

油・冷媒混合溶液中における金属の腐食

Corrosion of Metals in Oil-refrigerant Mixtures

細 田 泰 生* 旭 野 芳 男* 平 田 雅 之*
Taisei Hosoda Yoshio Asahino Masayuki Hirata

要 旨

含鉛合金類、鉄鋼類およびアルミニウム合金鋳物類の油・冷媒（R-12、R-21、R-22 および R-500）混合溶液中における耐食性を、低炭素鋼の腐食量を基準にして 150℃ および 175℃ の温度条件で比較した。その結果油・R-22 混合溶液中においてはすべての供試金属が低炭素鋼と同等の耐食性を示すが、油と R-12、R-21 および R-500 との混合溶液は油・R-22 混合溶液よりも金属に対する腐食作用が強く、これらの油・冷媒混合溶液中においては、低炭素鋼に比べて著しく腐食される金属のあることが明らかになった。

また冷凍機油の炭化現象に及ぼす温度の影響についても検討した結果、炭化が急激に促進される温度条件は冷媒の種類によって異なるということを知ることができた。

1. 緒 言

フッ素系冷媒と金属および冷凍機油の三者を共存させた状態で高温にさらすと、金属の触媒作用によって油と冷媒が化学変化を起こし、その結果酸が生成され、さらにこの酸によって金属が腐食される。

さきに筆者らは低炭素鋼（C；0.15%）、銅（純度；99.9% 以上）およびアルミニウム（純度；99.0% 以上）の油・冷媒混合溶液中における腐食試験結果を報告した⁽¹⁾ が、その後さらに 7 種類の含鉛合金、8 種類の鉄鋼および 5 種類のアルミニウム合金鋳物を取りあげ、それらの油と R-12、R-21、R-22 および R-500 との混合溶液中における腐食試験を実施したので、以下その結果について述べる。

また金属、冷媒および熱の影響によって生ずる冷凍機油の炭化現象は、冷媒圧縮機の吐出弁やピストンの運動を妨げる原因となるので、この炭化現象が急激に促進される温度条件について検討した結果もあわせて記述する。

2. 実 験 方 法

2.1 供 試 試 料

2.1.1 冷 凍 機 油

冷凍機油の品質は金属の腐食に大きな影響を与えるが、本研究ではさきの冷凍機油の安定性に関する研究⁽²⁾において最もすぐれた安定性を示した油を使用した。この油は JIS⁽³⁾ 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の冷媒として広く一般に用いられている R-12 および R-22 とクレーン冷房関係に使用されている R-21 ならびに R-12 と R-22 の中間的な物性をもつ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表 1 に掲げるようなものである。

2.1.3 供 試 金 属

供試金属としては含鉛合金類、鉄鋼類およびアルミニウム合金鋳物類について、それぞれ冷媒圧縮機の構成部品として有用であると考えられる数種のものを取りあげたが、その詳細は実験結果の各項で述べることにする。

試験片にはすべて 3.2 mmφ×50 mm の丸棒を使用した。

2.2 試 験 法

試験法についてはさきに詳細に報告した⁽¹⁾⁽²⁾ので、その概略を

表 1 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) (°C)	-29.80	8.92	-40.80	-33.3
凝 固 点 (°C)	-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°C までの 留出容量) 99.5 以上	(8~9°C の留 出容量) 99.0 以上	(-41~-40°C の 留出容量) 99.0 以上	(-34~-33°C の 留出容量) 99.0 以上
蒸 発 残 分 (ppm)	10 以下	30 以下	30 以下	20 以下
酸分(HCl として) (ppm)	1 以下	10 以下	2 以下	2 以下
水 分 (ppm)	5 以下	100 以下	20 以下	20 以下

