

「省エネ化・低温室効果を達成できる次世代冷凍空調技術の最適化及び評価手法の開発／次世代冷媒の安全性・リスク評価手法の開発／次世代冷媒の安全性・リスク評価手法の開発」（2018年度～2022年度）

HFO 冷媒の自己分解反応研究会成果報告書

2023年3月

国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構

目 次

目 次	1
1. 序論	4
1.1 本研究会の目的	4
1.2 活動内容	4
1.3 委員名簿	5
1.4 本報告書の構成及び著者	6
1.5 著作権及び免責事項	7
2. HFO-1123 を主成分とした混合物の不均化反応の抑制に関する研究	8
2.1 抑制剤の添加による HFO-1123 の不均化反応の抑制	8
2.1.1 研究の背景	8
2.1.2 実験手法	10
2.1.3 実験結果	11
2.1.3.1 純冷媒 HFO-1123	11
2.1.3.2 二成分系混合ガスの境界圧力	12
2.1.3.3 三成分系混合ガス HFO-1123 + R32 + R131I	14
2.1.3.4 境界圧力条件のまとめ	16
2.1.3.5 二色法による火炎温度の測定	16
2.1.3.6 GC-MS による生成ガスの組成の定性分析	17
2.1.4 まとめ	18
2.2 R290 の添加による不均化反応の抑制効果	19
2.2.1 プロパンの抑制効果研究の背景	19
2.2.2 熱化学の視点からの不均化反応の抑制	19
2.2.3 実験方法	21
2.2.4 実験結果	24
2.2.5 実機の冷媒圧縮機を使用した実証試験	25
2.2.6 不均化反応に対する放電のパターンと温度影響	27
2.2.7 まとめ	28
2.3 冷媒圧縮機の内部構造物による抑制効果の評価	30
2.3.1 研究の背景	30
2.3.2 実験手法	31
2.3.3 実験結果	33
2.3.3.1 不均化反応の伝播有無の評価	33
2.3.3.2 スケール効果	33
2.3.3.3 スリットによる熱冷却効果	34
2.3.4 スリット幅と消炎距離の関係について	38
2.3.5 まとめ	39
2.4 混合ガスの燃焼性の評価	40
2.4.1 燃焼性の評価基準	40
2.4.2 燃焼下限界 LFL	41
2.4.3 層流燃焼速度	44
2.4.3.1 測定手法	44
2.4.3.2 燃焼速度の混合則	48

2.4.4	燃焼性の評価のまとめ	51
2.5	結論	51
	参考文献	52
3.	冷媒圧縮機内におけるレイヤーショートの原因及び放電パターンの解明	55
3.1	はじめに	55
3.2	実験装置及び実験手順	55
3.2.1	実験用圧縮機の内部構造	55
3.2.2	冷凍サイクル	56
3.2.3	モーター駆動回路	56
3.2.4	実験方法	57
3.3	端子間のショート実験	57
3.3.1	W-T ショート	57
3.3.2	W-S ショート	59
3.3.3	T-S ショート	60
3.4	アーク放電発生時の圧縮機挙動と放電エネルギー	61
3.4.1	実験装置（コイル電極によるショート）	61
3.4.2	コイル電極を用いた場合	62
3.4.3	放電模擬回路を用いた場合	65
3.5	インバーター機でのショート実験	67
3.5.1	実験装置及び実験手順	67
3.5.2	実験結果	67
3.6	通電加熱によるレイヤーショート実験	69
3.6.1	実験装置及び実験手順	69
3.6.2	実験結果	69
3.7	おわりに	73
	参考文献	74
4.	計算化学的手法を用いた HFO 冷媒の自己分解反応及び抑制機構の理論的解明	75
4.1	はじめに	75
4.2	計算手法	75
4.2.1	熱化学平衡計算	75
4.2.2	反応速度論計算	75
4.2.3	混合率	75
4.3	HFO の自己分解反応の熱化学計算	75
4.3.1	自己分解反応への R32 と R131I の添加効果	76
4.3.2	自己分解反応への R290 の添加効果	76
4.3.3	自己分解反応への R290 の添加効果の共存冷媒による変化	77
4.3.4	自己分解反応への水素原子を多く含む冷媒の添加効果	78
4.3.5	自己分解反応への二酸化炭素と水蒸気の添加効果	79
4.4	HFO の自己分解反応の反応速度論計算	80
4.4.1	不均化反応の火炎伝播速度計算	80
4.4.2	不均化反応自着火計算	81
4.5	HFO 混合冷媒の空气中燃焼反応の熱化学計算	82
4.6	まとめ	83
Appendix	AGC の研究開発	85
A.1	要約	85

