

油・冷媒混合溶液中における金属の腐食

Corrosion of Metals in Oil-Refrigerant Mixtures

天 利 宏* 旭 野 芳 男* 菊 地 一 男*
Hiromu Amari Yoshio Asahino Kazuo Kikuchi

内 容 梗 概

現在の冷凍サイクルに常用されている鉄、銅およびアルミニウムが R-12、R-21、R-22 および R-500 などの冷媒と冷凍機油の混合溶液の中ではいかなる耐食性を示すかということを知るために、密閉ガラス管による耐食試験を実施した。その結果油・冷媒混合溶液の濃色化や、冷媒の分解による酸の生成ならびに生成された酸による各金属の腐食状況などを明らかにすることができ、さらにそれぞれの金属の耐食性は組み合わせられる油・冷媒混合溶液の種類や温度条件によって著しく異なることを確認することができた。

1. 緒 言

従来フッ素系冷媒は化学的に非常に安定であって金属に対する腐食性はほとんどないと考えられていたが、この考え方は冷媒単独の場合の腐食性を基準として導かれたものであり、冷凍サイクルのように潤滑油が共存し、しかも温度が場所によって著しく上昇するような条件では必ずしも安定であるとはいえない。たとえば R-12 を用いる冷凍サイクル中では鉛が著しく腐食されるということをわれわれは経験的にもまた実験的にも確かめている⁽¹⁾。このように冷媒それ自身は比較的安定な物質であるが、これが油や金属が共存する状態で加熱されると、金属の触媒作用によって油と冷媒とが化学反応を起こし、その結果として生ずる酸やスラッジによって金属が腐食されるのではないかと考えることができる。

したがって冷凍サイクルを構成する各種の金属材料が油・冷媒混合溶液の分解反応に対していかなる触媒作用を及ぼし、またいかに腐食されるかということは冷凍機を設計するうえに非常に重要な問題である。そこでわれわれは現在の冷凍サイクルの主要材料である鉄(Fe)、銅(Cu)およびアルミニウム (Al) を取りあげ、これらが4種の油・冷媒混合溶液に対してどのような耐食性を示すものであるかということを実験検討することにした。以下その検討結果を取りまとめてここに報告する。

2. 実 験 方 法

2.1 供 試 試 料

2.1.1 冷 凍 機 油

供試冷凍機油の品質は金属の腐食に大きな影響を与えるが、本研究では先の冷凍機油の安定性に関する研究⁽¹⁾において最もすぐれた安定性を示した油を使用した。供試油の特性は第1表に掲げるところで、この油は JIS⁽²⁾ の特2号冷凍機油に相当するものである。

2.1.2 冷 媒

供試冷媒としては現在冷蔵庫およびルームクーラで大量に用いられている R-12 および R-22 とクレーン冷房関係に若干使用されている R-21 ならびに新冷媒として注目されている R-500 の4種類を取りあげた。これら供試冷媒の特性は第2表に掲げるようなものである。

2.1.3 金 属 試 験 片

金属試験片は 3.2 mmφ×50 mm の円柱状とした。各供試金属の化学分析の結果は第3表～第5表に掲げるとおりである。

2.2 試 験 法

第1図のように金属試験片と油・冷媒混合溶液(油1gと冷媒1g

* 日立製作所栃木工場

第1表 供試冷凍機油の特性

試 験 項 目		単 位	供 試 油
比 重		d_4^{15}	0.9030
粘 度	30℃	C.St	38.65
	50℃		15.88
引 火 点		℃	178
反 応			中 性
硫 黄 分		%	0.2>
全 酸 価		mg KOH/g	0.01>
屈 折 率		n_D^{20}	1.4973
流 動 点		℃	-40>
腐 食		100℃×3h	1 a
色 相		ユニオン	-1.0
粘 度 指 数			25.4
平 均 分 子 量			325
水 分		P.P.M.	20>