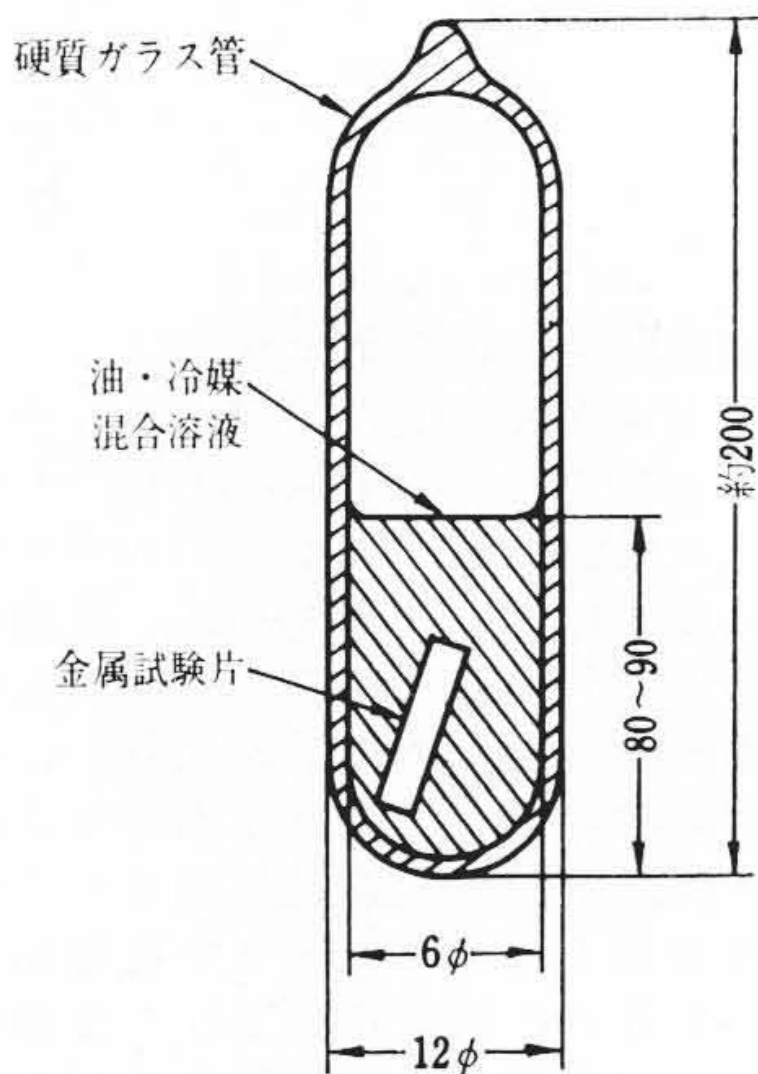


図 1 密閉試験管の構造

述べると次のごとくである。すなわち、図 1 のように金属試験片と油・冷媒混合溶液（油 1 g と冷媒 1 g の混合溶液）を封入した密閉試験管を恒温加熱装置の中に入れ、所定の温度で 40 日間加熱した後、開管して金属試験片の腐食量を測定する。

2.3 侵食度の測定法

単位表面積当たりの腐食減量で比重を異にする金属の耐食性を比較することはできないので、腐食減量を長さの単位に換算した侵食度を用いて供試金属の耐食性を比較することにした。

侵食度の測定法は次のとおりである。すなわち所定温度で 40 日間加熱した金属試験片の減重量を求め(1)式によって侵食度に換算する。

* 日立製作所栃木工場

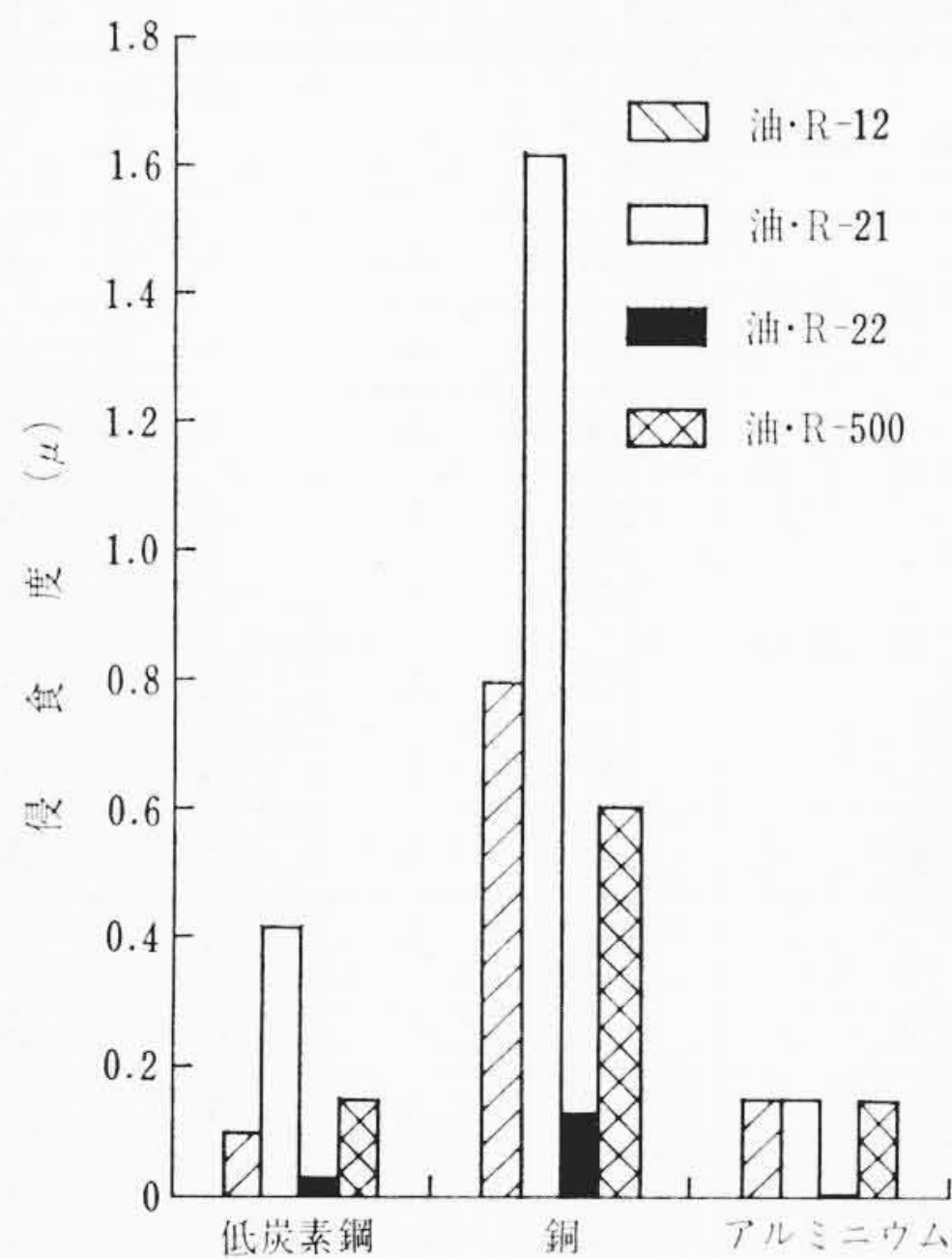


図2 低炭素鋼 (C; 0.15%), 銅 (純度; 99.9% 以上) およびアルミニウム (純度; 99.0% 以上) の油・冷媒混合溶液中における侵食度 (150°C, 40 日)

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

ここに, P : 侵食度 (cm)

W_L : 金属試験片の減重量 (g)