A.2	実験	85
A.3	実験結果と考察	86
A.3.1	HFO-1123 の不均化確率の算出	86
A.3.2	HFO-1123 混合冷媒の不均化リスク評価	88
A.3.3	混合成分の不均化抑制効果比較	89
A.4	結論	91
	参考文献	92

1. 序論

1.1 本研究会の目的

国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構「省エネ化・低温室効果を達成できる次世代冷凍空調技術の最適化及び評価手法の開発／次世代冷媒の安全性・リスク評価手法の開発／次世代冷媒の安全性・リスク評価手法の開発」プロジェクト（以後、「本プロジェクト」という。）（研究代表者：東京大学飛原英治，2020年より陳 昱に変更）の中で，HFO冷媒の自己分解反応（不均化反応）に係る安全性評価を行うことを目的としてHFO冷媒の自己分解反応研究会を組織した．本研究会では，HFO-1123冷媒を主たる対象とし，HFO冷媒の自己分解反応のリスクを定量的に評価する方法を確立し，安全に使用する基準を策定することを目標とする．実験室規模の試験装置を用いた静的条件下での自己分解反応の発生条件や抑制効果を明らかにし，冷媒圧縮機における着火シナリオや発生確率等について議論する．HFO冷媒を適用した空調機器の運転，冷媒の充填・輸送・保管・回収・破壊，保守サービスまでの一連のライフサイクルを通じた様々な条件を考慮して作成されたFTA（Fault Tree Analysis）図，リスク発生確率等を基に，産業界，学界，大学等の有識者と協力して，安全性に対するリスク評価を行う．

1.2 活動内容

- 1) 本プロジェクトの活動成果として，東京大学はHFO-1123冷媒について，自己分解反応の発生条件を明らかにし，プロパン等の反応抑制ガスを添加し，反応抑制効果を整理する．自己分解反応の発生機構に関して熱モデルを構築し，反応発生条件や反応抑制効果の理論的解明を行う．
- 2) 本プロジェクトの活動成果として，静岡大学は冷媒圧縮機の通常運転時に生じるレイヤーショート現象について，ショート発生の要因ごとにおける発生パターン，放電パターン，放電エネルギー等を明らかにする．冷媒圧縮機の通常運転時に生じるレイヤーショート現象について広範囲のデータを収集することにより，HFO-1123を混合成分とする冷媒の不均化現象を検討するための評価基準を策定する．
- 3) 本プロジェクトの活動成果として，広島大学はHFO-1123の自己分解における主要な反応に，抑制剤がどのように作用し自己分解を抑制するかを，抑制剤の分解も含めた多数の素反応について計算化学的手法で検証し，重要な過程を検証して行くことで抑制機構を解明する．
- 4) 上記以外の委員は，本研究会の目的に合致した情報を可能な範囲で提供する．
- 5) 冷凍機器メーカー委員は，HFO冷媒（またはその混合冷媒）の自己分解反応の安全性に係るリスク評価を実施し，安全に使用する基準について検討する．
- 6) 研究会活動成果を適切な時期に公表し，HFO冷媒の自己分解反応のリスクや安全性の確立について社会に周知するように努める．

