

CBrF_3 ガスの電気絶縁特性

武 藤 三 郎・渡 辺 宏 之

電 気 工 学 教 室
(1974年9月4日受理)

Electrical Insulation Characteristics of CBrF_3 -Gas

Saburo MUTO and Hiroyuki WATANABE

Department of Electrical Engineering
(Received September 4, 1974)

CBrF_3 belongs to Freon, and is called "Freon FE 1301" or "Freon 13B1". It has excellent properties of not only fire-extinction, but also sparking-suppression.

We experimentally obtained both of DC corona starting and breakdown voltages, and compared those values of CBrF_3 with that correspondent values of SF_6 and Air. Configurations of electrodes used are of coaxial-cylinder types, and spherical capped Fe-needle, sharpened needles, or sphere (19mm ϕ) to plane types.

From analysis of the experimental data, corona starting and breakdown voltage of CBrF_3 and SF_6 are nearly 3.0~1.8 times greater than that of Air in the range of 0.25~2.0 (atm) pressure. In case of DC negative polarity, however, the ratio of CBrF_3 -corona-starting voltage to that of air at coaxial-cylindrical type distinguishes fur from that at needle-plane type. The former is about 2.0, but the latter about 1.4. Breakdown-voltage characteristics in mixture gas of SF_6 and CBrF_3 likely show those of ideal mixture gases.

1 緒 言

電力用機器の絶縁に SF_6 ガス、又は各種フロン系気体等を空気の代りに使用して発電所の密閉、小形化をはかり、地下式またはビル内部に収容して用地難、公害等の対策とすることは最近の世界的傾向である。この場合に気体絶縁物として要求される特性は (i) 絶縁耐力が大きいく。(ii) 化学、熱的安定性が大きいく。(iii) 不燃性である。(iv) 人体に無害。(v) 熱伝達が良い。(vi) 凝縮温度が低い。(vii) 価格が低い。ことなどである。

従来の気体絶縁材料としての空気、窒素等は大体上述の諸条件を満たすが (i) の絶縁耐力の点では SF_6 、フロン系気体、フルオロカーボン系気体の方がはるかに勝っている。

電力用機器の絶縁に気体を使用する場合に内部閃絡等の事故に伴う火災の発生は大きな被害に発展する恐れがある。従って本論文は消火能力の大きいフルオロプロモ

カーボン系気体の中で電気絶縁特性も良く、毒性の少ない CBrF_3 ガスについて電力用機器の絶縁気体としての特性を主として実験的立場より研究した結果を報告するものである。

2 CBrF_3 の物理的特性・消火性・毒性

CBrF_3 ガス^{1) 2)} は商品名を "ハロン 1301", "フレオ

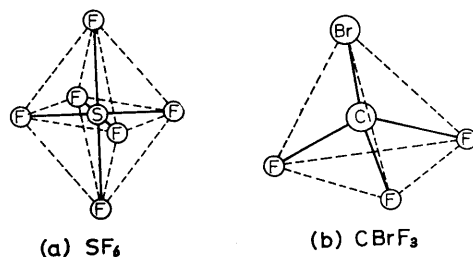


Fig. 1 Molecular Structures of SF_6 and CBrF_3 .

ン FE1301”, “又はフロン 13B1” と呼ばれ Fig. 1 (b) に示すように一分子中に一個の炭素原子を中心として三個の弗素原子と一個の臭素原子とからなっている。その分子構造は C-Br, C-F 間ともに共有結合であるがそれ

ら原子間の電気陰性度の差が大なるため共鳴効果によって一層その結合を強固にしている。

従来消火剤として使用された CCl_4 は毒性・腐食性等より好ましくない物質であるため第 2 次大戦中より多数

Table 1 Comparison between Characteristics of various Fire-Extinguish Materials.

化 合 物	空量〔%〕	化 合 物	空量〔%〕	化 合 物	空量〔%〕
CF_2Br_2	4.2	$\text{C}_6\text{F}_{11}\text{C}_2\text{F}_5$	6.8	CCl_4	11.5
CFBr_3	4.3	$1,3-\text{C}_6\text{F}_6(\text{CF}_3)_2$	6.8	$\text{CF}_3\text{CHClCH}_3$	12.0
$\text{CF}_3\text{CHBrCH}_3$	4.9	CF_3I	6.8	CF_3Cl	12.3
$\text{CBrF}_2\text{CBrF}_2$	4.9	$\text{CClF}_2\text{CH}_2\text{Br}$	7.2	CF_3CF_3	13.4
$\text{CF}_2\text{ICF}_2\text{I}$	5.0	$\text{C}_6\text{F}_{11}\text{CF}_3$	7.5	CF_2Cl_2	14.9
CH_2Br_2	5.2	C_7F_{16}	7.5	CF_3H	17.8
$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{I}$	5.3	CHBrF_2	8.4	CHClF_2	17.9
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	5.4	$\text{CClF}_2\text{CCl}_2\text{F}$	9.0	C_4F_8	18.1
$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{Br}$	6.1	CBrClF_2	9.3	SF_6	20.5
CF_3Br	6.1	CH_3Br	9.7	BF_3	20.5
$\text{CH}_2\text{BrCF}_2\text{CH}_3$	6.3	$\text{CF}_2=\text{CHBr}$	9.7	CF_4	26.0
CHBr_2F	6.4	C_4F_{10}	9.8	CO_2	29.5
$\text{CBrF}_2\text{CH}_2\text{Br}$	6.8	$\text{CBrF}_2\text{CBrClF}$	10.8		
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Br}$	6.8	$\text{CClF}_2\text{CClF}_2$	10.8		

