

揮発性潤滑油の蟻の巣状腐食性に関する評価方法について

Study on Ant Nest Corrosion Test of Self Evaporating Lubricant Oil

磯部 剛*
Go Isobe

上田 健一郎*
Ken'ichiro Ueda

概要 銅管は、伝熱性、耐食性、加工性に優れることから、冷凍空調機器の伝熱管として広く使用されている。揮発性潤滑油は、脱脂工程を省略できることから、エアコンメーカー等の銅管加工において使用が増えている。しかし管内に残留して加水分解が生じると、蟻の巣状腐食を引き起こすことがある。揮発性潤滑油の蟻の巣状腐食性の評価方法について、標準化を念頭に実験及び考察を行った。評価方法としては、揮発性潤滑油とイオン交換水を1:9の割合で混合して48時間の加熱還流を行い、水分相のみを採取して銅管とともに密閉容器に封入する腐食試験が適当である。短期的な一次評価としては加熱還流後の水分相を分析し、pHが5以上であれば腐食性は低いと判断できる。

1. はじめに

銅管は、伝熱性、耐食性、加工性に優れることから、冷凍空調機器の伝熱管として広く使用されている。しかし極くまれではあるが蟻の巣状腐食と呼ばれる特異な形態の腐食によって、冷媒漏洩に至ることがある^{1)~3)}。蟻の巣状腐食の主な腐食媒はカルボン酸であるが、その腐食が管内外面のいずれを起点としているかで腐食媒の発生源が異なる。管内側(冷媒側)からの事例では、銅管を加工して熱交換器に組み立てるときに使用される脱脂溶剤(塩素系有機溶剤)あるいは揮発性潤滑油が管内に残留し、加水分解して腐食媒を生成したと考えられる。管外側(空気側)からの事例では、使用環境あるいは保管環境中に存在する腐食媒(例えば、建材から発生するホルムアルデヒドなどが、管外面の結露水中などに溶け込み蟻の巣状腐食を引き起こしたと考えられる。

揮発性潤滑油の蟻の巣状腐食性に関しては、高橋らが腐食事例とその再現実験結果を発表して注目されるようになり^{4),5)}、永田らによっても腐食性の評価結果が報告されている⁶⁾。揮発性潤滑油は、環境問題で使用が規制されつつある溶剤脱脂を不要とすることから、近年その採用が増えている。使用に際しては、腐食性の低い潤滑油を選定することと、加工後の銅管内の乾燥を十分に行うことが重要である。揮発性潤滑油の蟻の巣状腐食性の評価に関しては、研究者によって方法が異なり、評価方法の標準化が望まれている。本報では、これまでに当社で行った種々の揮発性潤滑油の評価結果と、それを踏まえた評価方法の標準化に関する考察を報告する。

2. 供試油

蟻の巣状腐食性の評価に供した揮発性潤滑油は、4メーカーの32種類(試作品を含む)である。腐食媒の生成源と考えられる添加剤の詳細は明らかでないが、一部の油ではエステル系やポリ

エーテル系の添加剤が使用されている。

3. 試験方法

蟻の巣状腐食性の評価は、高橋らが行った加熱還流試験³⁾と、山内らが塩素系有機溶剤に適用した方法¹⁾を参考に、次の2つの方法で行った。

3.1 加熱還流試験

供試油とイオン交換水を1:9の割合で混合した液(500ml)を1lフラスコに入れ、図1に示す装置で48時間の加熱還流を行った。突沸を防ぐため、電圧調整器でヒーターの電圧を調整するとともに、フラスコ内にガラス管を立てかけた(沸とう石の代用)その後静置して油分と水分の二相に分離させ、水分相のみを採取して、イオンクロマトグラフによる分析及びpH測定を行った。