第2表 供試冷媒の特性

	R-12	R-21	R-22	R-500
化 学 式	CCl ₂ F ₂	CHCl ₂ F	CHClF ₂	CCl ₂ F ₂ CH ₃ -CHF ₂
分 子 量	120.92	102.93	86.48	99.29 (平均)
沸点 (1気圧) ℃	-29.80	8.92	-40.80	-33.3
凝 固 点 ℃	-158	-135	-160	-158.9
外 観	無色透明	無色透明	無色透明	無色透明
に お い	異臭なし	異臭なし	異臭なし	異臭なし
純 分 %	(-29.5℃までの の留出容量%) 99.5 以上	(8~9℃の留出 容量 %) 99.0 以上	(-41~-40℃ の留出容量%) 99.0 以上	(-34~-33℃ の留出容量%) 99.0 以上
蒸発残分 P.P.M.	10 以下	30 以下	30 以下	20 以下
酸分 (HClとして) P.P.M.	1 以下	10 以下	2 以下	2 以下
水 分 P.P.M.	5 以下	100 以下	20 以下	20 以下

第3表 Fe試験片の化学組成

試験片略号	化 学 成 分 (%)					備 考
	C	Si	Mn	P	S	
Fe	0.15	0.23	0.45	0.014	0.041	JIS SWRM-4相当

第4表 Cu試験片の化学組成

試験片略号	化 学 成 分 (%)					備 考
	Sn	Pb	Fe	P	Cu	
Cu	Tr	Tr	0.03	0.009	残	JIS Cu W 1-0 相当

第5表 Al試験片の化学組成

試験片略号	化 学 成 分 (%)					備 考
	Cu	Si	Fe	Mn	Al	
Al	Tr	0.10	0.21	0.02	残	JIS A1W3-0 相当

第6表 色 の 標 準

標準番号	加熱時間 (h)	ユニオンカラー	油 の 色 調
0	0	0	蒸 留 水
1	0	-1.0	う す 黄 色
3	20	-2.5	
5	40	-4.0	明 る い 黄 色
7	60	-5	に ぶ い 黄 色
9	80	測定不可能	暗 い 黄 色
11	100	測定不可能	
13	120	測定不可能	明 る い 黄 褐 色
15	140	測定不可能	
17	160	測定不可能	
19	180	測定不可能	
21	200	測定不可能	褐 色
23	220	測定不可能	
25	240	測定不可能	
27	260	測定不可能	
29	280	測定不可能	暗 褐 色
>29			黒褐色, 黒 色

との混合物)を封入した密閉ガラス管を、第2図に示すようなアルミブロックを用いた恒温装置の中に入れて所定の日数加熱した。

2.3 試 験 温 度

油・冷媒混合溶液中における金属の腐食に最も大きな影響を与えるのは温度条件である。実際の圧縮機の運転状態においては、吐出弁付近の温度上昇が最も著しくその温度は100～130℃に達する。

ピストンの往復運動により吐出弁から高温高压の冷媒ガスが吐出されるが、このガス中には常に少量の潤滑油が霧状になって含まれている。したがってこの部分において最も油と冷媒間の化学反応が促進されるものと想定し、試験温度は100、125、150℃および175℃の4段階とした。