〔注〕 上表中の容量〔%〕数値は消火能力に逆比例の関係にある。

の消火剤が開発されてきた。Table 1³⁾ にその大略をあげたがその中で代表的な化合物はフロン 13B1 (CBrF_3), フロン 12B2 (CBr_2F_2), フロン 12B1 (CBr-

ClF_2), フロン 114B2 ($\text{C}_2\text{Br}_2\text{F}_4$) であって, 特に 13B1 が毒性の少ない点で最適である。

また CBrF_3 の毒性度についてはアンダーライターズ

Table 2 Physical Properties of Fleons.

分 子 式	分 子 量	沸 点	飽和蒸気圧	凝 固 点	比 絶 縁 破壊強さ	毒 性 度
N_2	28.02	-195.8°C	$\text{kg/cm}^2 \text{ abs}$ (20°C)	$^\circ\text{C}$	1	
CCl_2F_2	120.93	-29.8	5.8	-158	2.4	6
CClF_3	104.47	-81.5	32.5	-181	1.4	6
CF_3CN	119.04	-63			2.7	
CF_3SF_5	196.08	-20.4	4.3	-87	3.05	
CF_4	88.01	-128.0	—	-184	1.06	6
C_2F_6	138.02	-78.2	31	-100.6	2.0	6
$\text{C}_2\text{F}_5\text{CN}$	145.03	-35			3.5	
C_3F_8	188.0	-36.7	8	-183.0	2.25	
$\text{C-C}_4\text{F}_8$	200.04	-5.85	2.7	-41.4	2.9	6
C_4F_{10}	238.04	-2	$2.4(21^\circ\text{C})$	-84	2.8	
CBrF_3	148.93	-57.75	14.5	-168	1.83	6
SF_6	146.07	$-63.8(\text{sub})$	22.14	$-50.8\left(\begin{smallmatrix} 2.3 \\ \text{ata} \end{smallmatrix}\right)$	2.3	6

ラボ (UL) の動物実験結果^{4) 5)}より Table 2 に示すように最も毒性の少ないグループ 6 に入っている。しかし CBrF_3 ガスも他の化学物質と同様、いかなる条件のもとにも安全であると考えすることはできない。米国においてはラットについて15分間各種気体に暴露したときの概略致死濃度 (ALC 値) を測定して CBrF_3 で 83.4%, CO_2 で 65.7%, CO では 1.5% の各容量%値を得ている。人間の場合 7% 以下の濃度では CBrF_3 ガスは 4~5 分間で影響はないが 7% 以上になると麻酔性がめだってきて約 15% 以上になるとはっきりと影響がでてくるとの報告もある。一方動物実験では 20% 濃度で 2 時間暴露してもなんら傷害がないとの結果も得られている。

Table 2 には CBrF_3 を始めとする各種フロン, N_2 ガス等の物理的特性, 毒性度をまとめて示した。

3 電極形状・回路・測定方法

実験に使用した電源として Fig. 2⁶⁾ の左部に示すように 0~50KV, 正負両極性を発生しその直流電圧は微

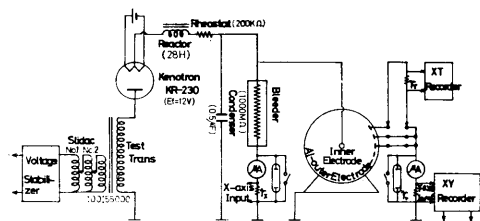


Fig. 2 Voltage Source and Measuring Circuits.

調整を可能にしている。放電電流の測定はマイクロアンメータと同時に XY レコーダの Y 軸に通じ, X 軸には電圧を加えてコロナ開始電圧は XY レコーダのチャートにより電流急増点を促えてその際の X 軸値でコロナ開始電圧としている。コロナ放電より火花放電に移行する破壊電圧値も同様に求めている。

Table 3 Voltage-Gradient at the Conductor Surface in Coaxial Cylinder.