ρ : 供試金属の密度 (g/cm³)

S : 金属試験片の最初の表面積 (cm²)

を表す。

なお腐食の進行により金属体の表面積はしだいに減少するため, 腐食前の表面積を基準とした侵食度は真の侵食度を示さなくなるので, 山本氏の提唱している補正式⁽⁴⁾を用いて補正を行なった。

2.4 試験温度

さきに実施した低炭素鋼, 銅およびアルミニウムの油・冷媒混合溶液中における腐食試験の結果⁽¹⁾によれば, いずれも 150°C 以下の温度条件でその腐食状況を調べるには長期の試験期間を必要とすることが確かめられているので, 本実験では 150°C および 175°C の温度条件を試験温度として採用することにした。二つの温度条件を取りあげたのはさきのアルミニウムの油・R-12 混合溶液中における腐食試験⁽¹⁾で経験したように, 150°C ではほとんど腐食されなかったものが 175°C になると異常に腐食されるという金属が, 今回取りあげた供試金属の中にも含まれているかどうかを明らかにしようとしたためである。

2.5 耐食性の評価基準

実験によって得られた侵食度から各供試金属の耐食性を評価するに当たり, なんらかの評価基準を設ける必要がある。筆者らはその一つの試みとして低炭素鋼の油・冷媒混合溶液中における侵食度を基準にして, 他の供試金属の耐食性を評価することにした。

判定基準設定の基礎資料としてさきの報告⁽¹⁾の結果を引用すると, 低炭素鋼の油と各供試冷媒との混合溶液中における侵食度は図2および図3に示すとおりであり, いずれの冷媒の場合も低炭素鋼の侵食度は, 150°C で 1 μ 以下, 175°C で 10 μ 以下にとどまっている。したがってこの結果より表2に掲げるような基準を設けて, 各供試金属の耐食試験結果を評価分類することにした。

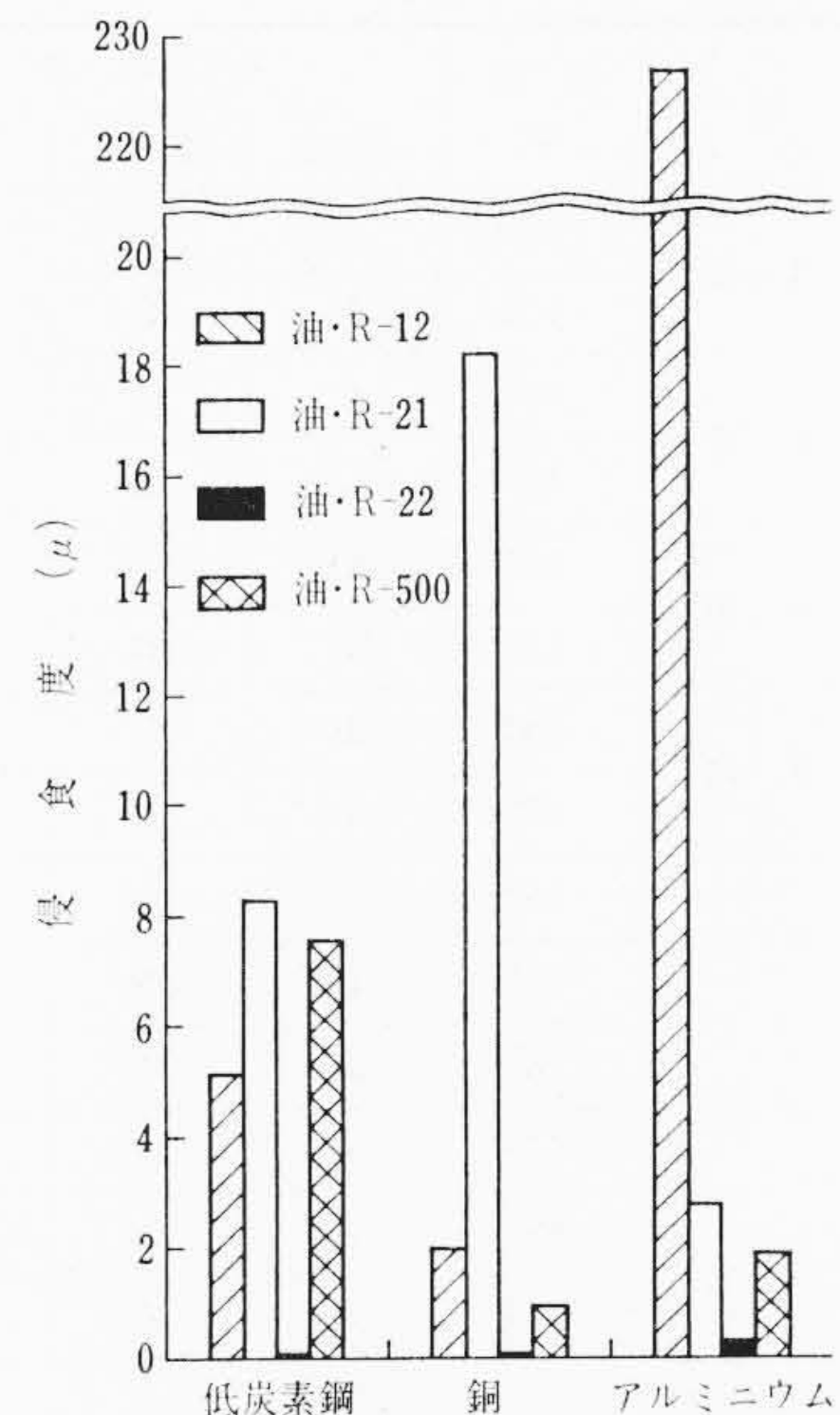


図3 低炭素鋼 (C; 0.15%), 銅 (純度; 99.9% 以上) およびアルミニウム (純度; 99.0% 以上) の油・冷媒混合溶液中における侵食度 (175°C, 40 日)

