

博士學位論文

氏名(本籍)	内山 聖士 (愛知県)
学位の種類	博 士 (工学)
学位記番号	博工第 188 号
学位授与年月日	令和 6 年 9 月 30 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項
学位論文題目	空調機への実装を目的としたアルミニウム 冷媒配管の耐食性評価に関する研究

論文審査委員	主査 関 志朗 准教授
	副査 大倉 利典 教授
	〃 阿相 英孝 教授
	〃 高見 知秀 教授
	〃 木村 雄二 (工学院大学名誉教授)
	〃
	〃

工学院大学大学院

< 論文要旨 >

空調機への実装を目的としたアルミニウム冷媒配管の

耐食性評価に関する研究

内山 聖士

日本国内の空調用設備の冷媒配管には、加工容易性や良好な耐食性から銅が用いられるが、銅は比較的希少な金属であることが知られている。また、電気自動車や再生可能エネルギーを利用するためのシステムやその開発による需要増加に伴い、近年、銅の価格は大幅に高騰している。本博士論文では、銅に代わる冷媒配管の材料として、資源が豊富で安価なアルミニウムに着目し、これを冷媒配管に適用するため、アルミニウム冷媒配管が銅冷媒配管と同等の性能を有することを明らかにすることを目的に、建築設備の建設から竣工後 1 年程度を対象とした短期間と空調設備が更新される 20 年程度の長期間に分けて、その性能評価を包括的に行った研究である。特に、アルミニウム冷媒配管を長期間使用するために、配管の内側（冷媒通過箇所）と配管の外側（大気暴露箇所）が接する環境と腐食要因を整理し、配管形状（直管、曲げ加工管）や配管の被覆状態（保温材の有無）に着目し、腐食劣化挙動を詳細に分析した。本博士論文は、序論・総括を含めた第 1 章から第 6 章で構成される。

第 1 章では、今後、空調用冷媒配管に求められる要件を整理する目的で、フロン系冷媒の開発経緯とオゾン層破壊や地球温暖化等の地球規模の環境問題の視点で、国際的な規制動向、空調用冷媒配管に使用される原材料のストックと近年の価格動向、建設業を取り巻く就業者数や商業用エアコンの需要について整理した。これにより、今後の空調用冷媒配管には、建設業の就業者数の減少に対応した施工性を向上させた工法で施工し、従来工法と同様に空調設備として機能し、地球温暖化の観点から長期使用下でも漏洩しないことが求められることが明らかにされた。また、アルミニウムを空調用冷媒配管に用いる際に遵守すべき高圧ガス保安法、高圧ガス保安規則関係例示基準等の法規を整理し、空調用冷媒配管に使用可能なアルミニウム合金とその管の厚さについて提案した。これにより、銅の代替としてのアルミニウムの空調用冷媒配管への適用が現実的な選択肢となり得ることが示された。

第 2 章では、アルミニウムを冷媒配管に使用した際の短期性能である冷媒配管の施工性と空調機の運転能力の評価を目的とした。アルミニウムの熱伝導率は $240 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ であり、銅の熱伝導率は $398 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ である。アルミニウムの密度は $2.7 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ であり、銅の密度は $8.9 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ である。アルミニウムは銅に比べて放熱性はやや劣るものの、その軽量性が特長である。また、アルミニウムの引張強度は $105 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2}$ であり、銅の引張強度

205 N・mm²に比べて劣る。空調用冷媒配管の配管厚さの設計では、被覆する保温材の内径や作業する工具等のアプリケーションを考慮して、一般的に外径を一定に保ちつつ、必要な肉厚を計算する。法規に準じて肉厚を算出すると、アルミニウム配管は銅配管に比べて肉厚が厚くなる。このことが施工性、特に曲げ加工の施工性に影響を及ぼし、配管の内径が狭まることで配管抵抗が増大し、結果として空調機の性能にも影響を与える可能性がある。実験では、軽量のアルミニウムと専用の油圧工具により作業性を向上させたアルミニウム冷媒配管用継手を使用することで施工性が向上し、アルミニウム配管の施工時間は銅に比べて約 25%短縮された。さらに、配管の選定においては、配管の表面放熱等の材質の特性よりも配管の圧力損失が空調機の性能により大きく影響を与えることを明らかにし、従来の銅配管と同等の配管抵抗を維持する配管設計によって空調機の性能が保持されることが確認された。これにより、アルミニウム冷媒配管は、施工時間の短縮だけでなく、適切な設計を行うことで空調性能を維持することが可能であり、銅冷媒配管と同程度の短期性能を有することが明らかにされた。

第 3 章では、空調用冷媒配管にアルミニウム冷媒配管を 20 年間使用することを想定して、施工配管の直管部に着目し、配管内側（冷媒通過箇所）、外側（大気暴露箇所）で腐食要因を整理し、其々の要因に応じた加速劣化試験を行うことで、腐食劣化挙動を明らかにすることを目的とした。配管の内側は、流体であるフロン系の冷媒と冷凍機油に接する。高温下において、フロン冷媒と冷凍機油の水分と金属が共存すると、フロンは徐々に加水分解され、酸物質が生成する。そこで、冷媒と冷凍機油の混合溶液に、アルミニウム配管と銅配管を浸漬し、実用上の最高使用温度（120℃）まで加温し、浸漬前後で表面観察、重量測定、自然電位の測定を実施した。浸漬後には、配管表面に腐食生成物は確認されず、重量減少もなく、アルミニウムの自然電位は、浸漬前後で同様の値を示したことから、実用上の温度範囲では、内側からの腐食は生じにくいことが示唆された。一方で、配管が塩害地域に曝されることを想定すると、配管外側の腐食要因は、水、酸素、塩素と考えられるため、塩水噴霧（2 時間）、乾燥（4 時間）、湿潤（2 時間）を 1 サイクル（8 時間）とした促進耐候性試験を 496 時間実施し、腐食劣化挙動を評価した。アルミニウム配管は、初期段階に生成する腐食生成物が保護皮膜として機能し、さらなる腐食進行を遅らせることが示され、腐食減量は銅管に比べて少なくなることが示された。アルミニウムは、塩化物により酸化皮膜が破壊され、孔食を生ずる。本評価においても、孔食を生じたが、時間経過に伴う孔食深さの変化は腐食減量の変化量と同様であり、ある時間以降は、深さが一様であった。また、最大孔食深さは、法規で規定される腐れ代の 0.2 mm 以内であった。促進耐候性試験の 62 サイクル（496 時間）は、塩害地域の沖縄の 1.5 年、内陸部の愛知県刈谷市の 20 年に相当するとの報告がある。本評価により、アルミニウム冷媒配管の直管部は、内陸部や室内などの塩の影響が少ない所での実用上の有用性が見出された。

第4章では、アルミニウム冷媒配管の直管部に加えて、施工配管で用いられる曲げ加工した配管に着目し、機械式ベンダーで曲げ加工し、曲げ箇所毎に引張応力又は圧縮応力が掛かった状態での電気化学的・機械的特性や耐候性を把握することにより、空調機への実装に近い条件での材料健全性を実験検証することを目的とした。

曲げ加工により配管の外側には、引張力が生じ、内側には圧縮力が生ずる。腐食環境下では、引張応力により応力腐食割れが生ずる可能性がある。配管の機械的特性を把握する目的で、3種の引張速度 (1 mm min^{-1} , 10 mm min^{-1} , 100 mm min^{-1}) での引張試験を行い、速度の違いによる引張特性を確認した。速度による公称応力と公称ひずみに差はなく、この引張速度は、実作業のひずみ速度の範囲内であることを確認した。この結果を用いて、有限要素法解析により解析を行ったところ、アルミニウム配管と銅配管は材料特性に依存せず、ほぼ同様のひずみ値を示し、実用上の曲げ加工範囲であれば、アルミニウムは銅と同じ機械的特性を示すことを確認した。曲げ加工管の曲げ曲率ごとの電気化学特性を確認する目的で、環境溶液を 30°C 、 3molL^{-1} の NaCl 水溶液として、3極電極方式による自然電位の測定を行った。アルミニウム配管の引張側では、曲率が大きいほど、自然電位の値は時間経過ごとに変動し、その偏差は直管部に比べて大きくなり、曲げ加工部の引張側では、アルミニウム配管表面の酸化皮膜が破壊され、僅かながらに酸化が進行している可能性が示唆された。曲げ加工したアルミニウム配管と銅配管に対して 496 時間の促進耐候性試験を行い、SEM-EDX により観察したところ、母材の欠損はなく、曲げ加工部、直管部で差は確認されなかった。また、LIBS (レーザーブレイクダウン法) 分析により腐食生成物を深さ方向に詳細な元素分析を行ったところ、銅は Cu_2O と CuCl が配管表面に堆積しており、アルミニウムは、 Al_2O_3 が配管表面に生成していることが確認された。自然電位を測定したような高い塩濃度の環境では、アルミニウム配管の引張側は、酸化皮膜が欠損し、腐食が進行する可能性があるが、促進耐候性試験のような配管表面が濡れる乾くを繰り返す過程では、酸化皮膜が再形成され、曲げ配管の表面の損傷は影響が最小限に抑えられたと考えられる。これにより、機械式ベンダーで曲げ加工したアルミニウム配管は実用上、使用可能であることが見出された。

第5章では、保温材が被覆された状態で使用されるアルミニウム配管と銅配管の保温材化での腐食劣化挙動の確認を目的とした。ラッキングや保温材の損傷により雨水などが侵入すると、配管表面に深刻な損傷を与えることを想定し、保温材が被覆された配管を NaCl 水溶液に浸漬した。その結果、特にポリエチレンフォーム保温材が多くの水溶液を吸収し、アルミニウムおよび銅配管の表面腐食が顕著であった。一方で、SEM 分析からは、配管表面に生じた腐食生成物が保護皮膜となり、配管母材の健全性が確認された。これにより本研究が対象とした環境 ($\text{pH}6\sim7$ 程度) では、保温材下においてもアルミニウム配管は実環境で使用可能であることが見出されたが、特定の環境での腐食劣化挙動は、今後の課題であることが指摘された。

第 6 章では、空調用設備の冷媒配管へ銅に代わり、アルミニウムを適用することに関して総括した。本博士論文で明らかにしたように、銅に代わりアルミニウムを適用することは、コスト面や施工性面で有益である。アルミニウム冷媒配管の実用上の耐久性は、濡れる、乾くを繰り返すような環境や pH が中性の環境では腐食生成物が保護皮膜となるため、十分な耐久性を示し、多くの実環境で使用可能であることが見出された。その一方で、本研究が対象外としたアルミニウムがイオン化しやすい環境や周辺環境として銅や鉄が介在する環境におけるアルミニウム配管の腐食劣化挙動の把握は、今後の課題であることが指摘された。

<Abstract>

Evaluation of Corrosion Degradation Behavior of Aluminum Refrigerant Piping
for Air-Conditioning Systems

Seiji Uchiyama

Copper (Cu) is widely used for air-conditioning refrigerant piping in Japan owing to its workability and corrosion resistance. However, there is concern about the depletion of Cu resources due to the increased consumption by emerging countries and new technologies, such as electric vehicles. Cu prices have risen significantly in recent years, and the price of Cu is three times that of aluminum (Al). This doctoral dissertation focuses on Al, which is abundant and inexpensive, as an alternative material for refrigerant piping. To apply Al to air-conditioning refrigerant piping, this study demonstrates that Al refrigerant piping can perform as well as Cu refrigerant piping. This study comprehensively evaluates the performance of Al refrigerant piping over both short-term (approximately one year after the construction and completion of the building) and long-term periods (approximately 20 years, coinciding with the renewal of the air-conditioning equipment). In particular, this study analyzes the corrosion and degradation behavior of Al piping by examining the environmental and corrosive factors affecting both the interior (refrigerant passage) and the exterior (atmospheric exposure) of the piping, as well as piping manipulation conditions such as straight piping, bent piping, and piping covered with insulation. The dissertation is structured into six chapters, including an introduction and a conclusion.

In Chapter 1, the development history of CFC and other fluorocarbon refrigerants, regulatory trends on international environmental issues such as ozone depletion and global warming, trends in stock and pricing of raw materials used in refrigerant piping for air-conditioning, and the circumstances surrounding the construction industry and the demand for commercial air conditioners were reviewed. This was needed to organize the requirement for future air-conditioning refrigerant piping. As a result, it was clarified that future refrigerant piping needs to be installed using methods that improve workability in response to the decreasing number of construction workers, as well as functionality of traditional methods of air-conditioning equipment. Future refrigerant piping also needs to prevent leakage over long-term use to global warming concerns. Additionally, relevant regulations and standards, including the High-Pressure Gas Safety Act and related guidelines, for using Al in refrigerant piping were reviewed and summarized. The applicability of Al alloys and their pipe thickness for air-conditioning refrigerant piping was proposed, demonstrating that Al could be a realistic alternative to Cu for air-conditioning refrigerant piping.

In Chapter 2, we evaluated the short-term performance of Al for refrigerant piping, focusing on the constructability and operational performance of air-conditioning units. The thermal conductivity of Al

is $240 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, and the density of Al is $2.7 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, while the thermal conductivity of Cu is $398 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, and the density of Cu is $8.9 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Although Al has a slightly lower heat dissipation capacity than Cu, it is significantly lighter. The tensile strength of Al is $105 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$, compared to $205 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ for Cu. The wall thickness of refrigerant piping is generally designed by maintaining a constant outer diameter, considering the internal diameter of the insulating material and the tools used. According to regulations, Al piping requires a thicker wall than Cu piping. This affects constructability, especially bending, increasing internal resistance and potentially impacting air-conditioning performance. Experiments showed that using lightweight Al and specialized hydraulic tools improved constructability, reducing construction time by approximately 25% compared to Cu. Furthermore, the experiments clarified that pressure loss in the piping has a more significant impact on air-conditioning performance than the heat dissipation characteristics of the materials. Properly designed Al piping provided equivalent air-conditioning performance to traditional Cu piping. Thus, Al refrigerant piping not only reduces construction time but also maintains air-conditioning performance with appropriate design, demonstrating short-term performance similar to Cu piping.

In Chapter 3, We assumed the use of Al refrigerant piping for 20 years and analyzed the corrosion factors for both the inner (refrigerant flow area) and outer (exposed to the atmosphere) surfaces of the piping. We also conducted accelerated degradation tests for each factor.

The inner surfaces of refrigerant piping are exposed to fluorocarbon refrigerants and refrigeration oil. Under high temperatures, fluorocarbon refrigerants may gradually hydrolyze, producing acidic substances. Therefore, Al and Cu piping samples were immersed in a mixed solution of refrigerant and refrigeration oil and heated to the maximum practical operating temperature (120°C). Surface observations, weight measurements, and natural potential measurements were conducted before and after immersion. No significant changes were observed on the pipe surfaces after immersion, no significant weight loss was observed, and the natural potential of Al remained constant, suggesting that internal corrosion is unlikely within practical temperature ranges.

On the other hand, outer surfaces are exposed to chloride ions, water, and oxygen. Corrosion behavior and degradation of Al and Cu piping were evaluated by 496 hours of cyclic accelerated weathering tests composed of a cycle of salt spray (2 hours), drying (4 hours), and wetting (2 hours). The results showed that the initial corrosion products on Al piping function as a protective film, reducing further corrosion, and the weight loss owing to corrosion was less than that of Cu piping. Although pitting corrosion occurred, the depth of the pits stabilized over time and remained within the industrial allowance of 0.2 mm. The 62-cycle (496-hours) accelerated weathering test is equivalent to 1.5 years in Okinawa coastal areas and 20 years in inland areas like Kariya, Aichi. This evaluation demonstrated the practical usability of Al refrigerant piping in inland and indoor environments with minimal salt exposure.

In Chapter 4, we also focused on bent piping used in construction in addition to straight Al refrigerant piping. Bent piping was manipulated using a bender, and its electrochemical and mechanical properties, as well as weather resistance under tensile or compressive stress at each bend, were investigated. The purpose of this chapter was to experimentally verify the soundness of bent piping under conditions similar to those used in air-conditioning units. When pipes are bent using a mechanical bender, tensile stress occurs on the outer side of the bending curve, and compressive stress occurs on the inner side. In corrosive environments, stress corrosion cracking (SCC) can be induced in Al alloys by the breakdown of the protective oxide film under tensile stress. To understand the mechanical properties, tensile tests were conducted at three different speeds ($1 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$, $10 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$, $100 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$), revealing no significant differences in nominal stress and nominal strain, confirming that these speeds are within the range of practical strain rates. Using these results, finite element analysis showed that Al and Cu pipes exhibited similar strain values, indicating that Al demonstrates mechanical properties comparable to Cu within practical bending ranges. Electrochemical properties were evaluated by measuring the natural potential of bent pipes immersed in a $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $3.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl solution using a three-electrode method. The results indicated that the tensile side of the bent Al piping showed greater deviations in natural potential with increasing curvature, suggesting slight oxidation progression. Accelerated weathering tests for 496 hours (equivalent to 1.5 years in coastal Okinawa or 20 years in inland Kariya, Aichi) showed no significant differences between bent and straight sections in terms of base material integrity. SEM-EDX observations and LIBS analysis revealed that Cu pipes had Cu_2O and CuCl deposits on the surface, while Al pipes formed Al_2O_3 . Despite some pitting corrosion on the Al tensile side, the protective oxide layer reformed during wetting and drying cycles, minimizing surface damage. These findings confirm that Al refrigerant piping bent using mechanical benders are practical for use, maintaining performance comparable to straight sections and Cu piping.

In Chapter 5, we investigated the corrosion degradation behavior of Al and Cu piping with thermal insulation covering. To simulate potential damage from corrosion under insulation (CUI), pipes covered with thermal insulation were immersed in a NaCl solution. The polyethylene foam insulation absorbed a significant amount of the solution, leading to pronounced surface corrosion on both Al and Cu piping. However, SEM analysis revealed that the corrosion products formed a protective film on the pipe surfaces, maintaining the integrity of the base material of both Al and Cu. These results suggest that Al piping can be utilized under thermal insulation in environments with a pH of approximately 6 to 7. However, understanding the corrosion degradation behavior in environments outside this pH range remains a future challenge.

In Chapter 6, the application of Al piping as a replacement for Cu in air-conditioning systems is summarized. Replacing Cu with Al piping offers advantages in terms of workability and cost-

effectiveness. This doctoral dissertation found that Al piping demonstrates sufficient durability in environments that involve cycles of wetting and drying at neutral pH, as the corrosion products formed in these conditions act as a protective film, maintaining the integrity of the base material. Al piping can be used in many practical environments. However, understanding the corrosion degradation behavior in environments where Al is prone to ionization or where Cu or iron (Fe) are present remains a future challenge.

空調機への実装を目的としたアルミニウム冷媒配管の
耐食性評価に関する研究

Evaluation of Corrosion Degradation Behavior of Aluminum Refrigerant
Piping for Air-Conditioning Systems

2024 年 9 月

内山 聖士

目次

第1章 序論	1
1.1 はじめに	1
1.2 冷媒の変遷と環境に与える影響	2
1.3 冷媒配管に用いられる材料	6
1.4 冷媒配管に係る法規	8
1.5 建設業を取り巻く環境	13
1.6 本論文の構成	14
1.7 参考文献	17
2章 AI冷媒配管を使用した際の施工性と空調能力	19
2.1 緒言	19
2.2 実験方法	20
2.3 実験結果と考察	25
2.4 まとめ	34
2.5 参考文献	35
第3章 直管部材に着目した配管内側、外側の腐食劣化挙動	37
3.1 緒言	37
3.2 実験方法	39
3.3 実験結果と考察	41
3.4 まとめ	54
3.5 参考文献	55

第4章：曲げ加工管に着目した配管外側の腐食劣化挙動.....	57
4.1 緒言.....	57
4.2 実験方法.....	59
4.3 実験結果と考察.....	64
4.4 まとめ.....	74
4.5 参考文献.....	75
第5章 保温材下に着目した配管外側の腐食劣化挙動.....	77
5.1 緒言.....	77
5.2 実験方法.....	79
5.3 実験結果と考察.....	82
5.4 まとめ.....	94
5.5 参考文献.....	95
第6章 総括.....	97
研究業績.....	101
謝辞.....	102

第1章 序論

1.1 はじめに

日本国内の空調用冷媒配管には、加工容易性・良好な耐食性から主に銅(Cu)が用いられる。Cu は、特に優れた電気伝導性と熱伝導性、他にも非磁性、耐食性、抗菌作用、加工性などの特徴を有することから様々な製品に使用されている。一方で、Cu は比較的希少な金属であることが知られている。また、Cu は電気自動車(EV)や太陽光発電装置の生産に欠かせない材料であり、その価格は高騰しつつある。Cu は、脱炭素社会への移行過程で大量に消費されることが予想されており、さらに 20 年から 30 年後には Cu 資源が枯渇するとの予測もある。

これに対して、アルミニウム(Al)は、資源が豊富である。Al と Cu の重量を比較すると Al の重量が $2.7 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ に対して Cu の重量は $8.9 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ であり、Al の方が Cu に比べて軽量である。軽量な利点を有する Al 合金は、燃料が重視される車や航空機のボディ、施工時の運搬性を向上する目的でエアコン室外機の熱交換器に使用されている。

一方、強度は Al の引張強さが $105 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2}$ に対して Cu の引張強さは $205 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2}$ であり、Al の方が Cu よりも強度が劣る。Al を Cu と同じ用途で使用するためには、その強度に注意する必要がある。

産業で使われる Al は、シリコン、鉄、マグネシウムが添加された合金として使用され、添加する元素によって、Al 合金の強度や耐食性などの特徴は異なる。Al 合金には、合金番号 1000 番台から合金番号 7000 番台までである。Al 合金は、強固な酸化皮膜を有しており、この酸化皮膜により大気下では、腐食は、ほとんど見られず、耐食性は非常に良好であるとの報告¹⁻¹⁾⁻¹⁻⁴⁾がある。Al 合金の酸化皮膜は、塩化物イオンにより破壊され^{1-5),1-6)}、海洋条件下での Al の腐食形態は、主に孔食であるが、その発生は非常に緩やかであるとの報告¹⁻⁷⁾⁻¹⁻¹²⁾がある。このように大気下や海洋条件下では Al 合金の耐食性や耐候性の研究がこれまで多く行われている。

しかしながら、Al 合金を空調用冷媒配管に用いた際の施工性や空調能力の確認ならびに実施工を想定した耐食性、耐候性の検討は行われていない。そこで、本研究では、空調機への実装を目的として Al 空調用冷媒配管の短期性能としての施工性・空調能力、長期性能としての電気化学特性・腐食劣化挙動の評価を行った。また、短期性能、長期性能を確認する前に配管内に流れる冷媒の動向や Al 合金を冷媒配管として用いる際に準拠すべき国内の法規について整理した。

短期性能では、Al 空調用冷媒配管を実験室内に設置したビルマルチエアコンの設備を用いて、施工性と空調能力(冷暖房能力)の評価を行った。また、実用運用時間を 20 年以上と想定し、Al 合金を空調用の冷媒配管へ長期間使用するために、配管形状(直管、曲げ加工管)や配管の被覆状態(保温材の有無)に着目して、腐食劣化挙動の確認を行った。

1.2 冷媒の変遷と環境に与える影響

業務用エアコンでは、冷媒として擬似共沸混合冷媒であるジフルオロメタン/ペンタフルオロエタン(R410-A)やジフルオロメタン(R32)が使用されている。冷媒はこれまでオゾン層保護の観点から規制を受けてきたが、最近では地球温暖化の観点からも規制されている。本項では、これまでの規制と今後の動向について述べる。

冷媒は、R で始まる冷媒番号、ASHRAE Number(ASHRAE Standard34)で表記される。R は Refrigerant(冷媒)の頭文字である。千の位の値は、不飽和炭化水素(炭素骨格の炭素-炭素結合として二重結合または三重結合を含む炭化水素化合物の総称)に対する不飽和炭素結合の数である。百の位は、炭素原子の数-1 を表し、十の位は、水素原子の数+1 を表し、一の位はフッ素原子の数を表す。また、添え字により、構造異性体(各種原子の数が同じで、結合関係が異なる分子)などの構造を特定するため、数字の後ろに小文字のローマ字を付記する。例えば、メタン CH_4 は、R-50 と表記される¹⁻¹³⁾。

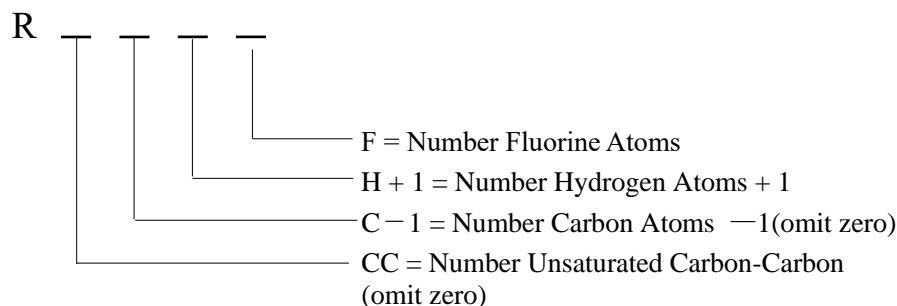


Figure 1-1 Refrigerant nomenclature system of ASHRAE Standard 34¹⁻¹³⁾.

冷媒の歴史は、科学と技術の進歩とともに発展してきた。冷媒には、安全性や環境への配慮が求められ、時代ごとに産業上で利用される冷媒は、絶えず変化しており、現在は第4世代に当たる^{1-14), 1-15)}。

第1世代は、1830年から1930年代までである。この最初の100年間において、主流となった冷媒は広く認知されている溶剤や他の揮発性の液体であった。これらの冷媒の大部分は、有毒で、可燃性であったため、その結果、多くの事故が生じていた。1920年代には、家庭用の冷蔵庫の冷媒として、亜硫酸ガス(SO_2)が使用された。また、プロパン(C_3H_8)は、中性の化学物質であるため、腐食作用が発生せず、有害でも不快でもないとされ、一部の企業では、「無臭の安全な冷媒」としてアンモニア(R-717)よりも推奨されていた。

第2世代の冷媒は、1930年代から1990年代にかけて使用された。1930年代初頭には、氷箱から家庭用冷蔵庫への転換を可能にする冷媒として、メチルホルム酸(R-611)と硫黄酸化物(R-764)が候補とされていた。しかし、冷媒の漏れが頻発し、安全性の観点から、家庭用冷蔵庫の販売・普及は大幅に遅れた。このため、当時の家庭用冷蔵庫メーカーの最大手であっ

た General Motors 社の研究責任者であった Charles Kettering は、冷蔵・冷凍業界が順調に進展するための新たな冷媒の探索と開発を Thomas Midgely に依頼した。その要件は、「0〜−40℃の沸点、安定性、無毒性、不燃性」であった。Midgely は Albert Henne と Robert MacNeary らと共に、毒性や可燃性がない化学物質を調査し、炭素、窒素、酸素、硫黄、水素、フッ素、塩素、および臭素を候補とし、フルオロ化学物質への移行を促進した。彼らの研究成果により R-12 の商業生産が 1931 年に始まり、その後 R-11 が 1932 年に商業生産された。これらのクロロフルオロカーボン(Chlorofluorocarbon : CFC)は、特に 1950 年代から住宅および小型商業用エアコンおよびヒートポンプで、ハイドロクロロフルオロカーボン(Hydrochlorofluorocarbon : HCFC)とともに第 2 世代の冷媒として幅広く使用された。また、1930 年代、1940 年代、1950 年代にかけて、さらなる CFC と塩素、フッ素、炭素、水素の化合物から成る HCFC が開発され、商業化された。その中でも重要なのはジクロロジフルオロメタン(R22)であり、1936 年に初めて商業化された。1950 年代には、冷凍システムが一定の時間内に処理できる冷媒の体積量を増加させ、圧縮機の圧縮比を低下させる目的で、CFC と HCFC の混合物が利用された。その後、CFC と HCFC は、多くの冷蔵および空調で使用され、この期間は、およそ 60 年間、1990 年代まで続いた。なお、冷蔵倉庫や醸造所などの産業規模の冷凍設備においては、アンモニアが初期の冷媒として主に使用された。

CFC と HCFC は、冷媒のみならず、発泡剤、洗浄溶剤、スプレー缶などで使用されていたが、これらの人工的な化学物質が成層圏に達し、紫外線性により分解され、原子状の塩素を放出し、オゾン層を破壊し、南極の上空でオゾンホールを生ずることが、問題視されるようになった。これを契機としてし、1990 年代から 2010 年までの第 3 世代の冷媒が開発された。1987 年に採択されたモントリオール議定書では、CFC および HCFC などのオゾン層破壊物質の生産および使用を段階的に削減することが合意された。さらに、1990 年のモントリオール議定書、ロンドン修正案では、CFC の全廃が加盟国に要求され、HCFC の生産および使用も段階的に削減されることが定められた。このため、炭素、フッ素、水素から構成され、塩素を含まずオゾン層を破壊しないハイドロフルオロカーボン(Hydrofluorocarbon : HFC)冷媒が開発され、CFC や HCFC の代替冷媒として広く使用された。

2010 年代から現在までの第 4 世代においては、オゾン層を破壊せず、地球温暖化への影響が少ない冷媒が、求められている。CFC や HCFC の代替冷媒として使用されている HFC 冷媒は、オゾン層を破壊しないが、地球温暖化係数(Global warming potential : GWP)が高いため、気候変動への影響が懸念されている。この問題は、気候変動に関する政府間パネル(Intergovernmental panel on climate change : IPCC)によっても指摘されている。

2016 年 10 月にルワンダのキガリにおいてモントリオール議定書が改正され、「代替フロン(HFC)」についても、生産量・消費量の削減義務が課されることとなった。業務用空調エアコンでは、ジクロロジフルオロメタン(R22)が使用されていたが、オゾン層破壊の理由から、塩素を含まない R407C や R410A への転換が進められた。しかしながら、R410A の GWP は 2090 であり、R22 の GWP の 1810 よりも高い。このため、昨今では、オゾン層破壊係数

(Ozone depletion potential:ODP)が0であり、GWPが675のR32への転換が進められている。フロン排出法に基づく、わが国の使用見通しでは、これらの冷媒種の変更により、2029年までは国全体の消費量は、キガリ改正の規制範囲内に収まると考えられる。しかし、2029年以降は、規制値を上回る可能性があるため、地球温暖化係数がCO₂と同等レベルの冷媒が求められている¹⁻¹⁶⁾⁻¹⁻²⁰⁾。なお、自動車のエアコンでは、ODPが0であり、GWPが1430のR134aから、GWPが1のHFO1234yfへの転換が進められている。

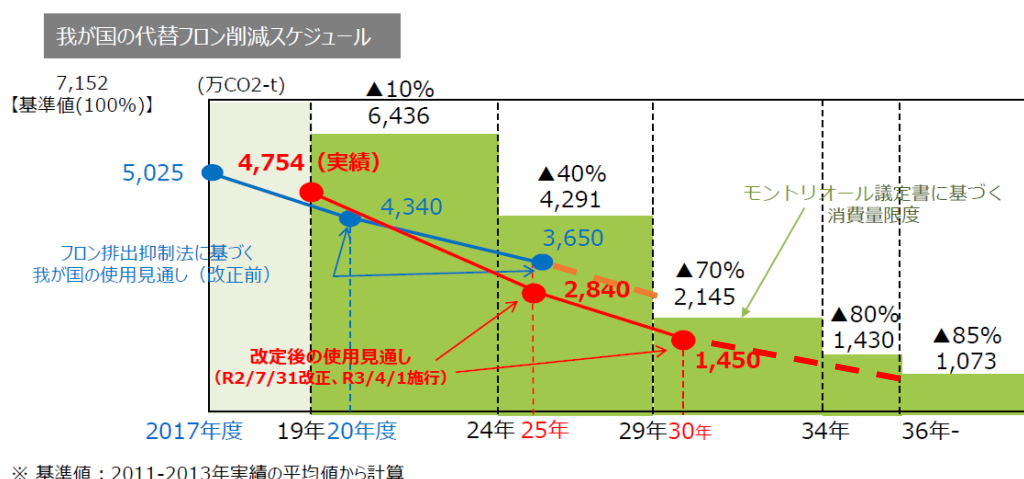


Figure1-2 Japan's Schedule for Reducing CFC Alternatives¹⁻²¹⁾.

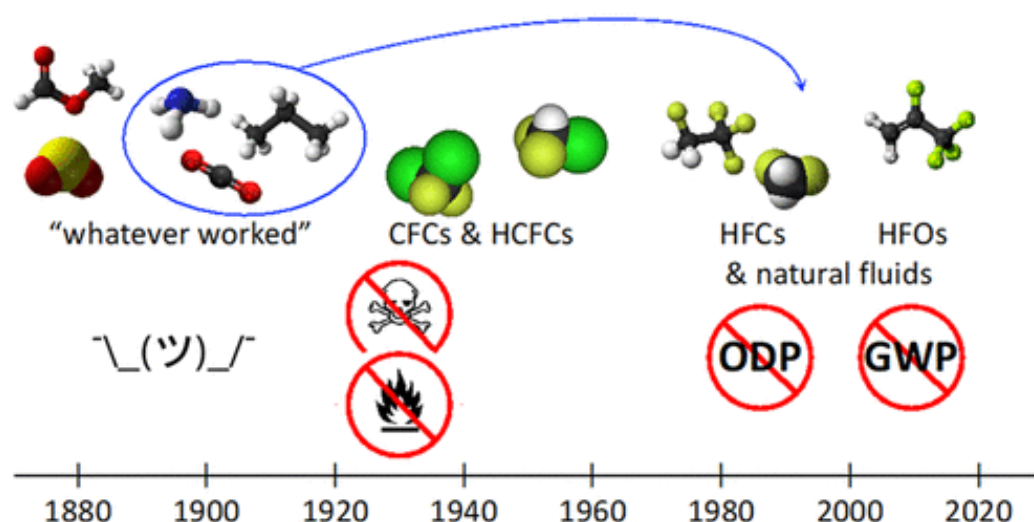


Figure 1-3 Transition of Refrigerants¹⁻¹⁴⁾.

環境省の調査によれば、地球温暖化に影響を与える温室効果ガスは、二酸化炭素の排出量が 90 %と多くを占める。代替フロンは数パーセントであるが、代替フロン(R410A など)は、オゾン層破壊の懸念がある R-22 よりも地球温暖化係数が高いため、代替フロンの二酸化炭素の排出量は近年、増加傾向にある。HFC の排出量を部門別に見ると、業務用冷凍空調機器が 67 %であり、家庭用エアコンは 19 %である。

本研究では、業務用空調用エアコンを対象としており、施工側には配管から冷媒を漏洩させないことが要求される^{1-16),1-17)}。

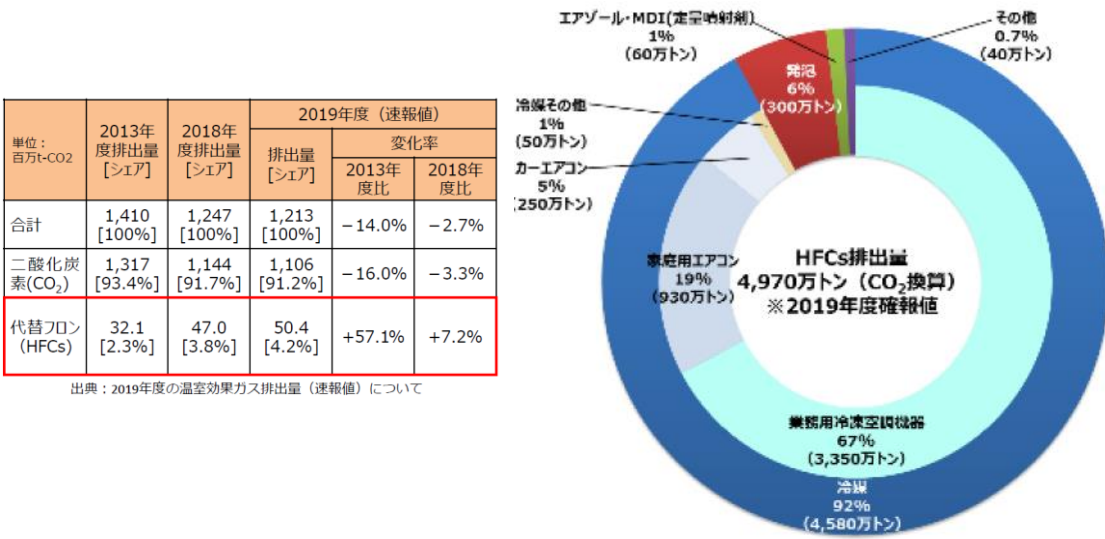


Figure 1-4 HFC emission rate^{1-21),1-22)} .

1.3 冷媒配管に用いられる材料

事務所ビルや店舗のヒートポンプ型パッケージ空調方式の冷媒は、2024 年の現在、冷媒として、R410A と R32 が使用されている。これらの冷媒は、高圧ガス保安法で定義されている高圧ガスである。これらの冷媒を法定冷凍トンが 5 トン未満で使用する場合には高圧ガス保安法の適用除外となるが、事務所ビルなどで使用する際には法定冷凍トン 5 トンを超えることが予想されるため、高圧ガス保安法の規定に従った配管が必要となる。冷凍保安規則関係例示基準によれば、冷媒設備の配管に使用可能な材料は、鉄鋼材、ステンレス、銅(Cu)、アルミニウム(Al)である。Cu は、熱伝導性、加工性、ろう付けの作業性が良いことから、フロン系の冷媒配管に、経験的に使用されている。

ところで、Cu は、希少な資源であることが知られている。地球上の地表付近に存在する元素の割合を示す指標として、「クラーク数(Clarke's number)」¹⁻²³⁾がある。クラーク数は地球上の地表付近に存在する元素の割合を質量パーセント濃度で表したものであり、最も多いのは酸素(O)であり、ケイ素(Si)、アルミニウム(Al)、鉄(Fe)の順に続く。Figure1-5 は、このクラーク数に基づいて地球上の地表付近に存在する元素の割合を示したものである。Al は、3 番目に多い元素であるが、Cu は、0.01 %と非常に希少な元素である。

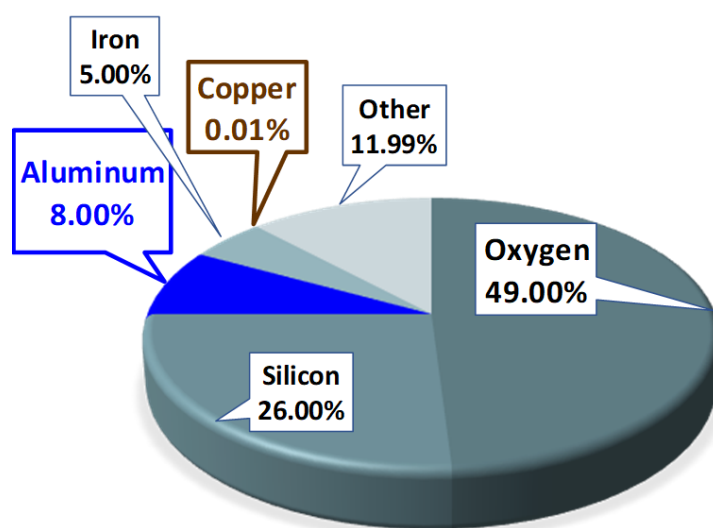


Figure 1-5 Abundance of elements in Earth's crust¹⁻²³⁾.