材 質	r(cm)	R(cm)	E_s (kv/cm)
ステンレス スチール線	0.004	4.95	$35.15 \times V_s$
ピアノ線	0.015	4.95	$11.51 \times V_s$
ク	0.025	4.95	$7.64 \times V_s$
ク	0.045	4.95	$4.73 \times V_s$

Fig. 2 の右部に示す同心円筒電極系の中心には Table 3 に示したように各種導体材料, 寸法のものを必要に応じてそのつど交換しうると同時に気圧変化も低気圧より数気圧までの広範囲に涉り可変できる。この外に後述の

ような各種尖端形状の針一平板電極, および球一平板電極をも使用した。

4 CBrF_3 の同心円筒コロナ特性

同心円筒電極系に直流を印加した場合にその中心導体にコロナ放電の開始する電圧を V_s (KV), 表面電位傾度を E_s (KV/cm) とすれば次式の関係がある。

$$E_s = \frac{V_s}{r \ln \frac{R}{r}} \quad (1)$$

ここに r ; 中心導体半径 [cm], R ; 外部円筒内径 [cm] である。

Table 3 に示す E_s の欄は各導体半径について (1) 式より求めた E_s と V_s との関係式である。

さて中心導体径 $r=0.45$ [mm] につき Fig. 2 の実験装置で CBrF_3 ガス, SF_6 , 空気等の気圧を変えてコロナ開始電圧を実測しその結果を横軸に気圧, 縦軸にコロナ開始電圧, およびその電位傾度 E_s をとって比較図示したものが Fig. 3 である。

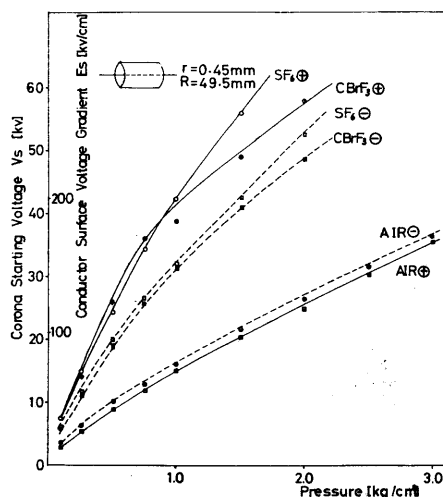


Fig. 3 Corona Starting Voltages in SF_6 , CBrF_3 and Air.

この結果よりみて CBrF_3 ガスは空気に比してコロナ開始電圧はかなり高く SF_6 のそれに殆んど匹敵するといえよう。いま Fig. 3 の結果を空気のコロナ開始電圧値を 1 として直流正負両極につき全測定値の平均値における倍数比を計算すると Table 4 のごとくになった。

Table 4 Ratio of Corona Starting Voltages

極 性	CBrF_3	SF_6	AIR
+	2.69	2.80	1
-	1.72	1.86	1

また SF_6 と CBrF_3 とを更に詳しく比較すると正極性では 1 気圧以下で CBrF_3 が僅かに高いが 1~2.0 気圧の範囲では SF_6 の方が高いコロナ開始電圧となっている。負極性では SF_6 が僅かに高くなっている。

中心導体の半径 $r=0.45, 0.15, 0.04$ [mm] 等と次第に小さくして上記と同様の実験を進めてみたが大差は認め難く、たとえば Fig. 4 に $r=0.15$ [mm] の場合を示した。

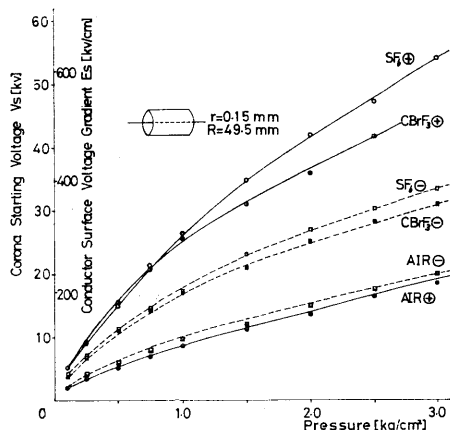


Fig. 4 Corona Starting Voltages in SF_6 , CBrF_3 and Air.