3. 実験結果

3.1 含鉛合金類

金属鉛は油・R-12 混合溶液には著しく腐食されることがすでに実験的に確かめられている⁽²⁾が, 鉛を含む合金類の中には軸受材料やビス, ボルト, ナットなどの部品として有用なものが多い。したがってこれらの合金類の中から冷媒圧縮機の部品として比較的使われる可能性が高い表3に掲げる金属を取りあげて, それらの油・冷媒混合溶液中における耐食性について実験検討した。

結果は表4に掲げるとおりであり, 次のようなことが明らかとなった。

- (1) 鉛青銅鋳物2種と快削黄銅棒2種は, 油と各供試冷媒とのいずれの混合溶液中においても, とくに低炭素鋼に匹敵する耐食性を示す。
- (2) 油・R-22 混合溶液中においてはすべての供試ホワイトメ

表2 耐食性の評価基準

分類	評価基準
A	150°C における侵食度が 1 μ 未満のもの 175°C における侵食度が 10 μ 未満のもの
B	150°C における侵食度が 1 μ 以上 2 μ 未満のもの 175°C における侵食度が 10 μ 以上 20 μ 未満のもの
C	150°C における侵食度が 2 μ 以上のもの 175°C における侵食度が 20 μ 以上のもの

表3 供試含鉛合金の化学分析結果

供試金属	化学成分 (%)						摘要
	Cu	Sn	Pb	Sb	Fe	Zn	
ホワイトメタル 3種	4.09	残部	3.12	11.10	—	—	JIS W J 3 相当品*
ホワイトメタル 4種	3.45	残部	15.00	11.67	—	—	JIS W J 4 相当品*
ホワイトメタル 6種	1.93	44.14	残部	12.32	—	—	JIS W J 6 相当品*
ホワイトメタル 7種	0.63	11.95	残部	12.59	—	—	JIS W J 7 相当品*
ホワイトメタル 9種	—	6.85	残部	15.35	—	—	JIS W J 9 相当品*
鉛青銅鋳物 2種	残部	9.33	4.92	—	0.03	0.55	JIS LBC 2 相当品**
快削黄銅棒 2種	60.49	0.23	2.45	—	0.18	残部	JIS BsBM 2 相当品***

* JIS H 5401 (1958)

** JIS H 5115 (1958)

*** JIS H 3422 (1963)

表4 含鉛合金の油・冷媒混合溶液中における耐食性

供 試 金 属	温 度 (℃)	冷 媒 の 種 類			
		R-12	R-21	R-22	R-500
ホワイトメタル 3 種	150	C	C	A	C
	175	B	B	A	B
ホワイトメタル 4 種	150	C	C	A	C
	175	C	C	A	C
ホワイトメタル 6 種	150	C	C	A	C
	175	C	B	A	C
ホワイトメタル 7 種	150	B	B	A	B
	175	C	A	A	A
ホワイトメタル 9 種	150	C	C	A	B
	175	C	A	A	B
鉛青銅鋳物 2 種	150	A	A	A	A
	175	A	A	A	A
快削黄銅棒 2 種	150	A	A	A	A
	175	A	A	A	A

表6 供試鉄鋼の油・冷媒混合溶液中における耐食性

供 試 金 属	温 度 (℃)	冷 媒 の 種 類			
		R-12	R-21	R-22	R-500
クロムモリブデン鋼 21 種	150	A	A	A	A
	175	A	A	A	B
機械構造用炭素鋼 7 種	150	A	A	A	A
	175	A	B	A	A
ピアノ線 A 種	150	A	A	A	A
	175	A	A	A	A
パーライト地 片状黒鉛鋳鉄	150	A	A	A	A
	175	A	A	A	A
パーライト地 共晶黒鉛鋳鉄	150	A	A	A	A
	175	A	A	A	B
フェライト地 共晶黒鉛鋳鉄	150	A	A	A	A
	175	A	A	A	B
パーライト地 球状黒鉛鋳鉄	150	A	A	A	A
	175	A	A	A	B
フェライト地 球状黒鉛鋳鉄	150	A	A	A	A
	175	A	A	A	A

タルが、150℃ および 175℃ の温度条件で分類Aに入る耐食性を示す。

(3) 油と R-12, R-21 および R-500 との混合溶液中におけるホワイトメタルの耐食性は、全般に低炭素鋼よりも劣り、150℃ でも分類 C に入るものが多い。

(4) ホワイトメタルの合金成分と耐食性との間に明確な関連は認められない。

3.2 鉄 鋼 類

冷媒圧縮機のクランク軸、クランクケース、ピストン、シリンダ、その他の主要部品は、現在のところほとんどが鋼類または鋳鉄類で構成されている。そこで冷媒圧縮機の部品として広く使用されている表 5 に掲げるような鋼類や鋳鉄類を取りあげて油・冷媒混合溶液中における腐食試験を実施した。なお供試試料中機械構造用炭素鋼 7 種は中炭素鋼を、ピアノ線 A 種は高炭素鋼を、それぞれ代表させる鋼種として選択したものである。