設置期間は，2018年10月から2023年2月28日までとする．

1.3 委員名簿

委員名簿を以下に示す。

HFO冷媒自己分解反応研究会名簿 2018年9月

資格	氏名	所属機関	部署	職名
委員	飛原 英治	東京大学	新領域創成科学研究科	教授
委員	齋藤 潔	早稲田大学	理工学術院	教授
委員	福田 充宏	静岡大学	学術院工学領域	教授
委員	党 超鋌	東京大学	新領域創成科学研究科	准教授
委員	伊藤 誠	東京大学	新領域創成科学研究科	特任研究員
委員	滝澤 賢二	産業技術総合研究所	機能化学研究部門	主任研究員
委員	岡本 秀一	AGC(株)化学品カンパニー	開発部 基盤技術開発室	プロフェッショナル
委員	福島 正人	AGC(株)化学品カンパニー	開発部 機能商品開発室	プロフェッショナル
委員	山下 浩司	三菱電機(株)	空調冷熱システム事業部 空調冷熱技術部	首席技師長
委員	高市 健二	パナソニック㈱アプライアンス社	エアコンコールドチェーン開発センター	リスク評価担当
委員	室園 宏治	パナソニック㈱アプライアンス社	エアコン・コールドチェーン開発センター	技術渉外担当部長
オブザーバ	本澤 政明	静岡大学	学術院工学領域	准教授
オブザーバ	前田 晃	三菱電機(株)	住環境研究開発センター 設計・品質技術開発部 評価技術グループ	マネージャー
オブザーバ	井柳 友宏	三菱電機(株)	静岡製作所 圧縮機製造部 技術課	
オブザーバ	荻野 健	パナソニック㈱アプライアンス社	エアコンコールドチェーン開発センター	課長
オブザーバ	鷗田 晃	パナソニック㈱アプライアンス社	エアコン・コールドチェーン開発センター	主幹
オブザーバ	阿部 正道	NEDO	環境部	主任研究員
オブザーバ	神戸 正純	NEDO	環境部	主査
オブザーバ	市川 直喜	NEDO	環境部	主査
オブザーバ	須澤 美香	NEDO	環境部	主任

HFO冷媒自己分解反応研究会名簿 2021年6月以降

資格	氏名	所属機関	部署	職名
委員	飛原 英治	大学改革支援・学位授与機構	研究開発部	特任教授
委員	齋藤 潔	早稲田大学	理工学術院	教授
委員	福田 充宏	静岡大学	学術院工学領域	教授
委員	陳 昱	東京大学	新領域創成科学研究科	教授
委員	三好 明	広島大学	先進理工系科学研究科	教授
委員	党 超鋌	福井大学	学術研究院工学系部門	准教授
委員	伊藤 誠	東京大学	新領域創成科学研究科	特任研究員
委員	滝澤 賢二	産業技術総合研究所	機能化学研究部門	主任研究員
委員	岡本 秀一	AGC(株)化学品カンパニー	基盤技術開発部 有機化学開発室	プロフェッショナル
委員	福島 正人	AGC(株)化学品カンパニー	応用商品開発部 機能商品開発室	プロフェッショナル
委員	山下 浩司	三菱電機(株)	空調冷熱システム事業部 空調冷熱技術部	首席技師長
委員	高市 健二	パナソニック㈱アプライアンス社	エアコンコールドチェーン開発センター	リスク評価担当
委員	鷗田 晃	パナソニック㈱アプライアンス社	エアコン・コールドチェーン開発センター	主幹
オブザーバ	本澤 政明	静岡大学	学術院工学領域	准教授
オブザーバ	川島 充	三菱電機(株)	住環境研究開発センター 設計・品質技術開発部 評価技術グループ	
オブザーバ	五前 尚久	三菱電機(株)	静岡製作所 圧縮機製造部 技術課	専任
オブザーバ	橋元 任彦	パナソニック㈱アプライアンス社	ホームアプライアンス開発センター	課長
オブザーバ	藤垣 聡	NEDO	環境部	統括研究員
オブザーバ	佐野 亨	NEDO	環境部	主任研究員
オブザーバ	牛腸 誠	NEDO	環境部	主査
オブザーバ	高橋 辰彦	NEDO	環境部	専門調査員
オブザーバ	田村 光祐	NEDO	環境部	
オブザーバ	室園 宏治	元パナソニック㈱		
オブザーバ	張 之華	東京大学	新領域創成科学研究科	特任研究員
オブザーバ	高田原 優	静岡大学	総合科学技術研究科	修士学生