また、社会が脱炭素へと移行する過程で、太陽光発電設備、風力発電設備、電気自動車において、大量の Cu が使用されることが予想されている。例えば、太陽光発電設備では、5～15 ton/MW の Cu が必要とされ、風力発電設備では、10～14.5 ton/MW の Cu が必要とされている。さらに、電気自動車 1 台には約 80～90 kg の Cu が使用される^{1-24),1-25)}。このように、Cu 資源は今後大量に消費されることが予想されているが、Cu の鉱山はチリ、中国、コンゴ共和国、米国に限られており、リサイクルや代替品だけでは、この需要を満たすことは困難であり、供給が逼迫する。結果として、Cu 資源は 20 年から 30 年後に枯渇する可能性が危惧されている。

Figure1-6 は、World Bank¹⁻²⁶⁾ から公表されている 2015 年から 2023 年までの Cu と Al の取引価格、2035 年までの予想取引価格を示している。Cu と Al の価格は年々上昇している。2020 年以降、Cu の価格は急騰しており、Cu の価格は Al の価格の 3 倍で推移している。前述のように、社会が脱炭素へ移行することに伴い、Cu の需要は増加することが予想されるため、2025 年以降も Cu の価格は高値で推移し、その価格は Al の価格の 3 倍と予測されている。このような状況の中で、本研究では、一種類の資源に偏ることなく、他の資源を活用することを目指している。

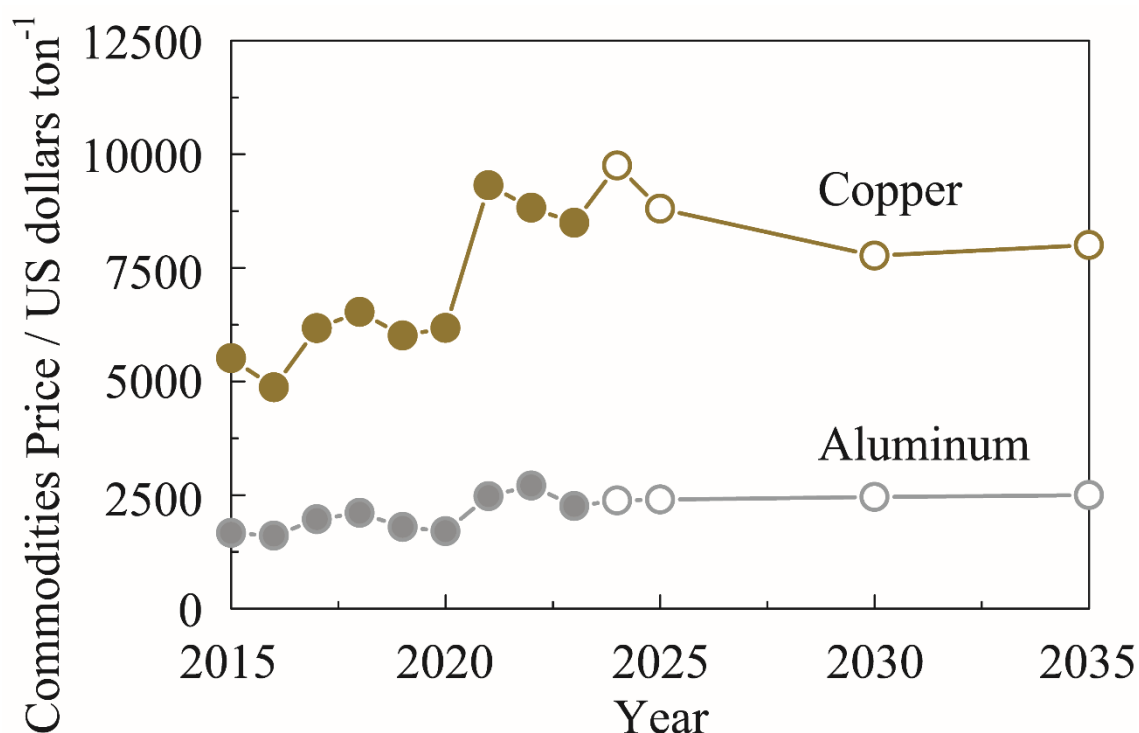


Figure 1-6 Commodities Price¹⁻²⁶⁾ .

1.4 冷媒配管に係る法規

日本国内において、Al 空調用冷媒配管を Cu 空調用冷媒配管と同様に用いるためには、高圧ガス保安法の規定に従った配管設計が必要となる。

1.4.1 冷凍保安規則

冷凍保安規則では、高圧ガスに係わる技術基準や、都道府県知事に対する許可・届出等を規定している。さらに冷凍保安規則では、『経済産業省が定める技術的基準』に従うことと規定されており、経済産業省からは、冷凍保安規則関係例示基準¹⁻²⁷⁾(以下：例示基準)が制定されている。例示基準には使用材料や管の最小厚さなどの具体的な性能基準が例示されている。

1.4.2 使用材料

使用材料は、例示基準の20.1冷媒設備に用いる材料に規定される。例示基準の20.1 (3) (c) には、フルオロカーボンに対しては、2%を超えるマグネシウム(Mg)を含有したAl合金は使用してはならないとの規定がある。Mgの含有量に関しては、R410AとR32のSDSにも記述があり、Al合金のMg含有量が高い場合は、腐食を生じることがある。また例示基準の20.1 (5)には、耐圧部分に使用する材料は、日本産業規格(JIS)に適合する材料と規定されている。

1.4.3 管の最小厚さ

配管の最小厚さは、例示基準 23.11.1 で規定される。この規定は、5つの項目で構成されている。冷媒配管に係わる規定は①内面に圧力を受ける配管、②曲げ加工をする配管、③配管の腐れしろの3項目である。内面に圧力を受ける配管では、管の最小厚さは例示基準23.6.1に示される式(1-1)により算出する。式(1-1)は曲げ半径が管の外径の4倍以上の規定である。曲げ加工をする配管で曲げ半径が管の外径の4倍未満の場合には、式(1-2)を用いる。

$$t = \frac{PD_0}{2\sigma_a\eta + 0.8P} \quad (1-1)$$

$$t = \frac{PD_0}{2\sigma_a\eta + 0.8P} \left(1 + \frac{D_0}{4R}\right) \quad (1-2)$$

ここで、 t は管の最小厚さ[mm]、 P は設計圧力[MPa]、 D_0 は管の外径[mm]、 σ_a は材料の許容応力度[$\text{N} \cdot \text{mm}^{-2}$]、 η は溶接効率[-]、 R は管の中心線における曲げ半径[mm]である。

Al 空調用冷媒配管を採用する際の式(1-1)中の最高使用圧力は、Cu 空調用冷媒配管と同じとするのが良いと考える。Cu 空調用冷媒配管は JIS B8607 冷媒用フレア及びろう付け管継手の付属書で規定された寸法により製造されている。JIS B8607 では冷媒の種別や最高使用圧力を規定しており、R410A、R32 などは JIS B8607 で第二種冷媒と規定される。最高使用圧力は、4.3 MPa である。材料の許容引張応力は、経済産業省が制定している特定設備の技術基準の解釈に記載された別表第 1 を参照する。別表第 1 では、温度ごとに許容引張応力が記されている。腐れしろの規定では、例示基準 23.6 に示されるように、ねじのない管で Al 又は Al 合金を使用する場合には式(1-1)または式(1-2)で算出した管の最小厚さに 0.2 mm の腐れしろを加える。腐れしろは JIS B8240 冷凍用圧力容器の構造を根拠としている。Al 及び Al 合金管の腐れしろ 0.2 mm は腐食環境条件に対応する値で厳しい条件である。この条件では材料の外表面が直接風雨にさらされることを想定している。

Al 及び Al 合金展伸材の JIS 規格は JIS H4000、JIS H4001、JIS H4040、JIS H4080、JIS H4090、JIS H4100、JIS H4140、JIS Z3232 と多数ある。この内、例示基準で認めている Al 合金の規格は、JIS H4000¹⁻²⁸⁾アルミニウム及びアルミニウム合金の板及び条(条とは、厚さ 0.2 mm 以上 6 mm 以下で断面が長方形の圧延材である。)と JIS H4080¹⁻²⁹⁾アルミニウム及びアルミニウム合金継目無管のみである。Al 合金は、合金番号 1000 番台から合金番号 7000 番台がある。合金番号 1000 番台は、99.90 %以上が Al の合金(純アルミニウム)である。この合金番号は加工性、耐食性、溶接性に優れているが、他の合金番号と比較すると強度が低いため、強度を要しない家庭用品、日用品、電気器具に用いられる。Al 合金は、純 Al に種々の元素を添加して、合金番号ごとに耐食性、強度、加工性に特色を持たせている。合金番号 1000 番台から合金番号 7000 番台の特色を Table 1-1 に示す。Table 1-1 には代表的な合金番号、JIS 規格番号、Mg 含有量、用途を示した。

Table 1-1: Aluminum Alloys

Aluminum Alloy Series	Major Alloying Elements	Typical Alloy	JIS	Magnesium content [%]	Applications	note	Suitability as a refrigerant piping
1000 series	pure aluminum	1070	JIS H4080	0.03	Electrical and chemical industries	poor strength	△
2000 series	Al-Cu	2017	JIS H4080	0.4~0.8	Aircraft structures and automotive industry	poor corrosion resistance	△
3000 series	Al-Mn	3003	JIS H4080	—	Car air-conditioning, Heat transfer, packaging, and roofing-siding	—	○
4000 series	Al-Si	4032	JIS H4140	0.8~1.3	Welding rods, and brazing sheet	Materials not conforming to JIS as specified by the Refrigeration Safety Regulations	×
5000 series	Al-Mg	5083	JIS H4080	4.0~4.9	Automotive and marine	More than 2% Mg	×
6000 series	Al-Mg-Si	6063	JIS H4080	0.45~0.9	Architectural extrusion, and automotive components	—	○
7000 series	Al-Zn-Mg	7N01	JIS H4080	1.0~2.0	High speed railway	Can exceed 2% Mg	×
	Al-Zn-Mg-Cu	7075	JIS H4080	2.1~2.9	Aircraft manufacturing, Aerospace	More than 2% Mg	

これまで述べた Mg 含有量 2 %の規定、JIS 規格番号（JIS H4000、JIS H4080 のみ使用可能）の規定から、Al 空調用冷媒配管に採用可能な合金番号は、合金番号 1000 番台、合金番号 2000 番台、合金番号 3000 番台、合金番号 6000 番台である。さらに、強度や耐食性を考慮すると、Al 空調用冷媒配管に採用可能な Al 合金は、合金番号 3000 番台、合金番号 6000 番台となる。合金番号 3000 番台は、マンガン(Mn)の添加により純 Al の加工性・耐食性を低下させることなく、強度を増加させた合金である¹⁻³⁰⁾。カーエアコンの配管では、合金番号 3003 が用いられる。合金番号 6000 番台は、マグネシウム (Mg)、珪素(Si)を添加した合金であり、強度、耐食性とにも良好な合金である。この合金は、建築用材、土木用材、電気機器部品、導体などに使用されている¹⁻³¹⁾。合金番号 6063-T83 の耐力は $205 \text{ N} \cdot \text{mm}^2$ であり、SS330 鋼と同等の耐力である。T83 などの Al 合金番号以降に付記された記号は、質別を表す。質別とは、製造過程における加工、熱処理条件^{1-32),1-33)}の違いによって得られた機械的性質の区分をいう。質別 F は製造のままのもの、質別 O は焼きなまししたもの、質別 H は加工硬化したもの、質別 T は熱処理によって F、O、H 以外の安定な質別にしたものである。

JIS H4080 の質別に着目すると、合金番号 3003 ではコイル管で用いられる質別 O がある。合金番号 3003-O の引張強さは、 $95 \text{ N} \cdot \text{mm}^2$ 以上 $125 \text{ N} \cdot \text{mm}^2$ 以下である。合金番号 6063 は JIS 規格には質別 O があるものの製造されておらず、熱処理した質別 T が製造販売され

ている。合金番号 6063-T6 と 6063-T83 の引張強さは $225 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2}$ 以上である。(Cu 空調用冷媒配管の引張強さは、C1220-O では $205 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2}$ 以上であり、C1220-1/2H では $245 \sim 325 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2}$ である。)

1.4.4 採用した配管の管厚

例示基準に従った Al 空調用冷媒配管の管厚の一例を Table 1-2 に示す。Table 1-2 には、配管の外径ごとの管厚を示した。表中の Cu 管の管厚は JIS B8607 で規格化された Cu 空調用冷媒配管の管厚である。

Al 空調用冷媒配管の管厚は、配管の曲げ半径を $4R$ 以上とし、例示基準 23.6.1 の式により算出した。配管外径 $6.35 \phi \sim 15.88 \phi$ までは配管をコイル管とし、合金番号 3003-O とした。配管外径 $19.05 \phi \sim 38.10 \phi$ は直管とし合金番号 6063-T83 とした。

配管の設計圧力は、 4.3 MPa とした。材料の引張許容応力は従来の管と同じく、配管の最高使用温度は 120°C とした。この引張許容応力は特定設備の技術基準の解釈に記載された別表第 1 からは 125°C の値を採用し、合金番号 3003-O では 125°C の引張許容応力 $20 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2}$ とし、合金番号 6063-T83 では合金番号 6063-T6 の $49 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2}$ とした。

ところで、例示基準の別表第 1 には合金番号 6063-T6 の許容引張応力は示されているが、合金番号 6063-T83 の許容引張応力は示されていない。しかし、JIS H4080 における合金番号 6063-T6 と合金番号 6063-T83 の機械的性質(引張強さ)は同じであるため、配管肉厚の算定においては T83 の代わりに T6 を使用しても差し障りはないと考える。なお、合金番号 6063-T6 の引抜管は真円を保つのが難しいため管材として製造販売されておらず、合金番号 6063-T83 の引抜管が製造販売されている。

Al 空調用冷媒配管と既存の Cu 空調用冷媒配管を比較すると、Al 空調用冷媒配管は Cu 空調用冷媒配管に比べて、いずれのサイズも管厚が厚くなる。しかしながら、厚さ 10 mm の保温材を含んだ単位長さあたりの重量を比較すると、Al 空調用冷媒配管は Cu 空調用冷媒配管の約 50% の重量であり軽量である。

Table 1-2: Comparison of wall thickness and weight per meter for aluminum and copper piping

Outside diameter	Aluminum Pipes			Copper Pipes		
	Alloy-temeper	Wall thick	Weight per meter	Alloy-temeper	Wall thick	Weight per meter
mm	—	mm	g/m	—	mm	g/m
6.35	A3003-O	0.85	58	C1220-O	0.80	124
9.52	A3003-O	1.15	102	C1220-O	0.80	195
12.7	A3003-O	1.5	203	C1220-O	0.80	266
15.88	A3003-O	1.8	292	C1220-O	1.00	416
19.05	A6063-T83	1.05	296	C1220-1/2H	1.00	640
22.22	A6063-T83	1.15	352	C1220-1/2H	1.00	740
25.4	A6063-T83	1.3	414	C1220-1/2H	1.00	830
28.58	A6063-T83	1.45	493	C1220-1/2H	1.00	930
31.75	A6063-T83	1.55	647	C1220-1/2H	1.10	1193
38.1	A6063-T83	1.85	902	C1220-1/2H	1.35	1720

※ The weight per meter includes thermal insulation made of polyethylene with a thickness of 10 mm.

1.5 建設業を取り巻く環境

前項では、Al 空調用冷媒配管は、Cu 空調用冷媒配管に比べて、軽量となることを示した。Figure 1-7 に示すように建設業の就業者数は 1997 年の 685 万人をピークとして年々減少しており、2010 年の就業者数は 500 万人であり、2022 年の就業者数は 479 万人である。また、現状の就業者の年齢構成は 60 歳以上の就業者数の占める割合が多く、若年層が占める割合が少ない¹⁻³⁴⁾。このため近い将来には、就業者の質、量ともに不足することが危惧されており、この傾向は建築設備工事も同様である。一方で、Figure1-8 に示すようにビルマルチエアコンの出荷台数は年々堅調に推移しており、今後、建築設備工事では、熟練作業員が減少する中で施工品質の維持と向上を行う必要がある。軽量の Al 空調用冷媒配管は、運搬作業が軽減されることから、この状況に対しても貢献することが期待される。

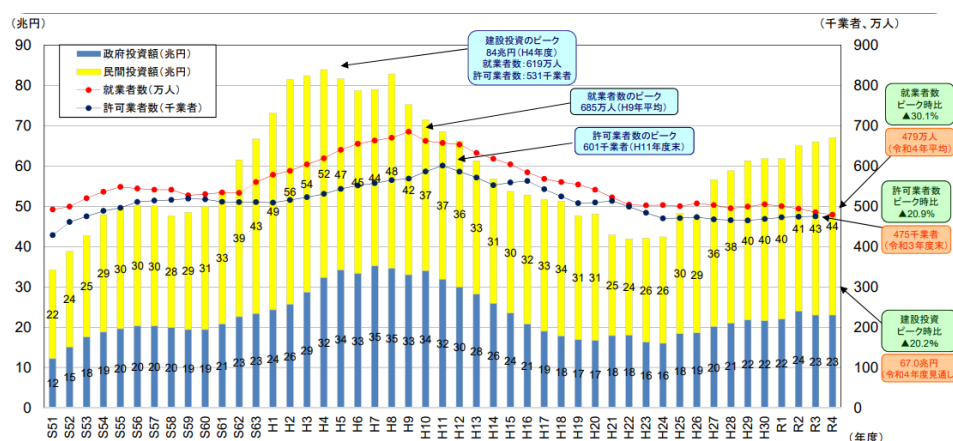


Figure 1-7 Trends in construction investment, number of licensed contractors and number of workers¹⁻³⁴⁾.

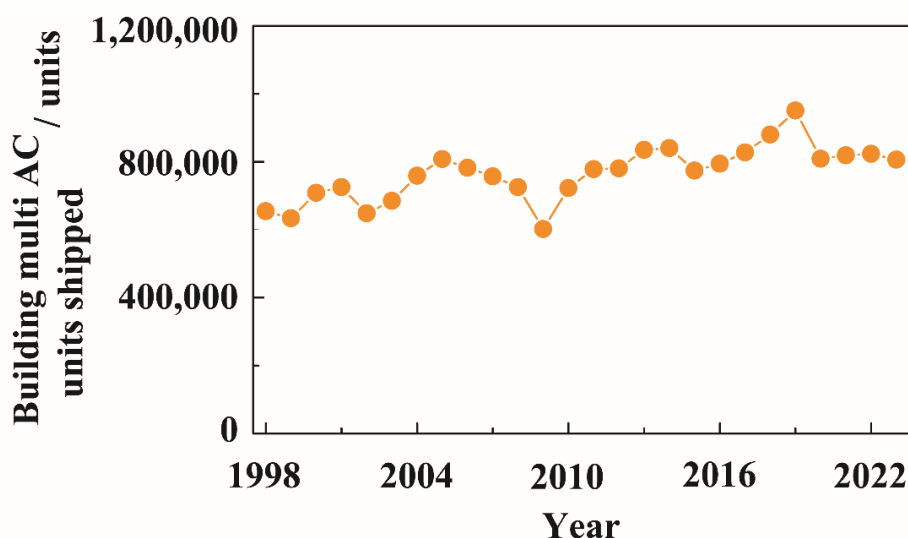


Figure 1-8 Annual trend of building multi AC units shipped¹⁻³⁵⁾.

1.6 本論文の構成

1.6.1 本研究の目的

これまで述べたように、今後、空調用冷媒配管には次の要件が求められる。まず、地球温暖化の観点から、長期間使用しても冷媒が配管から漏れないことが要求される。次に、資源枯渇や価格変動の影響を受けにくい材料を使用し、施工可能なことが重要である。また、当然のことながら、従来の Cu 空調用冷媒配管と同様に、空調設備(冷暖房設備)として機能することが求められる。

これらの要件を満たし、従来の Cu に代わり Al を空調用冷媒配管に実装するためには、空調システムとしての施工性と冷暖房の機能(空調能力)を確認する短期的な視点と、20 年以上の長期使用を視野に入れた空調システムとしての信頼性を確認する長期的な視点での評価が重要である。そこで、本研究では、Al を空調用冷媒配管として用いる際に準拠すべき国内の法規を整理するとともに、短期性能としての施工性・空調能力、長期性能としての電気化学特性・腐食劣化挙動の評価を目的とした。

1.6.2 本論文の構成

本論文の構成は以下の通りである。

第 1 章 序論

空調用冷媒配管内を流れるフロン系冷媒の開発動向をオゾン層破壊や地球温暖化等の地球規模の環境問題の視点で整理した。また、冷媒配管に用いられる原材料と価格動向について述べるとともに建設業・建築設備業を取り巻く環境を概説した。さらに、Cu に代わり Al を空調用冷媒配管に用いるために、空調用冷媒配管に係る国内法規を整理した。これにより、今後、空調用冷媒配管に求められる要件を整理し、本論文の目的を述べた。

第 2 章 Al 冷媒配管を使用した際の施工性と空調能力

Al 空調用冷媒配管の短期性能である施工性や空調能力(冷暖房能力)を評価することを目的に、実機により評価した。これにより、Al 空調用冷媒配管は従来の Cu 空調用冷媒配管と同等の短期的な性能を有することを明らかにした。また、配管の選定においては、配管の表面放熱等の材質の特性よりも、配管の圧力損失が空調機の性能により大きく影響を与えることを明らかにし、Al を空調用冷媒配管に使用する際の配管選定について提案した。

第 3 章 直管部材に着目した配管内側、外側の腐食劣化挙動

第 3 章以降は、Al 空調用冷媒配管の長期的な性能を明らかにする目的で、配管形状(直管、曲げ加工管)や配管の被覆状態(保温材の有無)に着目して、評価を行った。第 3 章では、配管の直管部位に着目し、配管内側(冷媒通過箇所)、外側(大気暴露箇所)で腐食要因を整理した。配管内側は、冷媒と冷凍機油の流体に接するが、実用上の最高使用温度である 120 °C まで

加温した冷媒浸漬試験より Al 空調用冷媒配管、Cu 空調用冷媒配管ともに配管の内側からの腐食劣化は生じにくいことを確認した。配管外側は実環境を模擬した複合サイクル試験により、Al 空調用冷媒配管は Cu 空調用冷媒配管と同程度以上の耐候性を有することを確認した。直管部では、Al 空調用冷媒配管は Cu 空調用冷媒配管と同等の長期性能を有することを明らかにした。

第 4 章 曲げ加工管に着目した配管外側の腐食劣化挙動

空調用冷媒配管の実機施工では、直管だけでなく曲げ加工した施工配管を用いる。そこで第 4 章では、Al 空調用冷媒配管と Cu 空調用冷媒配管を機械式ベンダーで曲げ加工し、曲げ箇所毎に引張応力又は圧縮応力が掛かった状態での電気化学的・機械的特性や耐候性を把握することを目的とした。その結果、Al 空調用冷媒配管と Cu 空調用冷媒配管の機械的特性は同等であることを確認した。電気化学的特性から、Al 空調用冷媒配管の引張側の曲げ加工部では、僅かながら酸化皮膜の欠損が認められたが、実使用環境を模擬した加速劣化試験を実施したサンプルの断面観察では、曲げ加工部での顕著な腐食は確認されなかった。自然電位を測定したような配管表面が常時海水に晒される環境では、Al 空調用冷媒配管の酸化皮膜が破壊されるため、重大な損傷を引き起こす可能性がある。一方、実際の過酷な気象条件を再現する複合サイクル試験では、Al 空調用冷媒配管の外表面が湿った状態から乾燥する過程で酸化皮膜が再形成されるため、Al 空調用冷媒配管の曲げ配管の影響は最小限に抑えられることが示された。これにより、機械式ベンダーで曲げ加工した Al 空調用冷媒配管は実用上、使用可能であることが見出された。

第 5 章 保温材下に着目した配管外側の腐食劣化挙動

実機施工では、空調用冷媒配管は保温材が被覆され、その外周に亜鉛鉄板、ステンレスや樹脂製のラッキングが施される。ラッキングや保温材の損傷により雨水などが侵入すると、配管外表面に深刻な損傷を与える。そこで、第 5 章では、配管外表面と保温材との接触面に着目して、曲げ加工し、保温材を被覆した Al 空調用冷媒配管、Cu 空調用冷媒配管及び Al 空調用冷媒配管と Cu 空調用冷媒配管を接続したサンプルを NaCl 水溶液に浸漬した後、配管表面と配管母材を分析・評価することで、腐食劣化挙動を把握することを目的とした。実施工で使用される保温材のうち、特にポリエチレンフォーム厚さ 20 mm の保温材が最も多くの水を吸収し、この保温材での表面の腐食はいずれのサンプルでも顕著であった。しかし、断面観察からは、いずれのサンプルも配管母材は健全性を保持した。本研究で実施した中性の NaCl 水溶液下では、Al 空調用冷媒配管と Cu 空調用冷媒配管の保温材下において、腐食生成物が保護皮膜となり、母材の腐食劣化が進行しないことが示唆された。

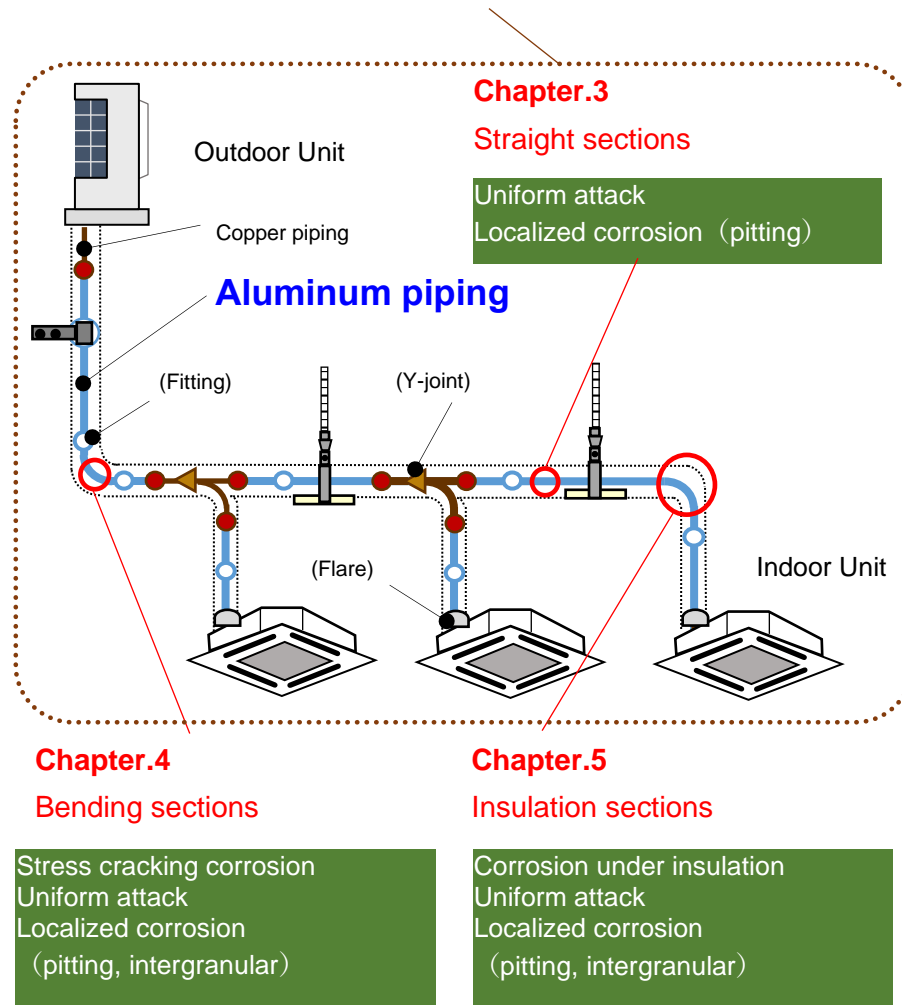
第 6 章 総括

第 6 章では、本論文の成果を総括し結論とする。

Chapter.1
Background

Chapter.2

Ease of equipment installation and air conditioning capacity



Chapter.6
Conclusion

Figure 1-9 Outline of this dissertation.

1.7 参考文献

- 1-1) D. Fuente, E. Otero-Huerta, M. Morcillo, *Corros.Sci.*, **2007**, 49, 3134-3148.
- 1-2) C. J. Walton, D. O. SProwls, J. A. Nock, jr, *Corrosion*, **1953**, 9, 345-358.
- 1-3) Z. Dan, I. Muto, N. Hara, *Appl. Mech. Mater.*, **2011**, 148-149, 380-383.
- 1-4) S. Q. Sun, C. L. Li, Q. Zheng, X. M. Wang, S. Hu, *Mater. Corros.*, **2017**, 68, 450-457.
- 1-5) R. T. Foley, *Corrosion*, **1986**, 42, 277-288.
- 1-6) Z. S. Smialowska, *Corros.Sci.*, **1999**, 41, 1743-1767.
- 1-7) S. Sun, Q. Zheng, D. Li, J. Wen, *Corros.Sci.*, **2009**, 51, 719-727.
- 1-8) S. Zhang, T. Zhang, Y. He, D. Liu, J. Wang, X. Du, B. Ma, *J. Alloys Compd.*, **2019**, 789, 460-471.
- 1-9) Z. Cui, X. Li, K. Xiao, C. Dong, Z. Y. Liu, D. Zhang, *Int. J. Corros. Process. Corros. Control.*, **2015**, 50, 438-448.
- 1-10) B. Wang, L. Zhang, H. Jiang, X. Li, X. Mu, *Mater. Corros.*, **2018**, 69, 1516-1525.
- 1-11) M. Liang, R. E. Melchers, I. A. Chaves, *Corros.Sci.*, **2018**, 140, 286-296.
- 1-12) M. Liang, R. E. Melchers, *Int. J. Corros. Process. Corros. Control.*, **2020**, 56, 129-136.
- 1-13) ASHRAE FACTSHEET,
https://ashraepyrramids.org/images/factsheet_ashrae_english_20200424.pdf
- 1-14) M. O. McLinden, M. L. Huber, *J. Chem. Eng. Data*, **2020**, 65, 4176-4193.
- 1-15) R. D. Filippo, O. Bursi, R. Maggio, *Energy Build.*, **2022**, 273, 12385.
- 1-16) K. Uddin, B. B. Saha, *Energies*, **2022**, 15, 8082.
- 1-17) B. K. Sovacool, S. Griffiths, J. Kim, M. Bazilian, *Renew. sustain. energy rev.*, **2021**, 141, 110759.
- 1-18) A. M. Babiloni, P. Makhnatch, R. Khodabandeh, *Int J Refring*, **2017**, 82, 288-301.
- 1-19) L. H. Isaksson, P. Purohit, M. Amann, I. Bertok, P. Rafaj, W. Schöpp, J. B. Kleefeld, *Environ Sci Polic*, **2017**, 75, 138-147.
- 1-20) B. Tina, C. R. *Geoscience*, **2018**, 350, 425-431.
- 1-21) 経済産業省製造産業局, フロン対策の動向について, **2021**.
https://www.meti.go.jp/shingikai/sankoshin/seizo_sangyo/kagaku_busshitsu/pdf/008_04_00.pdf
- 1-22) 環境省フロン対策室, 経済産業省 オゾン層保護推進室,
代替フロン等 4 ガスの削減対策, **2021**.
https://www.meti.go.jp/shingikai/sankoshin/sangyo_gijutsu/chikyu_kankyo/ondanka_wg/pdf/004_04_03.pdf
- 1-23) F. W. Clarke, *Bulletin*, **1920**, 695.
- 1-24) A.G.Olivares, J. B. Poy, E. G. Ladona, A. Turiel, *Energy Policy*, **2012**, 41, 561-574.

- 1-25) 独立行政法人 エネルギー・金属鉱物資源機構 金属資源情報
Mineral Resources Information.
https://mric.jogmec.go.jp/news_flash/20210409/154913/
- 1-26) World Bank Commodities Price Data,
<http://www.worldbank.org/commodities>
- 1-27) Refrigeration Safety Regulations (in Japanese),
<https://www.meti.go.jp/policy/tsutatsutou/tuuti1/TS4-1.pdf>
- 1-28) Japanese Industrial Standard JIS H 4000, Aluminium and aluminium alloy sheets, strips and plates, **2022**.
- 1-29) Japanese Industrial Standard JIS H 4080, Aluminium and aluminium alloy extruded tubes and cold-drawn tubes, **2015**.
- 1-30) H.D. MERCHANT, J.G. MORRIS, *Metall Trans A*, 21, **1990**, 21, 2643-2654.
- 1-31) R. Zang, Y. Ning, L. Ding, Z. Jia, K. Xiang, Q. Liu, L. Cao, Y. Li, *Mater Charact*, **2022**, 194, 112402.
- 1-32) R. B. C. Cayless, *ASM Handbook*, **1990**, Volume2, 15-28.
- 1-33) J. G. Kaufman, *ASM International*, **2000**, 39-76.
- 1-34) 国土交通省, 建設業を巡る現状と課題, **2023**.
<https://www.mlit.go.jp/policy/shingikai/content/001610913.pdf>
- 1-35) 一社) 日本冷凍空調工業会 自主統計 業務用エアコン (パッケージエアコン)
国内出荷実績
<https://www.jraia.or.jp/statistic/detail.html?ca=1&ca2=3>

2 章 AI 冷媒配管を使用した際の施工性と空調能力

2.1 緒言

日本国内における空調用冷媒配管は、配管施工のしやすさ、配管内に充填されるフッ素系の冷媒ガスに対して材質が変化しない等の理由から、一般的に銅(Cu)合金が使用されている²⁻¹⁾⁻²⁻³⁾。しかし、Cu は、中国などの新興国での大量消費や脱炭素社会に向けた電気自動車、再生可能エネルギーを利用するためのシステムやその開発による需要の増加に伴い、価格が高騰し、さらには、20 年から 30 年後には、資源が枯渇することが危惧されている^{2-4),2-5)}。アルミニウム(Al)は、Cu に比べて資源が豊富であり、Al の価格は Cu の 1/3 と安価である²⁻⁶⁾。Al は、日用品、建築材料²⁻⁷⁾、車両や航空機²⁻⁸⁾で使用されており、自動車業界では車体を軽量化^{2-9),2-10)}し、燃費を向上する目的でボディのみならずカーエアコン^{2-11),2-12)}においても Al が使用されている。

一方で、商業用エアコンに関する冷凍空調工業会の調査によれば、商業用エアコンの年間の出荷台数は、80 万台で堅調に推移しており²⁻¹³⁾、近年の地球温暖化による気温上昇により、今後、エアコンの需要が増加するとの予測もある^{2-14),2-15)}。これに対して、建設業の就業者数は 2002 年の 618 万人から年々減少しており、2019 年の就業者数は約 500 万人である。また、現状の就業者の年齢構成は 60 歳以上の就業者数の占める割合が多く、若年層が占める割合が少ない。このため 10 年後は就業者の質、量ともに不足することが危惧されており²⁻¹⁶⁾、今後は熟練作業員が減少する中で施工品質の維持と向上を行う必要がある。

Al と Cu の重量を比較すると Al の重量が $2.7 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ に対して、Cu の重量は $8.9 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ である²⁻¹⁷⁾。このように、Cu 空調用冷媒配管に比べて軽量の Al 空調用冷媒配管は冷媒配管施工において運搬性が向上し、施工時間の短縮に寄与すると考えられる。

また、序章で述べたように、Al 合金は Cu 合金に比べて強度が劣るため、冷凍保安規則²⁻¹⁸⁾に準じて、同一外径で配管設計を行うと Al 空調用冷媒配管は Cu 空調用冷媒配管に比べて肉厚が厚くなる。Al の熱伝導率は $240 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ であり、Cu の熱伝導率は $398 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ であり²⁻¹⁹⁾、Al は Cu に比べて放熱性はやや劣るが、マクロな視点に立つと配管表面の放熱よりも、この配管の肉厚の増加に伴う配管抵抗の増大が²⁻²⁰⁾⁻²⁻²²⁾空調能力(冷暖房能力)に影響すると考えられる。

そこで、本研究では、Al 合金を Cu 合金に代わり、空調用冷媒配管に使用した際の施工性や配管材質の変更に伴う圧力損失と空調能力を明らかにすることを目的として、実機により、これらの性能を確認した^{2-23),2-24)}。

2.2 実験方法

2.2.1 配管材料

試験に用いた配管サイズは 6.35 φ～15.88 φ である。Al 空調用冷媒配管は A3003-O を使用し、Cu 空調用冷媒配管は C1220-O を使用した。Al 空調用冷媒配管の肉厚は 12.7 φ、15.88 φ で Cu 空調用冷媒配管の肉厚よりも厚い。

Table 2-1: Piping outer diameter and piping thickness of test sample.

Piping outer diameter	Aluminum		Copper		Area ratio [%]
	Piping thickness [mm]	Piping cross-section [m ²]	Piping thickness [mm]	Piping cross-section [m ²]	
6.35	0.85	17×10 ⁻⁶	0.8	18×10 ⁻⁶	0.94
9.52	1.15	41×10 ⁻⁶	0.8	49×10 ⁻⁶	0.84
12.7	1.5	74×10 ⁻⁶	0.8	97×10 ⁻⁶	0.76
15.88	1.8	118×10 ⁻⁶	1	151×10 ⁻⁶	0.78

2.2.2 実験装置

試験室内に室内機 4 台と室外機 1 台のビルマルチエアコンを 3 系統設けた。1 系統目(Cu line)は市販の Cu 空調用冷媒配管と Cu のメカニカル継手で施工し、2 系統目(Al line①)は Cu 空調用冷媒配管系統と同じ外径サイズの市販の Al 空調用冷媒配管と Al メカニカル継手で施工した。3 系統目(Al line②)は液管のみを Cu 空調用冷媒配管系統の外径サイズよりもワンサイズアップし、ガス管は Cu 空調用冷媒配管の外径サイズと同じとして、市販の Al 空調用冷媒配管と Al メカニカル継手で施工した(Figure 2-1)。室内機と室外機の仕様はいずれの系統も Figure 2-1 の通りである。室内機①の冷房能力は 5.6 kW、暖房能力は 6.3 kW である。室内機②と室内機③の冷房能力は 2.8 kW、暖房能力は 3.2 kW である。室内機④の冷房能力は、2.2 kW、暖房能力は、2.5 kW である。1 系統あたりの冷房能力は 13.4 kW、暖房能力は 15.2 kW である。各系統のメイン配管の配管長さ及び配管サイズ、継手个数、曲がり个数は Table 2-2 に示す通りである。いずれの系統も分岐管は、Cu 製の分岐管を用い、ワンサイズアップの場合は分岐管本体のサイズアップはせずに、分岐管の接続部で異径継手により接続し、サイズを変更した。各系統ともに配管内を流れる冷媒は R410A とした。

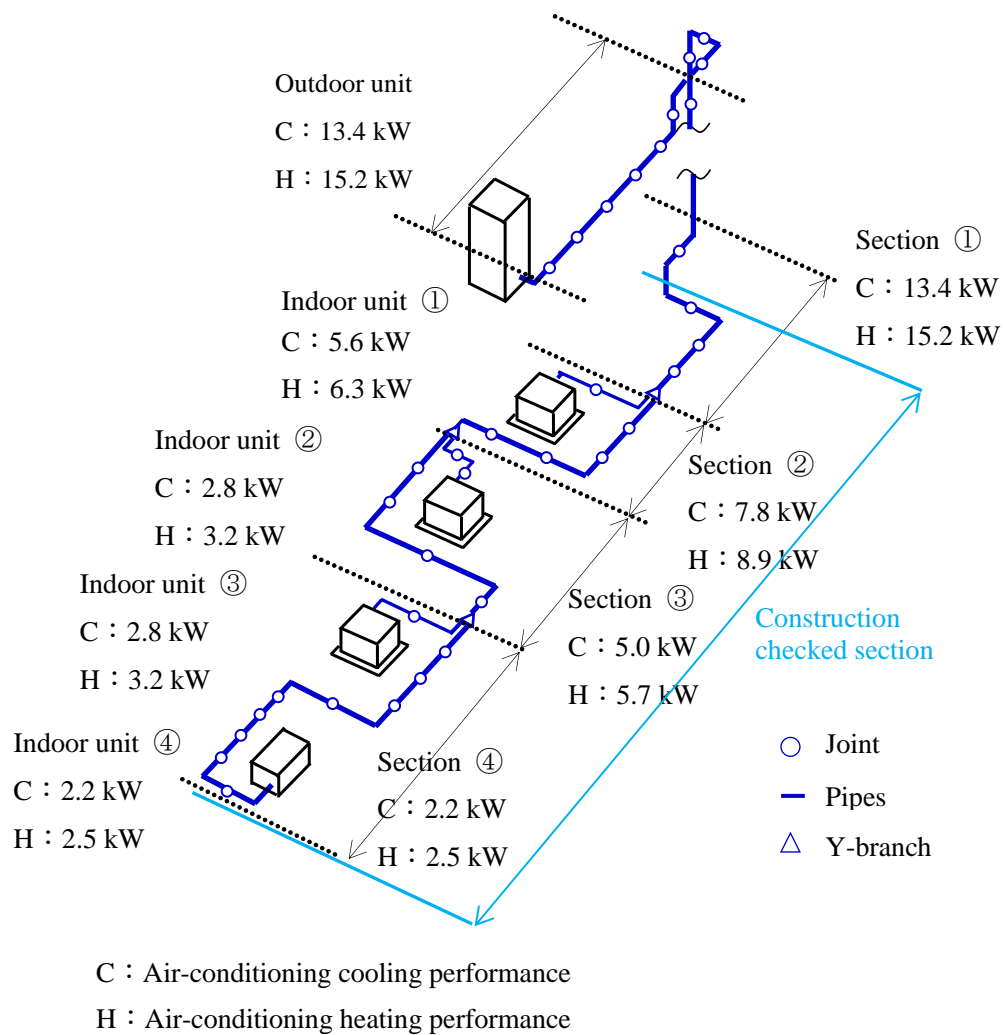


Figure 2-1 Experimental equipment for evaluating of construction workability and air-conditioning performance.

Table2-2: Piping outer diameter and lengths in each section of the experimental equipment.