2.4 測定項目および測定方法

2.4.1 油・冷媒混合溶液の色の变化

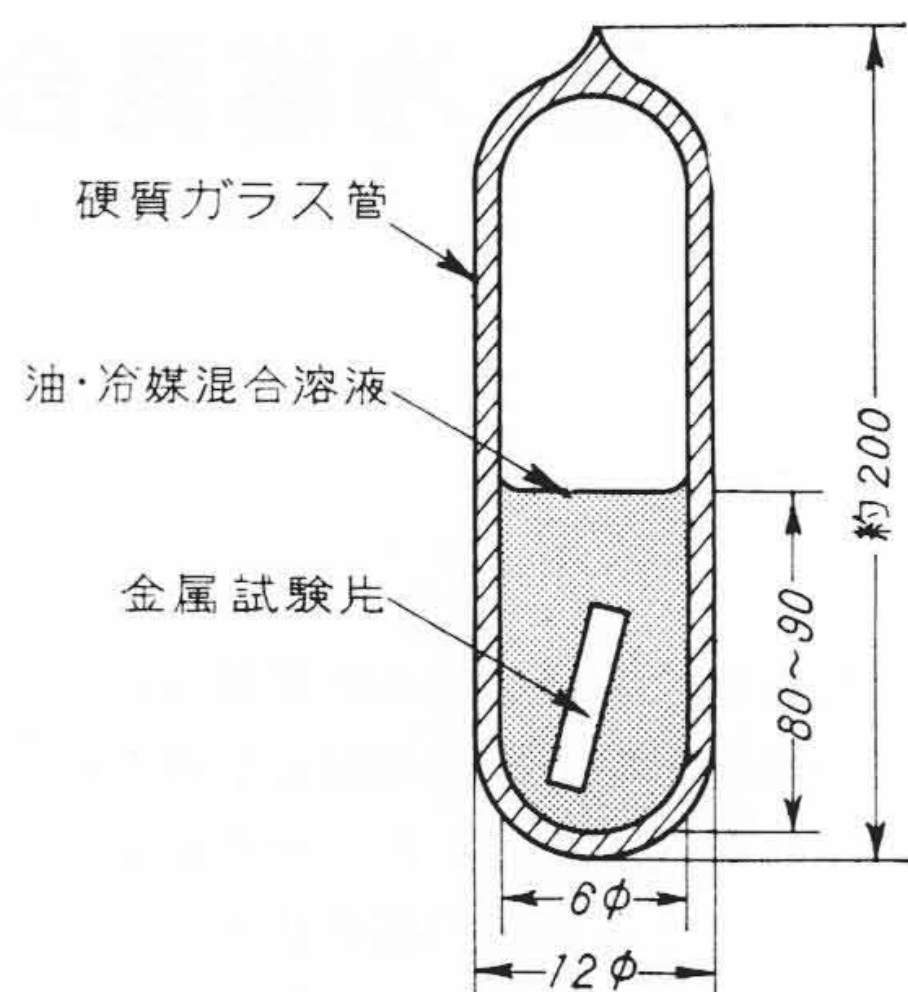
ガラス管内に起こる劣化反応の程度を判定する一つの尺度として油・冷媒混合溶液の色の变化を観測した。油の色を測定するのにJIS⁽³⁾ではユニオン比色計を用いることになっているが、油と冷媒の劣化反応による色の变化はこの比色計では測定できないことが確かめられている⁽¹⁾ので、この測定を行なうために次のようにしてあらかじめ色の標準試験管を準備した。すなわち第6表に掲げるように供試油にFeおよびCu触媒を入れ、酸素を吹き込みながら湯浴中で加熱し、一定時間ごとに取り出してその油を試験に用いる試験管と同様に封入し、これを色の標準とした。