また加熱還流後の水分相100mlあるいは油と水の混合液100mlを用いて、腐食試験を行った。腐食試験は日本銅センター

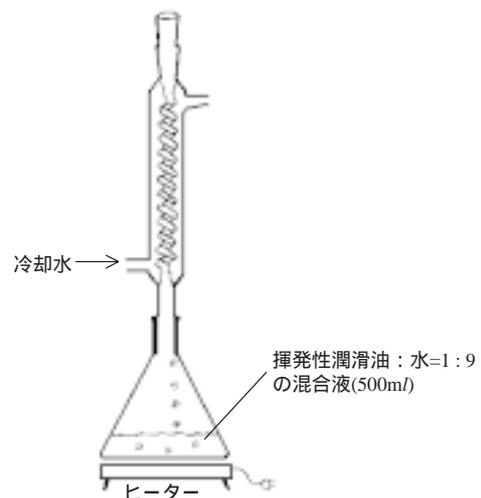


図1 加熱還流装置の概要
Heat refluxing apparatus for hydrolysis

* メタル総合研究所 大阪研究室

の再現実験方法⁷⁾を参考に、以下の方法で行った。内容積 1l のガラス製密閉容器に前述の試験液 100ml を入れ、図2に示すようにりん脱酸銅管 (JIS H3300 C1220, 外径9.53, 肉厚0.3, 長さ 100 mm, OL 材, アセトン脱脂実施) をガラス製試験管 (外径15, 内径12.7, 長さ105mm) に入れた状態で立てかけ、容器内の雰囲気酸素を置換して40日間室内に静置した。その後、銅管を取り出して蟻の巣状腐食の発生状況を調べた。

3.2 銅管封入腐食試験

U字曲げた銅管 (JIS H3300 C1220, 外径9.53, 肉厚0.35, 長さ約300mm, OL材, U字曲げ加工後にアセトン脱脂実施) の中に、潤滑油及び潤滑油とイオン交換水を 4:1 あるいは 1:1 の割合で混合したものを5ml入れ、両管端をつぶして密封した (2 回の折り返し) それを電気炉 (大気中) で 150 × 10分間加熱し、室内に30日間静置した。その後、銅管を半割りして蟻の巣状腐食の発生状況を調べた。

4. 試験結果

加熱還流後の水分相の分析結果、加熱還流液を用いた腐食試験及び銅管封入腐食試験での最大腐食深さを、表1に示す。水分相の蟻酸イオン及び酢酸イオンの分析では、共存するイオン

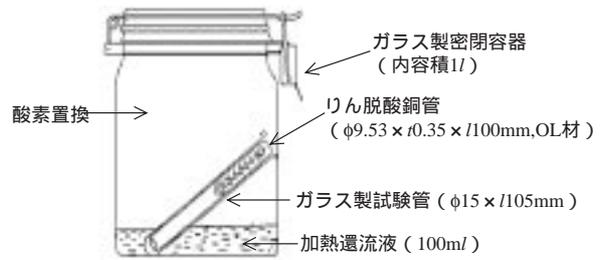


図2 腐食試験の概要
Apparatus of corrosion test

の影響で定量下限値が変化している。最大腐食深さの測定は、銅管表面の目視観察で腐食が発生していると考えられる部分数カ所を選定し、各横断面を顕微鏡観察することで行った。なお断面観察で蟻の巣状腐食を、閉塞型と開口型の腐食孔が共存する典型的なタイプと、開口型の腐食孔のみが見られるタイプに分類した。

4.1 加熱還流試験

加熱還流後の水分相の分析では、蟻酸イオン濃度が <0.01~800 mg/l、酢酸イオン濃度が <0.01~304 mg/l、pH が 2.9~7の範囲であった。腐食試験では、加熱還流後の水分相のみ

表 1 加熱還流試験および銅管封入腐食試験の結果
Analysis of hydrolyzed solution and depth of corrosion in various corrosion tests