			Section①	Section②	Section③	Section④
Pipe length [m]			27	4.6	4	7.9
Piping outer diameter	Cu	Gas ling	16	16	16	12.7
		Liquid line	9.5	9.5	10	6.4
	Al②	Gas ling	16	16	16	12.7
		Liquid line	13	13	13	9.5
Number of joints			15	4	4	9
Number of bends			20	2	2	4

2.2.3 施工性の評価

冷暖房試験の評価のために設けた 3 系統のうちの Cu 空調用冷媒配管系統と Al 空調用冷媒配管系統(Cu と同サイズ)において、施工性の評価を行った。施工性の評価は、Figure 2-1 に示す室内機廻りの配管で行った。

其々の系統で継手の接続個数を 48 個(ガス管で 24 個、液管で 24 個)として施工時間を計測し、其々の施工時間から作業性を評価した。Al、Cu とともに使用した継手は国内で入手可能な市販の継手である。施工時間を詳細に把握する目的で、配管系統の施工の前に、其々の継手の施工手順と施工時間を確認した。配管系統の施工時間の計測は、配管施工と保温施工の其々で計測し、30 分ごとに施工進捗を記録した。なお、施工を行った作業員は 2 名である。

2.2.4 冷暖房能力の評価

冷暖房能力の評価は室内機の処理熱量と室外機の処理熱量で評価した。室内機の測定では、其々の室内機の吸込口と吹出口に温湿度計(TR-74Ui T&D 製)を設置し、吸込温度と吹出温度の差に風量と空気の密度と比熱を乗じて、室内機が処理した顕熱量を算出した。室外機の評価では、室外機に設置した圧力計、温度計の値によって行った(Figure 2-2)。圧縮機の出口側で、圧縮機出口温度を測定した。圧縮機出口の近傍で凝縮圧力と凝縮温度を測定した。アキュムレータの入口で圧縮機の入口温度と蒸発温度を測定した。電子膨張弁の入口で過冷却温度を測定した。また室外機全体の電流値を測定した。

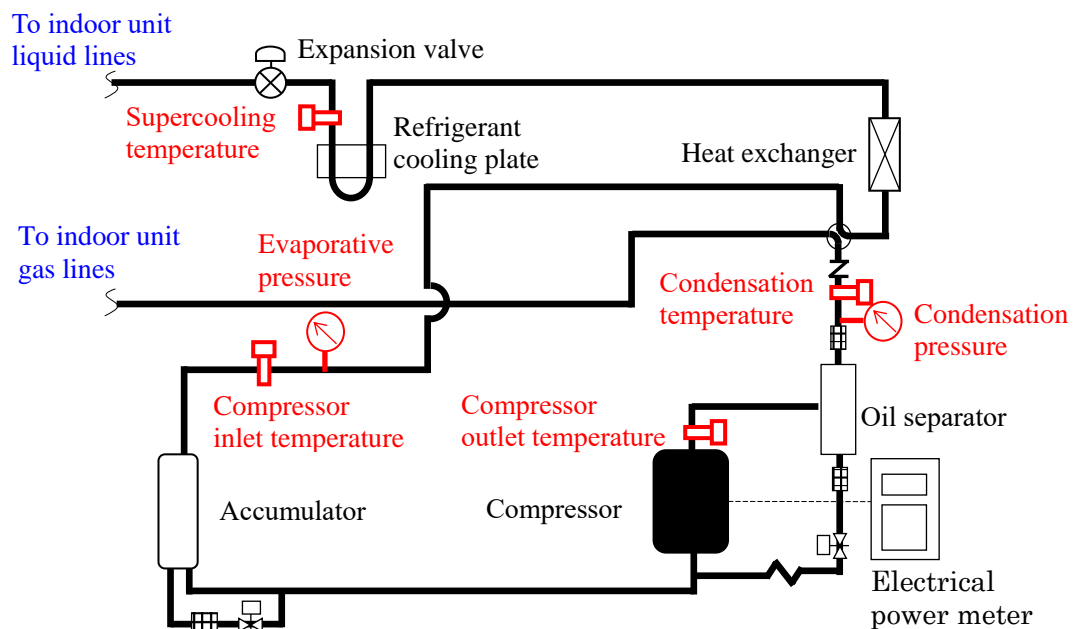


Figure 2-2 Experimental system diagram of outdoor unit and points for measuring temperature and pressure.

冷暖房能力は、室内機の運転台数を変更することで系統あたりの処理熱量を変えて評価した。試験では 2 系統のビルマルチエアコンを系統ごとに 2 時間置きに運転した。試験条件を Table 2-3 に示す。ガス管と液管のサイズが同じ(CASE1～CASE4)のうち、CASE1～CASE3 では冷房試験を行った。試験を行った際の外気温度は 27℃～35℃であった。1 系統あたりの定格冷房能力は 2.2 kW～13.4 kW に変更した。室内機の設定温度は 20℃とした。CASE4 の暖房試験は、1 系統あたりの定格暖房能力を 15.3 kW とし、室内機の設定温度は 30℃として試験を行った。外気温度は 10℃であった。

A1 空調用冷媒配管のうちガス管の外径サイズは同じとして液管の外径サイズのみをワンサイズアップした場合(CASE5～CASE8)では、冷暖房能力について評価した。冷房能力の測定を行った際の外気温度は 30℃であった。室内機の設定温度は 20℃とした。CASE5 において冷房能力は室内機を全台数運転して定格冷房能力を 13.4 kW とした。CASE6～CASE8 において暖房能力は室内機の運転台数を変えて 1 系統あたりの定格暖房能力を 6.4 kW～15.3 kW に変更した。暖房能力の測定を行った際の外気温度は 7℃～10℃であった。室内機の設定温度は 30℃とした。

Table2-3: Operating conditions of indoor units for evaluating air-conditioning performance.

	Aluminum liquid line pipes outer diameter	Indoor unit①	Indoor unit②	Indoor unit③	Indoor unit④	Air-conditioning performance per line
CASE1	As same size	Fan mode	Fan mode	Fan mode	Cooling mode	2.2 kW
CASE2	As same size	Fan mode	Cooling mode	Fan mode	Cooling mode	8.4 kW
CASE3	As same size	Cooling mode	Cooling mode	Cooling mode	Cooling mode	13.4 kW
CASE4	As same size	Heating mode	Heating mode	Heating mode	Heating mode	15.2 kW
CASE5	One size up	Cooling mode	Cooling mode	Cooling mode	Cooling mode	13.4 kW
CASE6	One size up	Heating mode	Stop mode	Stop mode	Stop mode	6.4 kW
CASE7	One size up	Stop mode	Heating mode	Stop mode	Heating mode	9.5 kW
CASE8	One size up	Heating mode	Heating mode	Heating mode	Heating mode	15.2 kW

2.2.4 継手の圧力損失

配管直管や曲がりの圧力損失は、計算式やメーカーカタログに記載された相当長より算出することができる。一方、継手は、これらの方法では算出できないため、次の手順により実験的に抵抗係数を求めた。配管の外径が 6.35 mm から 15.88 mm で、配管の長さが 20 m の Cu 配管または Al 配管に、管内流速が 0.1 m/s から 3.0 m/s で清水を流し、配管前後の圧力損失を測定した。次に、同じ外径と長さの Cu 配管または Al 配管に、各サイズと管種に応じたメカニカル継手を 20 個接続した。その後、継手を接続した試験体内に同じ流速で清水を流し、試験体前後の圧力損失を測定した。継手を接続した試験体の圧力損失から、配管のみの圧力損失を差し引いて、継手のみの圧力損失を算出した。継手の圧力損失は、式(2-1)で表すことができるため、圧力損失を式(2-2)で近似し、この近似式から係数 A を算出し、その係数 A を清水の流体密度($\rho=1,000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$)と継手の個数で除して、継手の抵抗係数を算出した。

$$\Delta P = \eta \times \frac{\rho}{2} V^2 \quad (2-1)$$

ここで、 ΔP は圧力損失[Pa]、 η は抵抗係数[–]、 ρ は流体密度 ($\rho=1,000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$)、 V は管内流速[m/s]である。

$$\Delta P = A \times V^2 \quad (2-2)$$

ここで、 ΔP は圧力損失[Pa]、 A は密度を含んだ抵抗係数[$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$]、 V は管内流速[$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$]である。

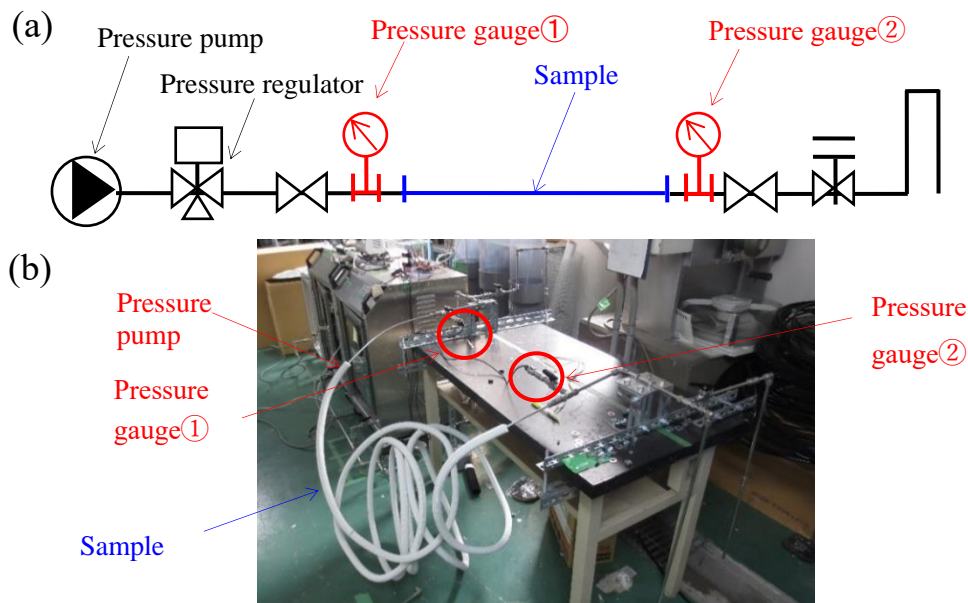


Figure 2-3 Experimental system of evaluating resistance coefficient of joint, a) system diagram, b) appearance of experimental system.

2.3 実験結果と考察

2.3.1 施工時間

Cu 空調用冷媒配管のメカニカル継手の施工は、Cu 空調用冷媒配管を切断し、配管切断面の切り口の粗さをリーマーにより整えた後に、Cu 空調用冷媒配管を継手に差し込み、メカニカル継手のナット部分をスパナで締め付ける手順で行う。Al 空調用冷媒配管のメカニカル継手の施工は、Al 空調用冷媒配管を切断し、配管の切り口の切断面の切り口の粗さをリーマーにより整え、次にシールのために継手内側に嫌気性接着剤を塗布し、Al 空調用冷媒配管を継手に差し込み、専用の油圧工具により施工を行う。配管外径サイズ 3/8'' と 5/8'' における Cu メカニカル継手と Al メカニカル継手、其々の施工時間を Table 2-4 に示す。両サイズともに、Al メカニカル継手の方が Cu メカニカル継手に比べて施工時間が短くなることが確認された。また、Cu メカニカル継手は、サイズが大きくなるほど、施工時間が長くなるが、Al メカニカル継手は、専用工具の使用の影響により、継手サイズによる顕著な差は見られなかった。

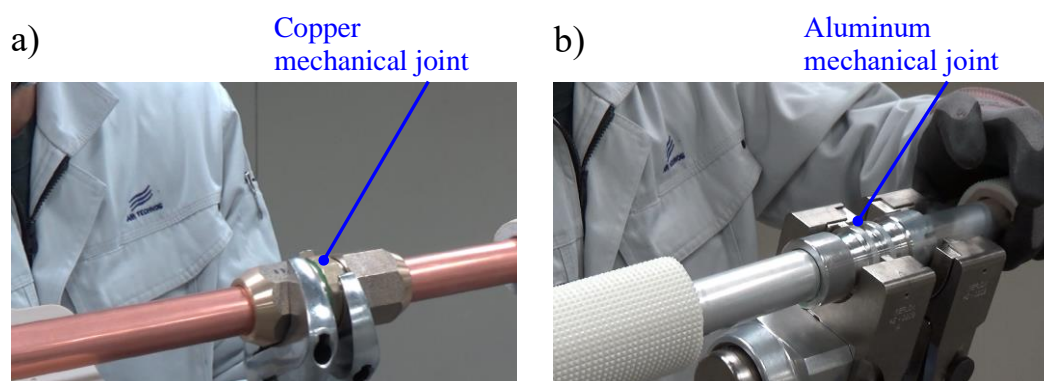


Figure 2-4 Construction progress of copper and aluminum mechanical joint.

Table 2-4: Construction time of mechanical joint

	3/8''(9.52mm)	5/8''(15.88 mm)
Copper mechanical joint	1'45''	3'20''
Aluminum Mechanical joint	2'20''	2'05''

Al 空調用冷媒配管系統と Cu 空調用冷媒配管系統の施工時間を Figure 2-5 に示す。Al 空調用冷媒配管系統の施工時間は 3 時間 8 分であり、Cu 空調用冷媒配管系統の施工時間は 4 時間 25 分であった。Al 空調用冷媒配管系統の施工時間は、Cu 空調用冷媒配管系統に比べて 25 %短縮された。Al 空調用冷媒配管が Cu 空調用冷媒配管に比べて軽量なことや Al メカニカル継手の方が Cu メカニカル継手に比べて、継手 1 個あたりに要する施工時間が短いことが施工時間に影響していると考えられる。

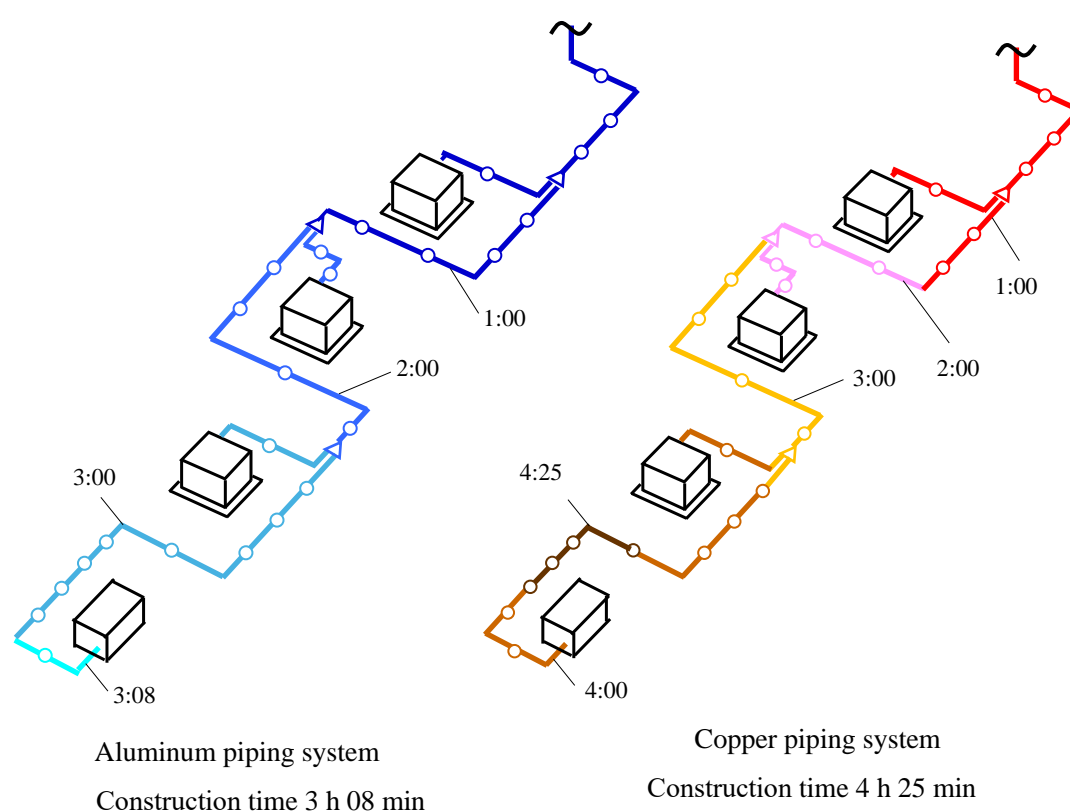


Figure 2-5 Construction time compare with aluminum piping system and copper piping system.

2.3.2 室内機による冷暖房能力の確認

Al 空調用冷媒配管系統と Cu 空調用冷媒配管系統の室内機の出入り口で測定した空調能力の測定結果を Figure 2-6 に示す。Figure 2-6 の横軸は Cu 空調用冷媒配管系統の空調能力であり、縦軸は Al 空調用冷媒配管系統の空調能力である。

配管サイズを同径で選定した試験では、次の結果が得られた。2.2 kW の冷房運転では Al 空調用冷媒配管系統、Cu 空調用冷媒配管系統ともに室内機の処理熱量は同じである。8.4 kW の冷房運転では Al 空調用冷媒配管系統の冷房能力が Cu 空調用冷媒配管系統の 80 %程度となり、13.4 kW の冷房運転では Al 空調用冷媒配管系統の冷房能力は Cu 空調用冷媒配管系統の 90 %程度となった。15.2 kW の暖房運転では Al 空調用冷媒配管系統の暖房能力は Cu 空調用冷媒配管系統の 85 %程度となった。配管外径サイズが同径の場合は、Al 空調用冷媒配管系統の空調能力は Cu 空調用冷媒配管系統に比べて 10 %～20 %程度小さくなることが確認された。

Al 空調用冷媒配管系統の液管の外径サイズを Cu 空調用冷媒配管系の液管の外径サイズよりもワンサイズアップした試験では、次の結果が得られた。6.4 kW の暖房運転では、Al 空調用冷媒配管系統は Cu 空調用冷媒配管系統に比べて 20 %の能力アップが見られた。8.8 kW の暖房運転では、ほぼ同等の暖房能力であった。15.3 kW の暖房運転では、Al 空調用冷媒配管系統は Cu 空調用冷媒配管系統に比べて 7 %の能力アップが見られた。13.4 kW の冷房運転では、Al 空調用冷媒配管系統は Cu 空調用冷媒配管系統に比べて 7 %の能力アップが見られた。このように、Al 空調用冷媒配管系統の液管の外径サイズを従来の外径サイズよりもワンサイズアップすることで、Al 空調用冷媒配管系統は Cu 空調用冷媒配管系統と同程度の空調能力を有することが確認された。

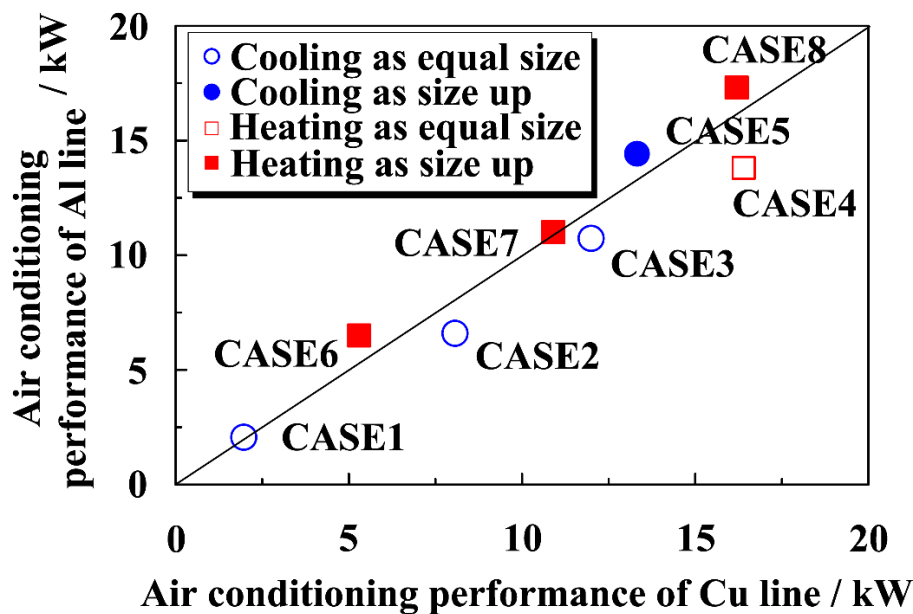


Figure 2-6 Heating and cooling performance of air-conditioning owing to differences in piping O.D. size.

2.3.3 室外機による暖房能力の確認

Al 空調用冷媒配管系統の液管をワンサイズアップし、4 台の室内機を全て暖房運転した場合(CASE8)の室外機の蒸発圧力と凝縮圧力を Figure 2-7(a)に示す。Figure 2-7(a)より、Al 空調用冷媒配管系統の凝縮圧力は、機器の運転初期には、2.7 MPa 程度に上昇するが、その後の機器の運転期間中は、安定した圧力 2.6 MPa を示した。Al 空調用冷媒配管系統の蒸発圧力は、運転初期には 0.6 MPa を示すが、その後は安定した圧力 0.8 MPa を示した。Cu 空調用冷媒配管系統の機器の運転期間中の凝縮圧力は 2.6 MPa であり、蒸発圧力は 0.8 MPa であり、Al 空調用冷媒配管系統と同様の値を示した。Al 空調用冷媒配管系統では、初期の圧力が高くなっている。この要因は、15 °C程度に冷えた室内に対して、急激に暖房を行ったためと考えられる。Cu 空調用冷媒配管系統の運転前の室内温度は、20 °Cで安定していた。

圧縮機の入口温度と出口温度を Figure 2-7(b)に示す。Al 空調用冷媒配管系統は運転初期に、圧縮機の出口温度が 105 °Cを示すが、その後の運転期間中の温度は 80 °Cであった。Cu 空調用冷媒配管系統は、運転初期に、圧縮機の出口温度が 92 °Cを示すが、運転期間中の温度は 86 °Cであった。Al 空調用冷媒配管系統は、Cu 空調用冷媒配管系統と同様の圧縮機入口・出口温度であった。

Al 空調用冷媒配管系統と Cu 空調用冷媒配管系統の過冷却温度を Figure 2-7(c)に示す。Al 空調用冷媒配管系統、Cu 空調用冷媒配管系統ともに機器の運転期間中の過冷却温度は 38 °Cで安定していた。

Al 空調用冷媒配管系統と Cu 空調用冷媒配管系統の消費電力を Figure 2-7(d)に示す。Al 空調用冷媒配管系統は、冷えた室内に対して急な暖房運転を行った影響により、圧縮機の吐出圧力と吐出温度が高くなったため、運転初期に消費電力が大きくなり、最大で 5.4 kW の消費電力を示すが、その後の消費電力は 5.0 kW で安定していた。Cu 空調用冷媒配管系統の消費電力は、Al 空調用冷媒配管系統と同様であり、機器の運転期間中は、5.0 kW であった。

以上のように、室外機内の機器の運転状態からも、Al 空調用冷媒配管系統の液管をワンサイズアップした配管系は、従来の Cu 空調用冷媒配管系統と同様の運転状態が得られることが確認された。

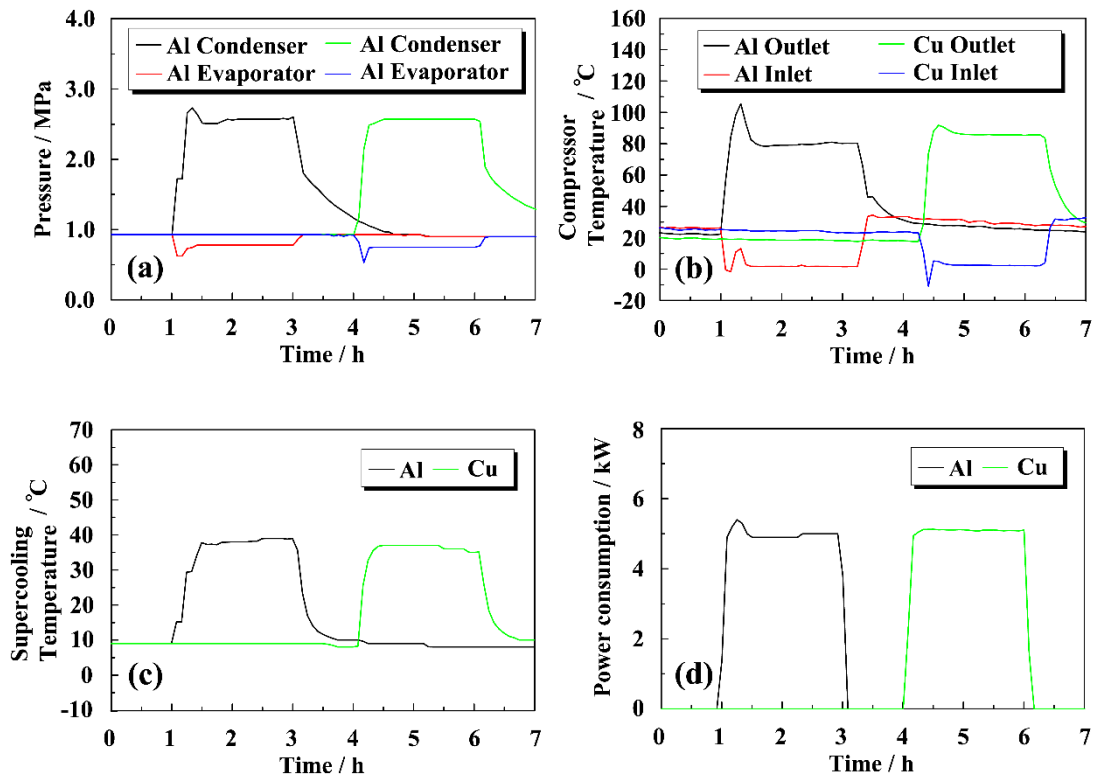


Figure 2-7 Operating conditions of the outdoor unit equipment; (a) pressure of condenser and evaporator (b) compressor temperature of inlet and outlet (c) supercooling temperature (d) power consumption of compressor.

Figure 2-8 の値をモリエル線図にプロットし、圧縮機仕事と凝縮熱量を求めた後に、凝縮熱量に冷媒循環量を乗じて算出した。モリエル線図へは次の手順でプロットし、プロットした後に暖房能力を算出した。

- ① 圧縮機入口温度と蒸発圧力から圧縮機の入口状態をプロットする。
- ② 圧縮機の出口温度と凝縮圧力から圧縮機の出口状態をプロットする。
- ③ 凝縮圧力と過冷却温度から膨張弁の入口状態をプロットする。
- ④ 過冷却温度と蒸発圧力から膨張弁の出口状態をプロットする。
- ⑤ 最後に各点を結ぶ。
- ⑥ 電圧を 200V とし測定した電流値から室外機の消費電力を式(2-3)より算出した。

$$P = V \times I \times \sqrt{3} \div 1000 \quad (2-3)$$

ここで、 P は消費電力[kW]、 V は電圧[V]、 I は電流[A]である。

- ⑦ 圧縮機出入口の比エンタルピー差から圧縮仕事を読み取った。
- ⑧ 室外機の電流値のうち 40% が圧縮機の軸動力に消費されると仮定し軸動力を算出した。軸動力を圧縮仕事と効率で除して式(2-4)より冷媒循環量を算出した。

$$W = Q \times \eta \times \Delta h \quad (2-4)$$

ここで、 W は軸動力[kW]、 Q は冷媒循環量[kg・s⁻¹]、 η は効率[-]、 Δh は比エンタルピー差[kJ・kg⁻¹]である。

- ⑨ 凝縮器の出入口の比エンタルピー差から凝縮熱量を読み取った。
- ⑩ 凝縮熱量に冷媒循環量を乗じて暖房能力を式(2-5)より算出した。

$$H = Q \times \Delta h \quad (2-5)$$

ここで、 H は暖房能力[kW]、 Q は冷媒循環量[kg・s⁻¹]、 Δh は比エンタルピー差[kJ・kg⁻¹]である。

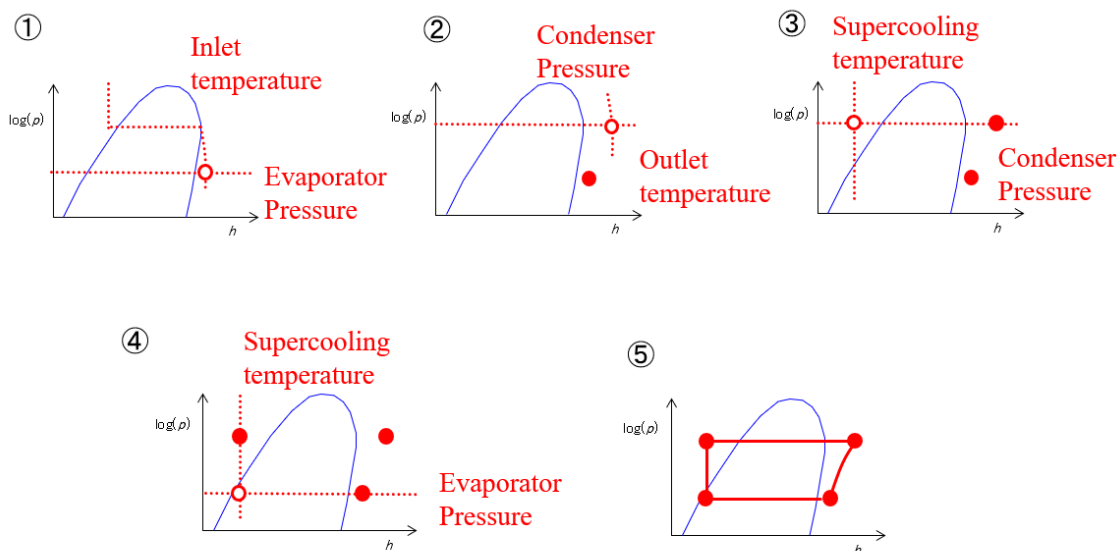


Figure 2-8 How to draw Moriel Diagrams using experimental values.

算出した暖房能力を Table 2-5 に示す。Cu 空調用冷媒配管系統の暖房能力は 13.7 kW であった。Al 空調用冷媒配管系統の暖房能力は 14.4 kW であった。Al 空調用冷媒配管系統の暖房能力の方が、Cu 空調用冷媒配管系統に比べて、5 %程度、暖房能力が大きくなった。

Table 2-5: Heating performance of Al piping system and Cu piping system.

	Power consumption kW	Shaft horsepower kW	Δh_1 kJ/kg	Δh_2 kJ/kg	Refrigerant circulation kg/s	Heating performance kW	ΔH_p
Cu	5.1	3.06	60.8	271.9	0.050	13.7	95%
Al	4.96	2.98	55.3	268.0	0.054	14.4	100%

※ ΔH_p : percentage of heating performance change

2.3.4 空調能力と圧力損失

試験装置のガス管にはガス状態の冷媒が流れ、液管には液状態の冷媒が流れると仮定し、圧力損失を算出する。ガス状態、液状態の冷媒の温度は、Cu 空調用冷媒配管系統の計測値を用い、R410A の物性値表²⁻²⁶⁾より、粘度と密度を次の値とした。ガス温度は 46.0 °Cであり、ガスの粘度は 16.4 μPaS 、密度は 122.6 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ とした。液温度は 32.0 °Cであり、液の粘度は 105 μPaS 、密度は 1003.5 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ とした。

配管の圧力損失に算出にあたっては Figure 2-1 の区間ごとが担う熱量を凝縮熱量で除して、Section①～Section④の配管の冷媒循環量を式(2-6)より算出した。

$$q_R = \frac{Q_{SR}}{Q_c} \quad (2-6)$$

ここで、 q_r は冷媒循環量[$\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$]、 Q_{SR} は Section①～Section④の熱量[kW]、 Q_c は凝縮器が処理した熱量[$\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$]である。

算出した冷媒循環量を配管の内面積と密度で除して、区間ごとの流速を式(2-7)より求めた。

$$v = \frac{m}{A \cdot \rho} \quad (2-7)$$

ここで v は管内流速[$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$]、 m は冷媒循環量[$\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$]、 A は断面積[m^2]、 ρ は密度[$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$]である。この流速を用い、配管の圧力損失は既往研究²⁻²⁵⁾と同様にダルシーワイズバッハの式(2-8)により算出した。ここで、 ΔP は、直管の圧力損失[Pa]、 λ は管摩擦係数[-]、 l は管長さ[m]、 d は管内径[m]、 ρ は密度[$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$]、 v は管内流速[$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$]である。

$$\Delta P = \lambda \times \frac{l}{d} \times \frac{\rho}{2} v^2 \quad (2-8)$$

管摩擦係数は、ムーディの式(式(2-9))により算出した。ここで、 λ は管摩擦係数[-]、 ε は管壁等価粗さ[m]、 d は管内径[m]である。式(2-9)において管壁等価粗さは、 $\varepsilon=0.0015$ mm とした。

$$\lambda = 0.0055 \left\{ 1 + \left(20000 \frac{\varepsilon}{d} + \frac{10^6}{Re} \right)^{\frac{1}{3}} \right\} \quad (2-9)$$

試験により算出した Cu メカニカル継手と Al メカニカル継手の抵抗係数を Figure 2-9 に示す。Cu メカニカル継手と Al メカニカル継手ともに抵抗係数は、配管径が小さいほど大きく、配管径が大きくなるにつれて小さくなる。Cu と Al のメカニカル継手を比較すると Al の方が Cu よりも抵抗係数が大きくなる結果を得た。Al メカニカル継手は、継手の内面に絞りを持った形状のため、Cu メカニカル継手に比べて抵抗係数が大きくなったと考えられる。

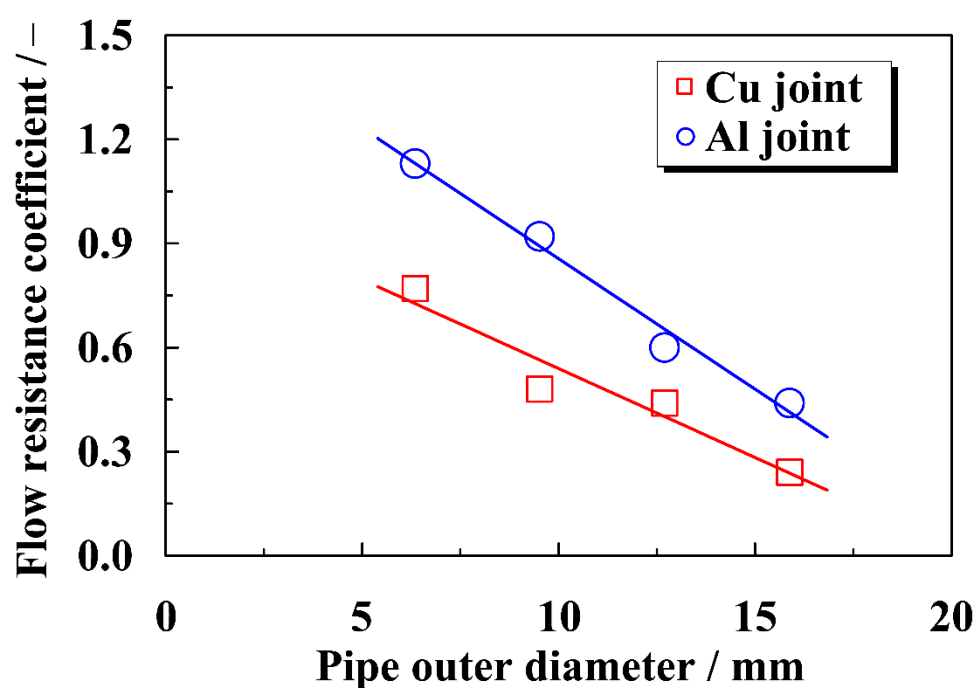


Figure 2-9 Relationship between pipig outer diameter and flow resistance coefficient.

この抵抗係数を用いて、Section①～Section④の区間ごとに式(2-10)より圧力損失を算出した。

$$\Delta P = \eta \times \frac{\rho \times v^2}{2} \quad (2-10)$$

ここで、 ΔP は圧力損失[Pa]、 η は抵抗係数[-]、 ρ は密度[kg・m⁻³]、 v は管内流速[m・s⁻¹]である。

また、分岐や曲がりの相当長はメーカーの技術資料から知ることができる。例えば、分岐管の相当長は 0.5 m である²⁻²⁶⁾。相当長は、式(2-11)で表すことができる。

$$L = \zeta \times \frac{d}{\lambda} \quad (2-11)$$

ここで、 L は相当長[m]、 ζ は抵抗係数[-]、 d は管内径[m]、 λ は管摩擦係数[-]である。本研究では、分岐と曲がりの抵抗係数は相当長から逆算し、分岐と曲がりの圧力損失を算出した。 λ は、式(2-9)より算出した。

以上の計算方法により、CASE8 おける Al 空調用冷媒配管系統と Cu 空調用冷媒配管系統の圧力損失を算出した結果を Table 2-6 に示す。

各系統ともに配管の圧力損失が多くを占める。Cu 空調用冷媒配管系統と Al 空調用冷媒配管系統の圧力損失は、ほぼ同じである。Cu 空調用冷媒配管系統は、Al 空調用冷媒配管系統に比べて、圧力損失は 10 %程度大きくなった。Table 2-6 における Al 空調用冷媒配管系統と Cu 空調用冷媒配管系統の処理熱量は、5 %の差であり、配管系の熱処理量は、圧力損失から推測可能であることが確認された。

なお、圧力損失は、速度の二乗に比例する。一方で、暖房能力は速度に比例するため、暖房能力は圧力損失の比率の平方根に比例すると考えられる。圧力損失の差は 10 %程度であるが、その平方根は、3 %であるため、圧力損失から暖房能力が推測されることが示唆された。

Table 2-6: Pressure loss calculated by computation in CASE8.

	Straight [kPa]	Joint [kPa]	Bend [kPa]	Branch [kPa]	Total [kPa]	ΔP
Copper	176.9	20.1	24.9	5.6	227.5	110%
Aluminum	140.9	25.6	33.7	4.4	204.5	100%

* ΔP : percentage of pressure loss change

2.4 まとめ

本章では、Cu から Al へ空調用冷媒配管の材質を変更した際の短期性能である冷媒配管の施工性と空調機の運転能力の評価を目的とした。Al の密度は $2.7 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ であり、Cu の密度は $8.9 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ である。実証試験からは、軽量の Al 配管と専用の油圧工具により作業性を向上させた Al 冷媒配管用メカニカル継手を使用することで施工性が向上し、Al 空調用冷媒配管の施工時間は Cu 空調用冷媒配管に比べて約 25 %短縮された。

Al は Cu に比べて強度が劣り、同一外径での配管設計では肉厚が厚くなり、この影響により、Al 空調用冷媒配管を Cu 空調用冷媒配管と同じ外径で設計・施工すると Al 空調用冷媒配管の空調能力は、Cu 空調用冷媒配管の空調能力よりも 10 %～20 %低下することが確認された。しかし、Al 空調用冷媒配管系の圧力損失を従来の Cu 空調用冷媒配管系と同じにするために、例えば液管をワンサイズアップするなどの配管選定を行うことで、Al 空調用冷媒配管においても Cu 空調用冷媒配管と同等の空調能力を得られることが示された。これらの結果からは、Cu の価格高騰と資源の枯渇が懸念される中で、さらに建設業の労働力不足とエアコンの需要増加に対応するため、Al 空調用冷媒配管の利用が有効な解決策であることが示唆された。Al 空調用冷媒配管の短期的な性能は、良好であることが見出されたため、次章以降で、長期的な性能について検討する。

2.5 参考文献

- 2-1) S. Cem Kesim, K. Albayrak, A. İleri, *Int J Refrig*, **2000**, 63, 626-631.
- 2-2) M. H. Kim, J. S. Shin, *Int J Refrig*, **2005**, 28, 94-948.
- 2-3) C. H. Son, H. K. Oh, *J Heat Transfer*, **2012**, 48, 1437-1450.
- 2-4) S. Deetman, S. Pauliuk, D. P. van Vuuren, E. van der Voet, A. Tukker, *Environ. Sci. Technol.*, **2018**, 52, 4950-4959.
- 2-5) J. H. M. Harmsen, A. L. Roes, M. K. Patel, *Energy*, **2013**, 50, 62-73.
- 2-6) World Bank Commodities Price Data
<https://thedocs.worldbank.org/en/doc/5d903e848db1d1b83e0ec8f744e55570-0350012021/related/CMO-Pink-Sheet-April-2024.pdf>
- 2-7) A. S. Román, C. M. Méndez, C. A. Gervasi, R. B. Rebak, A. E. Ares, *J. of Materi Eng and Perform*, **2021**, 30, 131-144.
- 2-8) E. A. Starke, Jr, J. T. Staley, *Prog. Aerosp. Sci.*, **1996**, 32, 131-172.
- 2-9) Y. Türe, C. Türe, *J. Clean. Prod.*, **2020**, 247, 119-120.
- 2-10) Y. Prawoto, J. R. P. Djuansjah, K. B. Tawi, M. M. Fanone, *Mater. Des.*, **2013**, 50, 635-645.
- 2-11) K. H. Kim, S. H. Kim, Y. R. Jung, M. G. Kim, *J. Chromatogr. A*, **2008**, 1204, 72-80.
- 2-12) R. B. Simmons, L. J. Rose, S. A. Crow, D. G. Ahearn, *Curr Microbiol*, **1999**, 39, 141-15.
- 2-13) The Japan Refrigeration and Air Conditioning Industry Association (JRAIA) Statistics data (in Japanese), <https://www.jraia.or.jp/statistic/detail.html?ca=1&ca2=3>
- 2-14) P. He, P. Liu, Y. Qiu, L. Liu, *Nat Commun*, **2022**, 13, 5772.
- 2-15) H. Latif, G. Hultmark, S. Rahnama, A. Maccarini, A. Afshari, *Sustain. Energy Technol. Assess.*, **2022**, 52, 101999.
- 2-16) Ministry of Land, Infrastructure, Transport and Tourism, *White Paper on Land, Infrastructure, Transport and Tourism in Japan*, **2020** (in Japanese).
<https://www.mlit.go.jp/hakusyo/mlit/r01/hakusho/r02/html/n1113000.html>
- 2-17) I. Zh. Sattybaev, V. G. Postovalov, V. P. Kondrat'ev, *Melts. Russ. Metall.*, **2022**, 8, 903-908.
- 2-18) Refrigeration Safety Regulations (in Japanese),
<https://www.meti.go.jp/policy/tsutatsutou/tuuti1/TS4-1.pdf>.
- 2-19) D. D. L. Chung, *Appl. Therm. Eng.*, **2001**, 21, 1593-1605.
- 2-20) K. Nakamura, T. Ina, R. Hidema, H. Suzuki, Y. Komoda, *AIChE Journal*, **2019**, 66, 16780.
- 2-21) E. G. Donskov, V. P. Lyalyuk, A. D. Donskov, *Steel in Translation*, **2013**, 43, 197-202.
- 2-22) F. Farshad, H. Rieke, J. Garber, *J. Pet. Sci. Eng.*, **2001**, 29, 139-150.
- 2-23) S. Uchiyama, S. Uemura, K. Shinmura, M. Kitaoka, N. Minowa, T. Iida, H. Watanabe, M. Sasagawa, *Proc. of The Society of Heating, Air-Conditioning and Sanitary Engineers of Japan*, **2017**, I-29 (in Japanese).