腐食試験の結果は表 6 に掲げるとおりであり、これらの結果から次のことが明らかになった。

(1) 油と R-12 および R-22 との混合溶液中における供試鉄鋼類の耐食性は、150℃ および 175℃ のいずれの温度条件においても分類 A に入る。

表5 供試鉄鋼の化学分析結果

供 試 金 属	化 学 成 分 (%)							摘 要
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	
クロムモリブデン鋼 21種	0.17	0.22	0.81	0.020	0.003	1.20	0.21	JIS SCM 21 相当品*
機械構造用炭素鋼 7 種	0.37	0.20	0.40	0.030	0.030	—	—	JIS S40C 相当品**
ピアノ線 A 種	0.75	0.30	0.60	0.015	0.025	—	—	JIS SWPA 相当品***
パーライト地 片状黒鉛鋳鉄	3.10	2.53	0.55	0.015	0.092	—	—	
パーライト地 共晶黒鉛鋳鉄	3.32	2.55	0.71	0.065	0.009	—	—	
フェライト地 共晶黒鉛鋳鉄	3.32	2.55	0.71	0.065	0.009	—	—	パーライト地共晶黒鉛鋳鉄を焼ナマシしたもの
パーライト地 球状黒鉛鋳鉄	3.70	2.47	0.88	0.050	0.007	—	—	
フェライト地 球状黒鉛鋳鉄	3.70	2.47	0.88	0.050	0.007	—	—	パーライト地球状黒鉛鋳鉄を焼ナマシしたもの

* JIS G4105 (1956)
** JIS G3102 (1956)
*** JIS G3522 (1957)

(2) 油と R-21 および R-500 との混合溶液に対しては、温度が 150℃ の場合であれば、いずれの供試鉄鋼もその耐食性は分類 A に入るが、175℃ になると鋼や鋳鉄の種類によっては耐食性が分類 B に低下するものがある。

3.3 アルミニウム合金鋳物類

現在、冷媒圧縮機の大半を占めている鉄鋼部品に代えて、軽合金製の部品を使用する場合も考えられる。そこで機械的強度その他が冷媒圧縮機部品として適合し得ると考えられる表 7 に掲げるような

表7 供試アルミニウム合金鋳物の化学分析結果

供 試 金 属	化 学 成 分 (%)							合 金 系	摘 要
	Cu	Si	Mn	Mg	Fe	Ni	Al		
アルミニウム合金鋳物 2 種 A	3.75	4.44	0.018	Tr	0.19	—	残 部	Al-Cu-Si 系 (ラウタル)	JIS AC2A-T6 相当品*
アルミニウム合金鋳物 5 種 A	4.13	0.13	—	1.78	0.28	2.11	残 部	Al-Cu-Ni-Mg 系 (Y 合金)	JIS AC5A-T6 相当品*
アルミニウム合金鋳物 8 種 A	1.21	11.22	—	0.80	0.18	1.65	残 部	Al-Si-Cu-Ni-Mg 系 (ローエックス)	JIS AC8A-T6 相当品*
アルミニウム合金鋳物 8 種 B	2.83	9.02	—	1.17	0.24	1.15	残 部	Al-Si-Cu-Ni-Mg 系 (ローエックス)	JIS AC8B-T6 相当品*
過共晶 Al-Si 合金鋳物	1.59	17.00	0.50	0.16	0.33	1.18	残 部	Al-Si 系 (アルジル)	

* JIS H 5202 (1964)

表8 供試アルミニウム合金鋳物の
油・冷媒混合溶液中における耐食性

供 試 金 属	温 度 (°C)	冷 媒 の 種 類			
		R-12	R-21	R-22	R-500
アルミニウム合金鋳物 2 種 A	150	A	A	A	A
	175	C	A	A	A
アルミニウム合金鋳物 5 種 A	150	A	A	A	A
	175	C	A	A	A
アルミニウム合金鋳物 8 種 A	150	A	A	A	A
	175	A	A	A	A
アルミニウム合金鋳物 8 種 B	150	A	A	A	A
	175	A	A	A	A
過 共 晶 Al-Si 合 金 鋳 物	150	A	A	A	A
	175	A	A	A	A

アルミニウム合金鋳物類を取りあげ、それらの油・冷媒混合溶液中における耐食性を比較検討した。

試験結果は表8に示すとおりであり、次のようなことがら明らかとなった。

(1) 油とR-21, R-22およびR-500との混合溶液に対しては、すべての供試アルミニウム合金鋳物が、150°Cおよび175°Cのいずれの温度条件においても低炭素鋼に匹敵する耐食性を示す。

(2) 150°Cの油・R-12混合溶液に対しては、いずれの供試アルミニウム合金鋳物も分類Aに入る耐食性を示すが、175°Cになるとアルミニウム合金鋳物2種Aおよび5種Aの耐食性は分類Cに低下する。

(3) 175°Cの油・R-12混合溶液中においても低炭素鋼と同等の耐食性を示すものはアルミニウム合金鋳物8種Aおよび8種Bならびに過共晶Al-Si合金鋳物である。これらの金属の油・R-12混合溶液中における耐食性が向上しているおもな原因としては、Siの含有量が高いことならびにNiを含むことなどが考えられる。

4. 冷凍機油の炭化現象

以上、油・冷媒混合溶液中における各種金属の腐食試験結果を述べたが、冷媒圧縮機では金属の腐食とともに冷凍機油の炭化現象が問題となる。さきにも述べたとおり冷媒との共存下における冷凍機油の炭化現象や金属の腐食は、それぞれ単独に起こるのではなく、冷媒、冷凍機油および金属の三者が互いに作用し合って起こる現象なので、本章では特に三者が共存する場合の冷凍機油の炭化現象に及ぼす温度の影響について述べることにする。