2.4.2 生成塩酸量

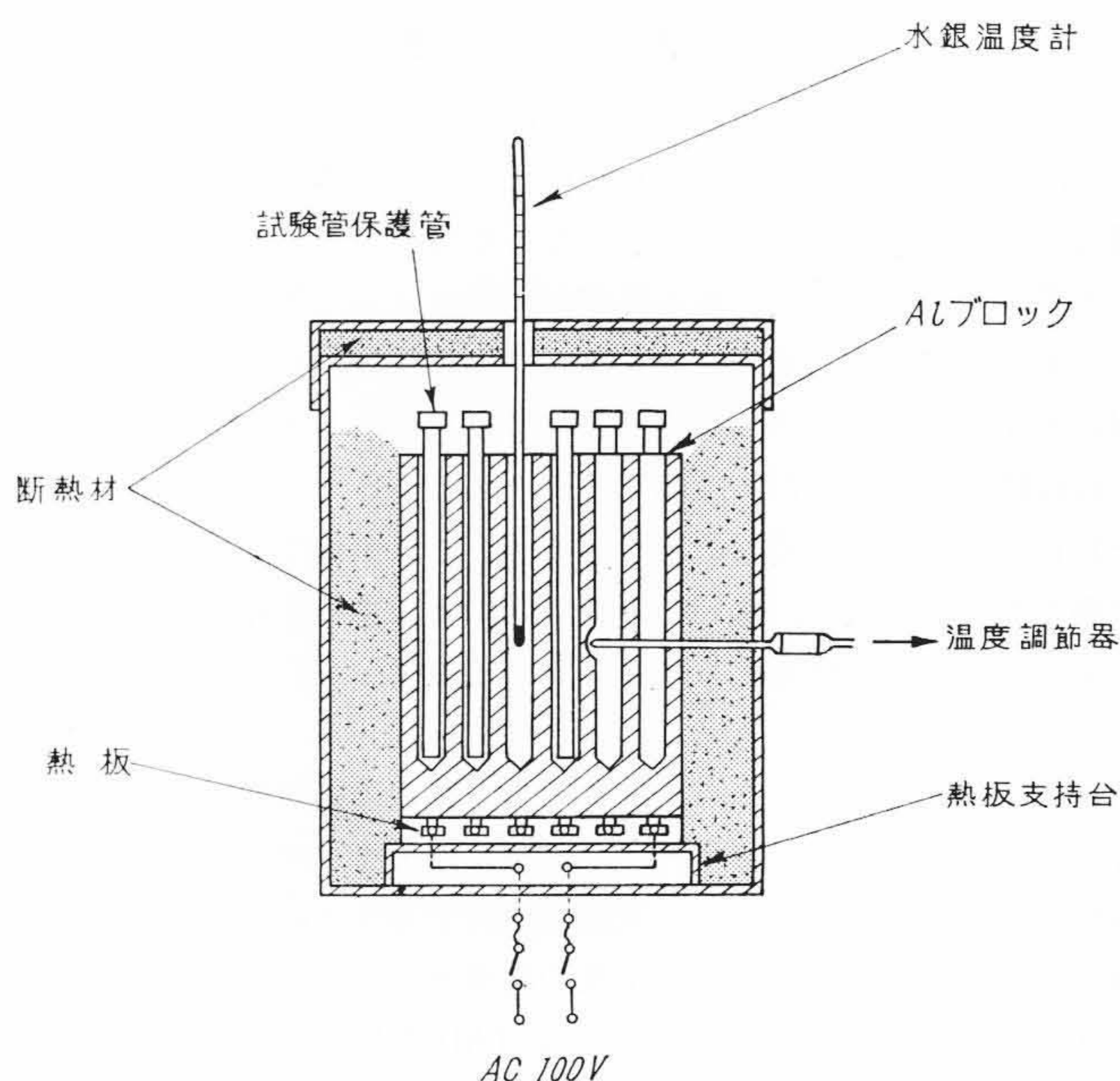
Spauschus⁽⁴⁾氏らの実験によれば油・冷媒混合溶液中に生成した塩酸(HCl)は冷媒を蒸発させた際の初期に大部分が放出されるといわれているので、JISに規定されている冷媒中の酸分測定法⁽⁵⁾を応用して冷媒とともに放出されるHClを定量し、さらにガラス試験管中に残った油中の酸分はJISの石油製品全酸価試験方法⁽⁶⁾に準じて測定し、この両者の合計を油・冷媒混合溶液中のHCl量として表わすことにした。

2.4.3 侵 食 度

一般に金属の腐食程度を示すには腐食前の単位表面積に対する重量減が用いられているが、単位表面積における重量減をもとにして、ただちに比重を異にする金属材料相互間の腐食程度を比較することは当然不合理なので、測定した減重量から次式のように



第1図 密閉試験管の構造



第2図 恒温加熱装置

腐食の程度を侵食度として表わすことにした。

$$P = \frac{W_i}{\rho \times S} \dots\dots\dots (1)$$

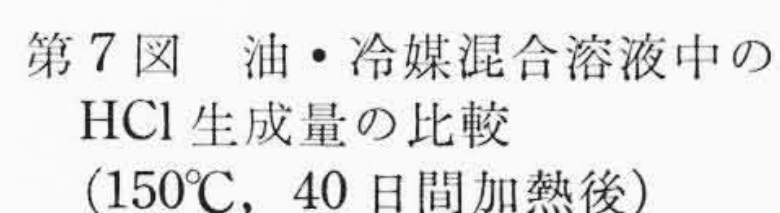
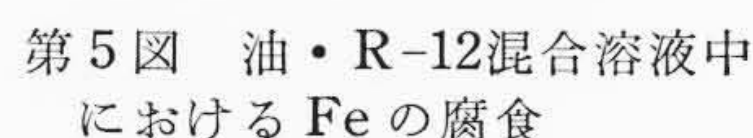
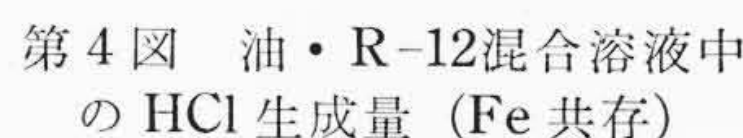
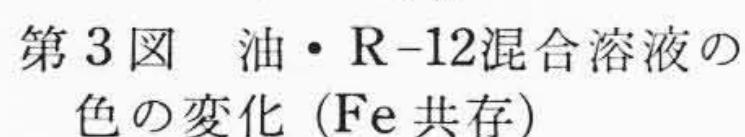
ここに P : 侵 食 度 (cm)
 W_i : 減 重 量 (g)
 ρ : 金 属 の 密 度 (g/cm³)
 S : 最初の表面積 (cm²)