また気圧を 1.0 [atm] 一定に保ち中心導体半径を横軸、縦軸にコロナ開始電圧の実測値および (1) 式による E_s を示せば Fig. 5 のようである。これ以外に気圧を

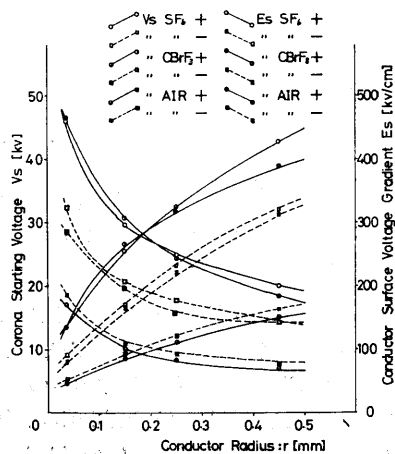


Fig. 5 Corona Starting Voltage and Voltage-gradient at the Conductor Surface (1.0 atm)

0.5 [atm], 1.5 [atm] 一定として得られた結果をみるに導体半径 r が小さく、気圧が 1.0 [atm] 以下では CBrF_3 と SF_6 の V_s , E_s は殆んど一致しているが、

導体がやや太く、また気圧も高くなると両者の差が多少大きくなっていく傾向がみられた。

一方、空気について同心円筒コロナ開始時の中心導体表面電位傾度 E_s を求める実験式として次の (2) 式がある。

$$E_s = A\delta + B\sqrt{\frac{\delta}{r}} \quad (2)$$

$$= A\delta\left(1 + \frac{C}{\delta r}\right) \quad (3)$$

ここに δ : 相対空気密度 $= 0.392P/(273+t)$, P : 気圧 [Torr.], t : 温度 [°C] である。上式中の A, B, C なる値は空気については導体半径 r に無関係な定数であって Watson, Whitehead 氏⁷⁾ 等により実験値として Table 5 のようにあたえられている。筆者も上記同心円筒

Table 5 Coefficients A, B, and C in the Equation (2).

極 性	A	B	C	測 定 者
+	33.7	8.13	0.241	Watson
-	31.0	9.54	0.308	Whitehead

電極について空気中で $0.1 \sim 3.0$ [kg/cm²] の気圧範囲で $r=0.045, 0.025, 0.015, 0.004$ [cm] の中心導体半径でコロナ開始電圧を実測し、(1), (2) 式より得られた A, B, C の値は Table 5 の結果と全く一致することを確めた。

そこで SF_6 , CBrF_3 ガスについて Fig. 3~Fig. 5 等で得た V_s , E_s の値を (1), (2) 式に代入して各導体半径について A, B, C の値を計算して得た結果が Table 6 である。

Table 6 Coefficients A, B, and C calculated from Minimum-Squared-Method.

	導体半径 [cm]	A	B	C
CBrF_3 (+)	0.004	101.3	25.1	0.248
	0.015	50.3	29.6	0.588
	0.025	31.4	33.2	1.057
	0.045	37.3	32.5	0.871
	平 均	55.1	30.1	0.546
SF_6 (+)	0.004	143.1	22.0	0.154
	0.015	99.6	24.6	0.247
	0.025	144.3	16.0	0.111
	0.045	127.8	15.7	0.123
	平 均	128.7	19.6	0.152

CBrF ₃ (-)	0.004	6.5	18.1	2.776
	0.015	27.1	20.8	0.767
	0.025	34.8	18.8	0.540
	0.045	62.5	18.2	0.291
	平均	32.7	18.9	0.579
SF ₆ (-)	0.004	19.5	19.2	0.986
	0.015	39.1	20.3	0.520
	0.025	53.6	19.2	0.358
	0.045	63.9	19.0	0.297
	平均	44.0	19.4	0.441

これより明瞭のごとくABCの値は r の大きさによって相違して一定の値ではない。いま仮に Table 6 のようにABCの平均値を各気体、および極性毎に計算して得た値をもとにSF₆, CBrF₃の正極について気圧とコロナ開始電圧 V_s との関係をもとに(2)式で計算した曲線と実測した V_s 値を比較したものがFig. 6である。図に明ら

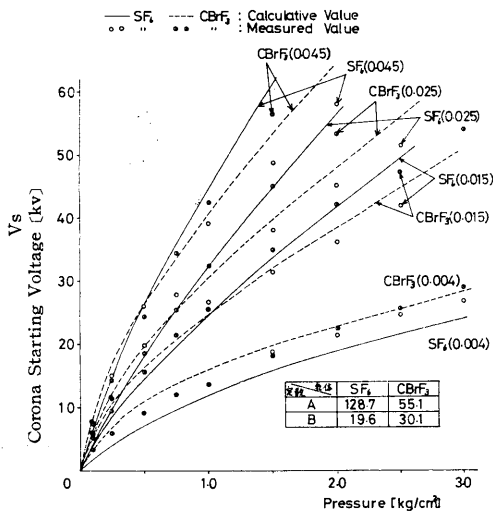


Fig. 6 Comparison between theoretical and measured values of corona starting voltages in SF₆ and CBrF₃.