No	供試油	加熱還流後の水分相の分析結果 ¹⁾				腐食試験での最大腐食深さ (mm) ²⁾				
		蟻酸 mg/l	酢酸 mg/l	Cl ⁻ mg/l	pH	加熱還流液を用いた腐食試験		銅管封入腐食試験 (油と水の混合比)		
						水分相	混合液	油のみ	4 : 1	1 : 1
1	A社	< 12	< 10	0.91	6.7	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.09
2		< 12	< 10	14.3	6.7	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
3		0.45	1.75	0.69	6.5	3)	0.03	< 0.01	< 0.01	< 0.01
4		< 0.1	< 0.1	0.48	-	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.03	< 0.01
5		5.4	3.1	0.17	-	0.08	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.02
6		27	14	0.05	-	0.07	< 0.01	< 0.01	0.01	0.01
7		< 0.5	< 0.5	0.45	6.0	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.06	0.01
8		1.0	< 0.5	1.8	6.9	0.12	0.03	< 0.01	< 0.01	< 0.01
9	B社	19	< 10	0.49	5.4	0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
10		0.24	3.4	0.61	6.2	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
11		0.15	5.7	0.78	5.9	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
12		9.0	4.3	0.50	-	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
13		0.08	< 0.1	0.23	-	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
14		1.67	5.8	0.54	4.0	0.03	0.04	< 0.01	< 0.01	< 0.01
15		0.26	0.61	0.72	3.7	0.07	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
16		1.0	2.0	0.3	6.5	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.08	< 0.01
17		800	36	0.1	4.0	0.02	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
18		32	22	0.08	-	0.11	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
19		< 0.5	< 0.5	0.45	4.6	0.03	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
20	0.66	< 0.5	0.63	4.0	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	
21	C社	< 12	< 10	0.52	6.4	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
22		0.82	< 0.1	2.9	5.6	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
23		110	150	0.40	7.0	0.01	0.04	< 0.01	< 0.01	< 0.01
24		110	120	0.34	6.9	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
25		< 0.1	< 0.1	0.12	-	0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
26		< 0.01	< 0.01	0.17	6.6	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
27		< 0.5	< 0.5	0.57	5.6	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
28		< 0.5	< 0.5	0.18	4.5	0.04	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
29		12	14	0.22	3.3	0.09	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.03
30	D社	578	304	11.3	2.9	0.13	0.02	< 0.01	< 0.01	< 0.01
31		27	< 10	1.69	4.4	0.01	0.01	< 0.01	< 0.01	0.04
32		290	110	0.80	-	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01

1) - : 分析未実施
 2) : 閉塞型と開口型の腐食孔を有する蟻の巣状腐食
 : 開口型の腐食孔を有する蟻の巣状腐食
 : 肌荒れ状腐食
 3) 加熱還流液が白濁しており、水分相のみの採取は不可能であった。

を用いた場合は10サンプルで蟻の巣状腐食の発生が認められたが、油分相を含む混合液を用いた場合は4サンプルのみであった。蟻の巣状腐食の発生状況例を、写真1に示す。

4.2 銅管封入腐食試験

油のみを封入した場合は腐食の発生は認められなかったが、油と水を4:1あるいは1:1で共存させた場合は7サンプルで蟻の巣状腐食の発生が認められた。蟻の巣状腐食の発生状況例を、写真2に示す。

5. 考察

5.1 加熱還流後の水分相による評価について

加熱還流液を用いた腐食試験では、試験液が銅管と直接接するわけではないが、水分相の蟻酸イオン濃度及びpHに着目し、腐食試験での最大腐食深さとの関係を図3~4に示した。

蟻酸イオン濃度と腐食深さでは明確な相関が認められず、蟻酸イオン濃度 0.26mg/l でも深さ 0.07mm の蟻の巣状腐食の発生が認められた。しかし水分相中の蟻酸や酢酸等の定量分析は、腐食性の補足データを得るため、実施することが望ましい。

pHと腐食深さの間には比較的關係が認められ、1サンプルを除き pH5 以下で腐食発生が顕著であった。図5に、pHの異なる種々の濃度の蟻酸水溶液を用い3.1章で述べた方法で行った腐食試験結果を示す。蟻の巣状腐食はpHが4.1以下で発生しており、pH5は腐食性評価の目安となる得ると考えられた。馬場及び小玉は、蟻の巣状腐食の機構が銅錯化合物を含むものであ