- 2-24) S. Uchiyama, S. Uemura, M. Yoshioka, M. Kitaoka, N. Minowa, T. Iida, H. Watanabe, M. Sasagawa, *Proc. of The Society of Heating, Air-Conditioning and Sanitary Engineers of Japan*, **2018**, B-7 (in Japanese).
- 2-25) T. Kiuchi, N. Ando, H. Ikeda, *Proc. of the Japanese Joint Conference on Air-conditioning and Refrigeration*, **1995**, Vol.29th, 77-80 (in Japanese).
- 2-26) DAIKIN Air Conditioning Technical Data
http://www.daikintech.co.uk/Data/VRV-Outdoor/REYQ/2014/REYQ-T7Y1B/REYQ-T7Y1B_Databook.pdf

第3章 直管部材に着目した配管内側、外側の腐食劣化挙動

3.1 緒言

銅(Cu)合金は、加工性、熱伝導性、耐候性に優れるため、冷媒配管に広く使用されている。しかし、Cu 資源は、中国などの新興国での大量消費や脱炭素社会に向けた電気自動車などの普及により価格が高騰し、さらに 20 年から 30 年後には、Cu 資源が枯渇することが危惧されている³⁻¹⁾⁻³⁻⁸⁾。そこで、筆者らは資源が豊富で軽量なアルミニウム(Al)に着目し、冷媒配管への適用を検討した^{3-9),3-10)}。第2章で述べたように、Al 合金の冷媒配管の適用に向けて、筆者らは、施工性を確認するとともに、配管の設計方法を改善することで、空調能力 5 馬力(HP)の試験機で十分な空調性能が達成されることを確認した³⁻¹¹⁾。

一方で、Al を空調用冷媒配管として長期使用するためには、実用上 20 年以上の長期耐久性が求められる。また、配管の内側と外側では、配管表面が接する環境が其々異なるため、配管の内側と外側では、腐食劣化挙動が異なる。配管の内側は、冷媒と冷凍機油に接するが、冷媒と冷凍機油により生成される微量な酸が冷媒配管の内側の腐食要因と考えられる。配管の外側は、大気環境に曝され、沿岸部を想定すると、その腐食要因は、水、酸素、塩化物と考えられる。これらの腐食要因に対しては、其々、加速劣化試験が提案されている。

冷媒と冷凍機油による加速劣化試験には、JIS K2211 規格³⁻¹²⁾や甘利らの研究³⁻¹³⁾がある。JIS K2211 では、耐圧容器等に冷媒と冷凍機油の混合溶液と金属試験体を封入し、この耐圧容器を 125 °C~200 °Cで一定時間(代表例:14 日間)加熱し、浸漬前後の金属試験体を比較色見本と比較することで、化学的安定性が確認できる。甘利らは、R-12(ジクロロジフルオロメタン)、R-21(ジクロロフルオロエタン)、R-22(ジクロロジフルオロメタン)及び R-50(ハイドロフルオロカーボン)の特定フロンに Fe、Cu 合金、Al 合金を浸漬した際の金属片の腐食劣化挙動を報告している。試験で用いた Cu 合金には 0.009 %の P、他に 0.03 %の Fe が含有されており、Al 合金には、Mn、Fe、Si が含有されている。天利らは冷凍機油 1 g と冷媒 1 g を混合した溶液とこれらの金属片を密閉ガラス管に封入し、高温加熱装置により試験温度を 100 °C、125 °C、150 °C、175 °Cの 4 段階とし、金属片を冷媒と冷凍機油の混合溶液に最大 40 日間浸漬し、金属片の腐食・劣化挙動を観察した。この報告で用いられた冷媒には Cl が含まれており、塩素や冷媒・冷凍機油間で生成される酸によって腐食劣化が生ずることや 150 °C以下の温度条件における冷媒・冷凍機油の混合溶液では、Fe 及び Al 合金は、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 合金は 150 °C以下でも腐食劣化が生ずることが示されている。また、175 °Cの温度条件では、R-22 以外の冷媒では全般的に冷凍機油・冷媒の混合溶液が金属に及ぼす腐食作用が著しく増大することから、これらの冷媒を使用する際には、高温での使用は控え、150 °C以下の設計条件で使用すべきであると提案されている。

一方、大気環境を模擬した加速試験には、塩水噴霧試験や複合サイクル試験がある。塩水噴霧試験は、JIS Z2371³⁻¹⁴⁾塩水噴霧試験方法で規定される。JIS Z2371 は、中性塩水噴霧試験、酢酸酸性塩水噴霧、キャス試験の 3 種類の塩水噴霧試験方法で構成される。中性塩水噴霧試

験は、5 wt.%濃度の NaCl 水溶液(pH 7)を連続的に噴霧し、試験材料に NaCl 水溶液を付着させ、腐食を促進し、耐侯性を評価する方法である。中性塩水噴霧試験は、金属皮膜(めっき材)及び有機皮膜(塗装材)を対象とし、ピンホールの有無により不良を確認する試験方法である。酢酸酸性塩水噴霧試験は噴霧溶液として 5 %NaCl+酢酸(pH 3)を噴霧する試験方法で、腐食性の強い環境で使用されるめっき品などを対象としている。キヤス試験は噴霧溶液として 5 wt.%NaCl、酢酸、CuCl₂(pH 3)を噴霧する試験方法で、アルミニウム成形品、ニッケルクロム系のめっきなどを対象としている。塩水噴霧試験は皮膜の欠陥を調査する上では有効な手段であるが、塩水噴霧試験による腐食形態は、実際に使用される環境における腐食形態とは異なる。また、寿命予測を行う際には評価期間が非常に長くなる傾向があり、これらの問題を解決する目的で複合サイクル試験が開発され、自動車技術会で規格化されている³⁻¹⁵⁾。

複合サイクル試験は、JIS 等で規定された塩水噴霧試験に、乾燥、湿潤、低温、塩水浸漬などの条件を組み合わせ、これらの条件を繰り返す方法で行われる。自動車技術会では、各社で異なっていた複合サイクル試験の組み合わせを標準化し、JASO M609 自動車用材料腐食試験方法及び JASO M610 自動車部品外観腐食試験方法³⁻¹⁶⁾を規格化している。JASO M609 の規格化に際しては、自動車メーカーを初め、塗料メーカー等 32 社が参加し、約 4,000 点に上るテストピースを使用し、各社で実施されている複合サイクル試験のうち代表的な試験方法からいくつかを選択し、塩水噴霧試験と沖縄を含む 5 ヶ所での屋外暴露のラウンドロビンテストが実施され、4 年がかりで標準化され規格が制定された。JASO M609 では試験条件として塩水噴霧 2 時間、乾燥 4 時間、湿潤 2 時間を 1 サイクルとしており、対象は亜鉛めっき鋼板及びその塗装鋼板である。JASO M609 の解説には、JASO M609 で規定した条件では、鋼板については 45 サイクルが沖縄暴露 1 年、塗装材については 180 サイクルが沖縄暴露の 1 年 6 ヶ月にほぼ相当するとのデータが得られたことが記述されている。JASO M609 の規格制定後に塗装品、アルミニウムダイキャスト等の自動車部品についてラウンドロビンテストが行われ JASO M610 が規格化された。JASO M610 の試験条件は JASO M609 と同一である³⁻¹⁵⁾。

Al 空調用冷媒配管を長期使用するためには、Cu 空調用冷媒配管と同様に腐食要因とその腐食劣化挙動を把握することが重要である。Cu 空調用冷媒配管では、腐食劣化挙動の一例として、蟻の巣状腐食のメカニズムの把握と、蟻の巣状腐食への対策が考案されている³⁻¹⁷⁾⁻³⁻²¹⁾。本研究では、Al 空調用冷媒配管を使用した際の長期耐久性を確認するために、配管の内側、外側とで腐食要因を整理して、其々の腐食要因に応じて加速劣化試験を行い、その腐食劣化挙動を把握した。

3.2 実験方法

実験に用いた Cu 合金および Al 合金のサンプルは、日本国内で事務所ビルや大型工場の空調用の配管として市販されている冷媒配管を使用した(Table 3-1)³⁻²²⁾⁻³⁻²⁴⁾。Cu 合金と Al 合金の化学成分を Table 3-2 および Table 3-3 に示す。冷媒と冷凍機油の混合溶液に対する化学的安定性の評価のために、冷媒と冷凍機油の混合溶液への浸漬試験(n=3)を実施した。使用した溶液は、冷媒と冷凍機油の混合溶液であり、ジフルオロメタン/ペンタフルオロエタン混合物(50:50 wt.%, R-410A)とポリビニルエーテル系合成基油に酸化防止剤、耐摩耗性剤などを添加した冷凍機油から成る。使用した Cu 合金と Al 合金のすべての試験サンプルは、他のサンプルとの接触を避けるために不織布で保護し、サンプルは混合溶液とともにステンレス製加圧容器に収めて浸漬した。ステンレス製加圧容器は、恒温槽で実用最高温度 120℃に加熱し、20 日間保存した。冷媒と冷凍機油の浸漬による腐食劣化挙動を確認する目的で、浸漬試験前後で外観観察(n=1)、重量測定(n=3)および自然電位の測定を行った。サンプルの表面状態は走査型電子顕微鏡(n=1, JSM-7200F, 日本電子(株))を用いて観察した。浸漬前後の自然電位は、ASTM609³⁻²⁵⁾で規格化された 1.0 mol/L NaCl および 10 ml/L H₂O₂ を混合した環境溶液に、サンプル、白金ワイヤーおよび飽和カロメル電極をそれぞれ作用電極、対極および参照電極として用いた 3 極電極方式により、ポテンシオスタット(HZ-5000、北斗電工株式会社)を用いて測定した(n=1)。測定中、環境溶液は恒温層により 30℃に保持した。また、複合サイクル試験は、以下のフローに従って連続して行った³⁻¹⁶⁾。

1. 塩水噴霧：(5.0 wt.%の NaCl を H₂O に溶解、pH：6.5～7.2、30℃)を 2 時間噴霧。
2. 乾燥工程：(60℃、湿度 25%)で 4 時間保持。
3. 湿潤工程：(50℃、湿度 95%)で 2 時間間保持。

複合サイクル試験の経過時間(8 時間、16 時間、24 時間、96 時間、192 時間、384 時間、496 時間)ごとに試験サンプルを取り出し、外観観察と重量測定を行った。複合サイクル試験により劣化したサンプルは、JIS Z2371 に準じて、69.3%の HNO₃(Al 合金)または 10.0%の H₂SO₄(Cu 合金)を用いて、それぞれ室温で 3 分間の酸洗いをを行った。試験前の試験体の重量と酸洗った試験体の重量の差を表面積で除した腐食度により複合サイクル試験の経過時間ごとの重量変化を求めた。

また、レーザー顕微鏡(VK8550, キーエンス社製)を用いて、複合サイクル試験を 496 時間、実施したサンプルの孔食深さを測定した。

Table 3-1: Compatible standards and piping outer diameter and piping thickness of test sample

Alloy number	Compatible standards	Piping outer diameter [mm]	Piping thickness [mm]
A3003-O	APEA1001 , JIS H4080	9.52	1.50
A6063-T83	APEA1001 , JIS H4080	38.1	1.85
C1220-O	JIS H3300	9.52	0.80
C1220-1/2H	JIS H3300	38.1	1.35

Table 3-2: Chemical composition range of the Al alloys (wt.%)

Alloy number	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
A3003-O	0.6>	0.7>	0.05 ~ 0.20	1.0~ 1.5	—	—	0.10>	—	The rest
A6063-T83	0.20 ~ 0.60	0.35	0.10 >	0.10 >	0.45~ 0.9	0.10>	0.10>	0.10>	The rest

Table 3-3: Chemical composition range of the Cu alloys (wt.%)

Alloy number	Cu	P
C1220-O C1220-1/2H	99.90<	0.015~0.040

3.3 実験結果と考察

3.3.1 冷媒と冷凍機油の混合溶液に対する配管内側の化学的安定性

Figure 3-1 に浸漬試験前後の Cu 合金と Al 合金の外観を示す。浸漬前後では、外観に変色などの大きな変化は観察されなかった。冷媒や冷凍機油により、Al 合金や Cu 合金の表面には、腐食生成物が生じていないことが確認された。Al 合金の内側には浸漬前に、配管表面に黒色の汚れが確認されるが、これは製造時の加工油によるものである。この加工油は、浸漬試験時に冷媒と冷凍機油の混合溶液に溶け込んだため、浸漬後には、Al 合金の表面に加工油に由来する黒い筋が確認されなかったと考えられる。

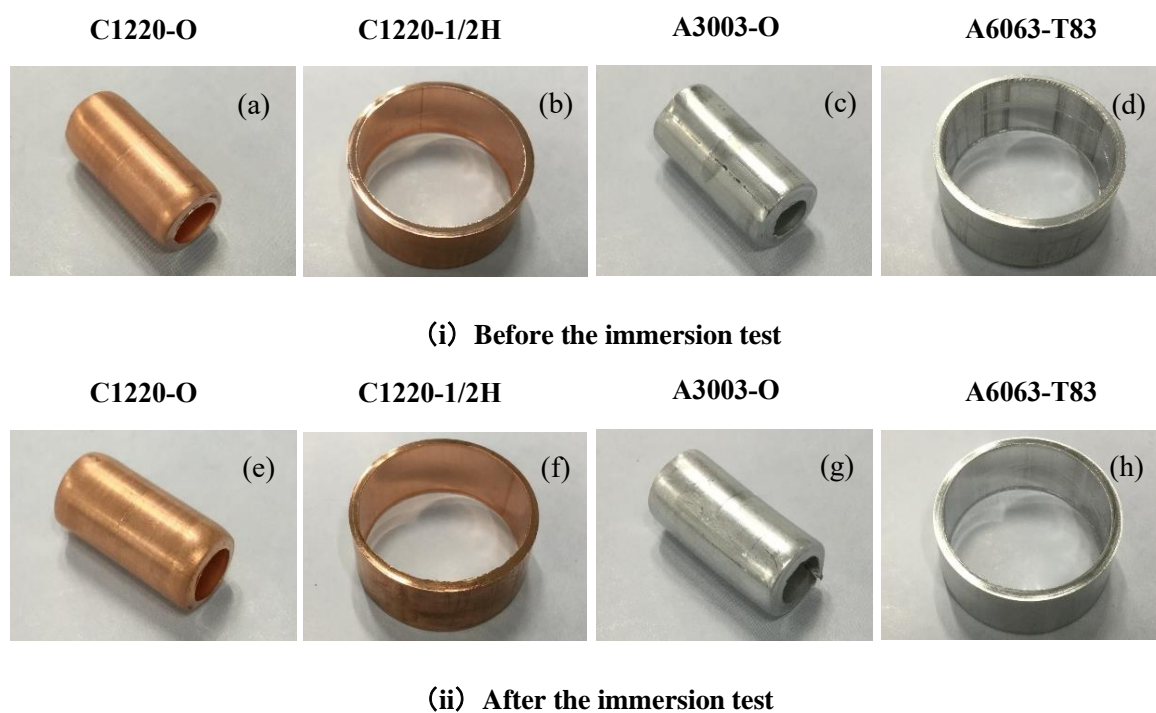


Figure 3-1 Appearance of test samples before and after immersion tests.

Figure 3-2 に、浸漬試験前後の Cu 合金および Al 合金試験試料の SEM 像を示す。Cu 合金には微量の P が添加されており、Al 合金には Si、Fe、Cu、Mn、Mg などの元素が添加されているが、これらの元素添加の有無にかかわらず、すべての試料で腐食生成物および表面の劣化は、観察されなかった。Table 3-4 は、浸漬試験前後の重量の変化率を示したものである。冷媒と冷凍機油の混合溶液への浸漬による重量の変化は確認されなかった。

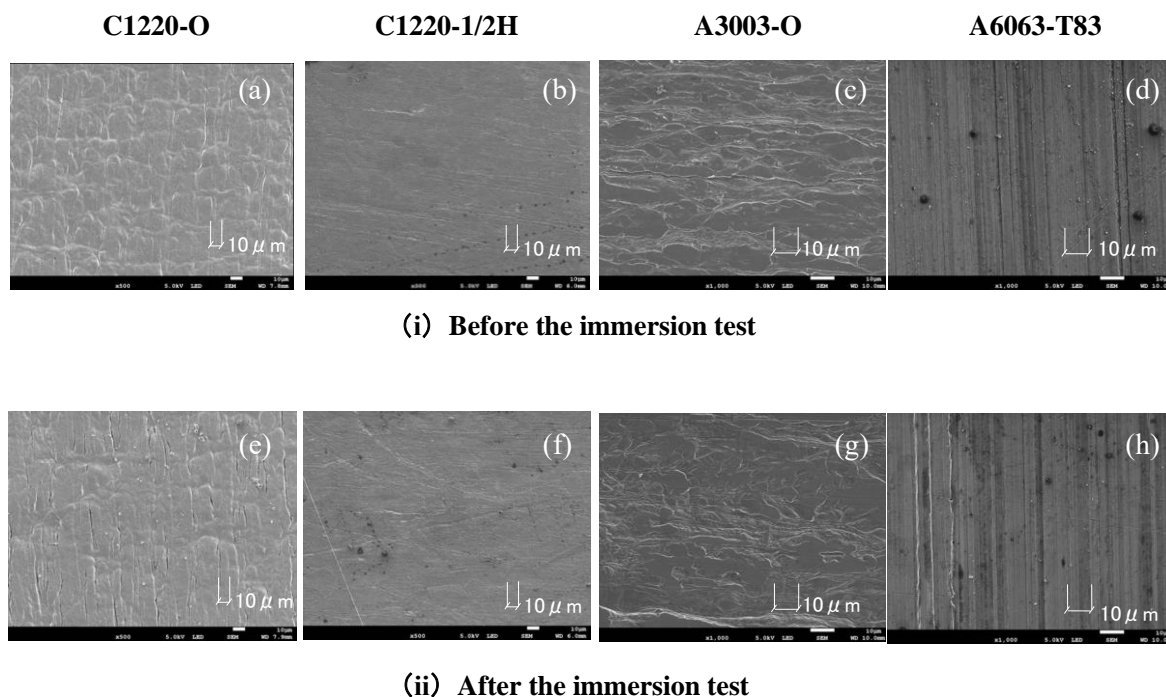


Figure 3-2 SEM images of test samples before and after immersion tests.

Table 3-4: Weight change before and after immersion tests^{*)}

Alloy	A3003-O	A6063-T83	C1220-O	C1220-1/2H
$\Delta W / \%$	100.07	100.23	100.02	100.00

^{*)} ΔW : Percentage of weight change

配管表面の電気化学特性を詳細に把握する目的で、自然電位の測定を行った。Figure 3-3 は 30 °C における Al 合金、A3003-O の自然電位の経時変化である。自然電位は、500 秒後に安定した電位を示し、得られた値は ASTM G69-12³⁻²⁵⁾で規格化されている A3003 の値(-0.750 ± 0.020 V vs. SCE)とよく一致した。これらの結果は、実用上の最高使用温度である 120 °C のフッ素系とポリビニルエーテルを主成分とする冷媒と冷凍機油の混合溶液内では、Cu 合金と Al 合金は、化学的安定性を示すことを示唆している。配管の内側は、フロン系の冷媒と冷凍機油に暴露される。フロン系の冷媒と冷凍機油と金属が 600 °C 程度の高温下で共存すると、フロン系冷媒から脱離したフッ素と冷凍機油が加水分解されて生じた水素により、フッ化水素 HF が生じ、配管を腐食させることが知られている³⁻²⁶⁾。

一方で、実用上の最高使用温度は 120 °C であり、実用上の温度範囲では、これらの反応は生じなかったため、配管内側からの腐食劣化は生じにくいと考えられる。

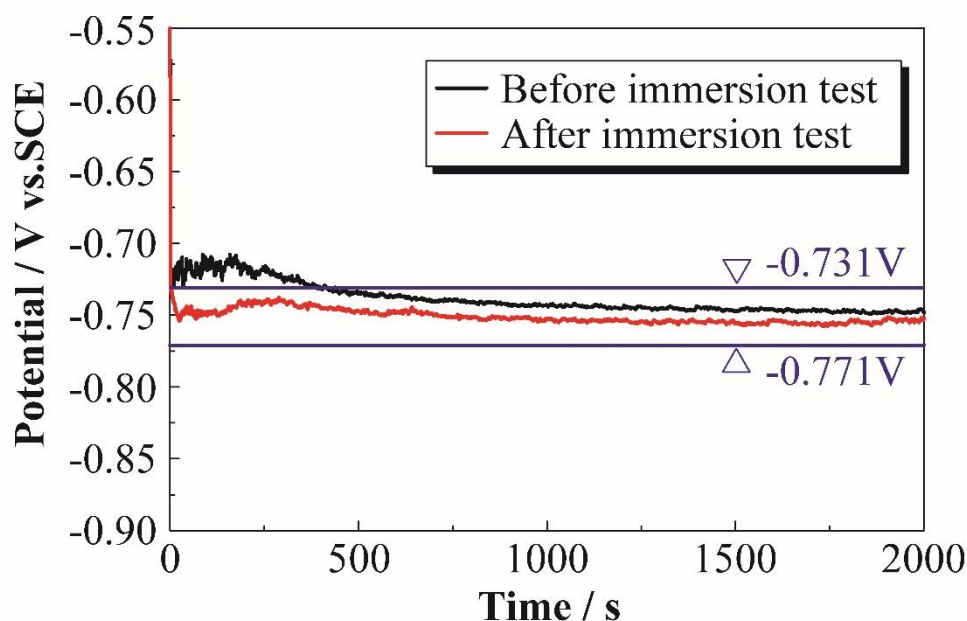


Figure 3-3 Time dependences of natural electrode potential for test (A3003-O) samples.

3.3.2 配管外側の要因による腐食劣化挙動

Figure 3-4 は、複合サイクル試験における C1220-1/2H と C1220-O の外観の経時変化を示す。C1220-1/2H の配管表面は、16 時間後には光沢を失い変色し、24 時間後には、CuCl(白色)と考えられる腐食生成物が一部で析出した。192 時間から 384 時間では、全体が赤くなり、496 時間では、配管表面は黒みを帯び、緑色の緑青が配管表面に多く見られた。このように、Cu の配管表面は複合サイクル試験により、表面が変色し、複合サイクル試験の経過時間と共に表面に腐食生成物の生成が確認された。Cu 合金の表面は、大気環境下で、初期の光沢を持ったサーモンピンクから、茶色に変色する。この状態からさらに腐食が進むと、Cu 合金の表面は、赤色に変色し、黒色に変色することが知られている。この色の変化は、Cu 合金表面の Cu_2O によるものである³⁻²⁷⁾。また、本研究では、NaCl 水溶液を噴霧しているため、配管表面に析出した白色の CuCl が緑色の CuCl に変化したと考えられる。

本研究における複合サイクル試験においても、Cu の表面は、大気暴露の表面の変色と同様の変化を示しており、複合サイクル試験の経過を観察することで、Cu 合金の腐食挙動の確認が可能であると考えられる。

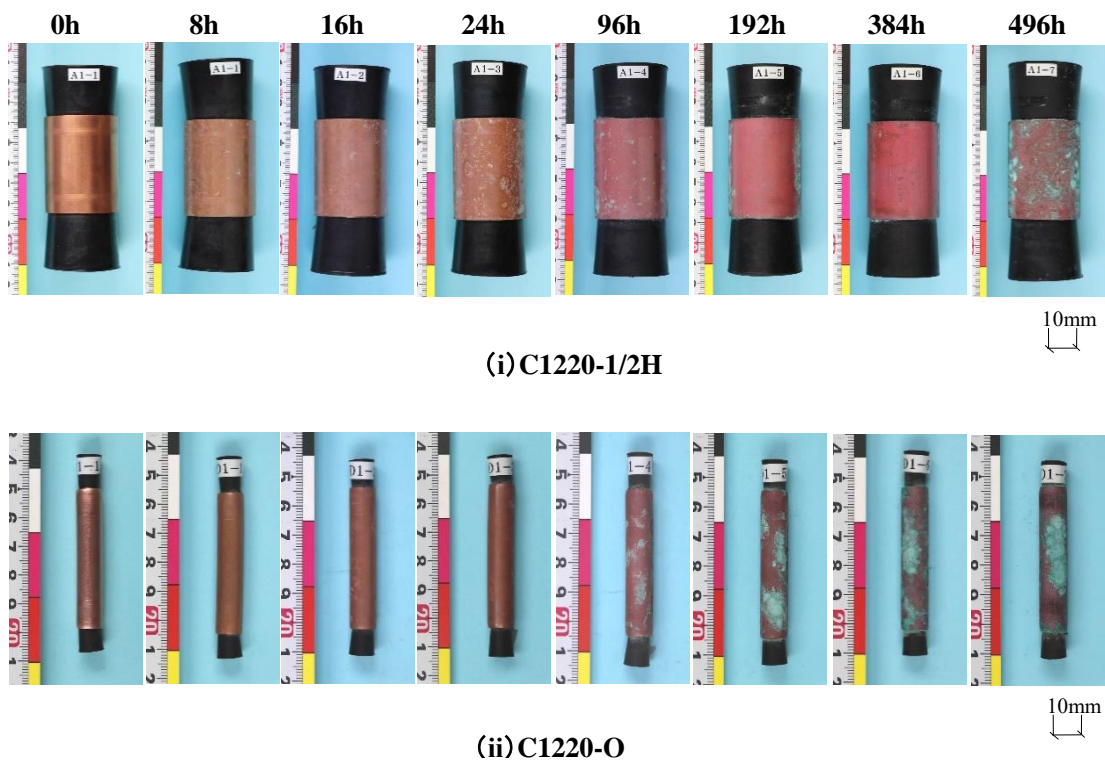


Figure 3-4 Appearance of Cu alloy piping surface per exposure time of cyclic corrosion tests.

Figure 3-5 は、496 時間(62 サイクル)後にレーザー顕微鏡で観察した 2 種類の Cu 合金の表面形状である。2 種類の Cu 合金の表面には、僅かなざらつきが確認されたものの、孔食は発生しておらず、また、2 種類の Cu 合金で差は、確認されなかった。

C1220-O は、完全に再結晶したもの又は焼きなましした Cu 管であり、その引張強さは、 205 N/mm^2 である。一方で、C1220-1/2H は、加工硬化処理した Cu 管であり、その引張強さは、 $245 \text{ N/mm}^2 \sim 325 \text{ N/mm}^2$ である。このように、C1220-1/2H の方が、C1220-O に比べて、引張強さは大きい、境らの報告³⁻²⁸⁾によれば、C1220-1/2H と C1220-O の母材の結晶粒径は、数 $10 \mu\text{m}$ で同等とのことである。C1220-O と C1220-1/2H は、母材の結晶粒径が同じであるため、複合サイクル試験による表面の腐食挙動も同様であったと考えられる。

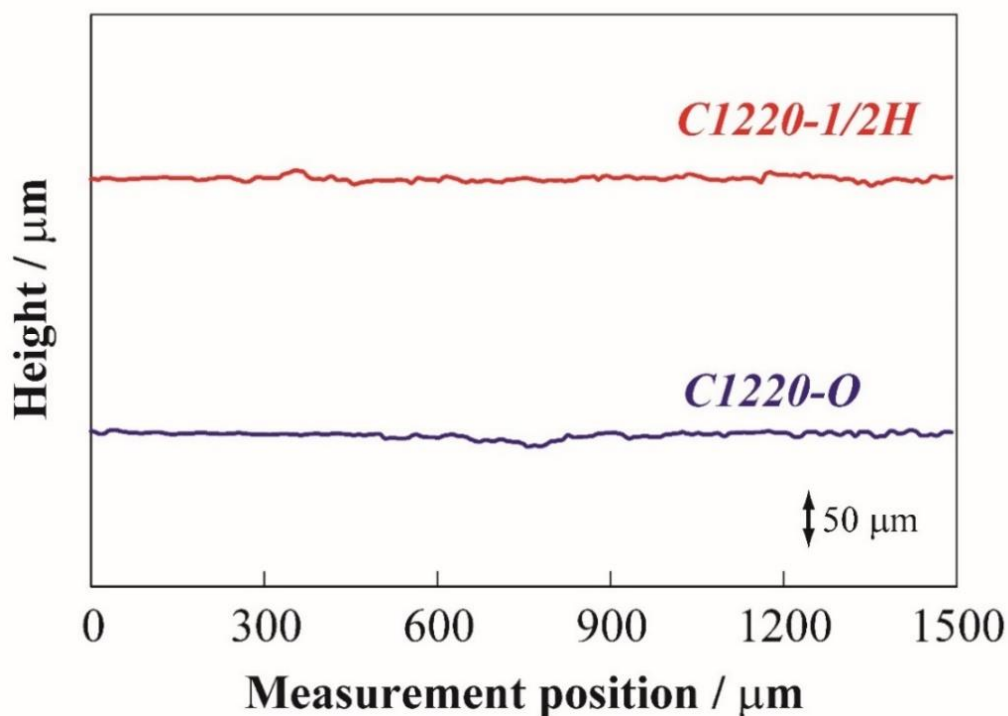


Figure 3-5 Measurement of pitting depth with laser microscope in alloy Cu-alloys after 500 hrs cyclic corrosion tests.

Figure 3-6 に 2 種類の Cu 合金の複合サイクル試験の経過時間ごとの腐食減量を示す。2 種類の Cu 合金ともに、腐食減量は、496 時間まで増加した。Figure 3-4 の外観観察によると、2 種類の Cu 合金では、複合サイクル試験の 192 時間後に Cu 合金表面に CuCl の酸化による緑青が観察された。しかし、496 時間、複合サイクル試験を実施した Cu 合金の表面においては、この緑青は、全面を覆っておらず、Cu 合金の一部の表面で確認された。緑青が配管の全面を覆うと、この腐食生成物が不動態皮膜として作用するため、腐食減量は、一定の値となると考えられる。

また、C1220-O と C1220-1/2H の経過時間ごとの腐食減量は、同様の傾向を示すが、C1220-O と C1220-1/2H の母材の結晶粒径は数 10 μm と同じで、レーザー顕微鏡で観察したように、複合サイクル試験 496 時間後の 2 種類の Cu 合金の表面状態が同じであったため、2 種類の Cu 合金の腐食減量にも差が見られなかったと考えられる。

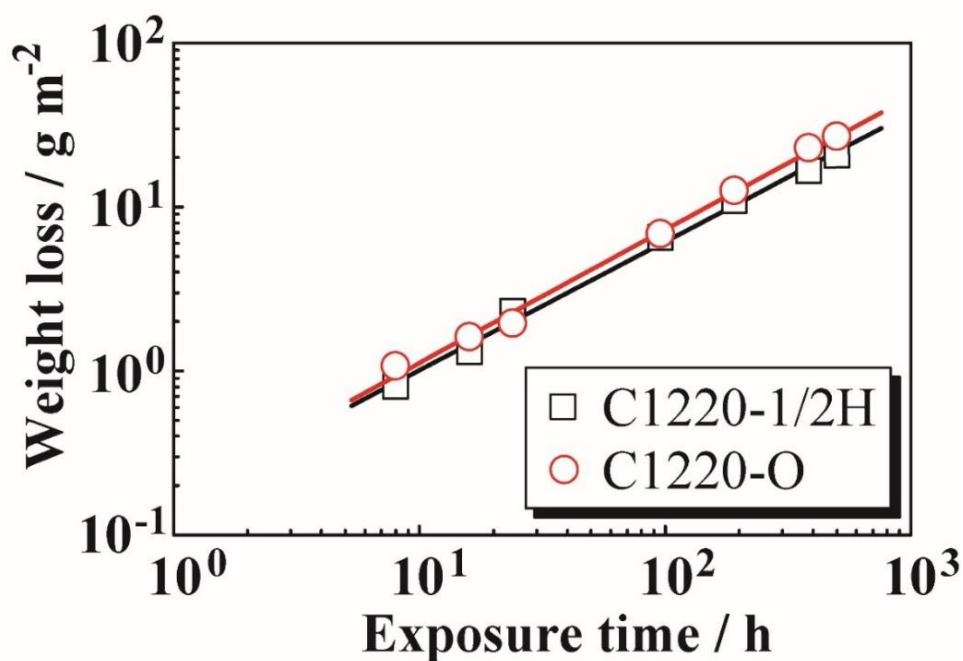


Figure 3-6 Weight loss of Cu alloy per exposure time of cyclic corrosion tests.

本研究における Cu の腐食挙動は、A.E. Warraky³⁻²⁹⁾らが報告している NaCl 水溶液下における Cu の腐食挙動と同様の経過を示したと考えられる。その模式図を Figure 3-7 に示す。NaCl 水溶液下における Cu の腐食は、Cu の酸化から始まる(式(3-1))。次に、Cu 表面に CuCl(白色)が生じ(式(3-2))、その後、CuCl が加水分解あるいは水酸化物イオンの酸化還元反応により、CuCl を覆うように Cu₂O が堆積する(式(3-3))。Cu₂O は、当初は赤色を示すが、時間経過と共に酸化し黒色に変化すると考えられる。

また、Cu の表面に生成した白色の CuCl は酸化し、緑色となり、緑青となる。さらに、時間経過と共に CuCl は局所的に濃縮し(式(3-4))、Cu の配管表面には孔食が生ずる。

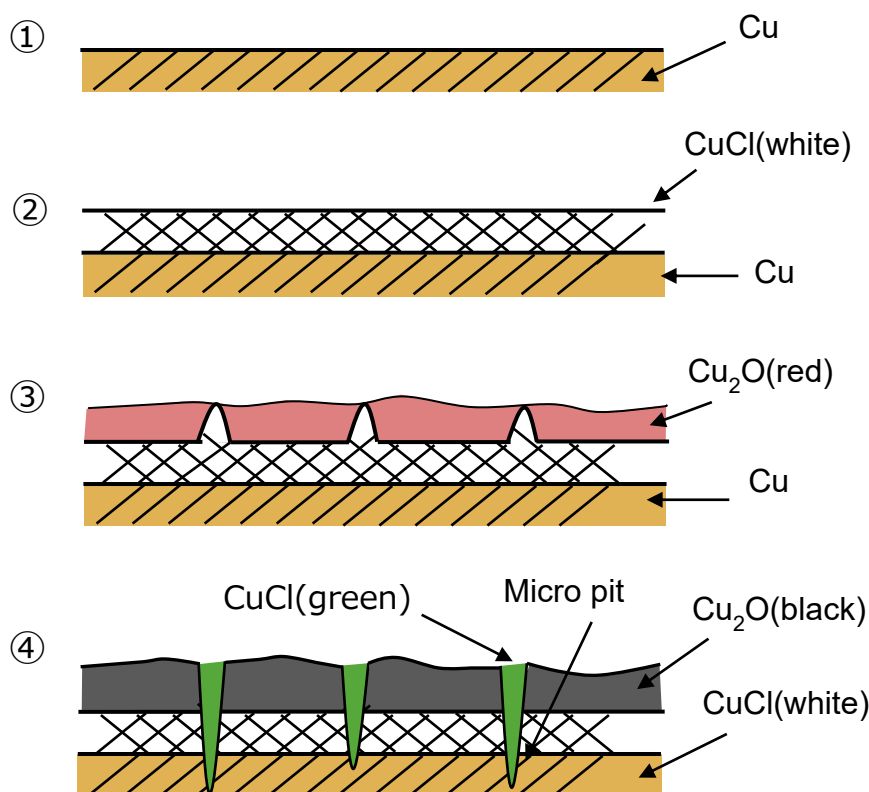
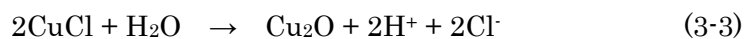


Figure3-7 The mechanism of pitting corrosion of copper in NaCl solutions ³⁻²⁹⁾.

Figure 3-8 に複合サイクル試験における A3003-O と A6063-T83 の外観の経時変化を示す。A6063-T83 では、8～24 時間後に、配管表面の光沢がなくなり、96 時間後から配管表面に塩水に由来するアルミナが析出した。アルミナは白色であることから、Al 合金の表面は白色に変化したと考えられる。496 時間の複合サイクル試験を実施したサンプルは表面全体が白色に変化した。また、192 時間後のサンプルの表面は、肉眼でも極めて浅い孔食が確認された。A3003-O は、複合サイクル試験の 8 時間後に光沢が減少し、24～192 時間のサンプルでは、表面は銀色に鈍化した後に、灰色に変色し、384 時間以降では、表面が白く変色した。A3003-O においても、塩水由来のアルミナが配管表面に析出したため、配管表面は白色に変色したと考えられる。

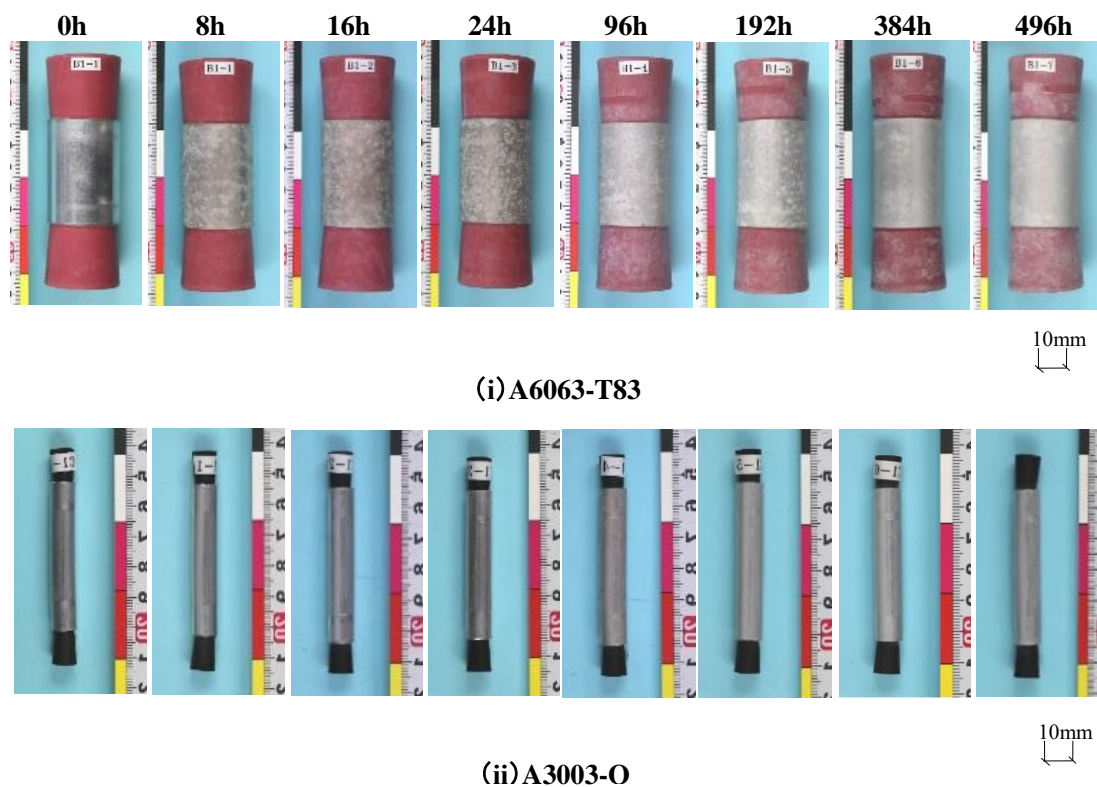


Figure 3-8 Appearance of A6063-T83 and A3003-O piping surface for each elapsed time of the cyclic corrosion test.