かのように計算値は実測値とかなり相違している。すなわち(2), (3)式に示したA, B, Cを r に無関係の一定値とすることは空気についてののみ成立するがSF₆, CBrF₃等の気体については無理であって、むしろ r の関数とみなしてはじめて(2), (3)式のように表現することが可能となる。

また同様にして Fig. 7 に示した負極性コロナ開始電圧についても Fig. 6 とほとんど同じように計算値と実測値とは一致せず上述の正極性の場合のごとく取扱う必要があることを示す。

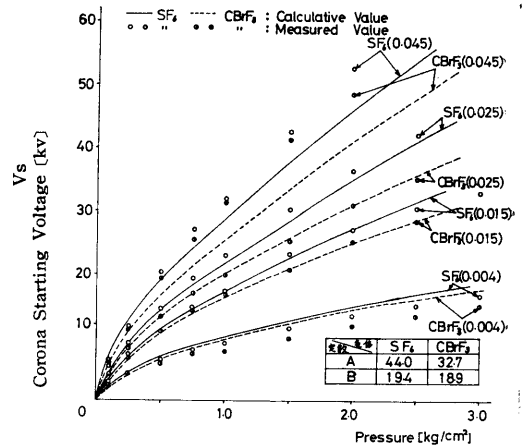


Fig. 7 Comparison between theoretical and measured values of corona starting voltages in SF₆ and CBrF₃.

5 CBrF₃ 中の針又は球対平板電極の放電特性

CBrF₃ のコロナ放電特性、さらに火花放電による絶縁破壊特性を更に検討してSF₆, または空気のそれと比較するために電極として Fig. 8 の(a)(b)(d)図に示す針—平板電極と(c)(d)図に示す球と平板電極とを使用した。

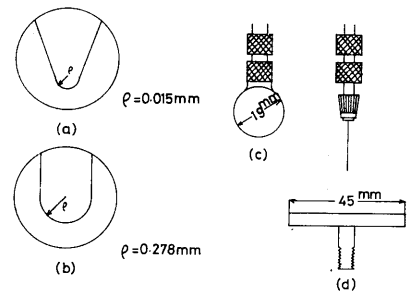


Fig. 8 Figures of Electrodes.

いま Fig. 8 の(b)図に示す電極を正として、平板(負電極)間でCBrF₃ ガス中におけるコロナ開始付近の電圧に対す電流の立ち上り状態は Fig. 9 に示したギャップ長1 cm の例に明瞭のように頭初は10⁻¹²A 程度の微小電流値であるが、12100[V] 付近より電流の急増とパルスの発生が認められた。13600[V] に達すると針端に可視コロナが観察できるようになり0.2μA 程度の電流が認められた。13800[V] 以上では随伴するパルス電流の間隔も短くなり、遂に定常コロナ電流におちつく。この状態は空気についての Bandel 氏⁸⁾等の結果に似ている。従ってここに述べるコロナ開始電圧値としては上述の急激なコロナ電流の立ち上る可視コロナ開始電圧値として電流が0.3μA に達せぬ電圧値をとった。

次に気圧を1.0 および0.1[atm]としてギャップ長0.5cm 一定とした場合のコロナより火花放電にいたる

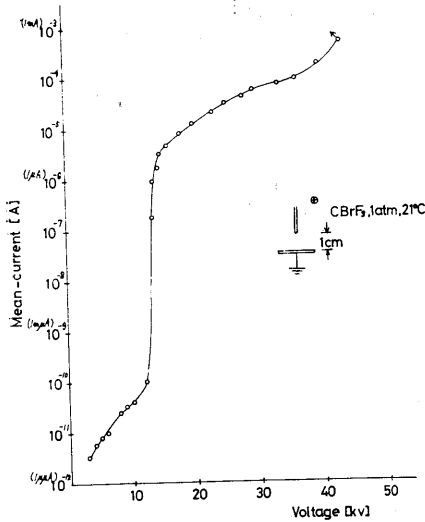


Fig. 9 Voltage-Meancurrent Characteristics.

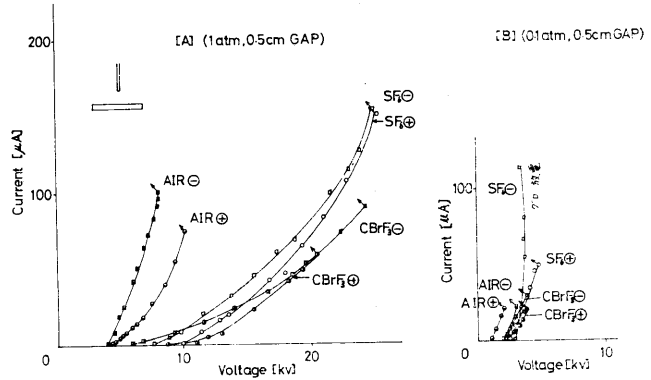


Fig. 10 Voltage-Meancurrent Characteristics of Corona Discharge.