運転状態における冷媒圧縮機では吐出弁付近が最も高い温度条件になる。ピストンの往復運動によりこの吐出弁から高温高圧の冷媒ガスが吐き出されるが、このガス中には常に少量の冷凍機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冷凍機油の炭化現象が起こりやすい。冷凍機油の炭化の過程では最初ワニス状の粘ちょうな物質が形成され、さらに油の脱水素反応が進むにつれて炭素質のスラッジが形成されてくる。ワニス状の粘ちょう物や炭素質のスラッジが吐出弁やピストンに析出付着すると、この部分の運動を妨げ、最悪の場合は固着してしまうこともある。また冷凍機油が炭化していく過程においては、必ず冷媒の分解による酸の生成がともなうので、この酸による金属の腐食や電動機絶縁物の劣化も無視することができなくなる。

鉄触媒（低炭素鋼）が存在する条件下において、冷凍機油の炭化現象に及ぼす温度の影響を各供試冷媒について試験した結果は図4に示すとおりである。図の縦軸には油・冷媒混合溶液が炭化していく過程を色の变化で示したが、同縦軸に目盛った色（標準番号）とは標準比色液の番号で、その調製法はさきの冷凍機油の安定性に関する報告⁽²⁾に記載してある。

図4の結果から明らかとなったことがらは次のとおりである。

(1) 冷凍機油の炭化が急激に促進される温度は冷媒の種類によって異なり、冷媒1分子中に2個の塩素原子を持つR-12およびR-21は1個の塩素原子しか持たないR-22よりも冷凍機油の炭化を促進する温度条件が低いところにある。R-500はR-12とR-152の重量比73.8%対26.2%からなる混合物なのでR-12の場合と同様な傾向を示している。

1分子中の塩素原子数の多い冷媒のほうが冷凍機油の炭化を促進しやすいというのは、冷媒分子中の炭素原子との結合力がフッ素原子よりも塩素原子のほうが弱く、熱の影響で遊離した塩素原子が冷凍機油の水素を奪って塩化水素を形成しやすいためではないかと考えられる。

(2) R-22によって冷凍機油の炭化が急激に促進される温度条件を見いだすことはできなかったが、すくなくとも175°C以下の温度条件ではこの冷媒が冷凍機油の炭化を著しく促進するということはない。

(3) R-12による冷凍機油の炭化は150°C以下の温度ではほとんど起こらないが、175°Cになると著しく促進される。

(4) R-21およびR-500はR-12よりもさらに冷凍機油の炭化を急激に促進する温度条件が低いところにあり、150°Cでも冷凍機油の炭化をかなり促進する。

5. 結 言

以上、各種金属の油・冷媒混合溶液中における耐食性と冷凍機油の炭化現象に及ぼす温度ならびに冷媒の影響について述べたが、実験の結果明らかとなったことがらを要約すると下記のとおりである。

(1) 金属を腐食する性質ならびに冷凍機油を炭化する性質はR-12（R-500も主成分はR-12である）やR-21のように1分子中に2個の塩素原子を含む冷媒のほうが、R-22のように1分子中に1個の塩素原子しか含まない冷媒よりも強い。

(2) 取りあげた4種の冷媒の中ではR-22が最も腐食性が少なく、150°Cおよび175°Cの油・R-22混合溶液中ではすべての供試金属が低炭素鋼と同等の耐食性を示す。