Figure 3-8 に、496 時間の複合サイクル試験を実施した後、腐食生成物の除去のために酸洗いし、レーザー顕微鏡で表面を観察した 2 種類の Al 合金の表面状態を示す。A3003-O の断面観察では、496 時間後に最大約 $19\ \mu\text{m}$ の小さなピットが観察されたが、それ以外では顕著な孔食は確認されなかった。Al 合金の孔食は、Mn 系材料の添加により孔食が抑制されることが知られており³⁻³⁰⁻³⁻³²、Mn の添加により孔食が抑制されたと考えられる。一方、A6063-T83 では複合サイクル試験を 496 時間実施したサンプルで、約 $110\ \mu\text{m}$ の腐食孔食が確認されたが、孔食深さは、腐れしろ $200\ \mu\text{m}$ の範囲内であった³⁻³³。A6063 の添加金属成分である Cu や Fe は、Al との化学反応によって電位が貴側にシフトするため、孔食が進んだと考えられる。

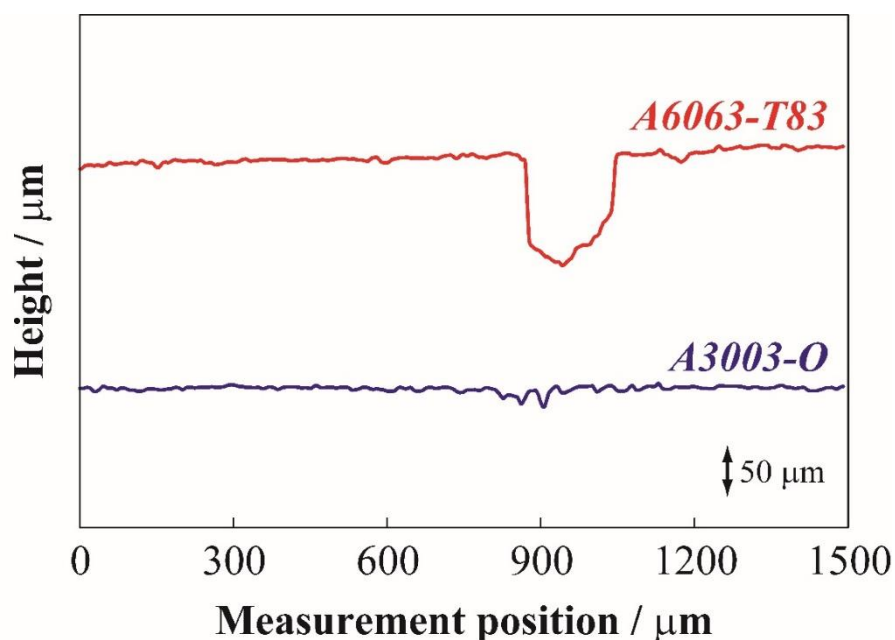


Figure 3-9 Pitting depth profiles of Al-alloys by lazer microscope after 500 hrs cyclic corrosion test.

Al 合金の A3003-O と A6063-T83 の複合サイクル試験の経過時間ごとの腐食減量を Figure 3-10(a)に示す。96 時間後の複合サイクル試験の腐食減量は、A3003-O では約 $0.5 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ 、A6063 では約 $1.5 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ まで増加した。一方で、複合サイクル試験の 92 時間から 496 時間までの腐食減量は、顕著な増加を示さなかった。また、複合サイクル試験の経過時間ごとの孔食深さを観察したところ、経過時間ごとの孔食深さは、腐食減量の増加傾向とよく一致することが確認された(Figure 3-10 (b))。

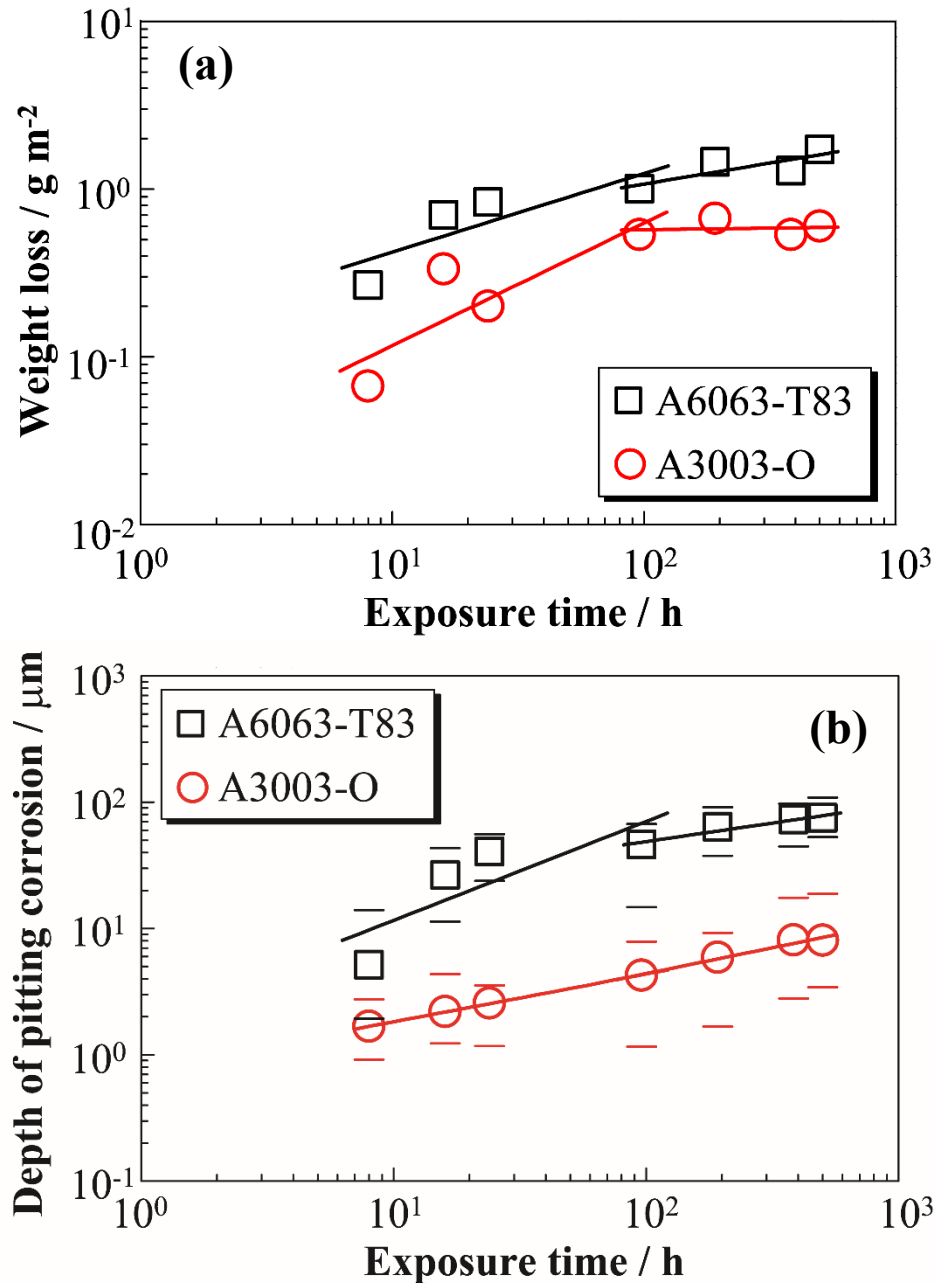


Figure 3-10 Relationships between Mass loss (a), depth of pitting corrosion (b) and exposure time in cyclic corrosion tests for aluminum alloys.

A3003-O と A6063-T83 では、腐食減量と孔食深さは、異なる結果が得られたが、これは Al 合金中の金属間化合物の違いによるものと考えられる。

Al 合金は、Al に Fe、Si、Mg、Mn 等を添加し、純 Al よりも機械的強度や耐食性を向上させ、産業で使用される。このため、Al 合金内には、Al とは異なる金属間化合物が存在する。この金属間化合物の挙動は、主に金属間化合物の粒子と母材(Al)との電位差に依存する。電気化学的に母材(Al)よりも貴な金属間化合物はカソードとして機能し、母材(Al)はアノード溶解される³⁻³⁴⁾。

例えば、合金番号 2000 番台の Al 合金の金属間化合物として、FeAl₃がある。この金属間化合物は、Al の母材に分散しており、局所的な電池を形成する。局部電池のアノード反応により、式(3-5)のように Al が酸化される。そして、式(3-6)のように酸素が消費され、式(3-7)のように、孔食内の水溶液が酸性化し、Al の活性溶解が進行する。最後に、式(3-8)のように、FeAl₃の溶解と析出が繰り返され、孔食が成長する。

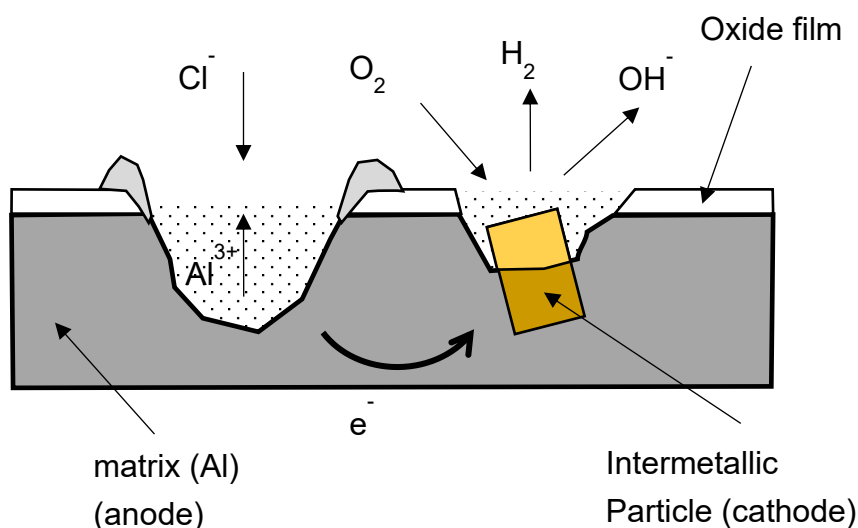
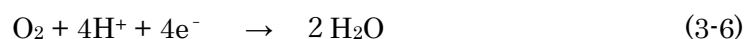


Figure 3-11 The mechanism of pitting corrosion caused by cathode particles.

A3003 は、Al-Mn 系合金であり、焼きなましの過程で、 Al_6Mn が析出し、析出粒子は粗い分散となる。N. Birbilis ら³⁻³⁵⁾によれば、これらの金属間化合物の NaCl 水溶液中の自然電位は、Table 3-5 の値を示すことが報告されている。A3003 の金属間化合物 Al_6Mn の自然電位は、0.6M (3.5 wt.%) の NaCl 水溶液中で -913 mV であり、母材の自然電位 -849 mV と、ほぼ同じ値を示す。

一方で、A6063 は、Al-Mg-Si 系合金であり、時効析出過程で、一般的に、 α 相、GP zone、 β'' 、 β' 、 β (Mg_2Si) の順に析出し、最終的には β 相 (Mg_2Si) で安定すると考えられている。A6063 は、 Mg_2Si 相のほかに $\alpha\text{-FeSi}$ 相や少量の Si 相が混在しており、Fe 成分は Al 中には、ほとんど固溶せず、 FeAl_3 相あるいは、Si と化合した $\alpha\text{-FeSi}$ 相として存在し、析出物中に含有される。A6063 の金属間化合物 Mg_2Si は、母材(Al)よりも自然電位が卑であり³⁻³⁶⁾、その値は $-1536 \text{ mV}^{3-35)}$ のため、カソードには成り得ない。一方で、金属間加工物 Al_3Fe の自然電位は $-566 \text{ mV}^{3-35)}$ であり、母材(Al)よりも電位が貴のため、カソードとなり、腐食を促進する³⁻³⁶⁾。A3003 は、NaCl 水溶液中の Cl^- イオンによる酸化皮膜の破壊とその後の酸化還元反応により、腐食が進んだと考えられるが、A6063 は、 Cl^- イオンによる酸化皮膜の破壊と金属間化合物の影響により腐食が促進したため、両合金で腐食減量と孔食深さに差異が生じたと考えられる。

Table 3-5: Corrosion potentials for intermetallic compounds common in aluminum alloys³⁻³⁵⁾

Stoichiometry	alloy	0.01 M NaCl solution	0.01 M NaCl solution	0.6 M NaCl solution
Al_6Mn	A3003	-839	-779	-913
Al_3Fe	A6063	-493	-539	-566
Mg_2Si	A6063	-1355	-1538	-1536
Al (99.9999)	—	-679	-823	-849

($-\text{mV}$ vs. SCE)

複合サイクル試験(連続塩水噴霧、乾燥、湿潤の繰り返し)における Al 合金は、ある時間以降は腐食生成物の量が一定になることが確認された。これは、腐食生成物が保護皮膜となり、さらなる腐食の進行を遅らせたためと考えられる。連続塩水噴霧、乾燥、湿潤を繰り返す複合サイクル試験は、実際の環境よりも過酷な試験である。この試験の 496 時間の結果は、例えば、沖縄県沿岸部では 1.5 年³⁻¹⁵⁾、内陸部である愛知県刈谷市では 20 年の暴露に相当するとの報告³⁻³⁷⁾がある。従って、Al 合金の配管の耐候性は Cu 合金の配管の耐候性と同等以上であることが、本研究で実施した複合サイクル試験(加速劣化試験)により実証された。

空調機器の耐塩害仕様は、日本冷凍空調工業会の空調機器の耐塩害試験基準(JRA 9002)³⁻³⁸⁾に規定される。この基準では、潮風にかからないが、その雰囲気にあるような場所に設置する仕様を耐塩害仕様と規定しており、海岸線から 1 km までが塩害地域である。複合サイクル試験の試験結果から、Al 合金の配管は、海岸線から 1 km 以上の距離が離れた内陸部では、20 年間の耐久性があることが実証された。

Table 3-6: Salt Damage Resistance Testing of Air Conditioning Equipment³⁻³⁸⁾

Area directly exposed to wind

		300m	500m	1km	
① Interior region	H		L	—	Seto island Sea
② region facing the open ocean	H			L	
③ Okinawa, island		H			

Wind-sheltered area

		300m	500m	1km	
① Interior region	L		—		Seto island Sea
② region facing the open ocean	H		L		
③ Okinawa, island		H		L	

3.4 まとめ

資源の枯渇が危惧されている Cu に代わり Al を空調機の冷媒配管へ使用することを目的に、冷媒配管の内側、外側で腐食要因を整理して、冷媒配管の内側/外側での腐食劣化挙動を加速試験により検証した。配管内部は、常に冷媒や冷凍機油などの流体に接するが、配管材料である Cu 合金と Al 合金を冷媒と冷凍機油の混合溶液に浸漬し、120 °Cまで加熱した浸漬試験では、冷媒と冷凍機油の混合溶液による Al 合金、Cu 合金の腐食への影響は、ほとんどないことが確認された。配管外部は、実際の使用状況よりも過酷で、塩水噴霧、乾燥、湿潤を繰り返す複合サイクル試験(加速劣化試験)により Al 空調用冷媒配管は、Cu 空調用冷媒配管と同等以上の耐候性を有することを確認した。また、本研究の結果から、Al 合金を空調冷媒配管として使用する際の実用性を評価するには、配管外側のみの腐食要因に着目して評価すれば良いことが確認された。

Al 合金や Cu 合金等の金属系材料の化学的安定性は、機械的応力に大きく影響される可能性がある。実用上の配管は、直管ばかりでなく、曲げ加工した配管が用いられる。このため、曲げ加工した際の曲げ曲率とその劣化挙動の関係も Al 合金を空調用冷媒配管として実用化するには、重要であり、次章で検討する。

3.5 参考文献

- 3-1) C. Hunt, J. Romero, J. Jara, G.Lagos, *Resour. Policy*, **2021**, 73, 102123.
- 3-2) B. Boryczko, A. Hołda, Z. Kolenda, *J. Clean. Prod.*, **2014**, 84, 313.
- 3-3) B. W. Schipper, H. Lin, M. A. Meloni, K. Wansleebeben, R. Hijungs, E. van der Voet, *Resour. Conserv. Recy.*, **2018**, 132, 28.
- 3-4) R. B. Gordon, M. Bertram, T. E. Graedel, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2006**, 103, 1209.
- 3-5) S. H. Ali, D. Giurco, N. Arndt, E. Nickless, G. Brown, A. Demetriades, R. Durrheim, M. A. Enriquez, J. Kinnaird, A. Littleboy, L. D. Meinert, R. Oberhänsli, J. Salem, R. Schodde, G. Schneider, O. Vidal, N. Yakovleva, *Nature*, **2017**, 543, 367.
- 3-6) B. W. Schippa, H. Lina, M. A. Melonia, K. Wansleebend, R. Heijungsa, E. Voeta, *Resour. Conserv. Recy.*, **2018**, 132, 28.
- 3-7) C. M. Backman, *J. Toxicol. Environ. Health, Part A*, **2008**, 71, 1244.
- 3-8) A. Valero, A. Valero, G. Calvo, A. Ortego, S. Ascaso, J. Palacios, *Energy*, **2018**, 159, 1175.
- 3-9) S. Uchiyama, S. Uemura, K. Shinmura, M. Kitaoka, N. Minowa, T. Iida, H. Watanabe, M. Sasagawa, *Proc. of The Society of Heating, Air-Conditioning and Sanitary Engineers of Japan*, **2017**, I-29 (in Japanese).
- 3-10) S. Uchiyama, S. Uemura, M. Yoshioka, M. Kitaoka, N. Minowa, T. Iida, H. Watanabe, M. Sasagawa, *Proc. of The Society of Heating, Air-Conditioning and Sanitary Engineers of Japan*, **2018**, B-6 (in Japanese).
- 3-11) S. Uchiyama, S. Uemura, M. Yoshioka, M. Kitaoka, N. Minowa, T. Iida, H. Watanabe, M. Sasagawa, *Proc. of The Society of Heating, Air-Conditioning and Sanitary Engineers of Japan*, **2018**, B-7 (in Japanese).
- 3-12) Japanese Industrial Standard JIS K 2211 (JALOS/JSA), Refrigerating machine oils, **2009**.
- 3-13) H. Amari, Y. Asahino, K. Kikuchi, *Hitachi-Hyoron*, **1963**, 45, 121 (in Japanese).
- 3-14) Japanese Industrial Standard JIS Z 2371 (JALOS/JSA), Methods of salt spray testing, **2015**.
- 3-15) S.Suga, *Rust Prevention & Control Japan*, **1994**, 38, 142 (in Japanese).
- 3-16) Japanese Automobile Standard JASO M610-92, Cosmetic corrosion test method for automotive parts, **1992**.
- 3-17) D. M. Bastidas, I. Cayuela, J. M. Bastidas, *Rev. Metal.*, **2006**, 42, 367.
- 3-18) A.Vazdirvanidis, S. Papadopoulou, S.Papafthymiou, G. Pantazopoulos, D. Skatmoutsos, *Int. J. Struct. Integr.*, **2019**, 10, 325.
- 3-19) R. S. Situmorang, H. Kawai, *Materials*, **2018**, 11, 533.
- 3-20) O. Seri, H. Ichimiya, M. Sakai, *Zairyo to Kankyo / Corrosion Engineering*, **2016**, 65, 31 (in Japanese).
- 3-21) K. Ueda, *Zairyo to Kankyo / Corrosion Engineering*, **2016**, 65, 505 (in Japanese).

- 3-22) Aluminum plumbing Equipment Association APEA1001, Insulating covered aluminum piping, **2018** (in Japanese).
- 3-23) Japanese Industrial Standard JIS H 4080, Aluminum and aluminum alloy extruded tubes and cold-drawn tubes, **2015**.
- 3-24) Japanese Industrial Standard JIS H 3300, Copper and copper alloy seamless pipes and tubes, **2018**.
- 3-25) ASTM G69-97, Standard Test Method for Measurement of Corrosion Potentials of Aluminum Alloys, **2009**.
- 3-26) M. ITO, C. DANG, E. HIHARA, *Trans. of the JSRAE*, **2018**, 35, 163.
- 3-27) T.E. Graedel, K. Nassau, J.P. Franey, *Corros. Sci.*, **1987**, 27, 639.
- 3-28) M.Sakai, M.Kiya, T.Irie, H.Yakuwa, *Zairyo to Kankyo / Corrosion Engineering*, **2016**, 65, 138-142.
- 3-29) A.E. Warraky, H.A.E. Shayeb, E.M. Sherif, *Anti-Corros. Methods Mater.* **2004**, 51, 52.
- 3-30) O. Seri, K. Tagashira, *Keikinzoku / Journal of Japan Institute of Light Metals*, **1986**, 36, 812 (in Japanese).
- 3-31) K. Tohma, *J. Jpn. Inst. Met. Mater.*, **1982**, 46, 973 (in Japanese).
- 3-32) O. Seri, *J. Jpn. Inst. Light Met.*, **1990**, 40, 903 (in Japanese).
- 3-33) Refrigeration Safety Regulations (in Japanese),
<https://www.meti.go.jp/policy/tsutatsutou/tuuti1/TS4-1.pdf>
- 3-34) Z. S. Smtialowska, *Corros.Sci.* , **1999**, 41, 1743-1767.
- 3-35) N. Birbilis, R. G. Buchheit, *J. Electrochem. Soc.*, **2005**, 152, B140-B151.
- 3-36) O. Seri, T. Moriyama, *Journal of Japan Institute of Light Metals*, **2008**, 58, 8-14.
- 3-37) N. Hayashi, Y. Yamashita, H. Kobayashi, Y. Kataoka, *Research Report of Aichi Center for Industry and Science Technology*, **2014**, 14 (in Japanese).
- 3-38) Japan Refrigeration and Air Conditioning Industry Association Standard JRA 9002, Salt Damage Resistance Testing of Air Conditioning Equipment, **1991**(in Japanese).

第4章：曲げ加工管に着目した配管外側の腐食劣化挙動

4.1 緒言

冷媒配管には加工性、熱伝導性、耐候性の良さから銅(Cu)合金が多く使用されている。しかし、中国などの新興国での Cu の大量の消費や電気自動車の普及により、Cu の資源枯渇が懸念されている。そこで、我々は、軽量で資源が豊富なアルミニウム(Al)に着目し、空調機実機への適用を検討している⁴⁻¹⁾。Al は、航空機の主要な構造材料や自動車部品、電子機器など幅広い産業で使用されている⁴⁻²⁾⁻⁴⁻⁶⁾。産業で使用する Al は、シリコン(Si)、鉄(Fe)、マグネシウム(Mg)が添加された合金として使用され、添加する元素によって、Al 合金の強度や耐食性などの特徴は異なる^{4-7), 4-8)}。Al 合金には、1000 番台から 7000 番台までの合金がある^{4-9), 4-10)}。

空調機(エアコンデショナー)の室内機と室外機を接続する冷媒配管には、実用上 20 年以上の耐久性が要求される⁴⁻¹¹⁾⁻⁴⁻¹³⁾。冷媒配管の内側と外側では、配管表面が接する環境は其々異なる。そこで、筆者は、3 章で述べたように、Al 空調用冷媒配管の配管内部(冷媒通路)と配管外部(大気暴露)で腐食要因を整理し、実際に使用される直管部を模擬して、其々加速劣化試験を行った。配管内側は、冷媒と冷凍機油の流体に接するが、120℃まで加温した冷媒と冷凍機油の混合溶液による浸漬試験より Al 空調用冷媒配管、Cu 空調用冷媒配管ともに配管の内側からの腐食劣化は生じにくいことを確認した。加えて、配管外側は実環境を模擬した複合サイクル試験により、Al 空調用冷媒配管は Cu 空調用冷媒配管と同程度以上の耐候性を有することを確認した⁴⁻¹⁾。

実施工の冷媒配管には、直管の他にベンダーで曲げ加工した配管が使用されている。ベンダーを使用し、配管を曲げ加工すると、外面には引張応力が発生し、内面には圧縮応力が生ずる。

Al 合金の応力腐食割れ(Stress cracking corrosion : SCC)は、腐食環境における引張応力下で保護皮膜である酸化皮膜が破壊されることで、誘発される可能性がある^{4-14), 4-15)}。

一般に、Al 合金の製品の運用時に生ずる SCC の原因は、材料に起因するもの、環境に起因するもの、機械的な応力に起因するものに大別される⁴⁻¹⁶⁾。Al 合金の SCC は、2000 番台、5000 番台、7000 番台で生ずることが知られている^{4-17), 4-18)}。Al 合金の SCC は、次の 3 つのメカニズムによって応力腐食割れが進展すると考えられている。

- 1) 結晶粒界に沿った優先的な腐食(陽極溶解)が割れの原因となる。
- 2) 結晶粒界に拡散した水素による脆化が割れの原因となる。
- 3) 結晶粒界に沿った不動態皮膜の破壊が割れの原因となる⁴⁻¹⁸⁾。

2000 番台の Al-Cu 合金では、陽極溶解が SCC の原因と考えられている^{4-19), 4-20)}。2000 番台では、結晶粒界上に Cu が析出した後、結晶粒界に沿った Cu 欠乏層が生成し、Cu 欠乏層が電位的に卑となるため、この部分が優先的に腐食する。

5000 番台の Al-Mg 合金では、Mg 含有量が 3.5%以上で SCC が生ずる⁴⁻²¹⁾。結晶粒界上に析出する β 相は、電位的に卑なため、結晶粒界上に β 相が連続的に析出すると、粒界腐食の

原因となり、粒界腐食は引張応力により、さらに加速されると考えられている^{4-22), 4-23)}。7000番台の Al-Zn-Mg-(Cu)系合金では、SSCの原因は、水素による粒界の脆性的な破壊と考えられている。Al合金の水素脆化は、曲げ加工などの塑性変形により新たに露出した Al 新生面と大気中の水蒸気とが反応し、水素が発生し、結晶粒界に拡散することで生ずる^{4-24), 4-25)}。

ところで、日本の法規に準拠すると、空調用冷媒配管として使用可能な Al 合金は、3000番台と 6000 番台である⁴⁻²⁶⁾。3000 番台の Al-Mn 合金は、Al と Mn により合金組織が安定し、3000 番台の合金が比較的低い引張強度を有することから SCC の感受性が低いと考えられている^{4-18), 4-27)}。6000 番台の Al-Mg-Si 合金は、2000 番台や 7000 番台よりも低コストであり、耐食性に優れた合金である⁴⁻²⁸⁾。6000 番台は、SCC の感受性が低い合金であり、静的負荷条件下では、6000 番台のうち A6061 や A6013 が応力腐食割れに対して感受性が低いことを示した研究報告がある⁴⁻¹⁷⁾。しかしながら、6000 番台の合金は Zn や Cu を含んでおり、Cu により粒界腐食が助長されることが指摘されている⁴⁻²⁹⁾。さらに、Al 合金の粒界腐食は、粒界応力腐食割れと似たメカニズムであることが確認されている^{4-17), 4-30)}。

Al 空調用冷媒配管を長期使用するためには、Cu 合金の配管と同じように、応力腐食の感受性を評価することが重要である。Cu 空調用冷媒配管は、外部応力や残留応力によって引張応力を受けている面が酸素と湿分の存在下で微量の NH₃ かアンモニア置換化合物に触れると、結晶粒界に沿った SCC が生ずることが知られており、実環境におけるトラブル事例が報告されている^{4-31)~4-33)}。さらに、Cu 配管に生じた SCC によるトラブルの要因分析では、事故後に配管に生じた応力を数値シミュレーションによって解析した例もある⁴⁻³⁴⁾。

そこで本研究では、Al 空調用冷媒配管と Cu 空調用冷媒配管を機械式ベンダーで曲げ加工し、曲げ箇所毎に引張応力又は圧縮応力が掛かった状態での電気化学的・機械的特性や耐候性を把握することにより、空調機への実装に近い条件での材料健全性を実験的に検証することを目的とした。本研究では、曲げ加工管の機械的な特性の把握のために、有限要素解析による実作業のシミュレーションを実施し、電気化学特性を把握する目的で、曲げ加工の部位ごとに自然電位の測定を行った。また、実際の使用環境を模擬した加速劣化試験を行った後に、配管表面や配管断面の腐食生成物を詳細に元素分析する目的で、走査型電子顕微鏡－エネルギー分散型 X 線分析計 (Scanning electron microscopy-energy dispersive X-ray spectroscopy : SEM-EDX) と、レーザー誘起ブレイクダウン法 (Laser-induced breakdown spectroscopy : LIBS) を組み合わせた評価を行った。評価では、SEM-EDX により粒界腐食などの母材断面の欠損を曲げ加工部、直管部で確認するとともに、各部位の腐食生成物の同定を行った。また、LIBS 測定により腐食生成物の深さ方向における詳細な元素分析を行った。これらの評価を通じて、Al 空調用冷媒配管の曲げ加工管の有用性を Cu 空調用冷媒配管の曲げ加工管と比較し、材料健全性を実験的に検証した。

4.2 実験方法

4.2.1 サンプル

本研究で使用した Al 合金と Cu 合金は、日本国内で入手可能な配管材料である。Al 合金は A6063-T83 を使用し、Cu 合金は C1220-1/2H を使用した。Al 合金の化学成分を Table 4-1 に示す。A6063-T83 は、容体化処理後に冷間加工を行い、時効効果処理(熱処理)を行った材料である。時効効果処理により、Al 合金の表面の析出過程は α 相 \rightarrow GP zone $\rightarrow\beta''$ 相 $\rightarrow\beta'$ 相 $\rightarrow\beta$ 相で進む。最終的には熱処理により、Al 合金の表面は β 相で安定し、Al 合金の表面には、金属間化合物の Mg_2Si が析出する。

Cu 合金の化学成分を Table 4-2 に示す。Cu 材は、Cu にリン(P)が添加された材料で、加工硬化処理が施された材料である。

Al 配管(Al-T)と Cu 配管(Cu-H)の形状を、Table 4-3 に示す。曲げ加工に用いた配管の長さは、其々 40 cm とした。実施工では、最大 90°の曲げ加工管が使用されるため、本研究で用いた試験体は、機械式ベンダーにより 90°に曲げ加工した。

Table 4-1: Chemical Composition Ratio of Aluminum Alloys in Mass Percent (%)

Alloy	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
A6063-T83	0.20-0.60	0.35	0.10 >	0.10 >	0.45-0.9	0.10 >	0.10 >	0.10 >	> XX

Table 4-2: Chemical Composition Ratio of Copper Alloys in Mass Percent (%)

Alloy	Cu	P
C1220-1/2H	99.90<	0.015-0.040

Table 4-3: Compatible Standards, Piping Outer Diameter and Thickness Used in This Study

Alloy	Abbreviation	Compatible standards	Piping outer diameter [mm]	Piping thickness [mm]
A6063-T83	Al-T	APEA1001, JIS H4080	22.22	1.15
C1220-1/2H	Cu-H	JIS H3300	22.22	1.00

4.2.2 曲げ加工管の機械的特性の把握を目的とした有限要素解析

曲げ加工による機械的特性の評価のために、有限要素解析を実施した。有限要素解析では、シュー、ベンダー、パイプ、固定具からなる部品を 3 次元 CAD で作成し、パイプを変形体、その他の部品を剛体として扱った。相対変位を与える変位境界条件を設定し、摩擦係数を 0.1 として接触解析を行った(Figure 4-1)。有限要素解析において、剛体では、ひずみが生じないため、応力とひずみの関係を考慮する必要がないが、パイプは変形体であるため、応力とひずみの関係を正確に表現する必要がある。このため、材料特性を把握する目的で、引張試験を実施し、変形速度による影響を検討した。引張試験(AGX-250kN : 島津製作所)は、引張速度を 1.0 mm min^{-1} 、 $1.0 \times 10^1 \text{ mm min}^{-1}$ 、 $1.0 \times 10^2 \text{ mm min}^{-1}$ の 3 種類として実施した。試験片の寸法と形状は Table 4-4 に示す通りである。使用した解析ソフトは Abaqus2022 である。

Table 4-4: The shape and dimensions of the material in the tensile test

Specimen name	Piping outer diameter [mm]	Piping thickness [mm]	specimen length [mm]	gauge length [mm]	shape
Al-T	22.22	1.15	160	50	Hollow cylindrical
Cu-H	22.22	1.00	160	50	Hollow cylindrical

4.2.3 自然電位測定

曲げ加工の曲率の違いによる電気化学特性を把握する目的で、曲げ加工部 8 点(引張側 4 点、圧縮側 4 点)、直管部 1 点の自然電位の測定を行った。9 点の測定点の大きさは $1\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ とし、測定点以外の配管は樹脂製のコーキング材でコーティングした。測定時には、測定点のみを露出させ、その他の測定点はカプトンテープで被覆した。自然電位の測定条件は以下の通りである。作用極は、Al 材料および Cu 材料とし、参照極は Ag/AgCl 電極、対極に Pt を使用した三電極方式とし、環境溶液は、 3.0 mol L^{-1} の NaCl 水溶液とした。測定期間中、環境溶液は、恒温槽により $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ に保った(Figure 4-2)。自然電位の測定周期は 60 秒とし、測定時間は、6 時間(21600 秒)とした。

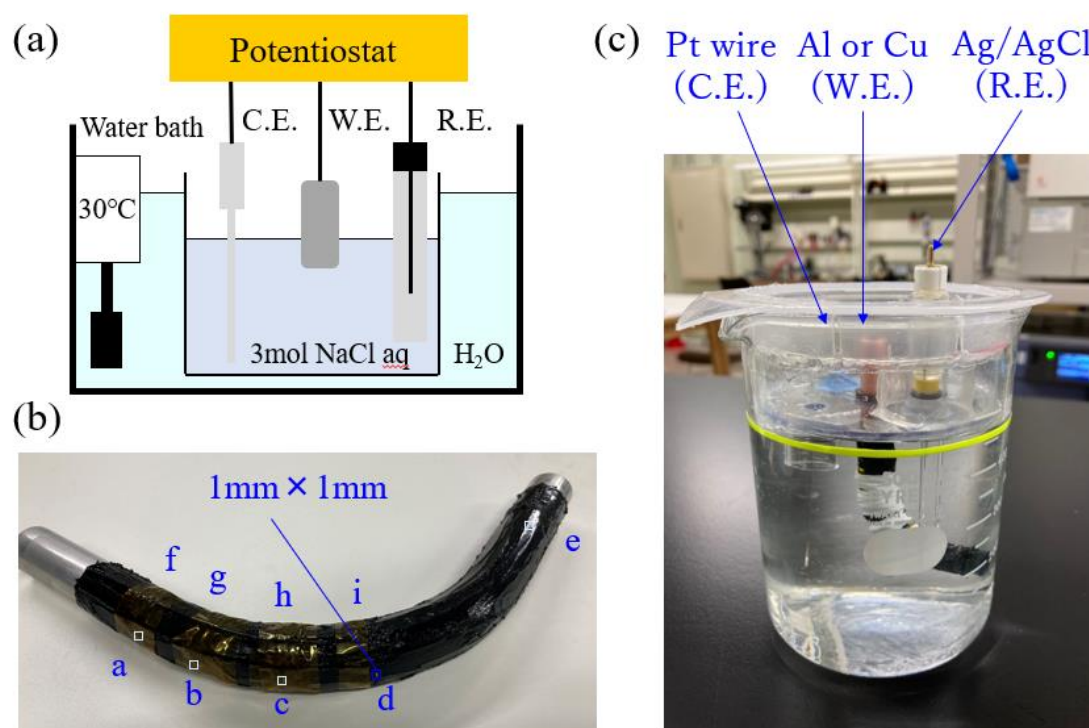


Figure 4-2 Fig showing outline drawing and appearance of three-electrode method, (a)out line of three-electrode method, (b)appearance of bending pipes with eight bent measurement points, (c)appearance of three-electrode method.

4.2.4 実環境を模擬した複合サイクル試験

実環境における材料の耐食性を把握する目的で、日本自動車技術会の JASO M610-92 に準じて、複合サイクル試験を実施した。この規格の 1 サイクルは 8 時間であり、1 サイクルは、次の 3 つの過程(①中性塩水噴霧 35 °C、pH 6.5~7.2、2 時間、②乾燥 60 °C 25 %RH、4 時間、③湿潤 50 °C 95 %RH、2 時間)から成る。複合サイクル試験は、496 時間実施した。複合サイクル試験では、8 時間、24 時間、48 時間、96 時間、192 時間、384 時間、496 時間ごとに試験体を取り出し、外観観察を行った。また、経過時間 496 時間の試験体は、曲げ加工部の引張側、圧縮側と直管部でサンプルを 2 cm×2 cm 程度に切り出し、SEM(JSM-7200F, JEOL)による配管断面の観察ならびに EDX(JED-2300F, JEOL)による配管断面の元素分析を行った(Figure 4-3)。また、深さ方向の腐食生成物の特性を把握する目的で、曲げ加工部の引張側、圧縮側と直管部で Laser-induced breakdown spectroscopy(LIBS: EA-320, Keyence)による元素分析を行った(Figure 4-4)。



Figure 4-3 Appearance of the SEM-EDX.

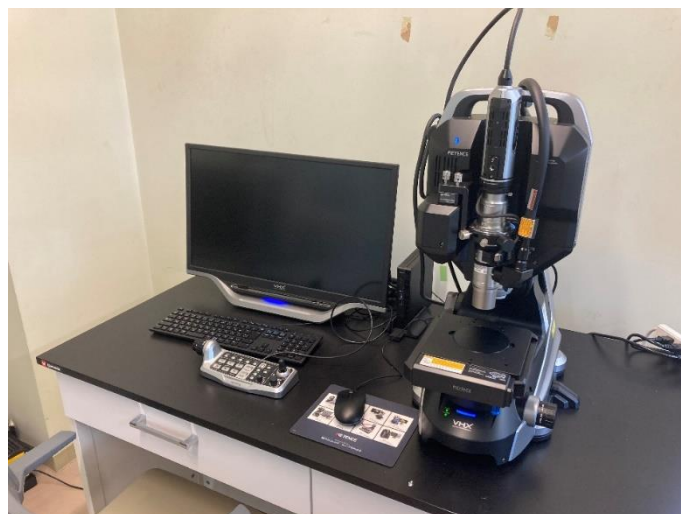


Figure 4-4 Appearance of the LIBS testing equipment.

4.3 実験結果と考察

4.3.1 曲げ加工管の機械的特性

3種類の引張速度(1.0 mm min^{-1} 、 $1.0 \times 10^1 \text{ mm min}^{-1}$ 、 $1.0 \times 10^2 \text{ mm min}^{-1}$)で実施した引張試験の結果を Figure 4-5 に示す。いずれの速度においても、0.2 %耐力は 200 MPa 程度であり、最大応力は 240 MPa 程度であった。Al 材は融点が比較的低い特性を持つため、その応力-ひずみ関係は使用状況により、変形速度に依存する可能性があると考えられるが、本試験の範囲内では、変形速度による延性低下などの明確な差は確認されなかった。引張試験は、標線間距離を 50 mm とし、 1.0 mm min^{-1} 、 $1.0 \times 10^1 \text{ mm min}^{-1}$ 、 $1.0 \times 10^2 \text{ mm min}^{-1}$ で実施した。このため、そのひずみ速度は、 0.002 s^{-1} から 0.021 s^{-1} となる。一方で、実際の機械式ベンダーは、約 9 秒で曲げ加工作業が行われる。このため、公称ひずみを 0.15 とすると、そのひずみ速度は、 0.016 s^{-1} となる。ベンダー加工のひずみ速度は、本研究で、実施した引張試験のひずみ速度に非常に近く、有限要素解析において、この試験結果が使用可能である。

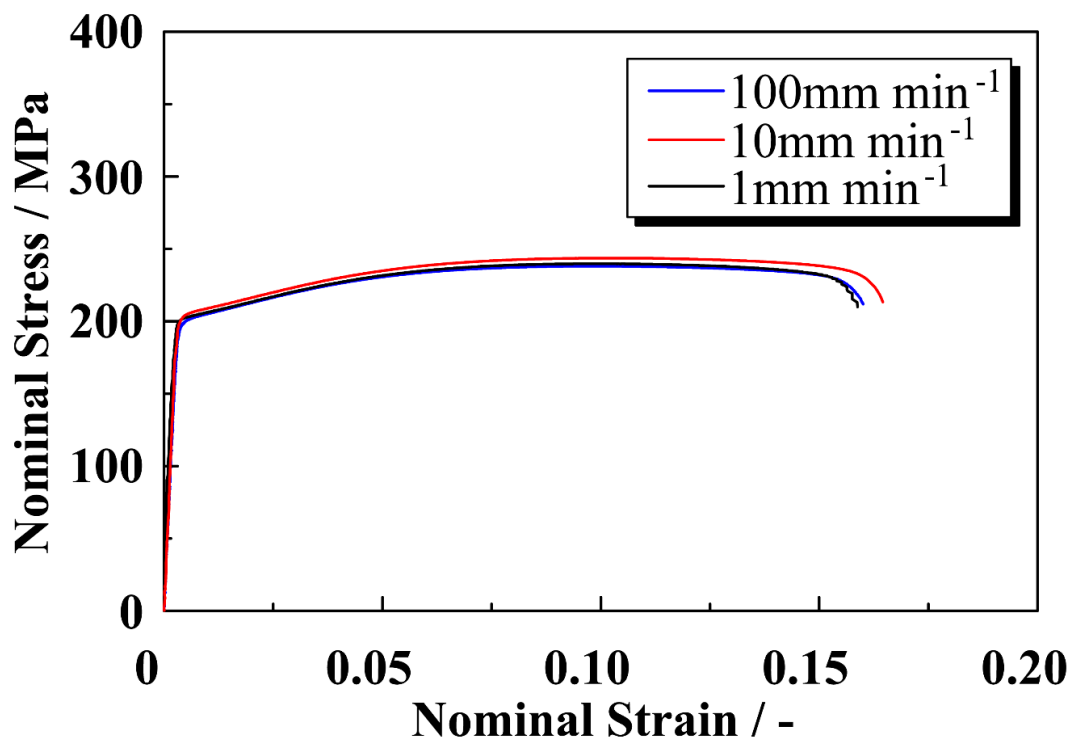


Figure 4-5 Comparison of nominal tensile stress-strain curves of Al-T at three different tensile rates (1 mm min^{-1} , 10 mm min^{-1} , 100 mm min^{-1}).

