₂ gas produced on various metals in SF₆ gas (vol%)

Silicon steel	Copper	Brass	Steel	Aluminium	Galvanized steel	Stainless steel
0.47	0.17	0.12	0.10	0.00	0.00	0.00

Fig. 2 X-ray microanalyzer charts of steel and copper surfaces heated in SF_6 gas by the peak profile method

- (A) : Steel, not heated
 (B) : Steel, 250°C, 96 hr
 (C) : Copper, not heated
 (D) : Copper, 250°C, 96 hr
 (E) : Copper, 200°C, 96 hr
 (F) : Copper, 250°C, 96 hr, adding moisture

Fig. 3 X-ray microanalyzer charts of steel and copper surfaces heated in SF_6 gas by the line profile method

- (B) : Steel, 250°C, 96 hr
 (D) : Copper, 250°C, 96 hr
 (F) : Copper, 250°C, 96 hr, adding moisture

させることが、表2から明らかであるので、ブランクで生成されている SO_2 は、容器に使用されている銅ガスケットなどによって生成されたものと考えられる。ケイ素鋼板と接触する場合、図1から 150°C では SO_2 の生成はまったく認められず、200°C では

Table 3 Amounts of fluoride ion produced by the thermal decomposition of SF_6 gas

Temperature (°C)	Moisture in SF_6 gas before heating (vol%)	F on inner surface of test vessel (μg)	F on surface of silicon steel plate (μg)
250	0.52	734	112
200	0.52	108	25
150	0.64	0	4

わずかに生成が認められることから、熱分解開始温度は 150°C と 200°C との間の温度であることがわかる。この温度は SF_6 ガス封入の実用の電気機器では SF_6 ガスの熱分解が生じないことを示している。

3.4 金属表面生成物

3.2 の各種金属片の加熱後の外観変化は、ステンレス鋼、アルミ、ケイ素鋼板は変化なく、鋼は黒色に変色、黄銅はやや青味を帯び、亜鉛めっき鋼板は有色クロメート処理の黄色がやや退色する程度であった。銅は、図2に示すように、試験条件によって褐色から黒色まで種々のものが得られた。

これらの金属片の表面生成物を調べるため、鋼と銅についてX線マイクロアナライザーを用いて表面生成物のフッ素および硫黄の元素分析を行なった。結果を図2および3に示す、図2は、ピークプロファイル法によるものであり、図3は、線分析法によるものである。鋼にはフッ素および硫黄が認められ、銅には硫黄のみが認められた。また、銅では、加熱温度によって硫黄の量が異なること、 SF_6 ガス中の水分量によって硫黄の量が異なることがわかった。線分析結果から、鋼ではフッ素がほぼ均一に分布してフッ化物皮膜を形成しているのに対し、硫化物は点状に分布している。250°C で 96 時間、水分を添加した条件の銅では、多量の硫黄が均一に分布するのに対し、水分を添加しない場合には直径数百ミクロンの粒状に分布していることがわかった。

つぎに、 SF_6 ガスの熱分解によって生成するフッ化物イオン量を定量した。0.17l のステンレス鋼製容器に、表面積 55 cm^2 のケイ素鋼板と、水分調整した SF_6 ガスとを封入し、150, 200 および 250°C でそれぞれ 96 時間加熱を行なった。加熱完了後、容器内壁およびケイ素鋼板表面を熱湯で洗浄し、その洗浄液について吸光度法によるフッ化物イオンの定量を行なった。表3にその結果を示す。200°C および 250°C では明らかにフッ化物イオンが検出されたのに対して 150°C ではほとんど検出されなかった。この結果は、図1で熱分解開始温度が 150°C と 200°C との間の温度であった結果とよく一致している。

3.5 絶縁物の変化

シリコン樹脂積層板、ジフェニルオキシド樹脂(ドリル樹脂)積層板およびエポキシ樹脂積層板が、 SF_6 ガス中で加熱された場合にどのような変化を示すかを調べるため、2.7l のステンレス鋼製容器に1種類の積層板を入れ、96 時間加熱を行なった。 SF_6 ガス封入圧力は 1 atm·abs. (室温) であり、加熱温度はシリコン 250°C、ドリル 250°C、エポキシ 200°C であった。曲げ強さ、貫層破壊電圧を測定した結果を表4に示す。曲げ強さは10試料、破壊電圧は5試料の平均値であり、初期値と加熱後の値との有意差の検定(危険率5%)を行なった結果、シリコンでは曲げ強さ、貫層破壊電圧ともに有意差があり、ドリルおよびエポキシには有意差は認められなかった。絶縁抵抗値は、いずれの積層板で

Table 4 Characteristics of laminates exposed to SF₆ gas at a high temperature

Test	Silicone resin laminate		Diphenyloxide resin (Doryl resin) laminate		Epoxy resin laminate	
	Control	250°C 96 hr	Control	250°C 96 hr	Control	200°C 96 hr
Bending strength(kg/mm ²) ^{a)}	21.0	8.9	47.7	48.0	44.2	46.4
Breakdown voltage(V/mm) ^{b)}	17.2	13.7	28.0	25.7	31.4	30.6

a) Specimen 6mm^t—10mm×20mm, Spun 96mm, Strain rate 3mm/min.

b) Specimen 1mm^t—100mm×100mm, Electrode 25mmφ brass sphere versus brass plate, Rate of voltage rise 1kV/sec.