(3) 含鉛合金類のうち鉛青銅鋳物2種と快削黄銅棒2種は、油と

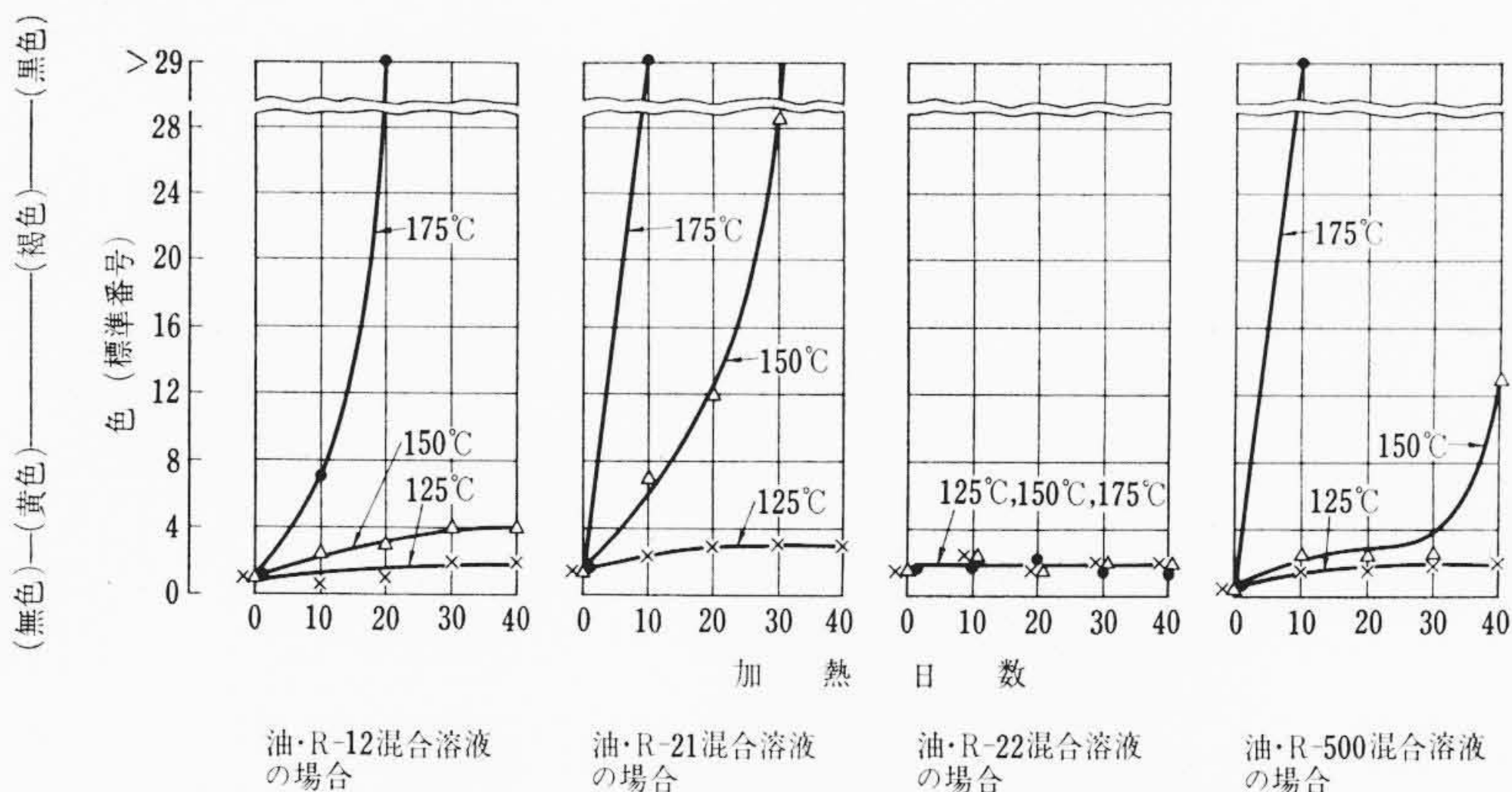


図4 供試油・冷媒混合溶液の炭化に及ぼす温度の影響

各供試冷媒とのいずれの混合溶液に対しても、150℃および175℃の両温度条件において低炭素鋼に匹敵する耐食性を示すが、ホワイトメタルは全般に油とR-12、R-21およびR-500との混合溶液によって腐食される傾向が強く、150℃においてもその耐食性は分類Cに入るものが多い。

(4) いずれの供試鉄鋼類も油とR-12およびR-22との混合溶液に対しては、150℃および175℃の両温度条件において分類Aに入る耐食性を示すが、油とR-21およびR-500との混合溶液中では温度が175℃になると鋼や鋳鉄の種類によっては分類Bに耐食性が低下するものもある。

(5) 油とR-21、R-22およびR-500との混合溶液に対しては、すべての供試アルミニウム合金鋳物が、150℃および175℃のい

ずれの温度条件においても低炭素鋼に匹敵する耐食性を示すが、175℃の油・R-12混合溶液に対してはアルミニウム合金鋳物2種Aおよび5種Aの耐食性は分類Cに低下し、著しく腐食される。(6) 冷凍機油の炭化が急激に促進される温度条件は冷媒の種類によって異なり、その温度条件はR-21およびR-500では150℃付近、R-12では175℃付近、R-22では175℃以上にある。

参考文献

- (1) 天利, 旭野, 菊地: 日立評論 45, 877 (昭38-5)
- (2) 旭野: 冷凍 35, 151 (昭35-3)
- (3) JIS K 2511-1963
- (4) 山本洋一: 耐食試験, 87 (昭15-12, 常盤書房)



特許の紹介



特許第448893号(特公昭39-26748号)

杉山正夫・星武夫
八木隆・波頭祥三

自己支持形ケーブルの製造方法

この発明は、ケーブルコアとメッセンジャワイヤとを、より合わせた形式の自己支持形ケーブルの新しい製造方法に関するものである。

従来この種ケーブルは、コアとワイヤとの周上に別々にシースを被覆するか、または共通にシースを被覆するかしたのち、コアとワイヤとをより合わせていたが、ともに製造工程が多く、完成ケーブルのより合わせピッチが片側に寄るという問題があった。

この発明は上記の問題を解消するため、あらかじめメッセンジャワイヤによりを付与して反発力を与えた状態で、ケーブルコアと一体に構成し、つぎにワイヤにあらかじめ与えておいた反発力によって、コアとワイヤとをより合わせるようにしたものである。

前記において、ワイヤとコアとを一体にする手段としては、図面に例示するとおり、ワイヤ1とコア2に別々にシース3を被覆して接着または融着でシース3を一体にする方法(図1参照)、首部4を有する共通シース3を設ける方法(図2)、あるいは等間隔の連結部5と窓6を有する共通シース3を設ける方法(図3)などがある。なお、より合わせたのちはワイヤの反発力を消滅する。

この発明の方法によると、ワイヤとコアとのより合わせがきわめて容易であり、特にケーブル長手方向のより合わせピッチは均一なものが得られ、さらに工程が簡単のため能率よく、しかも安価に提供できるという効果がある。(斎藤)