公称応力と公称ひずみは、初期の長さや初期断面積を基準にしたものであり、一般に有限要素解析では、時々刻々と変化する初期の長さや断面を基準にした真応力、真ひずみを用いる。このため、引張速度、 $1.0 \times 10^1 \text{ mm min}^{-1}$ の試験結果から真応力 σ_t 、真ひずみ ϵ_t を下式で求めた。

$$\epsilon_t = \ln(1 + \epsilon_n) \quad (5-1)$$

$$\sigma_t = \sigma_n(1 + \epsilon_n) \quad (5-2)$$

ここで、 ϵ_n は公称ひずみ、 σ_n は公称応力である。このように、真応力、真ひずみの関係を得て、多直線近似を行った。AL-T の近似データを Figure 4-6 に示す。多直線近似における最初のプロットは降伏点とし、その点における応力をひずみで割ったものをヤング率とした。Cu-H のヤング率は 138,462 MPa、降伏応力は 180 MPa とし、AL-T のヤング率は 70,455 MPa、降伏応力は 155 MPa とした。

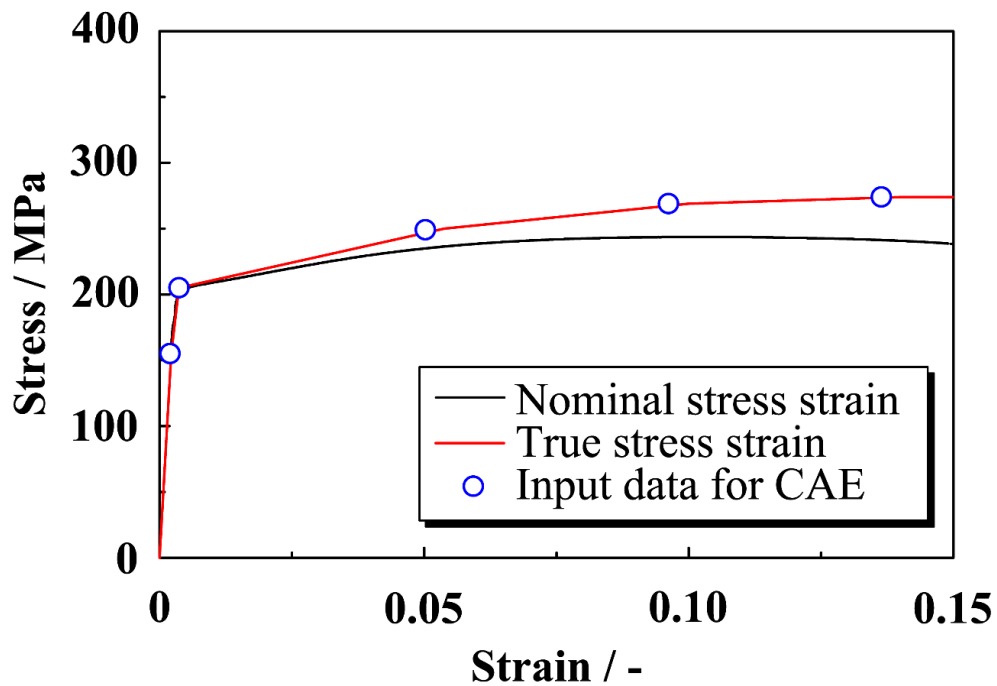


Figure 4-6 True stress-strain derived from nominal stress-strain at a tensile rate of 10 mm min^{-1} and the input values used in finite element modeling (FEM).

Figure 4-7 に実作業を模擬した Cu 空調用冷媒配管と Al 空調用冷媒配管の FEM 解析の結果を示す。Al 空調用冷媒配管の引張側では、直管部の e はひずみがない。a のひずみは 0.03 程度あるが、b、c、d は、0.12 程度であり、ほぼ同じひずみである。Al 空調用冷媒配管の圧縮側も同様のひずみであり、g、h、i は、ほぼ同じひずみである。Cu 空調用冷媒配管の引張側と圧縮側のひずみは、Al 空調用冷媒配管のひずみとほぼ同じ傾向を示す。Al 空調用冷媒配管と Cu 空調用冷媒配管は、配管のヤング率や厚みが異なるが、実用上の曲げ加工範囲内では、Al 空調用冷媒配管と Cu 空調用冷媒配管は材料特性に依存せず、ほぼ同様のひずみ値を示すことが確認された。

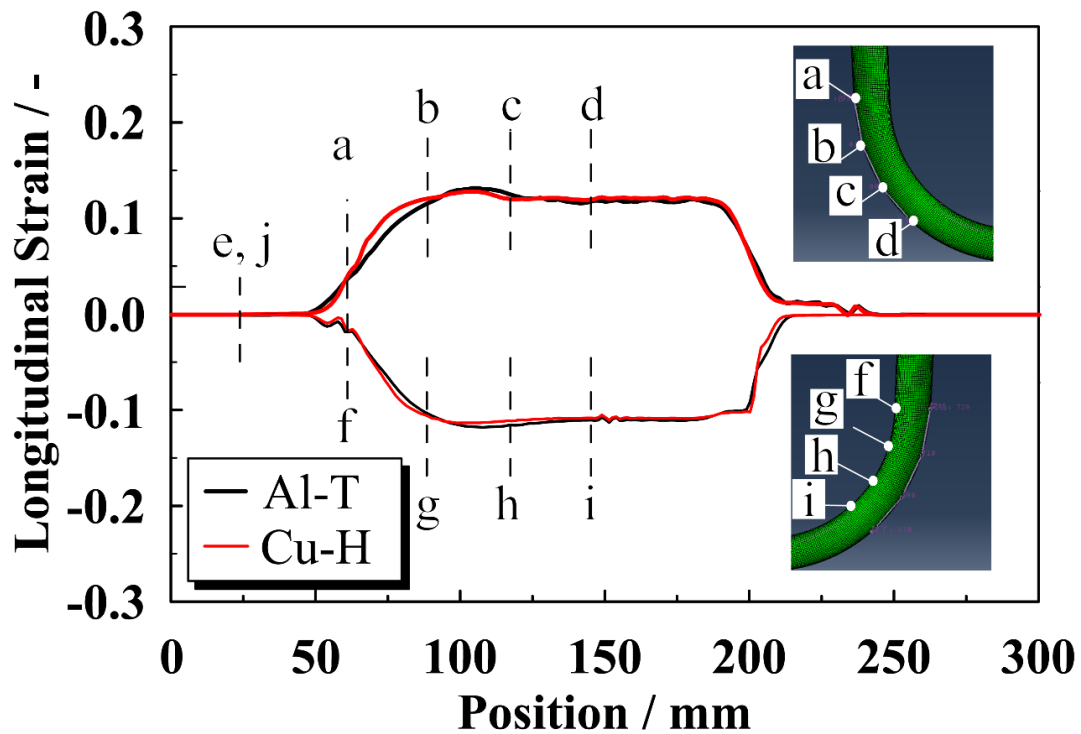


Figure 4-7 Computed stress-strain values for tension and compression with respect to the position of Al-T and Cu-H.

4.3.2 曲げ加工管の電気化学的特性

Figure 4-8(a)と Figure 4-8(c)に、Cu-H の引張側と圧縮側の自然電位の時間変化を示す。すべての測定点で $-0.27\text{ V vs. Ag/AgCl}$ の安定した自然電位が観測され、測定期間中には自然電位の大きな変化は確認されなかった。Figure 4-8(b)と Figure 4-8(d)に、引張側と圧縮側の自然電位のヒストグラムを示す。Figure 4-8(b)と Figure 4-8(d)のデータは、Figure 4-8(a)および Figure 4-8(c)の自然電位から収集した 360 点のデータからなる。x 軸は自然電位のデータ区間を -0.20 V から -0.30 V とし、 0.01 V の階級幅で表し、y 軸は自然電位の頻度を表す。引張側の自然電位は約 -0.27 V であり、その変動は -0.25 V から -0.27 V の範囲内で正規分布に従うことが確認された。圧縮側の自然電位も同様の傾向が見られた。

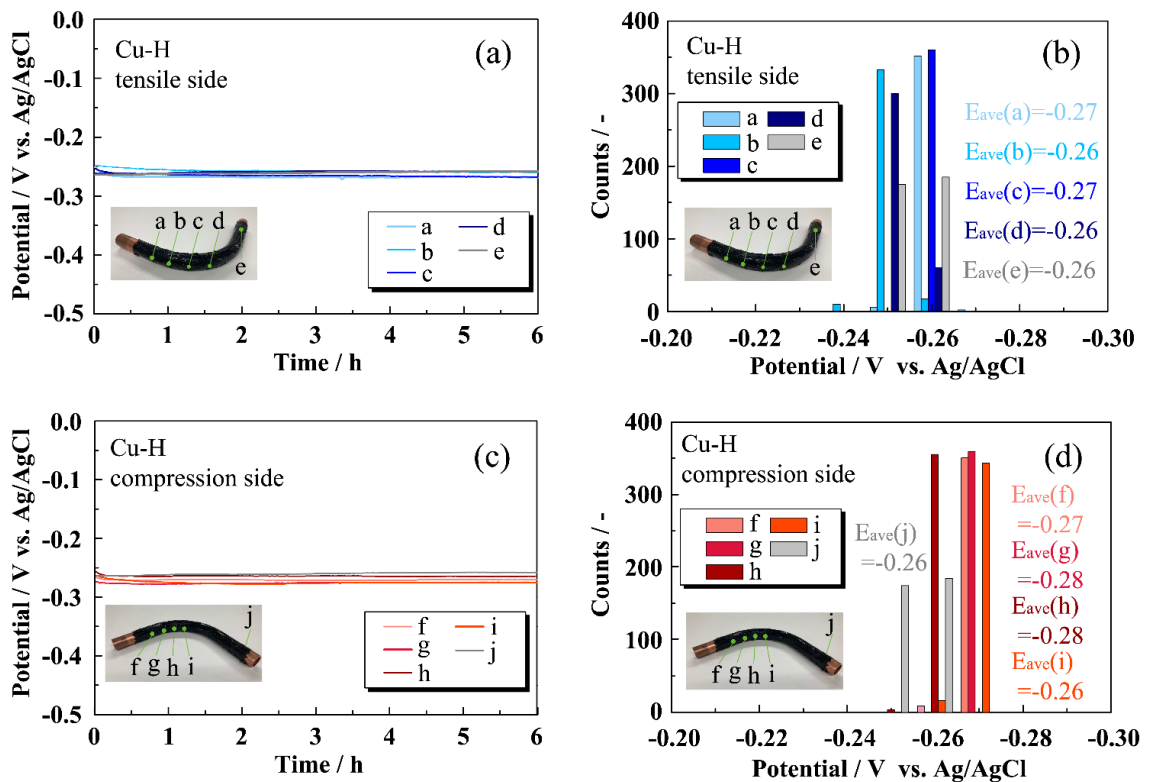


Figure 4-8 Graphs showing electrode potential against Ag/AgCl reference electrode in Cu-H: (a) times dependence of electrode potential changes for four tensile sections and a straight section, (b) histogram between -0.20 V and -0.30 V of electrode potential for four tensile sections and a straight section, (c) times dependence of electrode potential changes for four compression sections and a straight section, (d) histogram between -0.20 V and -0.30 V of electrode potential for four compression sections and a straight section.

Al の自然電位の経時変化を Figure 4-9(a)と Figure 4-9(c)に示す。引張側の測定点 b、c、d では、自然電位の偏差が大きくなることが確認された。Figure 4-9 (a)、(c)の各測定点のデータ 360 点を、データ区間を -0.72 V から -0.82 V とし、 0.01 V の階級幅でヒストグラム化した結果を Figure 4-9(b)、(d)に示す。引張側の自然電位は、曲率が大きくなる測定点 b、c、d は僅かながらに貴な方向に上昇することが確認された。圧縮側では、その傾向は確認されなかった。

Al 合金は、Cu 合金と異なり表面に酸化皮膜を持った合金である⁴⁻³⁵⁾。H. S. Isaacs らの研究成果によれば、酸化皮膜を有する合金は、自然電位の測定中に孔食が生じ、その電位はノイズのように変動する⁴⁻³⁶⁾。本研究の自然電位の測定結果は Cu 合金とは異なり大きく変動しており、本研究で用いた高い塩濃度の環境溶液下では、Al 合金の表面で孔食が生じていることが示唆される。特に引張側では自然電位が貴な方向へシフトすることが観察された。これは曲げ加工によって、酸化皮膜が損傷したため、引張側では僅かに酸化が進んでいると推察される。

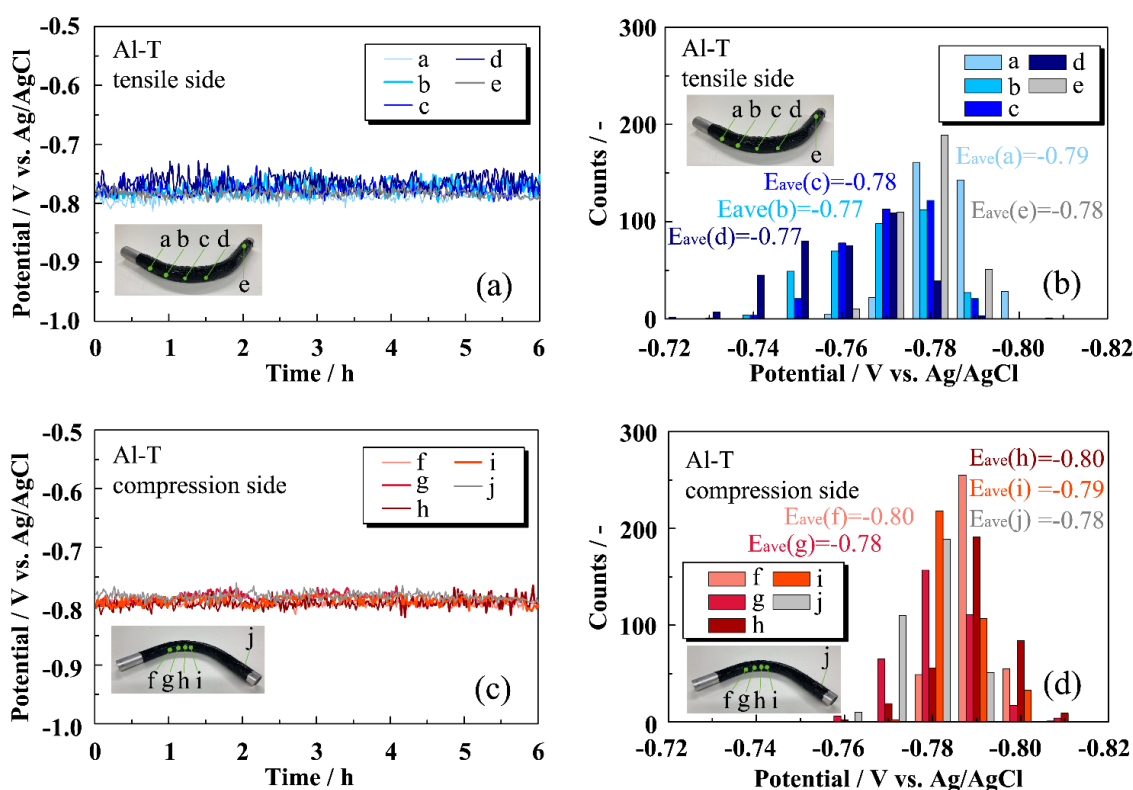


Figure 4-9 Fig shows the electrode potential relative to the Ag/AgCl reference electrode for Al-T: (a) time-dependence of electrode potential for four tension sections and a straight section, (b) histogram of electrode potential between -0.72 V and -0.82 V for four tension sections and a straight section, (c) time-dependence of electrode potential for four compression sections and a straight section, (d) histogram of electrode potential between -0.72 V and -0.82 V for four compression sections and a straight section.

有限要素方法により算出したひずみと自然電位の関係を Figure 4-10 に示す。図中には、測定した電位の標準偏差を図示した。Cu 空調用冷媒配管の自然電位は、引張側、圧縮側ともに、自然電位は、ひずみに関係なく、 -0.27 V である。また、各点ともに自然電位の標準偏差は小さい。Cu 空調用冷媒配管の曲げ加工部では、引張側、圧縮側ともにひずみが均一に分散しており、その結果、自然電位は、一定となったと考えられる。

Al 空調用冷媒配管の引張側、圧縮側ともに、自然電位の平均値は、 -0.78 V 程度であるものの、自然電位の標準偏差は、Cu 空調用冷媒配管に比べて大きい。これは、Al 合金の酸化皮膜の影響であり、自然電位がノイズのように変動したためと考えられる。この傾向は、ひずみが大きい b 点、c 点、d 点で顕著であり、引張側では酸化皮膜が欠損している可能性がある。酸化皮膜の欠損は、Al 合金の局所的な溶解に寄与するとの指摘があり^{4-37), 4-38)}、Al 空調用冷媒配管の引張側では、酸化皮膜が欠損し、これによって応力腐食が進展する可能性が示唆された。

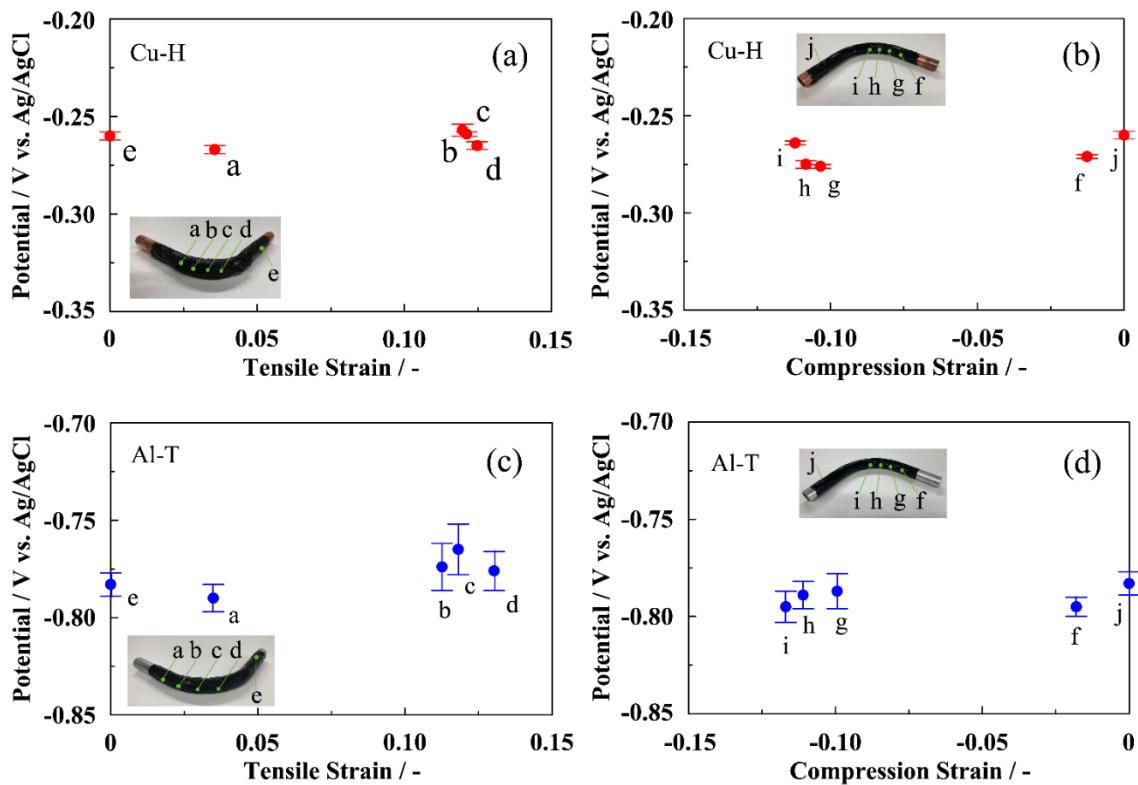


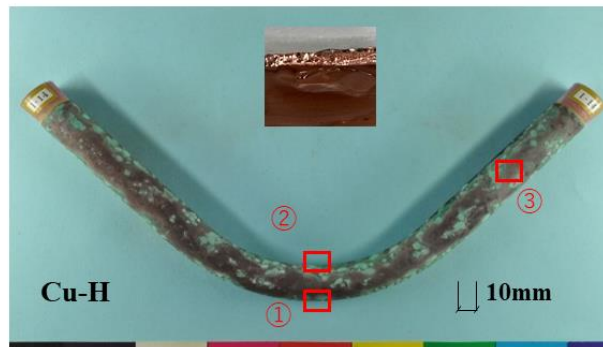
Figure 4-10 Fig shows the electrode potential relative to the Ag/AgCl reference electrode for Cu-H: (a) time-dependence of electrode potential for four tension sections and a straight section, (b) histogram of electrode potential between -0.72 V and -0.82 V for four tension sections and a straight section, (c) time-dependence of electrode potential for four compression sections and a straight section, (d) histogram of electrode potential between -0.72 V and -0.82 V for four compression sections and a straight section.

4.3.3 配管外面の腐食生成物

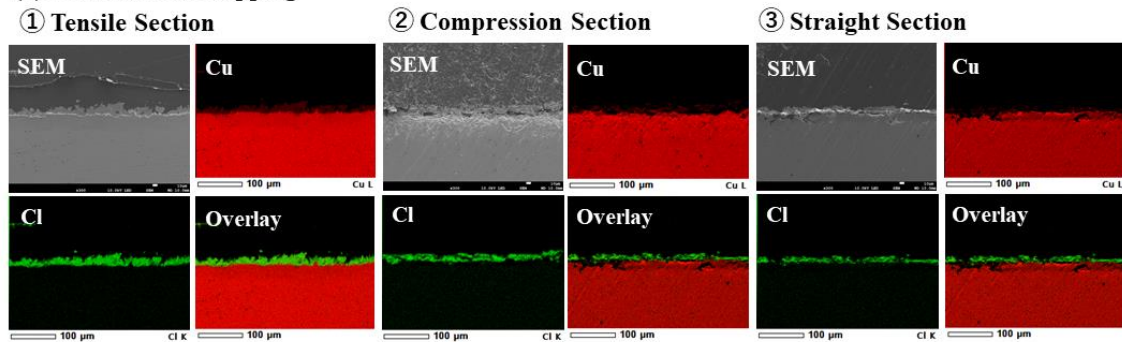
複合サイクル試験を 496 時間行った Cu 空調用冷媒配管の外観を Figure 4-11(a)に示す。Cu 空調用冷媒配管の表面は、全体的には、黒色の腐食生成物に覆われており、所々に緑青が確認された。外観は、引張部、圧縮部、直管部で顕著な差は確認されなかった。Cu 材の表面の色は、腐食によりサーモンピンクから黒色に変化し、最終的には緑色に変色するとの報告がある^{4-39), 4-40)}。本試験の配管表面の変色は、同様の傾向にあり、外観からも Cu 空調用冷媒配管は腐食が進んでいることが確認された。

配管を切り出し、SEM により倍率を 300 倍として観察した二次電子画像を Figure 4-11(b)に示す。引張部、圧縮部、直管部ともに、Cu 空調用冷媒配管の表面は荒れているが、Cu 空調用冷媒配管の母材には、粒界腐食は認められず、Cu 空調用冷媒配管の表面には厚さ 20 μm 程度の腐食生成物が体積していることが確認された。EDX により元素分析を行ったところ、腐食生成物の主成分は、Cl と Cu であることが確認された。Figure 4-11(c)に LIBS による表面分析の結果を示す。LIBS 測定の結果は、各部位で同じ傾向であり、腐食生成物の表面から 4 μm 程度までは、Cu と O の占める割合が多く、それ以降の深さでは、O の割が減少し、Cl の割合が増加していることが確認された。腐食生成物の表面から 20 μm 以降では、Cu のみが検出された。Cu 材の塩水下での腐食は、まず Cu 表面に CuCl が生じ、その後、CuCl が加水分解あるいは水酸化物イオンの酸化還元反応により、CuCl を覆うように Cu₂O が生成することが知られている⁴⁻⁴¹⁾。本試験の腐食生成物からは、Cu、Cl、O が検出されており、腐食生成物は、CuCl や Cu₂O であることが推察された。また、Cu 空調用冷媒配管の曲げ加工部は、直管部、曲げ加工部で、電気化学的特性が同じであったため、SEM-EDX や LIBS の結果は、いずれの部位でも、同様の傾向を示したと考えられる。

(a) Appearance



(b) SEM & EDX mapping



(c) LIBS

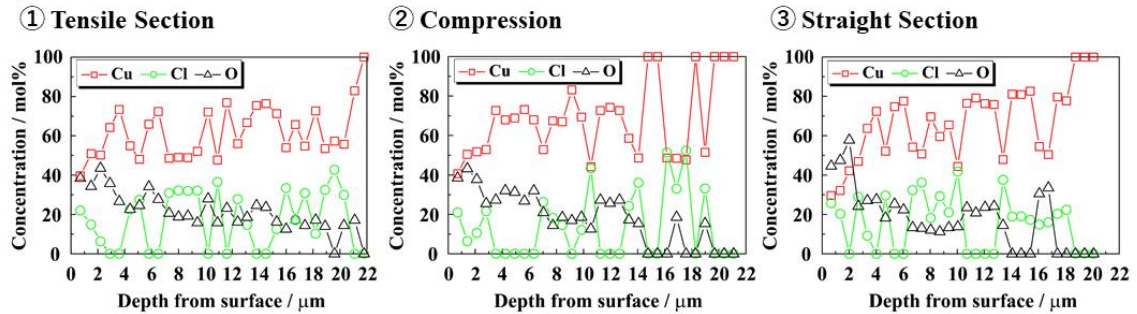
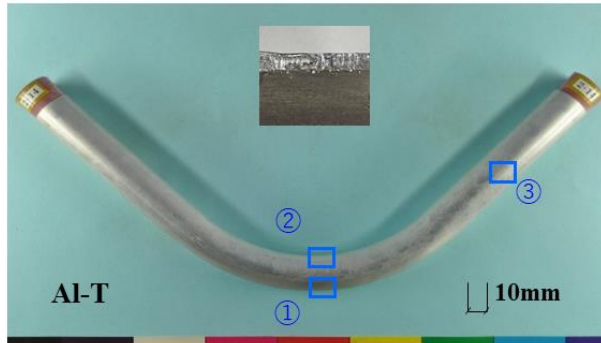


Figure 4-11 After 496 hours of accelerated test, the following results were obtained for tensile, compression, and straight sections of Cu-H: (a) Appearance, (b) Cross-sectional observation and mapping by SEM-EDX, (c) Analysis of corrosion products on the surface in the depth direction by LIBS.

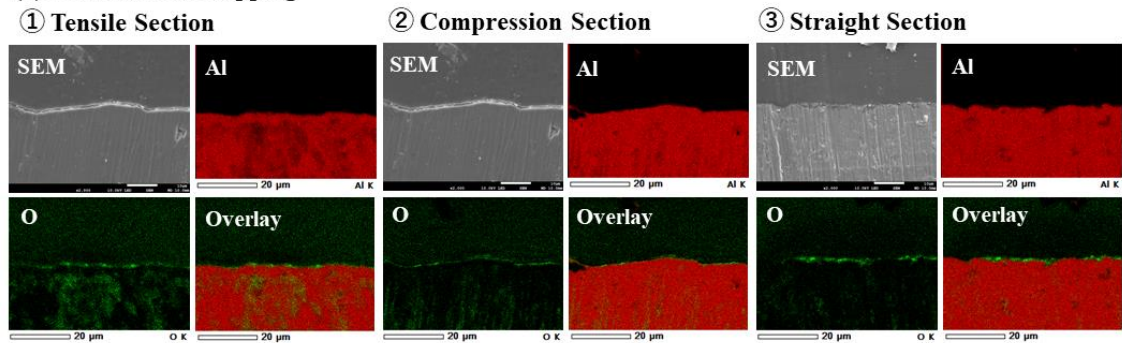
複合サイクル試験を 496 時間行った Al 空調用冷媒配管の外観を Figure 4-12(a)に示す。Al 空調用冷媒配管の表面は、引張、圧縮、直管で顕著な差は見られないものの、これらの表面は、初期に比べて、配管全体が白く変色した。Al 材の表面は、噴霧された NaCl 水溶液と反応し、表面にはアルミナが生成したため、白色に変化したと考えられる⁴⁴²⁾。Al の配管を切り出し、SEM により倍率を 2000 倍として観察した二次電子画像を Figure 4-12(b)に示す。引張部、圧縮部、直管部ともに、Al 空調用冷媒配管の表面には 2 μm 程度の薄い腐食生成物が体積しているが、観察面では大きな孔食や母材の粒界腐食は観察されなかった。腐食生成物は、EDX で分析を行ったところ、その主成分は、O であることが確認された。LIBS による表面分析の結果を Figure 4-12(c)に示す。LIBS 測定の結果も、各部位で同じ傾向にあった。腐食生成物の表面から 2.5 μm までは、Al と O が多く検出された。表面分析の結果では、微量の Si が検出されたが、これは Al-Mg-Si 合金^{443), 444)}の金属間化合物である Mg_2Si の影響と推察される。Si は Mg によりも蒸発しやすいため、Si が選択的に検出されたと考えられる。Al 合金の酸化皮膜は、まず陰イオンが吸着し、吸着した陰イオンが酸化アルミニウムと反応し、皮膜が薄膜化する。そして、皮膜が欠損したところでは、孔食が生ずる⁴⁴⁵⁾。このように、Al の酸化皮膜は、Cl に対して脆弱である。本試験の結果から、Al は Cl をほぼ含んでおらず、皮膜の欠損には至っていないことが示唆される。自然電位測定のように、常に強い塩分に曝される環境では、塩素が Al 曲げ配管の表面に深刻なダメージを与える可能性がある。一方、実際の環境を模擬した複合サイクル試験では、配管表面が濡れる乾く過程を繰り返すため、この過程で酸化皮膜が再形成され、Al 空調用冷媒配管の曲げ配管の表面の損傷は影響が小さかったと考えられる。このことから、Al 空調用冷媒配管を曲げ加工した配管は実用上問題ないことが本研究により実証された。

複合サイクル試験の 496 時間は沖縄の塩害環境で 1 年半相当⁴⁴⁶⁾、愛知県刈谷市で約 20 年に相当するという報告がある⁴⁴⁷⁾。本試験結果から、Al 合金の曲げ部は、内陸部では、20 年程度の耐久性があることが確認された。

(a) Appearance



(b) SEM & EDX mapping



(c) LIBS

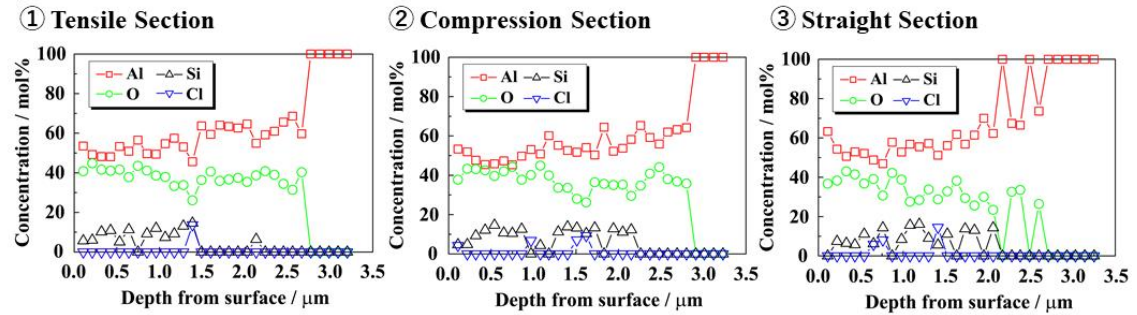


Figure 4-12 After 496 hours of accelerated test, the following results were obtained for tensile, compression, and straight sections of Al-T: (a) Appearance, (b) Cross-sectional observation and mapping by SEM-EDX, (c) Analysis of corrosion products on the surface in the depth direction by LIBS.

4.4 まとめ

実施工の配管では、直管ばかりでなく、曲げ加工管が使用される。そこで、本研究では、曲げ加工した Al 空調用冷媒配管の実用性を確認するために、曲げ加工し引張応力が生じている Al 空調用冷媒配管と Cu 空調用冷媒配管の機械的、電気化学的特性、耐候性を調査した。実用上の曲げ加工範囲内では、Al 空調用冷媒配管と Cu 空調用冷媒配管は材料特性に依存せず、ほぼ同様の機械的特性であった。また、電気化学的特性からは Al 空調用冷媒配管の引張側の曲げ加工部は、僅かながらではあるが、酸化皮膜が欠損していることが確認された。一方で、実使用環境を模擬した複合サイクル試験（加速劣化試験）を実施したサンプルの断面観察からは、Al 空調用冷媒配管、Cu 空調用冷媒配管ともに曲げ加工部での顕著な腐食は確認されなかった。自然電位を測定したような配管表面が常時、塩濃度が高い NaCl 水溶液に晒される環境では、Al 空調用冷媒配管の酸化皮膜が破壊されるため、重大な損傷を引き起こす可能性がある。一方、実際の使用環境を再現した複合サイクル試験では、Al 空調用冷媒配管の表面では、湿った状態から乾燥する状態を繰り返すため、この過程において、酸化皮膜が再形成されたと考えられる。このため、Al 空調用冷媒配管の曲げ加工部の損傷は最小限に抑えられたと考えられる。これらの結果から、Al 合金の曲げ配管が実用的に使用可能であることが見出された。

次章では、湿った状態と乾燥した状態が繰り返されるのではなく、常に配管表面が濡れている状態について検討する。

4.5 参考文献

- 4-1) S. Uchiyama, S. Uemura, K. Hiraoka, Y. Kimura, S. Seki, *Mater. Corros.*, **2022**, 74, 344.
- 4-2) W.S. Miller, L. Zhuang, J. Bottema, A.J. Wittebrood, P. De Smet, A. Haszler, A. Vieregge, *Mater. Sci. Eng.*, **2000**, 280, 37.
- 4-3) T. Dursun, C. Soutis, *Mater. Des.*, **2014**, 56, 862.
- 4-4) A. Heinz, A. Haszler, C. Keidel, S. Moldenhauer, R. Benedictus, W.S. Miller, *Mater. Sci. Eng.*, **2000**, A280, 102.
- 4-5) D. Ashkenazi, *Technol. Forecast. & Soc. Change*, **2019**, 143, 101.
- 4-6) A.M.A. El-Hameed, Y.A. Abdel-Aziz, *J. Adv. Res. Appl. Sci. Eng. Technol.*, **2021**, 22, 1.
- 4-7) K. Sugimoto, Y. Sawada, S. Morioka, *Trans. Jpn. Inst. Met.*, **1972**, 13, 345.
- 4-8) H. Yoshioka, S. Yoshida, A. Kawashima, K. Asami, K. Hashimoto, *Corros. Sci.*, **1986**, 26, 795.
- 4-9) W. Martienssen, H. Warlimont, *Springer Handbook of Materials data (6, Aluminum and Aluminum Alloys)*, **2018**, 157-193.
- 4-10) H.M.M.A. Rashed, A.K.M.B. Rashid, *Comprehensive Mater. Finishing*, **2017**, 2, 337.
- 4-11) M. Beccali, M. Cellura, P. Finocchiaro, F. Guarino, S. Longo, B. Nocke, *Ener. Procedia*, **2012**, 30, 893.
- 4-12) U. Khan, R. Zevenhoven, L. Stougie, T. Tveit, *Clean. Environ. Syst.*, **2023**, 8, 100105.
- 4-13) J. Litardo, D. Gomez, A. Boero, R. Hidalgo-Leon, G. Soriano, A.D. Ramirez, *Ener. Build.*, **2023**, 296, 113415.
- 4-14) R. Braun, *Materwiss Werksttech*, **2007**, 38, 674.
- 4-15) D.R. Arnott, W.J. Baxte, S.R. Rouze, *J. Electrochem. Soc.*, **1982**, 129, 2660.
- 4-16) M.O. Speidel, *Metall. Mater. Trans.*, **1975**, 6A, 631.
- 4-17) R. Braun, *Int. J. Mater. Res.*, **2010**, 101, 658.
- 4-18) T. D. Burleigh, *Corrosion*, **1991**, 47, 89.
- 4-19) S. Hirosawa, Y. Oguri, T. Sato, *Mater. Trans.*, **2005**, 46, 1230.
- 4-20) F. Menan, G. Henaff, *Int. J. Fatigue*, **2009**, 31, 1684.
- 4-21) E.H. Dix, JR W.A. Anderson, M.B. Shumaker, *Corrosion*, **1959**, 15, 19.
- 4-22) K. Hirayama, H. Toda, D. Fu, R. Masunaga, H. Su, K. Shimizu, A. Takeuchi, M. Uesugi, *Corros. Sci.*, **2021**, 184, 109343.
- 4-23) W. Xu, Y.C. Xin, B. Zhang, X.Y. Li, *Acta Mater.*, **2022**, 225, 117607.
- 4-24) J. Albrecht, A.W. Thompson, I.M. Bernstein, *Metallurgical Trans. A*, **1979**, 10A, 1759.
- 4-25) M. Talianker, B. Cina, *Metallurgical Trans. A*, **1989**, 20A, 2087.
- 4-26) Refrigeration Safety Regulations (in Japanese),
<https://www.meti.go.jp/policy/tsutatsutou/tuuti1/TS4-1.pdf>.
- 4-27) Y. Murakami, *J. Jpn. Inst. Light Met.*, **1981**, 31, 748.

- 4-28) L.P. Troeger, E.A. Starke Jr, *Mater. Sci. Eng.*, **2000**, A277, 102.
- 4-29) W.J. Liang, P.A. Rometsch, L.F. Cao, N. Birbilis, *Corros. Sci.*, **2013**, 76, 119.
- 4-30) X. Liu, G.S. Frankel, B. Zoofan, S.I. Rokhlin, *Corros. Sci.*, **2004**, 46, 405.
- 4-31) G. Mori, D. Scherer, S. Schwentenwein, P. Warbichler, *Corros. Sci.*, **2005**, 47, 2099.
- 4-32) T. Nakajima, H. Tanimura, K. Fukukami, K. Murase, *Zairyo to Kankyo / Corrosion Engineering*, **2023**, 72, 259 (in Japanese).
- 4-33) J.L. McDougall, M.E. Stevenson, *J. Fail. Anal.*, **2005**, Prev. 5, 13.
- 4-34) H. Chae, H. Wang, M. Hong, W. Kim, J. Kim, H. Kim, S. Lee, *Met. Mater. Int.*, **2020**, 26, 989.
- 4-35) D. Fuente, E. Otero-Huerta, M. Morcillo, *Corros. Sci.*, **2007**, 49, 3134.
- 4-36) H.S. Isaacs, C. Scheffey, R. Huangc, *ECS Trans.*, **2008**, 11, 1.
- 4-37) C. A. Loto, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, **2017**, 93, 3567.
- 4-38) C. A. Loto, R. A. Cottis, *Corrosion*, **1989**, 45, 136.
- 4-39) T.E. Graedel, K. Nassau, J.P. Franey, *Corros. Sci.*, **1987**, 27, 639.
- 4-40) K.P. FitzGerald, J. Nairn, G. Skennerton, A. Atrens, *Corros. Sci.* **2006**, 48, 2480.
- 4-41) A.E. Warraky, H.A.E. Shayeb, E.M. Sherif, *Anti-Corros. Methods Mater.* **2004**, 51, 52.
- 4-42) A.M. Abyzov, *Refract. Ind. Ceram.*, **2019**, 60, 24.
- 4-43) B. Milkereit, N. Wanderka, C. Schick, O. Kessler, *Mater. Sci. Eng.*, **2012**, A 550 87.
- 4-44) K. Otori, *Keikinzoku / Journal of Japan Institute of Light Metals* , **1988**, 38, 748-763 4-44 (in Japanese).
- 4-45) R.T. Foley, *Corrosion* ,**1986**, 42, 277.
- 4-46) S .Suga, *Rust Prevention & Control Japan*, **1994**, 38,142 (in Japanese).
- 4-47) N. Hayashi, Y. Yamashita, H. Kobayashi, Y. Kataoka, *Research Report of Aichi Center for Industry and Science Technology*, **2014**, 14 (in Japanese).