経過を CBrF_3 と SF_6 、空気のものと比較図示したものが Fig. 10 である。図において CBrF_3 および SF_6 は空気に比較して共に同一電圧における電流値が非常に小さい点で類似しているがコロナ放電の定在範囲は SF_6 の方が CBrF_3 より広く、この傾向は気圧、ギャップを異にした他の実験結果でも共通していた。この原因として考えられることは SF_6 と CBrF_3 との消弧性の大小と

関連するのではないかである。

次に同じ針と平板電極、0.1~1.0 [atm] の気圧範囲で実測したコロナ開始電圧を CBrF_3 と SF_6 、Air について比較してみると Fig. 11 のようである。これによれば CBrF_3 は SF_6 と極めて似た特性でコロナ開始電圧のみからでは優劣はつけ難い。

さらに針端を Fig. 8 (a) 図のように鋭くした場合は Fig. 12 のようになり SF_6 が CBrF_3 より正負とも高いコロナ開始電圧となった。

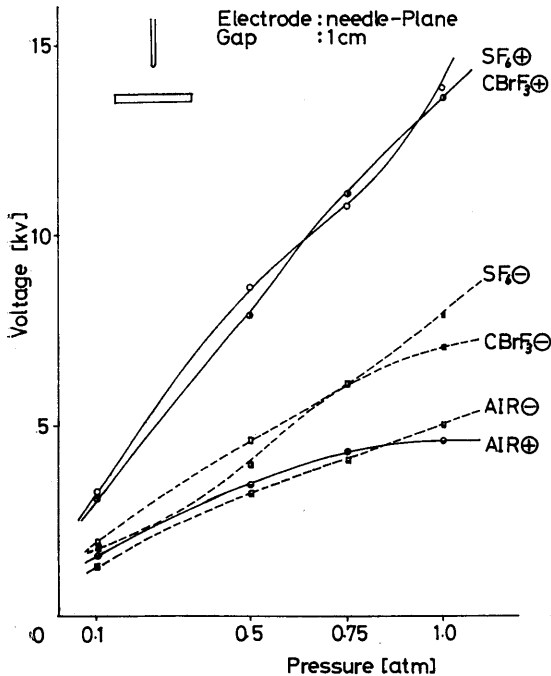


Fig. 11 Characteristics of Corona Starting Voltages vs. Pressures.

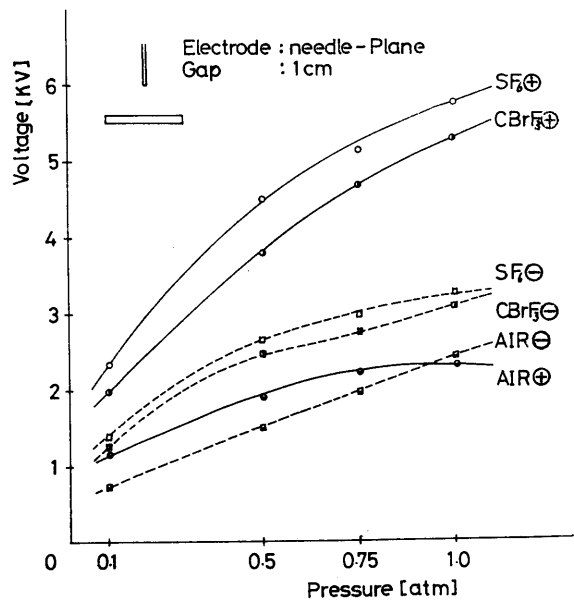


Fig. 12 Characteristics of Corona Starting Voltages vs. Pressures.

6 CBrF_3 , SF_6 , Air の火花放電破壊電圧比較

Fig. 8 (b) 図の電極を直流の正又は負極性として平板電極との間でギャップ長 1 cm 一定として CBrF_3 , SF_6 , Air の火花放電破壊電圧を実測しまとめて図示すれば Fig. 13 のようである。コロナ開始電圧を比較した場合と同様に空気に対し正極性では CBrF_3 は 2.1 倍, SF_6 は 2.7 倍であるが, 負極性では SF_6 , CBrF_3 共に空気の 3.0 倍の火花放電破壊値を示した。ギャップ長を 0.5 cm に変化して同様の比較を行った結果では CBrF_3 の負極性について空気に近接した低い破壊値を示した。このように針対平板電極においては直流電圧を上昇して放電破壊値を測定する場合はコロナ放電領域を経過するため電極形状が損ぜられて当初の形と異なってくるのが上記のような測定結果の不統一を来す原因と考えられる。