ることを熱力学的に説明しており⁸⁾、pHの影響が大きいことはこの点からも推察される。

加熱還流の時間に関しては、高橋らが潤滑油を対象に24、120、240時間⁵⁾、浜元らが有機溶剤を対象に12、24、48時間の各試験⁹⁾を行っている。潤滑油の加水分解は24時間でかなり進むが、有機溶剤の場合は24時間では分解途中であり、標準化を考慮すると48時間が妥当と考えられる。

加熱還流時の油と水の混合比に関しては、分析や腐食試験に使用する水分相の量を確保するため1:9が有利と考える。ただ

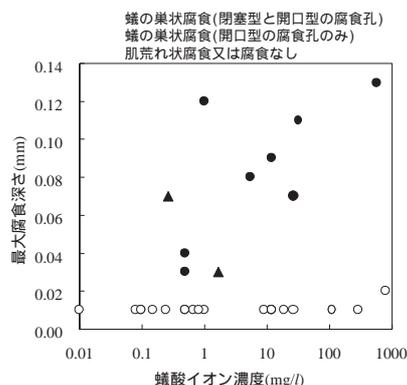
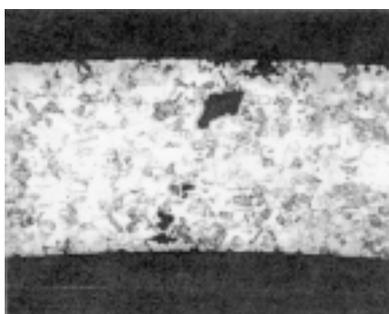
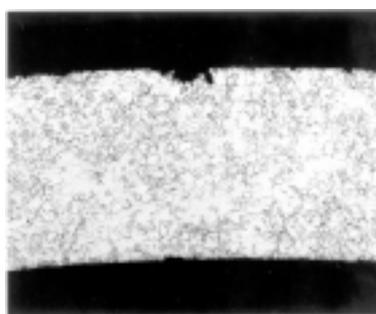


図3 加熱還流後の水分相の蟻酸イオン濃度と腐食試験での最大腐食深さ
HCOO⁻ of hydrolyzed solution of self-evaporating lubricant oil and corrosion depth of corrosion tested copper tubes with the solution

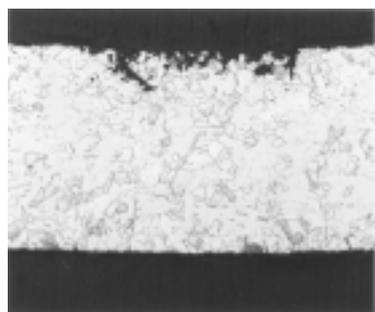


(a) 閉塞型と開口型の腐食孔が見られるタイプ (供試油 No.30 の水分相使用)

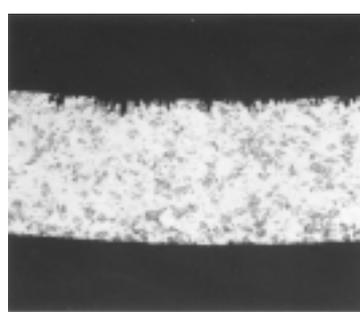


(b) 開口型の腐食孔のみが見られるタイプ (供試油 No.14 の水分相使用)

写真1 加熱還流液を用いた腐食試験での蟻の巣状腐食発生状況例(横断面ミクロ組織)
Ant nest corrosion of corrosion tested copper tubes, placed in vessel with hydrolyzed solution of self-evaporating lubricant oil



(a) 閉塞型と開口型の腐食孔が見られるタイプ (供試油 No.16、油：水=4：1)



(b) 開口型の腐食孔のみが見られるタイプ (供試油 No.4、油：水=4：1)

写真2 銅管封入腐食試験での蟻の巣状腐食発生状況例(横断面ミクロ組織)
Ant nest corrosion of corrosion tested copper tubes, containing self-evaporating lubricant oil and water