HFO冷媒自己分解反応研究会名簿 2022年6月以降

資格	氏名	所属機関	部署	職名
委員	飛原 英治	大学改革支援・学位授与機構	研究開発部	特任教授
委員	齋藤 潔	早稲田大学	理工学術院	教授
委員	福田 充宏	静岡大学	学術院工学領域	教授
委員	陳 昱	東京大学	新領域創成科学研究科	教授
委員	三好 明	広島大学	先進理工系科学研究科	教授
委員	党 超鋌	福井大学	学術研究院工学系部門	准教授
委員	伊藤 誠	東京大学	新領域創成科学研究科	特任研究員
委員	滝澤 賢二	産業技術総合研究所	機能化学研究部門	主任研究員
委員	岡本 秀一	AGC(株)化学品カンパニー	開発本部基盤技術部 合成・プロセス基盤開発室	プロフェッショナル
オブザーバ	福島 正人	AGC(株)化学品カンパニー	開発本部基盤技術部 先端素材商品開発室	プロフェッショナル
オブザーバ	速水 洋輝	AGC(株)化学品カンパニー	戦略本部開発部 応用商品開発室	
委員	前山 英明	三菱電機(株)	空調冷熱システム事業部 空調冷熱技術部	
オブザーバ	川島 充	三菱電機(株)	住環境研究開発センター 設計・品質技術開発部 評価技術グループ	
オブザーバ	山下 浩司	三菱電機(株)	空調冷熱システム事業部 空調冷熱技術部	首席技師長
オブザーバ	高市 健二	パナソニック(株)	空質空調社	
委員	鷗田 晃	パナソニック(株)	空質空調社 イノベーションセンター 技術・政策戦略室 技術・政策渉外課	主幹
オブザーバ	橋元 任彦	パナソニック(株)	くらしアプライнс社	課長
委員	上野 円	シャープ(株)	Smart Appliances & Solutions 事業本部 空調事業部 技術部	係長
オブザーバ	平良 繁治	ダイキン工業(株)	CSR・地球環境センター・渉外技術課	課長
委員	熊倉 英二	ダイキン工業(株)	テクノロジーイノベーションセンター	チームリーダー
オブザーバ	後藤 智行	ダイキン工業(株)	化学事業部 商品開発部	リーダー
オブザーバ	山田 康夫	ダイキン工業(株)	化学事業部 商品開発部	主担当
オブザーバ	山口 広一	東芝キャリア(株)	コアテクノロジーセンター	シニアプロフェッショナル
委員	馬場 敦史	東芝キャリア(株)	コアテクノロジーセンター 基幹要素技術開発担当	マネジャー
委員	内藤 宏治	日立ジョンソンコントロールズ空調(株)	先端テクノロジー本部 技術開発センター	部長
委員	板倉 俊二	(株)富士通ゼネラル	空調機技術企画室新技術開発部システム技術部	
委員	宮本 善彰	三菱重工サーマルシステムズ(株)	空調機技術部 圧縮機設計課	首席技師
オブザーバ	本澤 政明	静岡大学	学術院工学領域	准教授
オブザーバ	藤垣 聡	NEDO	環境部	統括研究員
オブザーバ	森 智和	NEDO	環境部	主任研究員
オブザーバ	牛腸 誠	NEDO	環境部	主査
オブザーバ	高橋 辰彦	NEDO	環境部	専門調査員
オブザーバ	大石 拓摩	NEDO	環境部	
オブザーバ	酒井 猛	日本冷凍空調工業会	技術部	部長
オブザーバ	室園 宏治	日本冷凍空調工業会	技術部	参事
オブザーバ	張 之華	東京大学	新領域創成科学研究科	特任研究員
オブザーバ	高田原 優	静岡大学	総合科学技術研究科	修士学生
オブザーバ	東 朋寛	電力中央研究所	グリッドイノベーション研究本部ENIC研究部門	

1.4 本報告書の構成及び著者

本報告書は、HFO冷媒の自己分解反応研究会の2018～2022年度の活動の報告書である。本プロジェクトの委託者である東京大学、再委託先である静岡大学、広島大学、本研究会の発足当初から参画してきた冷媒生産者であるAGCが執筆した。

第1章は本研究会の紹介、第2章は東京大学の成果報告、第3章は静岡大学の成果報告、第4章は広島大学の成果報告である。Appendixは本プロジェクト外で実施され、本研究会に情報提供されたAGCの研究報告である。

著者名簿

章	著者	著者所属
1	飛原 英治	大学改革支援・学位授与機構
2	張 之華, 伊藤 誠, 飛原 英治	東京大学
3	福田 充宏, 本澤 政明	静岡大学
4	三好 明	広島大学
Appendix	岡本 秀一	AGC