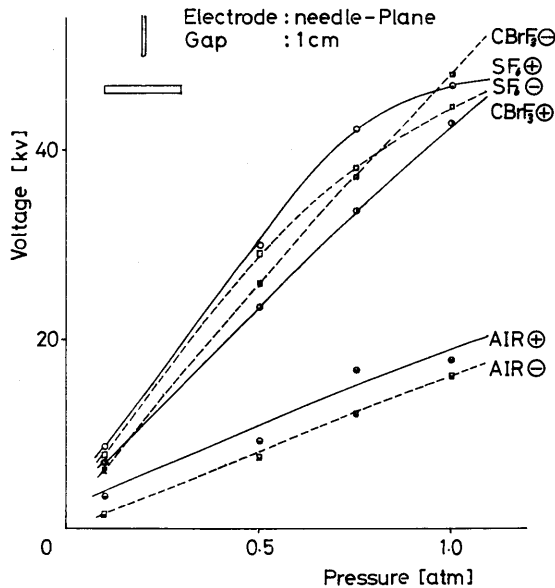


Fig. 13 Characteristics of Breakdown Voltages vs. Pressures.

次に Fig. 8 (c) 図に示す直径 19mm 球と平板電極 (径 45mm) について CBrF_3 , SF_6 , Air 中でギャップ長を 0.25, 0.5, 1.0 [cm] とそれぞれ一定として 1 [atm] について火花放電破壊電圧値を比較図示すれば Fig. 14 のようになる。またギャップ長を 1 cm 一定に保って気圧を 0.1~1.0 [atm] の範囲で変化して同じく火花放電破壊値を CBrF_3 , SF_6 , Air について比較図示したものが Fig. 15 である。これらの結果よりみて空気に対して CBrF_3 , SF_6 共に 2.0~2.5 倍の高い絶縁破壊値を示すことは同じであるが, SF_6 と CBrF_3 との比較では気圧範囲, ギャップ長によって相違し, また正負極性でその順位は異なっている。

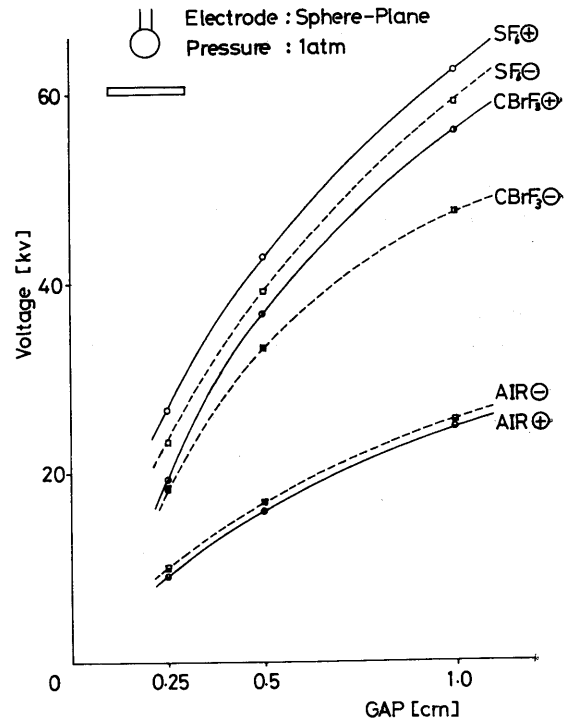


Fig. 14 Characteristics of Breakdown Voltages vs. Pressures.

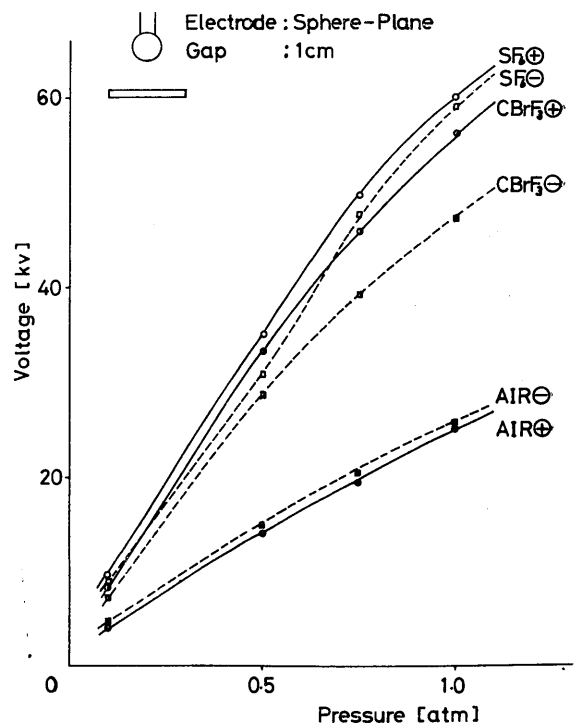


Fig. 15 Characteristics of Breakdown Voltages vs. Gap-length.