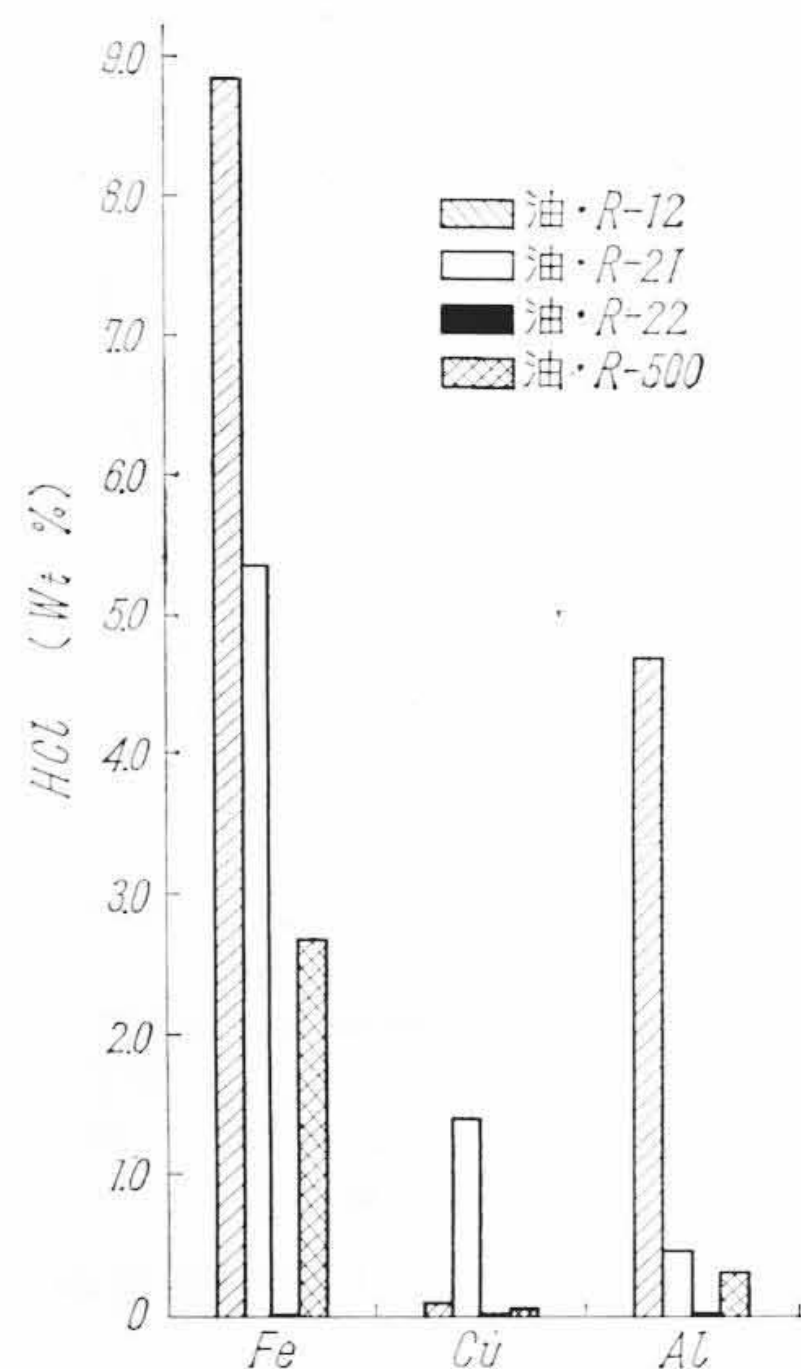
を表わす。

なお腐食の進行により金属体の表面積は次第に減少する結果として、腐食前の最初の表面積を基準とせる侵食度は、真の侵食度を示さなくなるので、この補正には山本氏の提唱している補正式⁽⁷⁾を用いた。