1.5 著作権及び免責事項

免責事項

本報告書に記載している内容については、最新の技術情報に基づき万全を期して作成しておりますが、掲載された情報の正確性を保証するものではありません。また、本報告書に掲載された情報・資料を利用、使用する等の行為に関連して生じたいかなる損害についても、NEDO 並びに著者は何ら責任を負いません。

著作権

本報告書の著作権は執筆者が有しています。許可なく全体あるいは一部の転載、複製はお断りします。

2. HFO-1123 を主成分とした混合物の不均化反応の抑制に関する研究

2.1 抑制剤の添加による HFO-1123 の不均化反応の抑制

2.1.1 研究の背景

冷凍及び空調の分野では、冷媒としてクロロフルオロカーボン (CFC) 及びハイドロクロロフルオロカーボン (HCFC) を使用することによる成層圏オゾン層の枯渇を防止するために代替冷媒としてハイドロフルオロカーボン (HFC) の開発が促進されてきた。しかし、HFC 冷媒はオゾン層破壊係数 (ODP) は低いが、高い地球温暖化係数 (GWP) が原因で地球温暖化の原因物質として規制対象になっている。モントリオール議定書が改正され、HFC 冷媒のフェーズダウンが決定した後、国連加盟国はハイドロフルオロオレフィン (HFO) 及び自然冷媒等のより GWP の低い冷媒への転換が要求されている。

Table 2-1 Global warming potential (GWP) and ozone depletion potential (ODP) of typical refrigerants.

	HFC-410A	HFC-32	HFO-1123	R131I
ODP	0	0	0	0
GWP	2090	675	0.3	<5

Table 2-1 に示されているように、HFO-1123 は大気中の寿命が短いため非常に低い GWP と ODP を持っており、冷凍及び空調の分野では次世代冷媒として期待されている。しかしながら、HFO-1123 は高温高压条件下で式 2-1 のような不均化反応を起こすことがある。不均化反応は稀な現象ではなく、炭素炭素の二重結合を持つ物質は不均化反応を起こす可能性がある。不均化反応は圧力と温度の著しい上昇を伴う自己分解反応あるいは熱分解反応である。このような現象はテトラフルオロエチレン (TFE) でも起きることが知られている^{2-1), 2-2), 2-3)}。HFO-1123 を実用化した時に不具合により冷媒圧縮機内でレイヤーショートが起きると不均化反応が伝播する可能性がある。不均化反応が伝播すると温度と圧力が劇的に上昇し、冷媒圧縮機の破裂による事故に繋がる可能性がある。



そのため、HFO-1123 を実用化するためには、まず不均化反応が起こる条件を明らかにするとともに、反応を抑制する技術を開発する必要がある。HFO-1123 の不均化反応は、未反応ガスの温度及び圧力に影響される。HFO-1123 の不均化反応が伝播する条件は複数の研究者によって調べられてきた^{2-4), 2-5), 2-6)}。純冷媒 HFO-1123 に不均化反応の反応抑制剤を添加する効果は顕著であることが分かっている^{2-7), 2-8), 2-9), 2-10)}。

不均化反応の抑制剤としては以下のような二種類の抑制メカニズムが異なるものがある：

- (1) 反応に不活性な物質を混合することによる放電エネルギーや反応熱を吸収して希釈する熱希釈効果による抑制剤
- (2) 活性化ラジカルを取り除いて反応経路を変えるラジカル捕捉効果による抑制剤

上記の二種類の抑制剤の抑制効果を評価するために純冷媒 HFO-1123 に抑制剤として R32 と R131I を添加した混合ガスについて実験的に不均化反応が伝播する境界条件について調べた。R32 と R131I はそれぞれ(1)と(2)の抑制メカニズムに該当する抑制剤である。試験混合ガスを Fig. 2-1 の三角図に示す。Table 2-2 に試験用ガス組成をまとめた。二成分系、三成分系混合ガスでは、混合ガスの GWP (GWP=150, 200) に応じて R32 の混合率を決めた。R131I は低い混合率でも有効な抑制剤として期待されている。また、分解後の冷媒圧縮機への影響や毒性を考慮すると、R131I の混合率は可能な限り少なくする必要がある。そこで、R131I 混合率を 2, 5, 10 と 20 mass%とした。混合ガスは液体窒素に浸漬させたステン