更に Fig. 8 (c) 図の球と平板電極の 1 cm ギャップにおいて CBrF_3 と SF_6 の各種混合気体中でのコロナ開始¹⁰⁾ および火花放電による絶縁破壊電圧の測定を行った。その結果は SF_6 中に体積比で CBrF_3 を 0~10% まで混合して 1 気圧とした気体中の正負直流両極性における火花放電破壊電圧は 10% の変化幅の中で殆ど変わらず明瞭な混合比と破壊電圧値との関係を示す傾向を見出し得なかった。

7 結 論

CBrF_3 , SF_6 , 空気の三種類の気体について単独又は相互に二種類の混合気体について同心円筒電極, 針対平板電極, 球対平板電極の各ケースについて電気絶縁特性を比較検討するため実験を進めて得られた結果より次のように結論することができた。

- (1) 同心円筒電極について, 直流におけるコロナ開始電圧は 1 気圧以上では $\text{SF}_6\oplus > \text{CBrF}_3\oplus > \text{SF}_6\ominus$

$> \text{CBrF}_3\ominus > \text{Air}\ominus > \text{Air}\oplus$ の順になっていたが, 1.0~0.25 気圧の範囲では $\text{CBrF}_3\oplus$ が $\text{SF}_6\oplus$ よりやや高い値を示した。

- (2) 同心円筒電極のコロナ開始電圧を示す式として空気について $E_s = A\delta + B\sqrt{\epsilon/r}$ において定数 A, B, C の中心導体半径 r に無関係の値とみなしているが, CBrF_3 , SF_6 では r の関数とみなさない限り上式は成立しない。
- (3) 半球頭部円柱—平板電極でのコロナ開始電圧の大きさ順序は $\text{SF}_6\oplus > \text{CBrF}_3\oplus > \text{SF}_6\ominus > \text{CBrF}_3\ominus > \text{Air}\ominus > \text{Air}\oplus$ となったが気圧, ギャップ長の特別の組み合わせにおいては $\text{CBrF}_3\oplus$ が最高となった場合もある。
- (4) 球—平板電極における火花絶縁破壊値の順序は気圧によって多少相違するが次の Table 7 のようである。

Table 7 Ordering of the Breakdown Voltages.

気 圧 [atm]	ギャップ長 [cm]	火花放電破壊電圧値 順 序
1.0	1.0	$\text{SF}_6\oplus > \text{SF}_6\ominus > \text{CBrF}_3\oplus > \text{CBrF}_3\ominus > \text{Air}\ominus > \text{Air}\oplus$
0.3~0.65	1.0	$\text{SF}_6\oplus > \text{CBrF}_3\oplus > \text{SF}_6\ominus > \text{CBrF}_3\ominus > \text{Air}\ominus > \text{Air}\oplus$
0.5	0.25	$\text{CBrF}_3\oplus > \text{SF}_6\oplus > \text{SF}_6\ominus > \text{CBrF}_3\ominus > \text{Air}\ominus > \text{Air}\oplus$

- (5) SF_6 と CBrF_3 の混合気体の破壊電圧値は各成分気体の破壊電圧値（その分圧における値）の和となり, Ideal Mixture と考えることができる。
- (6) CBrF_3 ガス中で放電を長時間持続させた場合には臭気を帯びたガス体の発生が認められた。また電極として使用した鉄, 真鍮等の腐蝕も空气中放電より顕著であった。

以上のように本研究を名古屋工業大学において実施するに当り種々協力された馬場, 岩田, 寒川等の卒研生諸君, また各種ガス資料等を提供下された三井フロロケミカル(株)の関係各位に謝意を表する次第である。

文 献

- (1) M. Stacey, et al.; Advanced in Fluororine

Chemistry (Book) Vol. 1~5

- (2) 三井フロロ(株); 技術資料 (B-2)
- (3) 酒井温良; 有機フッ素化学 p.24 (昭45)
- (4) Under Writer's Lab; Data Card Serial No. UL5
- (5) A. H. Nuckolls; Report No. NH2375 Under writer's Lab. Inc.
- (6) 武藤, 稲葉, 柴田; 電学東海支部大会 4a-F-8 (1967)
- (7) 電気学会編; 放電ハンドブック
- (8) L. B. Loeb; Electrical Corona (1965)
- (9) 武藤, 渡辺, 寒川; 電学東海支部大会 18P-E-4 (1972)
- (10) 武藤, 渡辺; 電学全国大会 389 (1973)