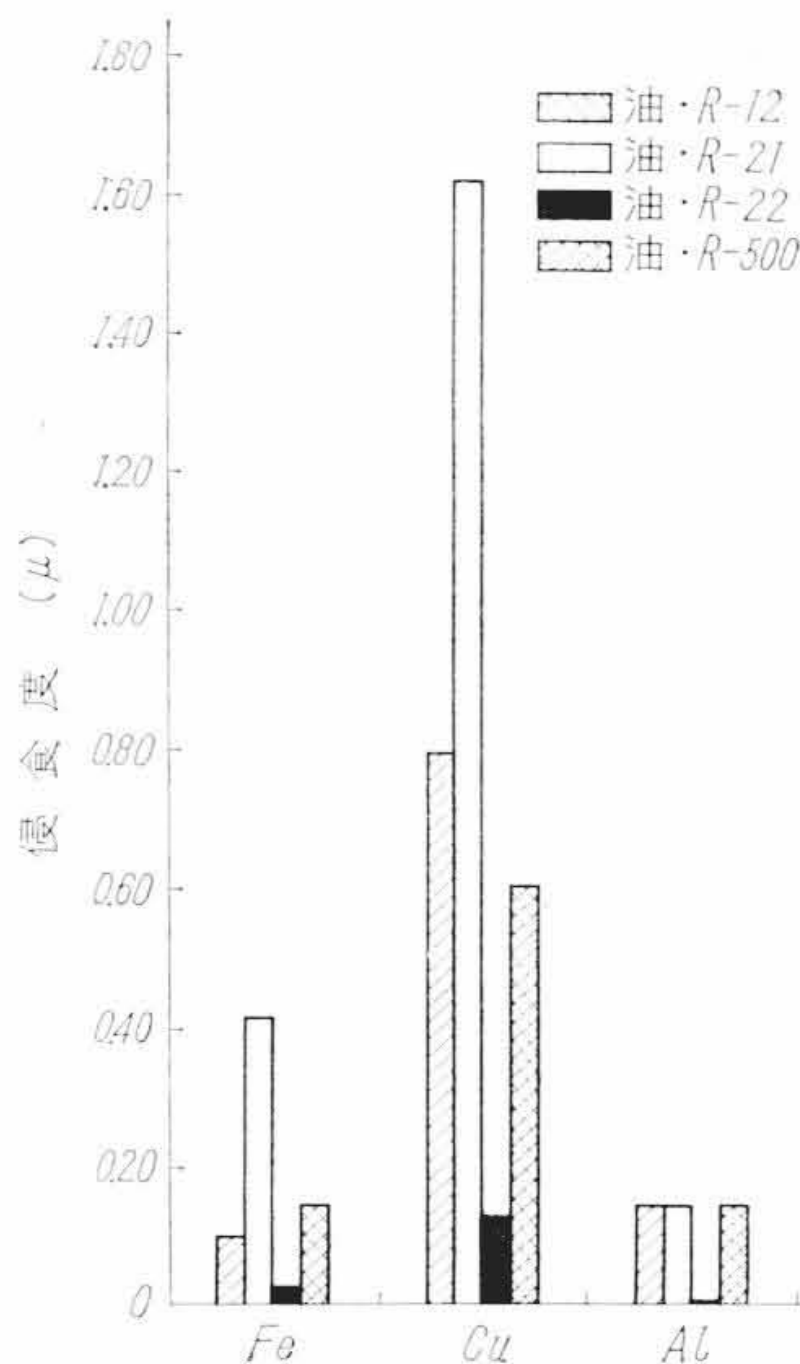
3. 油-冷媒-金属間の化学反応について

油-冷媒-金属間の反応機構は未だ明確にされていないが、Spauschus⁽⁴⁾氏およびDivers⁽⁸⁾氏らの推論ならびにわれわれが予備実験で得た腐食生成物の定性分析結果などを総合すると、それらの反応は次のように推定される。すなわちまず各冷媒分子が金属の触媒作用や温度の影響によって(2)(3)および(4)式のように油分子と反応し、それぞれ塩化炭化水素を形成する。