第5章 保温材下に着目した配管外側の腐食劣化挙動

5.1 緒言

日本国内の空調用冷媒配管には、加工容易性・良好な耐食性⁵⁻¹⁾から主に銅(Cu)^{5-2), 5-3)}が用いられるが、Cuは中国などの新興国の大量消費により価格が高騰し、資源が枯渇することが危惧されている^{5-4), 5-5)}。そこで我々は、耐候性に優れ、軽量^{5-6), 5-7)}で、資源が豊富なアルミニウム(Al)⁵⁻⁸⁾に着目し、Alの空調用冷媒配管への適用を検討している⁵⁻⁹⁾。第3章で論じたように、Al空調用冷媒配管の腐食劣化挙動を把握する目的で、筆者らは、まず初めに、施工配管の直管部や曲げ配管に着目し、加速劣化試験を行った。施工配管の直管部では、配管内側(冷媒通過箇所)、外側(大気暴露箇所)で腐食要因を整理し、其々の要因に応じた加速劣化試験を行った⁵⁻⁹⁾。これにより、Al空調用冷媒配管は、Cu空調用冷媒配管と同等以上の耐候性を有することを確認した。また、第4章で論じたように、実機施工では、直管ばかりでなく曲げ加工した施工配管を用いることが多いことから、Al空調用冷媒配管とCu空調用冷媒配管を機械式ベンダーで曲げ加工し、曲げ箇所毎に引張応力又は圧縮応力が掛かった状態での電気化学的・機械的特性や耐候性を把握した。これにより、Al空調用冷媒配管の曲げ加工管は、Cu空調用冷媒配管の曲げ加工管と同程度以上の耐候性を有することを確認した⁵⁻¹⁰⁾。

一方、通常の冷媒配管は、保温材が被覆された状態で使用される。また、屋外配管では、結露、凍結、熱損傷や熱吸収の防止、紫外線や雨風からの保護、外部からの衝撃からの保護を目的に金属製(ステンレスや亜鉛鋼板)や樹脂製のラッキングが、保温材を被覆した配管の外側に施工される。しかしながら、このラッキングの一部が損傷し、さらに、保温材に局所的な損傷が生ずると、そこから雨水などが侵入し、保温材の内側では、腐食因子が濃縮され、配管表面に深刻な腐食を生ずる可能性がある。この腐食は、保温材下の腐食(Corrosion under insulation : CUI)と呼ばれている^{5-11), 5-12)}。CUIは、通常、断熱材で覆われた機器配管システム、压力容器、タンクなどで発生する。CUIは、金属系配管の外表面で生ずるため、配管の内部で生ずる腐食とは異なり外面腐食である。しかしながら、金属系配管の表面は、保温材の内側に接しているため、保温材下の腐食と呼ばれている⁵⁻¹³⁾。

CUIの根本原因は、水や凝縮した水分が保温材に浸透することである。CUIは材料劣化の観点から重要な問題であるが、機器のメンテナンスや交換に伴う損失にもつながり、石油や化学処理プラントでは、財政的な損害からも重要な問題である⁵⁻¹⁴⁾⁻⁵⁻¹⁷⁾。

化学処理プラントにおいて1970年代以前は、断熱材は作業者の安全を確保するために、主に150℃以上の高温用途で使用されており、高温での水分蒸発によりCUI関連の問題は生じなかった。その後、1970年代のオイルショックを契機に、エネルギーコストを削減することを目的に、保温材は、150℃以下の温度で配管や容器に適用することが一般的となった。その結果、低温では水分が蒸発せずに、保温材が水分を吸収し、金属表面が長期間濡れた状態になることでCUIが生じ、CUIはより一般的な問題として顕在化した⁵⁻¹³⁾。

第3章で述べたように、冷媒配管は最高使用温度120℃で使用されるが、室外機と室内

機のガス配管には 50℃から 70℃程度の冷媒ガスが流れる。大久保⁵⁻¹⁸⁾によれば、加温下では保温材の吸水量は増加し、特に 60℃以上では、その傾向は顕著となるとの報告がある。また、保温材の吸水量は、配管設備の使用時間と共に増加し、使用時間が 10 年以上では、特に顕著となる⁵⁻¹⁹⁾。このため、冷媒配管においても、保温材が水分を吸収することで、配管外表面に損傷を与える可能性がある。また、冷媒配管に用いられる保温材には微量の Cl⁻イオンが、含まれるとの報告⁵⁻²⁰⁾があり、Al 配管と同様に酸化皮膜を有するステンレス配管では保温材に含まれる微量の Cl⁻イオンにより配管にクラッキングが生じたとの報告⁵⁻²¹⁾がある。このため、Al 空調用冷媒配管の保温材でも、腐食因子が濃縮され、配管外面の損傷が、加速されることが懸念される。

Cu 空調用冷媒配管は、アンモニアにより応力腐食が顕在化⁵⁻²¹⁾するが、Cu の空調用冷媒配管において、製造時に保温材に含有されたアンモニアにより設備の使用から僅か数年で、配管の応力腐食が生じたとの報告^{5-23),5-24)}がある。Cu 空調用冷媒配管と同様に Al 空調用冷媒配管においても、CUI による腐食劣化挙動を把握することは、Al 空調用冷媒配管を長期に使用するためには、重要である。

そこで、本研究では、保温材が十分に水分を含み、配管と保温材の接触面が、配管の外表面に損傷を与えることを想定して、保温材で被覆した Al 空調用冷媒配管、Cu 空調用冷媒配管を NaCl 水溶液に浸漬した。NaCl 水溶液への浸漬では、配管は、曲げ加工した配管とした。また、冷媒配管の一部(機器と配管の接続部)では、Cu 配管が用いられていることから Cu 空調用冷媒配管と Al 空調用冷媒配管を接続した配管もサンプルとして使用した。保温材は国内の冷媒配管に多く用いられるポリエチレンフォーム⁵⁻²⁵⁾と、国内の冷蔵用の冷媒配管、例えばコンビニエンスストアなどの冷蔵用の冷媒配管に用いられるエチレンプロピレンゴム⁵⁻²⁶⁾を使用した。これらの材料を NaCl 水溶液に浸漬した後、配管表面と配管断面を分析・評価することで、保温材下における Al 空調用冷媒配管、Cu 空調用冷媒配管並びに Al 空調用冷媒配管と Cu 空調用冷媒配管の接続における腐食劣化挙動を把握することを目的とした。

5.2 実験方法

5.2.1 配管材料

本研究で使用した Al 合金と Cu 合金は、日本国内で入手可能な配管材料である。Al 合金は JIS H4080⁵⁻²⁷⁾に準拠した A6063-T83 を使用し、Cu 合金は JIS H3300⁵⁻²⁸⁾に準拠した C1220-1/2H を使用した。

Al 合金の化学成分を Table 5-1 に示す。A6063-T83 は、熱処理材であり、容体化処理後に冷間加工を行い、時効効果処理を行った材料である。A6063-T83 は、容体化処理、時効効果処理により、その結晶構造は β 相で安定し、Al 合金の表面には、金属間化合物の Mg_2Si が析出する⁵⁻²⁹⁾。Cu 合金の化学成分を Table 5-2 に示す。Cu 材は、Cu にリン(P)が添加された材料で、加工硬化処理(1/2H)が施された材料である⁵⁻³⁰⁾。Al 配管と Cu 配管は、其々長さ 40 cm の配管を機械式ベンダーにより 90°に曲げ加工し、その後、浸漬容器(210 mm×145 mm×95 mm)に収納するために端部を切断し、保温材で被覆した。

また、実施工の一部では、Al 空調用冷媒配管と Cu 空調用冷媒配管を接続することから、Al 配管と Cu 配管の直管を市販の Al 冷媒配管用の継手で接続し、継手部分には、ポリオレフィン製の熱収縮チューブを施した後に、保温材を被覆した。

Table 5-1: Chemical Composition Ratio of Aluminum Alloys in Mass Percent (%)

Alloy	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
A6063-T83	0.20-0.60	0.35	0.10 >	0.10 >	0.45-0.9	0.10 >	0.10 >	0.10 >	> XX

Table 5-2: Chemical Composition Ratio of Copper Alloys in Mass Percent (%)

Alloy	Cu	P
C1220-1/2H	99.90<	0.015-0.040



Figure 5-1 Appearance for test samples (a) bent Aluminum pipe (Al), (b) bent Copper pipe (Cu), (c) connecting Aluminum and Copper pipe (Al-Cu).

5.2.2 保温材

保温材は、ポリエチレンフォーム(PE)⁵⁻²⁵と、エチレンプロピレンゴム(EPDM)⁵⁻²⁶を使用した。施工時には、PEの保温材は、厚さが20 mmと10 mmの保温材が使用される。この保温材の厚みによる腐食劣化挙動の違いを確認するために、2種の厚さの保温材を試験材料として用いた。EPDMは、施工時には、厚さ9 mmの保温材が使用されるため、この厚さの保温材を使用した。各保温材の長さは100 mmとした。Al空調用冷媒配管とCu空調用冷媒配管の曲げ加工管のサンプルは、其々PE(t=10 mm 及び t=20 mm)とEPDM(t=9 mm)の保温材を被覆した。Al空調用冷媒配管とCu空調用冷媒配管を接続しサンプルは、PE(t=20 mm)とEPDM(t=9 mm)の保温材を被覆した。

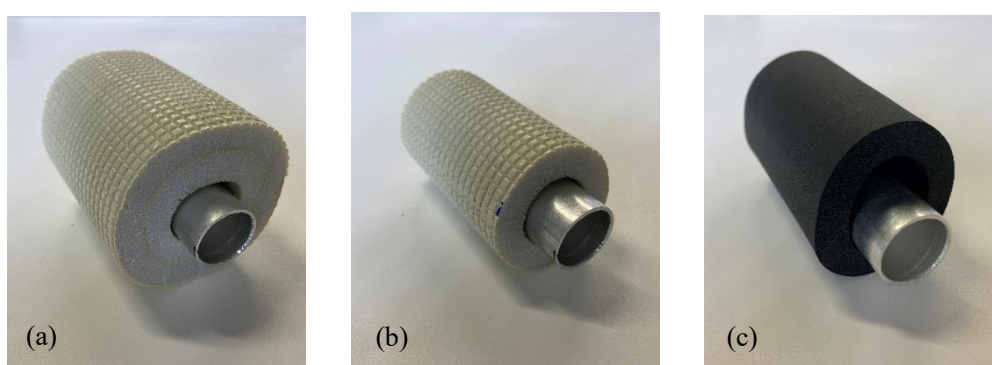


Figure 5-2 Appearances of insulation (a) Polyethylene foams $t=20$ mm, (b) Polyethylene foams $t=10$ mm, (c) Ethylene-propylene rubber $t=9$ mm.

5.2.3 保温材の吸水量確認試験

保温材の吸水量を確認することを目的に、事前に体積を測定した保温材を3.5 wt.%のNaCl水溶液に8時間浸漬し、浸漬前後で電子天秤(BCE2241-1SJP, SARTORIUS)により重量を測定した。NaCl水溶液の温度は、20 °C、35 °C、55 °C、70 °Cとし、温度による吸水性の違いを確認した。また、保温材の空隙の大きさを確認する目的で、マイクロ스코プ(VHX-7000, Keyence)により保温材の断面を観察した。

5.2.4 NaCl 水溶液を用いた浸漬試験

浸漬試験では、機械式ベンダーで曲げ加工をした Cu 空調用冷媒配管と Al 空調用冷媒配管を保温材で被覆し、3.5 wt.%の NaCl 水溶液に浸漬した。浸漬時の NaCl 水溶液の温度は 70 °Cとし、浸漬時間は、8 時間、144 時間、360 時間、720 時間とした(Figure 5-3)。各時間において、配管表面の腐食挙動を確認する目的で外観観察を行うと共に、配管表面をマイクロスコープ(VHX-7000, Keyence)により観察した。また、配管表面の腐食生成物の特性を把握する目的で、レーザー誘起ブレイクダウン法 Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS: EA-320, Keyence)による表面分析を行った。また、経過時間 720 時間の試験体は、サンプルを 10 mm×10 mm 程度に切り出し（曲げ加工管は引張側を切り出し）、Scanning electron microscopy (SEM :JSM-7200F, JEOL)による配管断面の観察ならびに Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX:JED-2300F, JEOL)による配管断面の元素分析を行った。また、深さ方向の腐食生成物の特性を把握する目的で、Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS: EA-320, Keyence)による元素分析を行った。

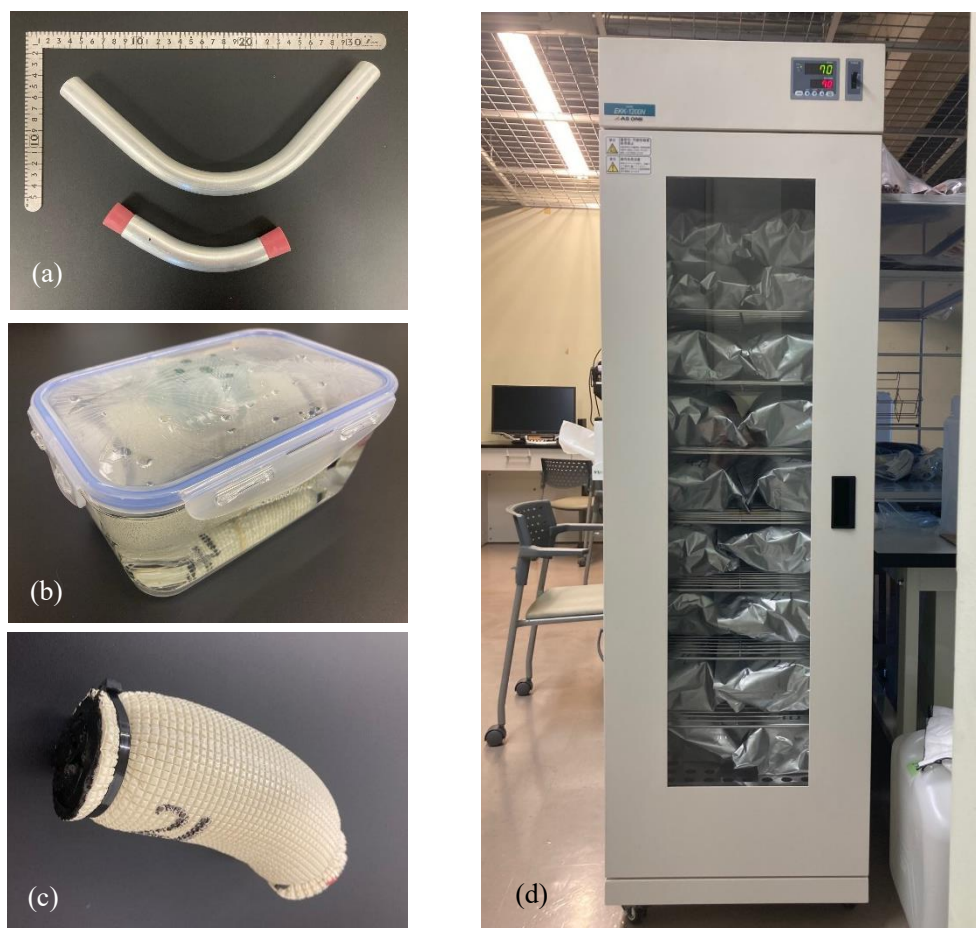


Figure 5-3 Appearance of immersion test: (a) bent pipe, (b) bent pipe with thermal insulation, (c) immersion of bent pipe with thermal insulation in 3.5 wt.% NaCl, (d) Storage in a thermostatic bath at 70°C.

5.3 実験結果と考察

5.3.1 保温材の吸水量の確認

保温材の吸水量とマイクロスコープで観察した保温材の断面を Figure 5-4 に示す。保温材を各温度で、8 時間浸漬したところ、いずれの保温材も 55 °C 以上で、吸水量が増加することが確認された。保温材の種類で比較すると、いずれの温度においても、EPDM($t=9$ mm)、PE($t=10$ mm)、PE($t=20$ mm)の順に吸水量は増加した。PE($t=10$ mm)と PE($t=20$ mm)の吸水量の差は、材料固有の厚さと考えられる。一方で、PE と EPDM の吸水量の差は、材料の構造の差と考えられる。Figure 5-4(b)に PE と EPDM の断面構造を示す。Figure 5-4(b)のごとく EPDM は、PE と異なり独立気泡体からなり、其々の気泡壁は厚い。この構造体の差により、EPDM は PE よりも水分の吸水量が小さくなったと考えられる。

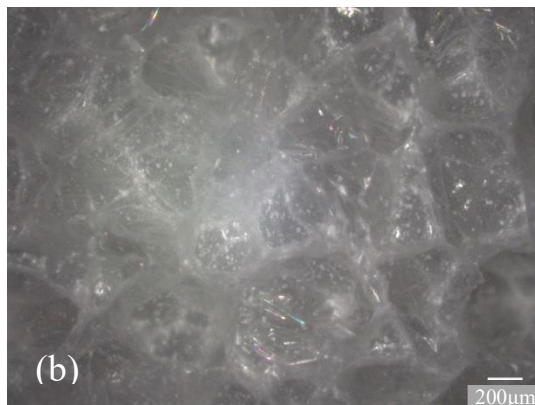
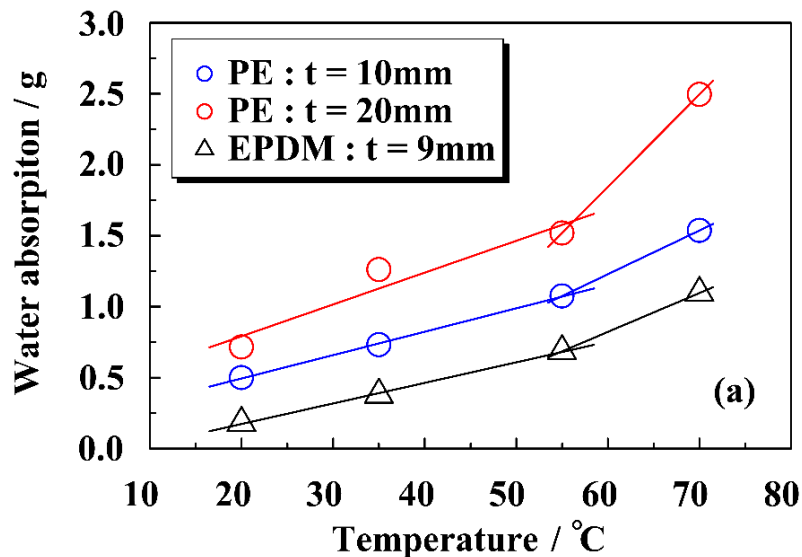


Figure 5-4 Water absorption characteristics of insulation material after immersion in a 3.5 wt.% NaCl aqueous solution for 8 hours: (a) total water absorption, (b) cross-sectional structure of PE thermal insulation, (c) cross-sectional structure of EPDM thermal insulation.

5.3.2 保温材の種類ごとの曲げ配管の外観の変化

3.5 wt.%の NaCl 水溶液に 720 時間浸漬した Cu 空調用冷媒配管と Al 空調用冷媒配管の保温材の種類ごとの腐食状況を Figure 5-5 に示す。Cu 空調用冷媒配管は、いずれの保温材においても、配管表面は黒色に変色した。この変色は、PE(t=20 mm)で顕著であり、このサンプルの端部は緑色に変色した。Al 空調用冷媒配管の EPDM(t=9 mm)は、配管表面が白色に変色した。Al 空調用冷媒配管の PE(t=10 mm)と PE(t=20 mm)の配管表面は白色に変色すると共に、配管表面の一部は、灰色に変色しており、この傾向は PE(t=20 mm)で顕著であった。Cu 空調用冷媒配管、Al 空調用冷媒配管共に PE(t=20 mm)における配管表面の変色が著しいことが確認された。本研究においては、PE(t=20 mm)は、最も NaCl 水溶液を吸水するため、これにより Al 空調用冷媒配管、Cu 空調用冷媒配管の表面の腐食が顕著であったと考えられる。

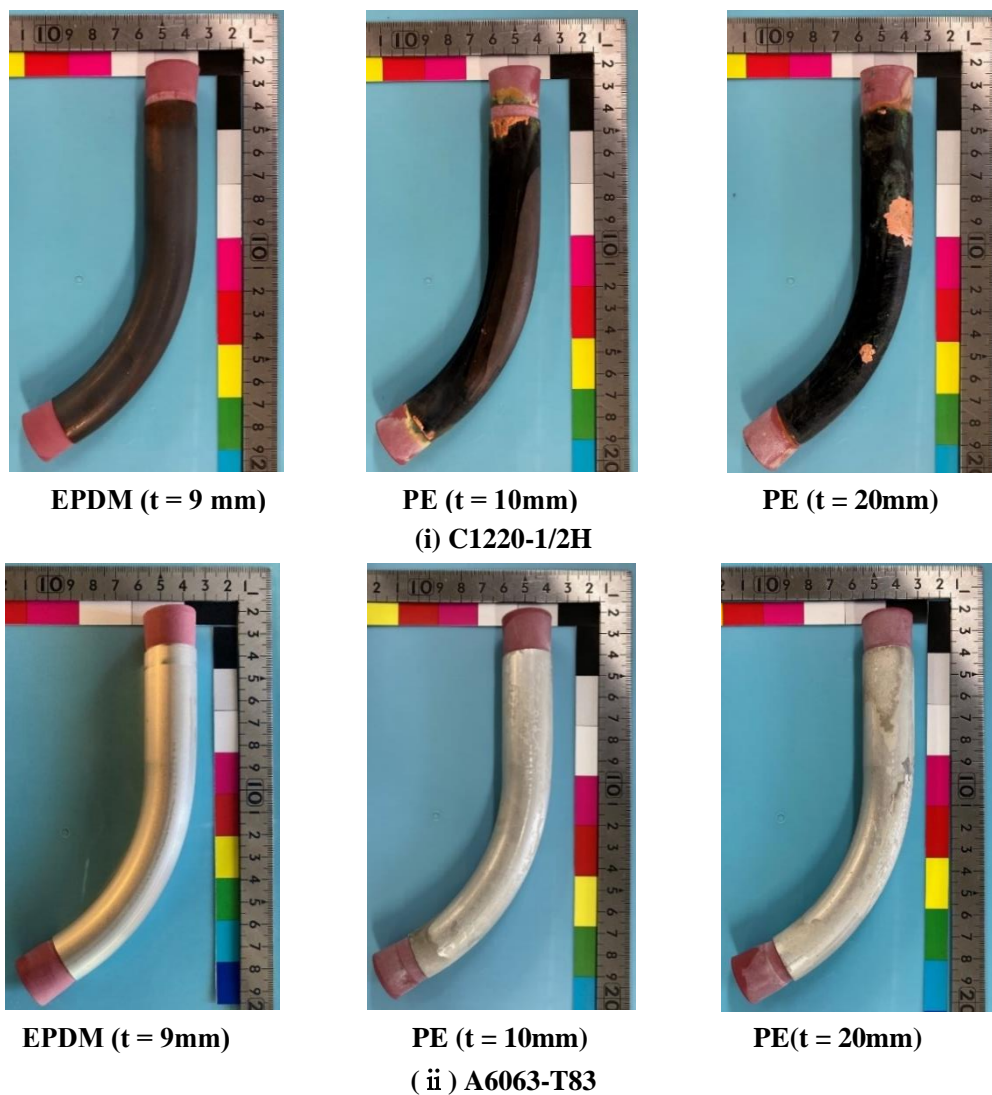


Figure 5-5 Corrosion degradation of Al and Cu piping of each insulation after 720 h immersion tests in 3.5 wt.% NaCl solution.

5.3.3 経過時間ごとの Cu・Al 曲げ配管の外観の変化

浸漬試験において、最も表面の腐食が著しかった PE($t=20$ mm)における Cu 空調用冷媒配管と Al 空調用冷媒配管の経過時間ごとの劣化状況を Figure 5-6 に示す。Cu 空調用冷媒配管は、時間と共に光沢が薄れ、表面が黒く変色した。Cu 材の表面の色の変化は、サーモンピンクから黒色に変化し、最終的には緑色に変色するとの報告がある⁵⁻³¹。Cu 材の塩水下での腐食は、まず Cu 表面に CuCl が生じ、その後、CuCl が加水分解あるいは水酸化物イオンの酸化還元反応により、CuCl を覆うように Cu₂O が生成する⁵⁻³²。Cu₂O は酸化し黒色に変色し、CuCl は酸化により緑色に変色する。本研究の経過時間ごとの外観は、同様の経過を示していると考えることができる。

Al 空調用冷媒配管は、時間と共に光沢が薄れ、表面が白色に変化した。Al は、酸化皮膜で覆われている。酸化皮膜は、透明なため、Al 材は、初期には鮮やかな銀色を示す。その後、Al 材の表面は、NaCl 水溶液と反応し、水和酸化物が生成する。時間経過と共に、Al 空調用冷媒配管表面に生成したこの水和酸化物は酸化しベーマイトとなり、配管表面は白色や灰色に変化したと考えられる。

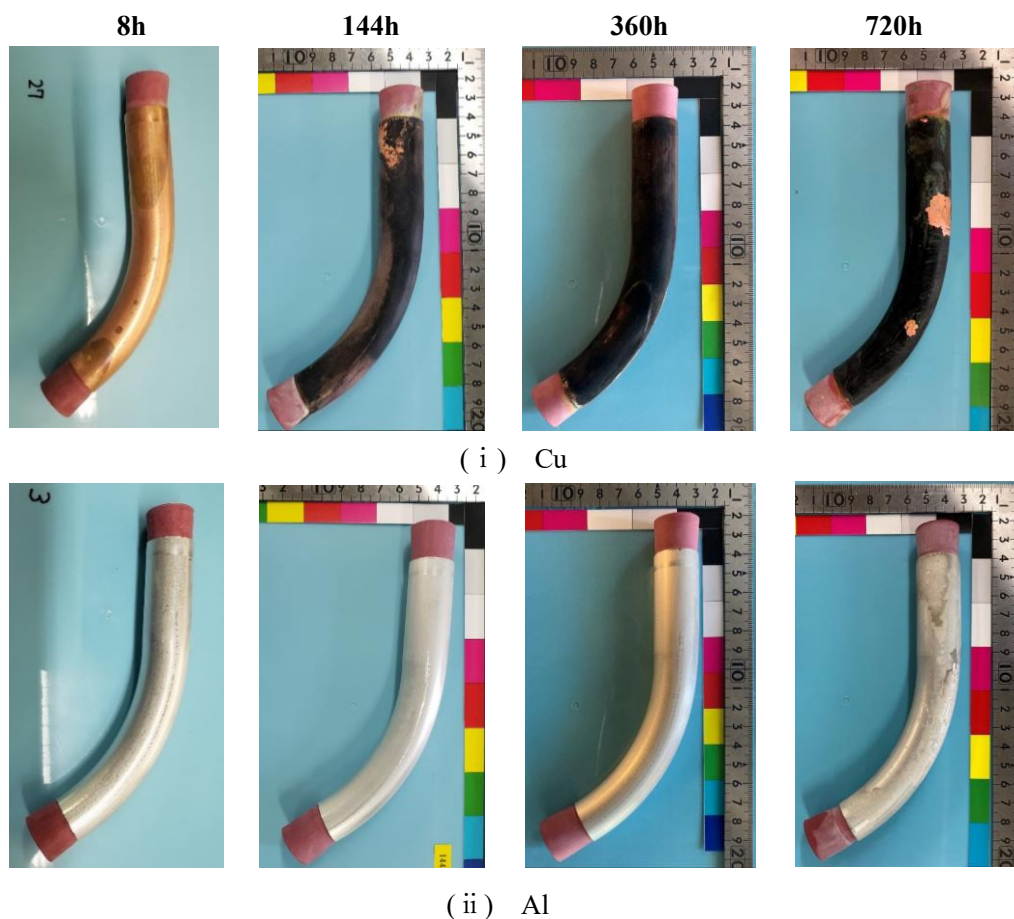


Figure 5-6 Appearance of Al and Cu piping surface for each elapsed time of the immersion test in 3.5 wt.% NaCl solution.

5.3.4 Cu 曲げ配管の腐食生成物

Figure 5-5(a)-(d)に PE($t=20\text{ mm}$)を被覆し、3.5 wt.%の NaCl 水溶液に 720 時間浸漬した Cu 空調用冷媒配管の腐食生成物と断面分析の結果を示す。Figure 5-7(a)は外観であり、これまで述べたように表面全体は黒色に変色した。Figure 5-7(b)に倍率 300 倍のマイクロスコープにより観察した浸漬後の Cu 空調用冷媒配管の表面を示す。マイクロスコープの観察結果からは、Cu 空調用冷媒配管の表面は黒色に変色し、粗く平滑性を欠いていた。Figure 5-7(c)に LIBS による腐食生成物の観察結果を示す。LIBS による表面分析の結果からは、腐食生成物の表面から $3.0\text{ }\mu\text{m}$ 程度までは、O が検出されたが、 $3.0\text{ }\mu\text{m}$ 以降では、Cl が多く検出された。また、腐食生成物の表面から $5.0\text{ }\mu\text{m}$ 以降では Cu のみが検出された。表面分析から、腐食生成物は、主に Cu、Cl、O から成ることが確認された。Figure 5-7(d)に倍率 2000 倍で観察した SEM-EDX mapping の結果を示す。SEM の結果からは、Cu 母材は健全性を保持しているが、母材の表面は、非常に粗くなっていることが観察された。また、腐食生成物は不均一に分布にしており、表面観察の結果と同じ傾向が見られた。EDX の結果からは、腐食生成物は Cu と O が多く占めていることが確認された。

これらの結果から、腐食生成物は、NaCl 水溶液の Cl と母材 Cu による CuCl と NaCl 水溶液の溶存酸素 O と Cu による Cu_2O と推察される。

第 3 章、第 4 章で述べたように、Cu の NaCl 水溶液における腐食劣化挙動の初期は、Cu 表面に CuCl が生じ、その後、CuCl の一部が加水分解あるいは水酸化物イオンの酸化還元反応により、CuCl を覆うように Cu_2O が生成し、Cl が濃縮されたところで孔食が生ずるとの報告がある⁵⁻³¹。本測定結果も同様の傾向を示していることが示唆されるが、EDX の観察からは、Cl の検出が少ないことから、CuCl の濃縮は顕著ではなかったことが推察される。また、Cu 配管の表面に生じた Cu_2O が保護皮膜となり、母材の腐食劣化が抑制されたと考えられる。

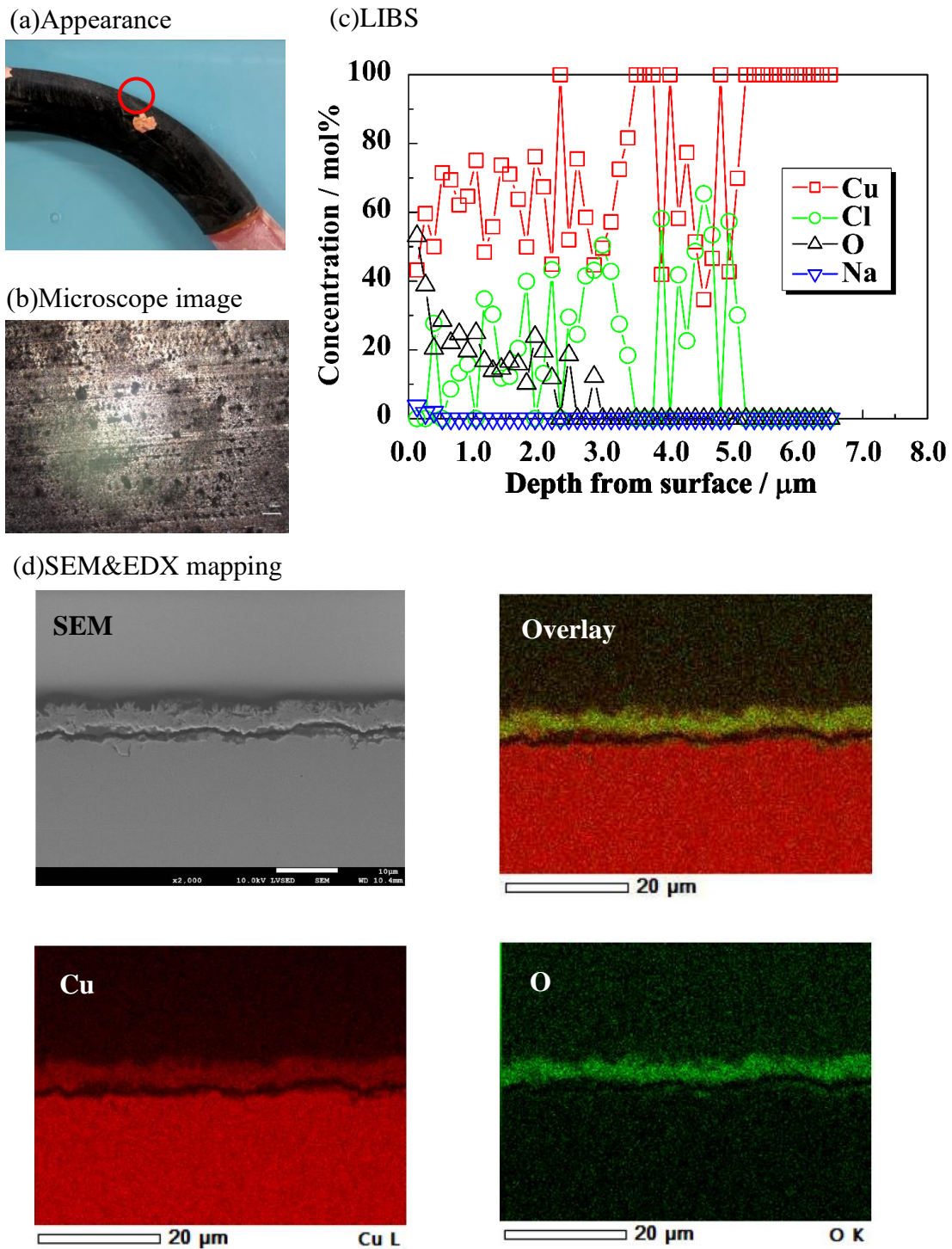


Figure 5-7 Results obtained after an 8-hour immersion test on 20 mm PE insulation for Cu piping: (a) appearance, (b) microscope image, (c) LIBS analysis of corrosion products on the surface in the depth direction, and (d) cross-sectional SEM-EDX observation mapping.

5.3.5 Al 曲げ配管の腐食生成物

Figure 5-8 (a)-(d)に PE($t=20\text{ mm}$)を被覆し、3.5 wt.%の NaCl 水溶液に 720 時間浸漬した Al 配管の腐食生成物と断面分析の結果を示す。Figure 5-8(a)は外観であり、これまで述べたように配管の表面は全体的に白色や灰色に変色した。Figure 5-8(b)に倍率 300 倍のマイクロスコープにより観察した浸漬後の Al 空調用冷媒配管の表面を示す。マイクロスコープの観察結果からは、Al 空調用冷媒配管の表面には大きさの異なる孔食が確認された。Figure 5-8(c)に LIBS による腐食生成物の観察結果を示す。腐食生成物の表面近傍では、H や Cl が検出されたものの、 $0.4\text{ }\mu\text{m}\sim 3.0\text{ }\mu\text{m}$ までは、Al、O、Si が検出された。この区間では Al と O の割合は、ほぼ同じであった。Figure 5-8(d)に倍率 2000 倍で観察した SEM-EDX mapping の結果を示す。SEM の結果からは、Al 母材と腐食生成物の境界面は、粗くなっているが、目立った孔食は認められなかった。また Al 母材にも粒界腐食は認められず、Al 母材は健全性を維持していることが確認された。EDX の結果からは、腐食生成物は Al と O が多く占めていることが確認され、その生成厚さは、LIBS 測定の結果と同様であった。

これらの結果から、腐食生成物は、NaCl 水溶液と母材 Al による水和物($\text{Al}(\text{OH})_3$)、または、水和物が酸化したベーマイト($\text{AlO}(\text{OH})$)と考えられ、Al 空調用冷媒配管の表面の変色は、これらの腐食生成物によるものと考えられる。

また、Al 空調用冷媒配管の表面の腐食生成物は、LIBS や SEM-EDX mapping の結果から、非常に安定して、生成していると考えられる。この腐食生成物は、Al 配管母材の保護皮膜となり、これにより孔食が成長しなかったと推察される。なお、LIBS の結果では、微量の Si が検出されたが、これは Al-Mg-Si 合金の金属間化合物である Mg_2Si の影響と推察される。Si は Mg よりも揮発しやすいため、Si が選択的に検出されたと考えられる。

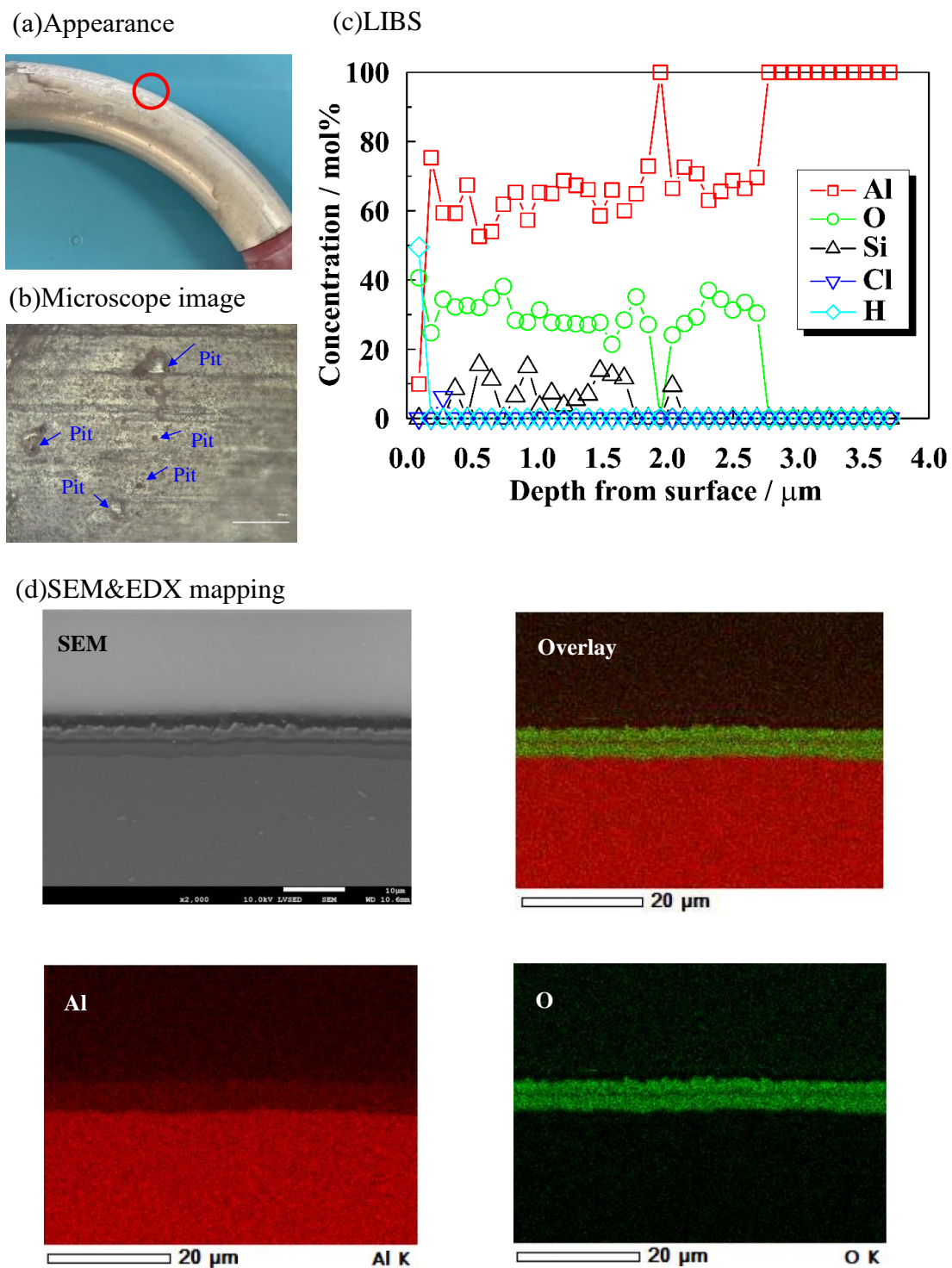


Figure 5-8 Results obtained after an 8-hour immersion test on 20 mm PE insulation for the aluminum side of Al-Cu piping: (a) appearance, (b) microscope image, (c) LIBS analysis of corrosion products on the surface in the depth direction, and (d) cross-sectional SEM-EDX observation mapping.