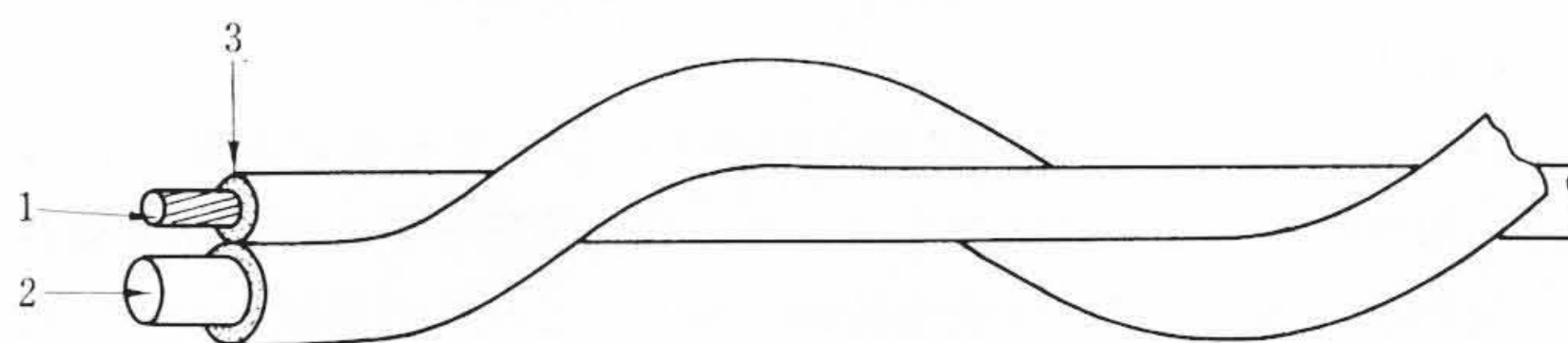


図 1

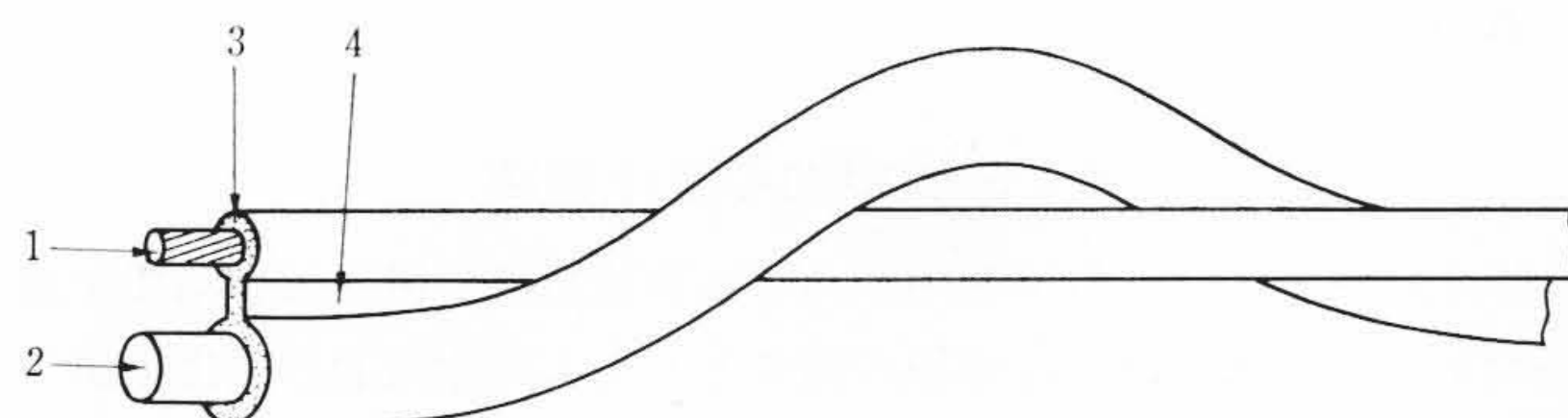


図 2

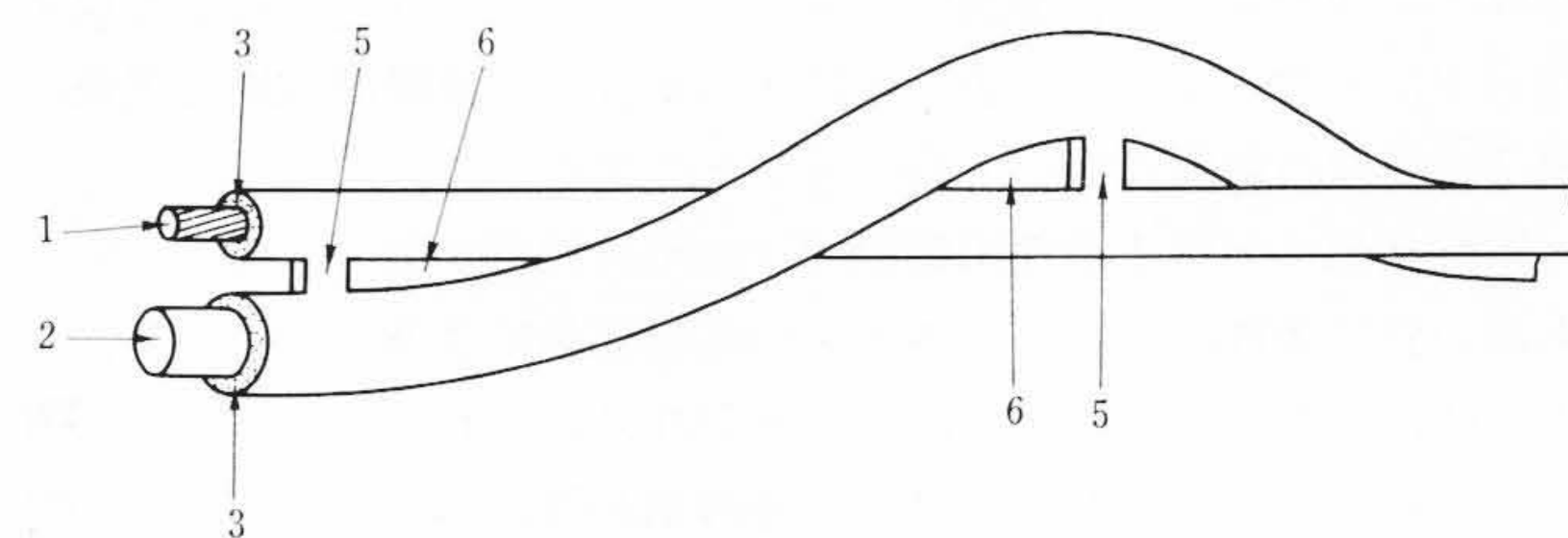


図 3