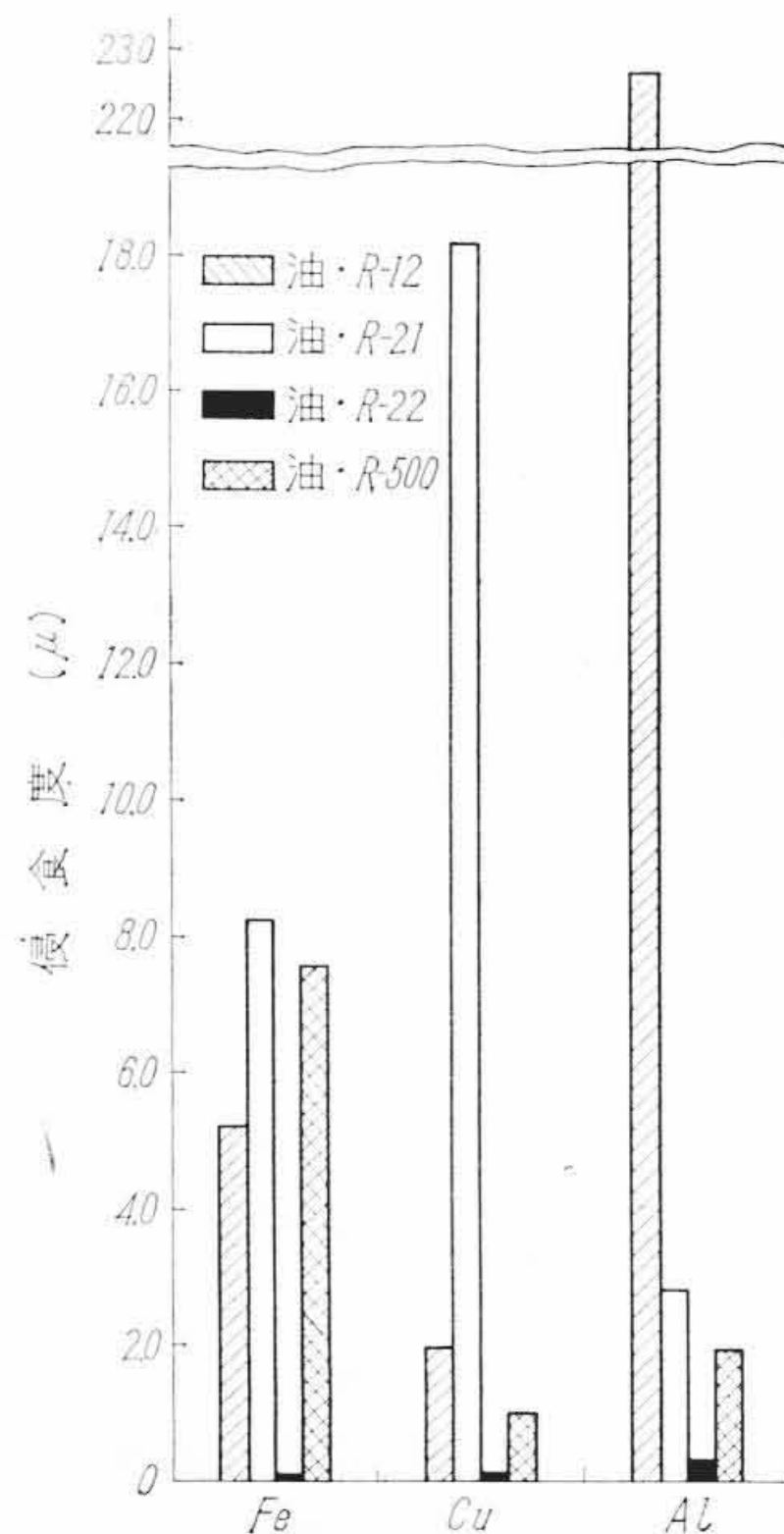




第 8 図 油・冷媒混合溶液中の
HCl 生成量の比較
(175°C, 40 日間加熱後)