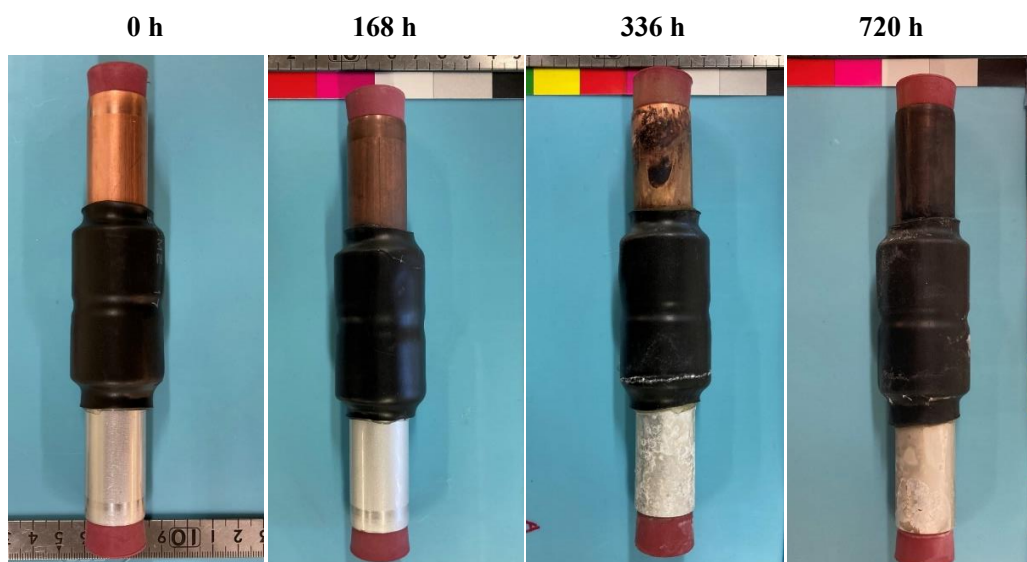
5.3.6 Al・Cu 接続管の外観の変化

Al 空調用冷媒配管と Cu 空調用冷媒配管を接続し、PE(t=20 mm)、EPDM(t=9 mm)を被覆した後に、3.5 wt.%の NaCl 水溶液に 720 時間浸漬した際の表面の腐食状況の変化を Figure 5-9 に示す。

PE(t=20 mm)の Al 空調用冷媒配管側の配管表面は時間経過と共に光沢が薄れ、白色に変化した後に、一部が灰色に変色した。また、720 時間経過後は、透明な腐食生成物で覆われた。これまで論じたように Al 空調用冷媒配管の表面は、水和物で覆われ、時間経過とともに水和物が酸化したものと考えられる。Cu 空調用冷媒配管側は時間経過と共に、光沢が薄れ、配管表面が黒色に変色した。配管表面の黒色化は、時間が経過と共に、より黒くなった。配管表面が黒色に変色したことから、Cu 空調用冷媒配管の表面は、 Cu_2O に覆われ、この腐食生成物が酸化したものと考えられる。なお、今回の試験では、Cu 配管の表面に CuCl が酸化した緑青は確認されなかった。

EPDM(t=9 mm)の Al 空調用冷媒配管側の配管表面は時間経過と共に光沢が薄れ、336 時間では、配管表面は鈍化した銀色となり、720 時間では全体がやや白色化した。Cu 空調用冷媒配管側の配管表面は、時間経過と共に光沢が薄れ、初期のピンクサーモンから黒色に変化した。

PE(t=20 mm)と EPDM(t=9 mm)を比較すると、PE(t=20 mm)のサンプルの方が、変色が顕著であるが、これは前述のように保温材の吸水量の差によるものと考えられる。PE(t=20 mm)の方が EPDM(t=9 mm)に比べて、NaCl 水溶液をより多く吸水するため、PE(t=20 mm)の配管サンプルの方が、EPDM(t=9 mm)に比べて、著しく変色したと考えられる。



(i) PE (t=20 mm)



(ii) EPDM (t=9 mm)

Figure 5-9 Changes in the surface appearance of the Al and Cu piping connection over time during the immersion test in a 3.5 wt.% NaCl solution.

5.3.7 Al・Cu 接続管の腐食生成物

Figure 5-10 (a)-(d)に PE($t=20$ mm)を被覆し、3.5 wt.%の NaCl 水溶液に 720 時間浸漬した Al・Cu 接続配管の Al 側の腐食生成物と断面分析の結果を示す。Figure 5-10 (a)は外観であり、表面全体は白色に変色した。Figure 5-10 (b)に倍率 300 倍のマイクロスコープにより観察した浸漬後の Al 配管側の表面を示す。マイクロスコープの観察結果からは、配管表面は全体的に腐食生成物で覆われており、その下に複数の異なる孔食が確認された。Figure 5-10 (c)に LIBS による腐食生成物の観察結果を示す。腐食生成物の表面から $2.0\text{ }\mu\text{m}$ までは、Al、Si、O、Cl が検出されており、深さごとに検出された元素の割合は異なっていた。一方で、 $2.0\text{ }\mu\text{m}\sim 3.5\text{ }\mu\text{m}$ では、Al、Si、O が検出されており、O の割合は概ね 30 mol%程度であった。 $3.5\text{ }\mu\text{m}$ 以降では Al のみが検出された。Figure 5-10 (d)に倍率 2000 倍で観察した SEM-EDX mapping の結果を示す。SEM の結果からは、Al 母材と腐食生成物の境界面は、やや粗くなっているが、際立った孔食は認められなかった。腐食生成物は一様に配管表面を覆っていることが確認された。また、Al 母材には粒界腐食は認められず、Al 母材は健全性を維持していることが確認された。EDX の結果からは、腐食生成物は Al と O が多く占めており、これらの結果から、腐食生成物は、NaCl 水溶液と母材 Al による水和物($\text{Al}(\text{OH})_3$)や水和物が酸化したベーマイト($\text{AlO}(\text{OH})$)と考えられる。配管表面では、腐食は認められるものの、配管表面に生成した腐食生成物が Al 配管母材の保護皮膜となり、母材の腐食劣化は進まなかったと考えられる。

Cu 空調用冷媒配管が著しく腐食し、 Cu_2O とともに CuCl を生じ、 CuCl が NaCl 水溶液に溶出すると Al 空調用冷媒配管に生成した腐食生成物は、 CuCl により破壊され、腐食生成物による配管表面の保護効果は期待できず、Al 空調用冷媒配管は腐食劣化が顕著となると考えられる。しかしながら本研究では、Cu 配管の全面を覆った Cu_2O が Cu 配管の保護皮膜のような働きをしたため、この過程には至っていない。 Cu_2O は、NaCl 水溶液の溶存酸素により生成されたと推察されるが、溶存酸素は、NaCl 水溶液の濃度と温度に依存すると考えられる。本研究とは異なる NaCl 水溶液の濃度と温度の腐食劣化挙動の検討は、今後の課題である。

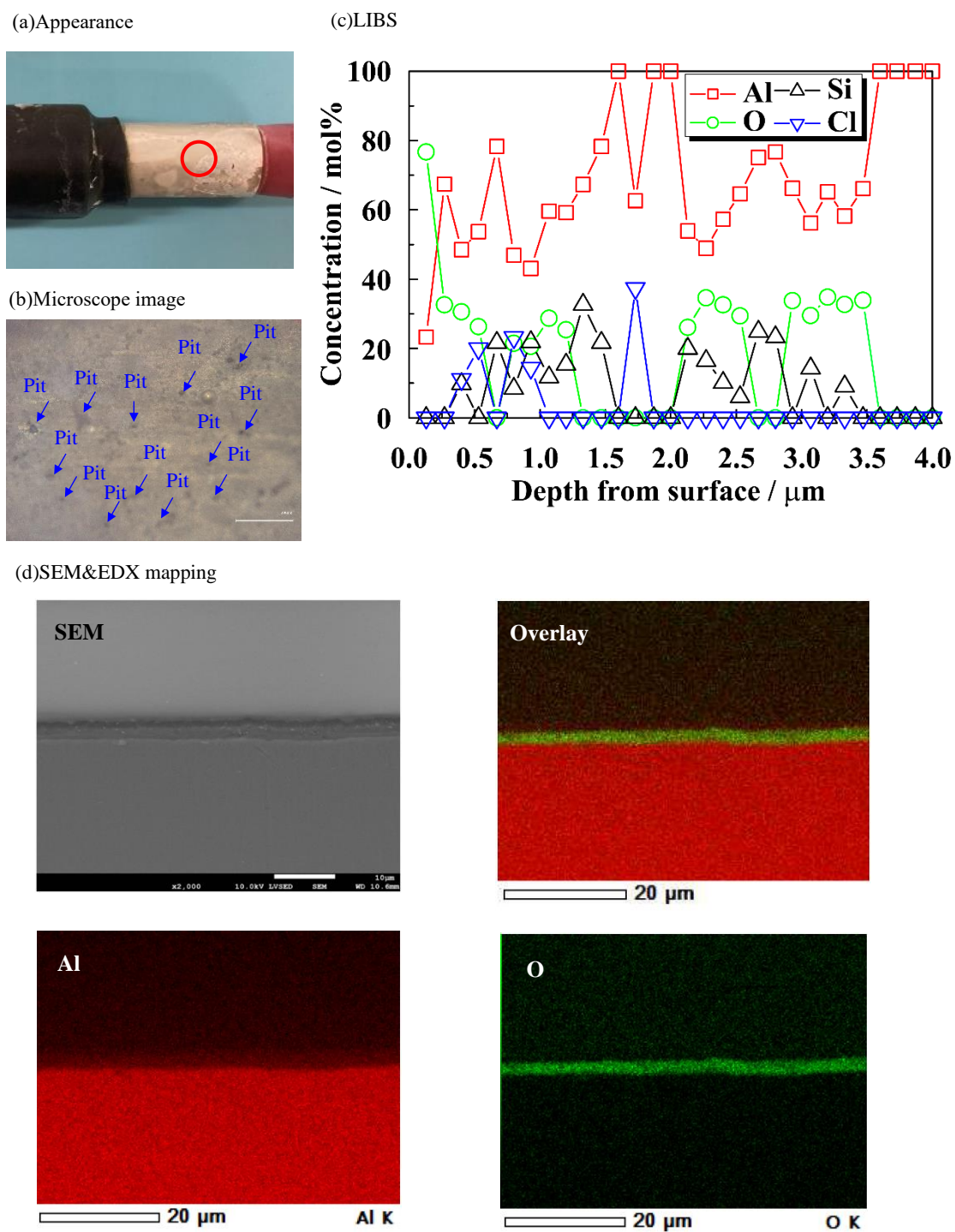


Figure 5-10 Results obtained after an 8-hour immersion test on 20 mm PE insulation for Al-Cu piping: (a) appearance, (b) microscope image, (c) LIBS analysis of corrosion products on the surface in the depth direction, and (d) cross-sectional SEM-EDX observation mapping.

5.3.8 NaCl 水溶液への浸漬における Al と Cu の腐食挙動

Al 空調用冷媒配管と Cu 空調冷媒配管の腐食挙動の模式図を Figure 5-11 に示す。Al 空調用冷媒配管の一部の表面では、 Cl^- イオンにより酸化皮膜が破壊され、孔食を生じた。しかしながら、NaCl 水溶液と Al により、その後、水和酸化物やペーマイトが Al 表面に形成され、これが保護膜となり、孔食は成長しなかったと考えられる。既往の研究には、ppm オーダーではあるが、pH5~8 程度の 50 °C の NaCl 水溶液では、Al の表面には水和酸化物が生成し、400 時間の浸漬試験では、腐食重量は試験前後で差がないとの報告⁵⁻³³⁾があり、本研究もこの結果と同様であると考えられる。水和酸化物は Al 母材の保護皮膜として機能するが、この水和酸化物の溶解度は水溶液の pH によって変わること⁵⁻³⁴⁾が知られており、特にアルカリ側では水和物は溶解しやすくなる。これらの環境下における Al 配管の腐食劣化挙動の把握は、今後の課題である。

Cu 空調冷媒配管は、これまで述べたように、表面に CuCl が生成し、その上部に、 Cu_2O が生成し、 Cu_2O は酸化により黒色に変色したと考えられる。

Al 空調用冷媒配管と Cu 空調冷媒配管を接続した Cu 側でも同様の傾向がみられており、保護皮膜となった Cu_2O が、CuCl の濃縮を抑制したと考えられる。CuCl が濃縮し、水溶液内に溶け込むと、Al の表面と CuCl が反応し、著しい腐食を生ずる可能性があるが、本研究では、この過程に至らなかった。溶存酸素は、NaCl 水溶液の濃度と温度に依存すると考えられる。本研究とは異なる NaCl 水溶液の濃度と温度の腐食劣化挙動の検討は、今後の課題である。

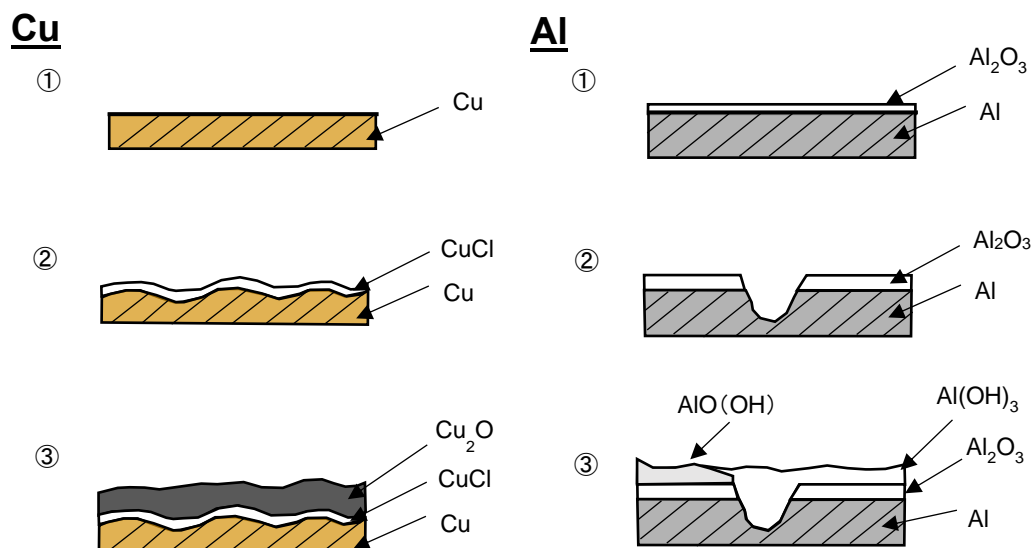


Figure 5-11 Schematic of Corrosion Behavior of Al and Cu in 3.5% NaCl Solutions.

5.4 まとめ

実施工では、断熱の目的で冷媒配管には保温材が被覆された状態で使用される。保温材の内側では腐食因子が濃縮され腐食劣化が促進されることがある。そこで、本研究では、保温材下での Al 空調用冷媒配管、Cu 空調用冷媒配管と Al 空調用冷媒配管と Cu 空調用冷媒配管を接続した配管の腐食劣化挙動を把握する目的で、実施工で使用される保温材で其々の配管を被覆し、3.5 wt.%の NaCl 水溶液に浸漬した。また、実施工で使用される保温材の吸水量を把握した。

保温材を 3.5 wt.%の NaCl 水溶液に浸漬したところ、国内の冷媒配管に用いられる保温材のうち、PE はその断面構造から吸水量が多く、また内包する酸素も多いことが確認された。保温材を被覆した冷媒配管を温度 70°C の 3.5 wt.%の NaCl 水溶液に浸漬したところ、Cu 空調用冷媒配管は表面近傍で腐食劣化が確認されたものの、断面分析からは母材は健全であることが確認された。Al 空調用冷媒配管の外観観察では、表面全体を腐食生成物が覆う状況が見られたが、断面分析の結果から Al 配管の母材は健全であった。Al 空調用冷媒配管と Cu 空調用冷媒配管を接続した配管では、単独の Al 空調用冷媒配管と Cu 空調用冷媒配管と同様の腐食状況が確認され、配管の表面は Al、Cu とともに腐食は進行するが、其々の配管表面に生じた腐食生成物が母材を保護し、配管母材は健全性を保った。本試験を行った条件は、実環境の多くで類似の場があると考えられ、保温材を被覆した Al 空調用冷媒配管は多くのフィールドで使用可能であることが推察される。しかしながら、塩濃度が高く溶存酸素が少ない環境や pH が高い環境（実環境では結露したコンクリート躯体下での環境など）や Al の腐食を助長する Cu や Fe が介在する環境での腐食劣化挙動は確認されていないため、この点は今後の課題である。

5.5 参考文献

- 5-1) S. Gorsse, M. Gouné, W. C. Lin, L. Girard, *Sci Data*, **2023**, 10.
- 5-2) T. Liu, S. Wang, Y. Xu, *Energy Build.*, **2019**, 193, 240-249.
- 5-3) S. Wanga, S. Cheng, H. Yu, Z. Rao, Z. Liu, *Exp. Therm. Fluid Sci.*, **2013**, 51, 264-270.
- 5-4) G. Xueyi, S. Yu, *Resour Conserv Recycl*, **2008**, 52, 874-882.
- 5-5) J. J. Jara, P. Pérez, P. Villalobos, *Resour. Policy*, **2010**, 35, 247-256.
- 5-6) H. Ribes, *ATZ Prod Worldw*, **2019**, 6, 42-45.
- 5-7) A. I. Taub, A. A. Luo, *MRS Bulletin*, **2015**, 40, 1045-1054.
- 5-8) S. K. Das, W. Yin, *JOM*, **2007**, 57-63.
- 5-9) S. Uchiyama, S. Uemura, K. Hiraoka, Y. Kimura, S. Seki, *Mater. Corros.*, 2022, **74**, 344.
- 5-10) S. Uchiyama, S. Uemura, T. Hayashi, Y. Kimura, S. Seki, *Mater. Corros.*, 2024, **75**, 1484.
- 5-11) European Federation of Corrosion. (2016). Corrosion Under Insulation (CUI) Guidelines (EFC 55, Revised Edition). Woodhead Publishing in Materials.
- 5-12) R. Javaherdashti, *Int. J. Comput.*, **2014**, 2.
- 5-13) Qing Cao, T. Pojtanabuntoeng, M. Esmaily, S. Thomas, M. Brameld, A. Amer, N. Birbilis, *Metals*, **2022**, 12, 561.
- 5-14) L. T. Popoola, A. S. Grema, G. K. Latinwo, B. Gutti, A. S. Balogun, *Int J Ind Chem.*, **2013**, 4, 35-50.
- 5-15) E. Eltai1, K. A. Khalifa1, A. A. Ryashi, E. Mahdi, A. S. Hamouda1, *Key Eng. Mater.*, **2016**, 689, 148-153.
- 5-16) T. Kurihara, R. Miyake, N. Oshima, M. Nakahara, *Zairyo to Kankyo / Corrosion Engineering*, **2010**, 59, 291-297.
- 5-17) K. M. Mohsin, A. A. Mokhtar, P. Tse, *Int. J. Press. Vessel. Pip.*, **2019**, 175, 103929.
- 5-18) M. Ookubo, *Rust Prevention & Control Japan*, **1981**, 30, 705-715 (in Japanese).
- 5-19) S. Caia, B. Zhanga, L. Cremaschi, *Build Environ*, **2017**, 123, 50-65.
- 5-20) F. V. V. de Sousa, R. O. da Motaa, J. P. Quintela, M. M. Vieira, I. C. P. Margarit, O. R. Mattos, *Electrochim. Acta*, **2007**, 52, 7780-7785.
- 5-21) M. S. Kumar, M. Sujata, M. A. Venkataswamy, S. K. Bhaumik, *Eng. Fail. Anal.*, **2008**, 15, 497-504.
- 5-22) S. S. Anargh, A. Sunil, M. P. Yadukrishnan, K. A. Raj, K. A. Anirudh, K. V. Shankar, *Mater. Today: Proc.*, **2020**, 24, 2185-2192.
- 5-23) J. L. McDougall, M.E. Stevenson, *J. Fail. Anal.*, **2005**, Prev. 5, 13.
- 5-24) H. Chae, H. Wang, M. Hong, W. Kim, J. Kim, H. Kim, S. Lee, *Met. Mater. Int.*, **2020**, 26, 989.
- 5-25) D. W. Anderson, M. Handa, *Proc. Electr.-Electron. Insul*, **1995**, (in conference).
- 5-26) R. J. Arhart, *IEEE Elect. Insul. Mag.*, **1993**, 9, 31-34.

- 5-27) Japanese Industrial Standard JIS H 4080, Aluminum and aluminum alloy extruded tubes and cold-drawn tubes, **2015**.
- 5-28) Japanese Industrial Standard JIS H 3300, Copper and copper alloy seamless pipes and tubes, **2018**.
- 5-29) M. X. Milagre, U. Donatus, N. V. Mogili, C. S. C. Machado, J. V. S. Araujo, R. E. Klumpp, S. M. C. Fernandes, J. A. B. deSouza, I. Costa, *J. Nucl. Mater.*, **2020**, 539, 152320.
- 5-30) M. F. Harun, R. Mohammad, *AIP Conf. Proc.*, **2018**, 1958, 020001.
- 5-31) T. E. Graedel, K. Nassau, J.P. Franey, *Corros. Sci.*, **1987**, 27, 639.
- 5-32) A. E. Warraky, H.A.E. Shayeb, E.M. Sherif, *Anti-Corros. Methods Mater.* **2004**, 51, 52.
- 5-33) G. Ito, S. Ishida, M. Kato, T. Nakayama, Y. Mishima, *Keikinzoku / Journal of Japan Institute of Light Metals*, **1968**, 18, 530-536. (in Japanese).
- 5-34) V. H. Troutner, *Corrison*, **1959**, 10, 25-28.

第6章 総括

本研究では、空調機への実装を目的としてアルミニウム(AI)空調用冷媒配管の短期的性能としての施工性・空調能力、長期的性能としての電気化学特性・腐食劣化挙動の評価を行った。

第1章では、序論として、空調機・配管内に流れる冷媒の動向、配管に使用される原材料のストックと価格動向、建設業・建築設備業を取り巻く環境のレビューをし、今後、空調用冷媒配管に求められる要件を整理した。これにより、今後の空調用冷媒配管には、建設業の就業者数の減少に対応した施工性を向上させた工法で施工し、従来工法と同様に空調設備として機能し、地球温暖化の観点から長期使用下でも漏洩しないことが求められることを明らかにした。また、AI を空調用冷媒配管に用いる際に遵守すべき高圧ガス保安法、高圧ガス保安規則関係例示基準等の法規を整理し、空調用冷媒配管に使用可能な AI 合金とその管の厚さについて提案した。国内の法規制によれば、空調用冷媒配管に使用可能な AI 合金は、日本産業規格(JIS)規格に準拠し、Mg の含有量が 2 %未満の合金である。これにより、AI 空調用冷媒配管に使用可能な AI 合金は、1000 番台、3000 番台、6000 番台であることを確認し、AI 合金の強度から、実用的には 3000 番台、6000 番台の使用が望ましいことを述べた。

この AI 空調用冷媒配管を実装するためには、空調システムとしての実用性を確認する短期的な視点と、20 年以上の使用を視野に入れた空調システムとしての信頼性を、配管形状や配管の被覆状態において長期的な視点で評価することが重要であることを述べ、これを本研究の目的とした。また、本論文の構成を述べた。

第2章では、AI を空調用冷媒配管に使用した際の短期的性能である冷媒配管の施工性と空調能力(空調機の冷暖房能力)の評価を目的とした。アルミニウムの熱伝導率は $240 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ であり、銅(Cu)の熱伝導率は $398 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ である。AI の密度は $2.7 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ であり、Cu の密度は $8.9 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ である。AI は Cu に比べて放熱性はやや劣るものの、その軽量性が特長である。また、AI の引張強度は $105 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2}$ であり、Cu の引張強度 $205 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2}$ に比べて劣る。空調用冷媒配管の配管厚さの設計では、被覆する保温材の内径や作業する工具等を考慮して、一般的に外径を一定に保ちつつ、必要な肉厚を計算する。法規に準じて肉厚を算出すると、AI 空調用冷媒配管は Cu 空調用冷媒配管に比べて肉厚が厚くなる。このことが施工性、特に曲げ加工の施工性に影響を及ぼし、配管の内径が狭まることで配管抵抗が増大し、結果として空調機の性能にも影響を与える可能性がある。軽量な AI 空調用冷媒配管と専用の油圧工具により作業性を向上させた AI 冷媒配管用継手を使用することで施工性が向上し、AI 空調用冷媒配管の施工時間は Cu 空調用冷媒配管に比べて約 25 %短縮することが評価試験により確認された。さらに、実規模の配管の選定においては、配管の表面放熱等の材質の特性よりも配管の圧力損失が空調能力(冷暖房能力)により大きく影響を与えることを明らかにし、従来の Cu 空調用冷媒配管と同等の配管抵抗を維持する配管設計によって空調能力が維持されることを見出した。これにより、AI 空調用冷媒配管は、施工時間の短縮だけでなく、適切な設計を行うことで空調能力を維持することが可能であり、Cu 空調用冷

媒配管と同程度の短期的性能を有することを明らかにした。

第3章では、Al 空調用冷媒配管を20年間使用することを想定して、施工配管の直管部に着目し、配管内側(冷媒通過箇所)、外側(大気暴露箇所)で腐食要因を整理し、其々の要因に応じた加速劣化試験を行うことで、腐食劣化挙動を明らかにすることを目的とした。配管の内側は、フロン系冷媒と冷凍機油に接する。高温下で、フロン系冷媒、冷凍機油の水分と金属が共存すると、フロン系冷媒は徐々に熱分解され、冷凍機油の水分と反応し酸物質を生成する。そこで、冷媒と冷凍機油の混合溶液に Al 空調用冷媒配管と Cu 空調用冷媒配管を浸漬し、実用上の最高使用温度である 120℃まで加熱し、この状態を20日保持し、浸漬前後の表面観察、重量測定、自然電位測定により、配管内側の腐食劣化挙動を観察した。その結果、浸漬後には、配管表面に腐食生成物は確認されず、重量減少もなく、Al 空調用冷媒配管の自然電位は、浸漬前後で同様の値を示したことから、フロン系冷媒と冷凍機油が接する配管の内側では、実用上の温度範囲では、Al 空調用冷媒配管、Cu 空調用冷媒配管共に腐食劣化が生じにくいことが示唆された。一方で、配管外側が腐食劣化する状況として、塩害地域に曝されることを想定すると、その腐食要因は、水、酸素、塩素と考えられる。このため実環境を模擬し、塩水噴霧(2時間)、乾燥(4時間)、湿潤(2時間)を1サイクル(8時間)として構成される促進耐候性試験を496時間実施し、腐食劣化挙動を評価した。Al 空調用冷媒配管は、初期段階に生成する腐食生成物が保護皮膜として機能し、さらなる腐食進行を遅らせることが示され、腐食減量は Cu 空調用冷媒配管に比べて少なくなることが示された。Al 合金は、塩化物により酸化皮膜が破壊され、孔食を生ずる。本研究においても、孔食を生じたが、時間経過に伴う孔食深さの変化は腐食減量の変化量と同様であり、ある時間以降は、深さが一様であった。また、最大孔食深さは、法規で規定される腐れ代の 0.2 mm 以内であった。なお、Al 空調用冷媒配管においては、合金中の金属間化合物の影響により、A6063の方が、A3003に比べて腐食減量、孔食深さともに大きな値を示した。促進耐候性試験の62サイクル(496時間)は、塩害地域の沖縄の1.5年、内陸部の愛知県刈谷市の20年に相当するとの報告がある。本評価により塩の影響が少ない内陸部や室内では、Al 空調用冷媒配管の直管部は、Cu 空調用冷媒配管と同等以上の耐候性があることが見出された。

第4章では、実施工の際には、直管ばかりでなく、曲げ加工管が使用されるため、Al 空調用冷媒配管と Cu 空調用冷媒配管を機械式ベンダーで曲げ加工し、曲げ箇所毎に引張応力又は圧縮応力が掛かった状態での電気化学的・機械的特性や耐候性を把握することにより、空調機への実装に近い条件での材料健全性を実験検証することを目的とした。配管を曲げ加工すると配管の外側には引張応力が生じ、配管の内側には圧縮応力が生ずる。腐食環境下では、引張応力により Al 合金の2000番台、5000番台、7000番台では応力腐食が顕著に生ずる。配管の機械的特性を把握する目的で、引張速度の違いによる公称応力と公称ひずみを確認したところ、Al 空調用冷媒配管、Cu 空調用冷媒配管とともに、引張速度による差は見られなかった。また、試験を実施した引張速度は実作業のひずみ速度の範囲内であったため、この結果を用いて、有限要素法による解析を行ったところ、Al 空調用冷媒配管と Cu 空調用

冷媒配管は、材料特性に依存せず、ほぼ同様のひずみ値を示したため、実用上の曲げ加工では、2つの材は同様の機械的特性を示すことを確認した。曲げ加工管の曲率ごとの電気化学的特性を把握する目的で、環境溶液を 30 °C、3.0 molL⁻¹ の NaCl 溶液として、3 極電極方式による自然電位の測定を行ったところ、Cu 空調用冷媒配管は曲率に関係なく一定の自然電位を示したが、Al 空調用冷媒配管は曲率が大きいほど自然電位の偏差が大きくなる傾向にあった。その一方で、実環境を模擬した促進耐候性試験を 496 時間行い、SEM-EDX で観察したところ、母材の欠損はなく、曲げ加工部、直管部で差は確認されなかった。また、LIBS による腐食生成物の深さ方向の分析を行ったところ、Cu 空調用冷媒配管は Cu₂O と CuCl が配管表面に堆積しており、Al 空調用冷媒配管は、酸化物 Al₂O₃ が配管表面に生成していることが確認された。Al 空調用冷媒配管は自然電位を測定したような濃い NaCl 水溶液に常時さらされると酸化皮膜の欠損が見られたが、実環境を想定したサイクル試験では、濡れる・乾くを繰り返す過程で酸化皮膜が再生し、健全性が維持されることが確認された。これにより、機械式ベンダーで曲げ加工した Al 空調用冷媒配管は実用上、使用可能であることが見出された。

第 5 章では、保温材が被覆された状態で使用される Al 空調用冷媒配管と Cu 空調用冷媒配管の保温材下での腐食劣化挙動の確認を目的とした。ラッキングや保温材の損傷により雨水などが侵入すると、配管表面に深刻な損傷を与えることを想定し、実施工で使用される保温材の吸水量の確認と温度が 70 °C の 3.5 wt.% の NaCl 水溶液への浸漬試験を通じて保温材下の応力腐食の感受性を調査した。実施工で使用される保温材のうち、特に、ポリエチレンフォーム厚さ 20 mm の保温材が最も多くの NaCl 水溶液を吸収し、この保温材下での Cu 空調用冷媒配管と Al 空調用冷媒配管の表面の腐食が顕著であった。SEM による断面分析により、Cu 空調用冷媒配管と Al 空調用冷媒配管の表面には腐食生成物は堆積しているものの、配管母材は健全性を維持していることを確認した。また、LIBS や EDX による腐食生成物の分析により、Cu 空調用冷媒配管の腐食生成物は、Cu₂O または CuCl であり、Al 空調用冷媒配管の腐食生成物は水和物またはベーマイトであることが推察された。また、Al 空調用冷媒配管と Cu 空調用冷媒配管を接続した配管では、単独の Al 空調用冷媒配管と Cu 空調用冷媒配管と同様の腐食状況が確認され、配管の表面は Al、Cu とともに腐食が進行するが、其々の配管表面に生じた腐食生成物が母材を保護し、配管母材は健全性を保ったと考えられる。本研究は pH が 6~7 程度で、実施したため、類似する実環境では Al 空調用冷媒配管は、使用可能であると考えられる。しかしながら、塩濃度が高く溶存酸素が少ない環境や pH が中性以外の環境或いは Al 合金の酸化皮膜の再生を阻害する Cu や Fe が介在する環境での Al 空調用冷媒配管の腐食劣化挙動の把握は、今後の課題である。

以上のことから、Cu に代わり Al を空調用冷媒配管に適用することは、価格面や施工面で有益であり、Al 空調用冷媒配管は、圧力損失に配慮した適切な配管設計を行うことで Cu 空調用冷媒配管と同等の短期性能である空調能力を維持する。また、使用期間を 20 年以上と想定した長期的性能の評価からは、Al 空調用冷媒配管は、配管内側のフロン系冷媒と冷

凍機油が接する環境、塩害地域に曝される配管外側の環境、さらには曲げ加工された状態でも、Cu 空調用冷媒配管と同等以上の耐候性を持ち、本研究で評価を行ったような中性の環境において、Cu と Fe 等の Al に対して電位が貴な金属が極端に介在しない環境では使用可能であることが示唆された。このような環境は、実環境には多く存在すると考えられるため、Al 空調用冷媒配管は、多くの環境で使用可能である。

現状、施工時の運搬性を向上させる目的で、軽量の Al 合金はエアコン室外機の熱交換器に多く利用されているが、空調用冷媒配管としての利用は日本国内で約 25 件にとどまっている。このため、使用量が少ない現段階では、Al 合金の特長であるコストメリットは Cu 合金に比べて十分に見出されていない。本研究で示した環境下では、Al 空調用冷媒配管は曲げ加工し、保温材で被覆しても使用可能であり、空調システムとして十分に機能する。適切な環境下で Al 空調用冷媒配管を使用すれば、その普及が進むと考えられる。さらに、普及が進むことでリサイクル材の利用も可能となる。Al は Cu に比べて融点が低いためリサイクルに適した材料であり、この点からも地球環境の保護に寄与すると考えられる。

一方で、本研究が対象外とした Al がイオン化しやすい pH 環境(例えば、結露したコンクリート躯体下の環境)や、周辺環境として Cu や Fe が介在する環境(例えば、製鉄所や精錬所などの工場が集まる地域)での Al 空調用冷媒配管の腐食劣化挙動の把握は今後の課題であり、Al 空調用冷媒配管の適用外の条件を把握することは重要である。今後の研究成果が待たれる。

本研究では Al に着目し議論を行ったが、本研究が示したように、実際の使用状況に応じた材料ごとの適用条件を明確にすることで、複数の材料から施工方法を選択することが可能となり、これらの知見は持続可能な社会の発展に寄与するものと考えられる。

研究業績

【査読付き論文】

- (1) **S. Uchiyama**, S. Uemura, K. Hiraoka, Y. Kimura, S. Seki, Corrosion and degradation behavior of aluminum and copper refrigerant piping, *Mater. Corros.*, **74**, 344, (2022).
- (2) **S. Uchiyama**, S. Uemura, T. Hayashi, Y. Kimura, S. Seki, Corrosion and degradation behavior of bent aluminum and copper pipes for practical use in air conditioning, *Mater. Corros.*, **75**, 1484, (2024).

【口頭発表】

国外

- (1) **S. Uchiyama**, S. Uemura, T. Hayashi, Y. Kimura, S. Seki, 245th ECS Meeting, San Francisco, CA, USA, 28-May (2024).

国内

- (1) **内山 聖土**, 植村 聡, 新村 浩一, 北岡 基信, 箕輪 憲成, 飯田 徹, 渡辺 裕樹, 笹川 允成, 平成29年度空気調和・衛生工学会大会, 高知県, 2017年9月14日.
- (2) **内山 聖土**, 植村 聡, 吉岡 誠記, 北岡 基信, 箕輪 憲成, 飯田 徹, 渡辺 裕樹, 笹川 允成, 平成30年度空気調和・衛生工学会大会, 愛知県, 2018年9月13日.
- (3) **内山 聖土**, 植村 聡, 吉岡 誠記, 北岡 基信, 箕輪 憲成, 飯田 徹, 渡辺 裕樹, 笹川 允成, 平成30年度空気調和・衛生工学会大会, 愛知県, 2018年9月13日.
- (4) **内山 聖土**, 植村 聡, 2019年日本建築学会大会, 石川県, 2019年9月5日.
- (5) **内山 聖土**, 植村 聡, 吉岡 誠記, 北岡 基信, 箕輪 憲成, 飯田 徹, 小佐部 葵, 関 志朗, 木村 雄二, 平成31年度空気調和・衛生工学会大会, 北海道, 2019年9月19日.
- (6) **内山 聖土**, 植村 聡, 吉岡 誠記, 北岡 基信, 箕輪 憲成, 飯田 徹, 関 志朗, 木村 雄二, 平成31年度空気調和・衛生工学会大会, 北海道, 2019年9月19日.
- (7) **内山 聖土**, 林 丈晴, 木村 雄二, 関 志朗, 2023電気化学秋季大会, 福岡県, 2023年9月12日.

【特許】

- (1) 特許第 6867642 号, 継手及び該継手へのパイプの接続方法, 登録日 2021 年 4 月 13 日.

謝辞

本研究を進めるにあたり、非常に多くの方々から温かいご指導・ご鞭撻を賜りました。ここに、心より深く御礼申し上げます。

指導教官である工学院大学大学院 工学研究科 化学応用学専攻 関 志朗 准教授には、博士課程進学之机を頂戴し、実験方法ならびに審査付き論文の作成から海外雑誌への投稿と査読者とのやり取りまでの一連のプロセスについて、非常に温かいご指導を賜りました。また、在学期間中には国内外での発表を通じて非常に有意義な体験をさせていただきましたことに、心より感謝申し上げます。

副指導教官である工学院大学 先進工学部 応用化学科 阿相 英孝 教授には、半期に一度の面談において本研究全般にわたり常に的確なご助言と多くのご支援を頂くとともに、本論文審査の副査をお引き受け頂きましたことに、心より感謝申し上げます。

工学院大学 先進工学部 応用化学科 大倉 利典 教授、工学院大学 教育推進機構 基礎・教養科 高見 知秀 教授には、本論文審査の副査をお引き受け頂き、貴重なご意見と丁寧なご指導を賜りましたことに、心より感謝申し上げます。

工学院大学 木村 雄二 名誉教授には、本論文審査の副査をお引き受け頂くとともに、本論文の執筆にあたりアルミニウム合金の腐食の基礎からご指導を頂きましたことに、心から感謝申し上げます。

山梨大学 大学院 総合研究部 教育学域 教育学系(科学教育講座) 林 丈晴 教授には、曲げ加工配管の有限要素解析に関するご指導を頂きましたことに、心より感謝申し上げます。

本研究・研究生活を通じて、多くのご協力を頂きました工学院大学 電気環境化学研究室の皆様には心から深い感謝の意を表すとともに、筆者と年齢が離れているにも関わらず、論文合宿や国内外での学会発表において温かいご支援を賜りましたことに、心より感謝申し上げます。

本研究をまとめるにあたり、三機工業株式会社の多くの方々にご支援ならびにご指導を頂きました。

博士課程進学之許可を頂きました

飯嶋 和明 取締役 専務執行役員、新保 順一 取締役 専務執行役員、
佐古 俊晴 執行役員 建築設備事業本部 設計本部長に心から感謝申し上げます。

研究全般のご支援を頂きました浜坂 順一 執行役員 R&D センター長、山下 植也 R&D 副センター長、福森 幹太 R&D センター 統括部長、新村 浩一 R&D センター 建築設備開発部長に心から感謝申し上げます。

分析手法のご支援並びに実験データについて多くの議論とご助言を頂きました
佐古 かおり R&D センター研究開発推進部長、R&D センター研究開発推進部 分析診断課
宮本 明子氏、吉田 妃那氏に心から感謝申し上げます。

本研究テーマのきっかけと施工の知見をご提供頂きました北岡 基信 建築設備事業本
部 技術管理本部 BIM 推進センター長、箕輪 憲成 東京支社 統括部長に心から感謝
申し上げます。

社内業務に支障が生ずるにも関わらず、終始多大なご支援を頂きました
日下部 智久 執行役員 建築設備事業本部 営業統括本部長、岩崎 恭士 建築設備
事業本部シニアエキスパート、鈴木 康司 建築設備事業本部 営業統括本部副本部長、
加藤 武志 建築設備事業本部 設計本部 設計1部長に心から感謝申し上げます。

研究全般にわたりご助言と多くのご支援を頂きました植村 聡 デジタル改革推進室
副本部長、吉岡 誠記 デジタル改革推進室企画開発部長に心より感謝申し上げます。

最後に、この本論文の完成を陰から支え、応援してくれました家族に感謝いたします。

この社会人博士課程の3年間が、非常に楽しく、有意義であったことに対して、
皆様に重ね重ね感謝申し上げます。

2024 年 9 月