レス製 300 cc 容器に各成分を段階的に封入して作成した。各成分の混合率は貯蔵容器の質量変化で調整した。HFO-1123 に R32 や R131I 等の抑制剤を添加すると、HFO-1123 の分圧を低下させる効果があり、不均化反応が伝播し難くなる。冷媒温度が冷媒圧縮機に内蔵されているモーターで使用される磁石（ネオジム磁石）の熱減磁温度を超えると、モーターは回転力を失い停止するため、冷媒温度は磁石の熱減磁温度を超えられないと考えられる。従って、不均化反応実験での初期温度条件の上限値は熱減磁温度 150 °C に設定した。点火する前の初期圧条件が低いと放電によって着火された不均化反応は伝播することができないが、ある一定の圧力以上になると不均化反応は伝播する。体積が一定の容器内の圧力が高くなると、HFO-1123 の分子密度が高くなり、不均化反応が伝播し易くなる。そこで、初期圧力を変化させて不均化反応が伝播するかどうかを観察し、反応が伝播する境界圧力について調べた。反応抑制剤のメカニズムを調べるために、火炎温度の測定とガスクロマトグラフ質量分析計（GC-MS）による反応ガスの定性分析も行った。

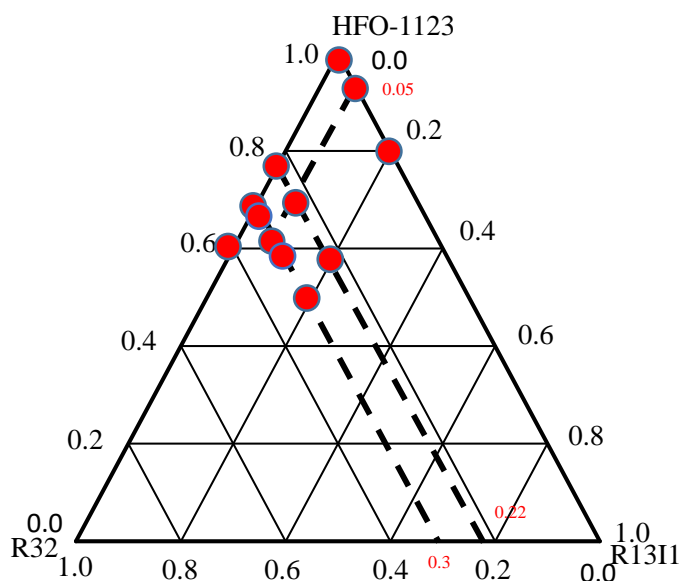


Fig.2-1 Triangular diagram of the compositions of the test gas mixtures.

Table 2-2 Compositions of the test gas mixtures.

No.	GWP of mixture	HFO-1123 (mass%)	R32 (mass%)	R131I (mass%)
1-1		100		0
1-2	< 10	95	0	5
1-3		80		20
2-1		78		0
2-2	150	72.4	22	5.6
2-3		58		20
3-1		70		0
3-2		68		2
3-3	200	65	30	5
3-4		60		10
3-5		50		20
4-1	270	60	40	0

2.1.2 実験手法

HFO-1123 の不均化反応を観察し、不均化反応が伝播する境界圧力について調べるために使用した実験装置を Fig. 2-2 と Fig. 2-3 に示す。実験装置はステンレス製圧力容器、着火源、真空ポンプ、冷媒容器、安全弁等から構成されている。圧力容器に封入したガスの圧力と温度をある値に設定して安定させた後にエネルギーを投入することで不均化反応を開始させた。その後不均化反応が伝播したかどうかを圧力変化から判断する。同時に圧力容器の左右に設置されている上下の二つの観測窓から火炎の伝播過程を観察した。圧力容器の耐圧は 29 MPa であるため、不均化反応が伝播した時の最大圧力が 15 MPa を超えないよう、初期圧力の最大値は約 2 MPa とした。