第 9 図 金属の侵食度の比較
(150°C, 40 日間加熱後)



第 10 図 金属の侵食度の比較
(175°C, 40 日間加熱後)

(2) R-21 と油の混合溶液は 150°C の温度条件でも、他の冷媒よりも金属を腐食しやすく、特に Cu を侵食する作用が著しい。

(3) R-22 は 175°C までの温度条件で非常に安定であり、金属の腐食作用や R-22 自身の分解も他の 3 種の冷媒に比べて著しく少ない。

(4) R-500 の分解反応は 175°C における Al との組み合わせの場合を除けばほぼ R-12 の場合と同様な挙動を示している。

(5) R-12 や R-21 のように 1 分子中に 2 個の塩素 (Cl) 原子を含むものの方が、R-22 のように 1 分子中に 1 個の Cl 原子しか含まない冷媒よりも分解が著しかったことから、金属-油-冷媒の組み合わせにおける冷媒の安定性は冷媒分子中に含まれる Cl 原子の数に大きく左右されるものであるということが出来る。

次に冷凍装置の保全という面からみると各金属の油・冷媒混合溶液に対する耐食性の問題が最も重要になると思われるので、この点を比較してみると次のようなことがいえる。

(6) 150°C 以下の温度条件では Fe および Al は 4 種の油・冷媒混合溶液に対して比較的すぐれた耐食性を示すが、Cu はこれに比べてかなり侵食されやすく、特に油・R-21 混合溶液に対しては最も侵されやすい。

(7) 175°C の温度条件になると全般に油・冷媒混合溶液による金属の腐食作用は著しく促進され、ことに Al は油・R-12 混合溶液によって特異的に侵食される。

本実験の結果と実際の冷媒サイクル内に起こる腐食現象とを直接関連づけることは困難であるが、各金属の耐食性を比較するための一応のめやすとすることは可能であると考える。

5. 結 言

以上 4 種の油・冷媒混合溶液の分解反応に及ぼす温度の影響や、分解生成物による金属の腐食現象などを明らかにしたが、これらを要約すると次のとおりである。

(1) 実験の当初に推定したとおり、油・冷媒混合溶液の濃色

化、HCl の生成ならびに金属の腐食などの現象はいずれも密接な関連のあることが確認されたが、これらの現象は組み合わせられる金属と油・冷媒混合溶液の種類によってかなりその程度を異にし、また R-22 以外の冷媒では 150°C を越える温度条件になるとこれらの現象が急激に促進されることが判明した。

(2) ハロゲン化炭化水素冷媒の安定性は各冷媒分子中に含まれる Cl 原子の数に左右され、R-12 や R-21 のように 1 分子中に 2 原子の Cl を含むものの方が R-22 のように 1 分子中に 1 原子の Cl しか含まないものよりも不安定であることが確認された。

(3) 150°C 以下の温度条件では Fe および Al はいずれの冷媒に対しても比較的すぐれた耐食性を示すが、Cu はこれらに比べてかなり腐食されやすいことが確認され、また 175°C の温度条件になると R-22 以外の冷媒では全般に油・冷媒混合溶液の金属に及ぼす腐食作用が著しく増大し、ことに油・R-12 混合溶液中の Al は特異的に侵食されることが判明した。

上記の結論から明らかなように、冷凍装置の設計に当たっては油・冷媒混合溶液の分解や金属の腐食などの面から圧縮機の温度上昇をできるだけ低く押えることが肝要で、しゅう動部や吐出弁付近の温度が少なくとも 150°C 以下となるような設計条件にすべきであるといえる。

参 考 文 献

- (1) 旭野：冷凍，35，15 (昭 35-3)
- (2) JIS K 2211-1956
- (3) JIS K 2511-1956
- (4) H. O. Spauschus, G. C. Doderer：ASHRAE Journal, 3, 65 (Feb. 1961)
- (5) JIS K 1518-1957
- (6) JIS K 2501-1955
- (7) 山本洋一：耐食試験，87 (昭 15-12，常盤書房)
- (8) R. T. Divers：Refriger. Eng., 66, 40 (Oct. 1958)