Fig. 4 Mass spectra of SF₆ gas samples before and after heating with silicone resin laminates and a sample of pure benzene

- (a) : SF₆ gas before heating
(b) : SF₆ gas after heating
(c) : Benzene

も変化はなかった。

シリコン樹脂積層板は、SF₆ ガス中で加熱したあとでやや灰色に変色し、気孔率が増大したような外観を示した。シリコン樹脂積層板とともに加熱した SF₆ ガスの質量スペクトルを図4に示すが、加熱後の SF₆ ガス中にはベンゼンが生成していることがわかる。つぎに、この積層板を細断して Soxhlet 抽出法によってアセトン抽出を行ない、抽出された物質について赤外吸収スペクトル測定を行なった結果を図5に示す。新品、および空気中で 250°C で 96 時間加熱した試料について同様にして得られたスペクトルには、フェニル基の吸収帯が明瞭に認められるのに対し、SF₆ ガス中で加熱したのちでは明らかに消失している。すなわち、シリコン樹脂のポリメチルフェニルシロキサンからフェニル基がベンゼンとして脱離したものと考えられる。Gilman ら⁶⁾によれば、トリフェニルシラノールやトリメチルフェニルシランに塩化水素ガスを反応させると、高収率でベンゼンが脱離することを示しているが、フッ化水素ガスによっても同様な反応が進行することが予想され、本報告のシリコン樹脂の化学変化も、このような過程によるものと考えられる。したがって、SF₆ ガスの熱分解反応ではフッ化水素の生成過程の存在が示唆される。

Fig. 5 Infrared spectra of acetone extracts of silicone resin laminates heated in air and SF₆ gas

(Arrows indicate absorption bands of phenyl group)

- (a) : Heated in air
(b) : Heated in SF₆ gas
(c) : Not heated

3.6 SF₆ ガスの熱分解反応

Heslop ら⁷⁾は、つぎの反応は活性化エネルギーがかなり大きいと予想されるが、起こり得るとしている。

SO₃ は高温において

のように熱分解して SO₂ を生成することが考えられる。

また、Simons⁸⁾によれば、SF₆ は高温で加水分解を受けて

なる反応が進むとしている。硫酸は、比較的高い温度では酸化剤として働くことが知られているので、150~200°C で

の反応が進むことは十分に考えられる。

式(1),(2)の過程を経るにせよ、式(3),(4)の過程を経るに

7) R. B. Heslop, P. L. Robinson 著, 斎藤喜彦訳, “無機化学(下)”, 東京化学同人 (1962) p.462.

8) J. H. Simons, “Fluorine Chemistry”, Vol. V, Academic Press Inc., New York, N. Y. (1964) p.30.

6) H. Gilman, F. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 2066(1949).

せよ、総反応としては、

となり、 SF_6 ガスの熱分解反応としては、この式(5)が生じているものと考えられる。この式は、これまでに得られた結果、すなわち加熱によって SO_2 が生成し、その生成量は系内の水分量に関係があること、フッ化物イオンが生成すること、フッ化水素が生成していると予想されることなどをよく説明している。また、この反応では金属触媒の効果が大きいことも実験結果から明らかである。

4 結 論

SF_6 ガスを種々の条件で加熱し、その熱分解現象を調べた結果、つぎの事柄が明らかになった。

(1) SF_6 ガスの熱分解開始温度は $150\sim 200^\circ\text{C}$ であり、実用の電気機器では問題にならない。 250°C までの熱分解生成物は

SO_2 であることが確認された。また、この加熱後には SF_6 ガス加熱容器の内壁などの洗浄水からフッ化物イオンが検出された。 SF_6 ガスの熱分解量は、温度、系内に存在する水分量、接触金属の種類に影響される。

(2) SF_6 ガスと接触している金属の種類と、 250°C における SO_2 生成量との関係は、つぎのとおりである。

ケイ素鋼板>銅>黄銅>鋼>アルミニウム=亜鉛めっき=ステンレス鋼

(3) SF_6 ガス中でシリコン樹脂(ポリメチルフェニルシロキサン)を 250°C に加熱すると、フェニル基がベンゼンとして離脱する。

(4) $150\sim 250^\circ\text{C}$ における SF_6 ガスの熱分解反応は、次式で表わされる。

Thermal Characteristics of Sulfur Hexafluoride

Koichi HIROOKA and Mitsuru SHIRAI

*Itami Works, Mitsubishi Electric Corporation ;
Minami-shimizu, Amagasaki-shi 661 Japan*

Thermal decomposition of sulfur hexafluoride SF_6 (gas), which is important for the preparation of electrical equipments, has been investigated.

SF_6 was heated with various metal pieces in a stainless steel vessel at 250°C to confirm that the thermal decomposition product was SO_2 (Table 1). The amount of SO_2 depended on the kind of metal (Table 2). When SF_6 and silicon steel plate were heated at 150 , 200 , and 250°C , the amount of SO_2 varied with temperature and moisture in a vessel (Fig. 1). X-Ray micro-analyzer showed the formation of fluoride and sulfide on a surface of steel heated in SF_6 , whereas that of sulfide only on a surface of copper (Figs. 2, 3). The amounts of fluoride ion on a surface of silicon steel and on an inner surface of a test vessel, heated with SF_6 at 150 , 200 , and 250°C , increased with increasing temperature (Table 3). Silicone resin laminates, heated in SF_6 at 250°C , changed mechanical and electrical characteristics (Table 4). Benzene was detected in SF_6 which was heated with silicone resin laminates (Fig. 4) and infrared spectra of acetone, extracts from these laminates, indicated that phenyl group was removed from polymethylphenylsiloxane (Fig. 5). HF, produced by the thermal decomposition of SF_6 , would take part in this reaction.