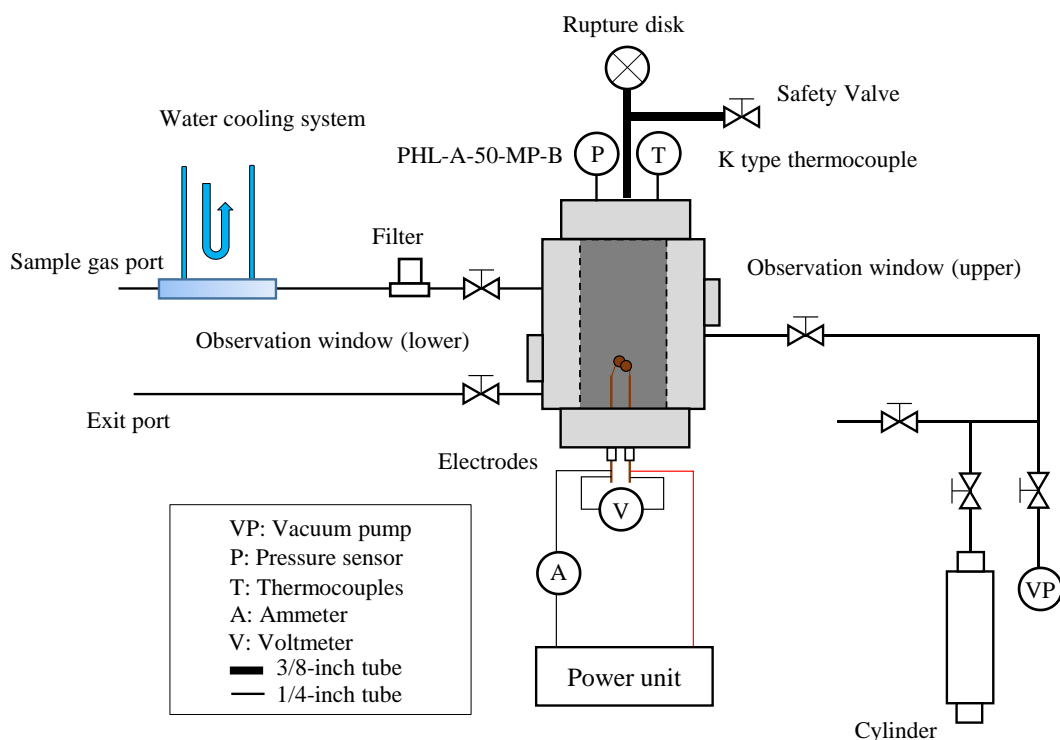


Fig. 2-2 Outline of the experimental apparatus.

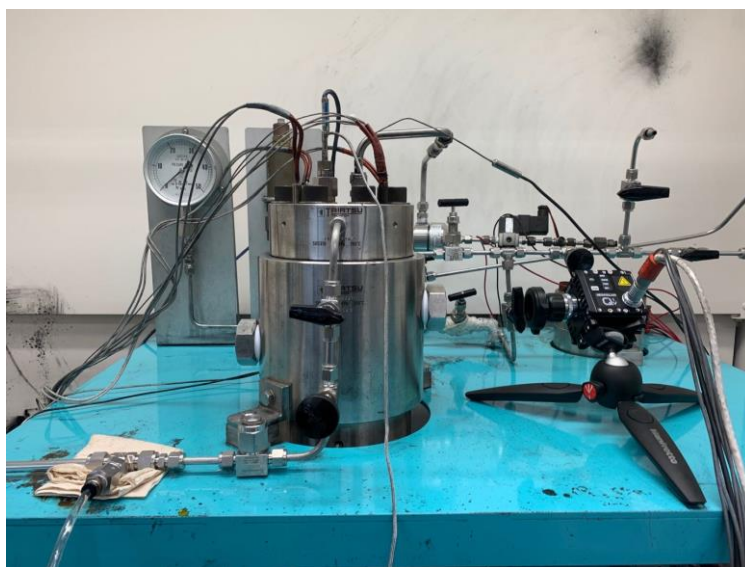


Fig. 2-3 Experimental apparatus.

従来研究ではモリブデン細線を用いた溶断法でエネルギーを投入していたが、アーク放電がエアコンの冷媒圧縮機のモーターで起こりうるショートに似ているという理由から、本報告ではアーク放電法を採用した。火花放電が高電圧で2つの電極間に発生する不連続な放電であるのに対し、アーク放電は低電圧で2つの電極間に大電流が発生する放電である。

本実験では二本の銅製渦巻電極の一部を重ね合わせ、電極間に DC 220V を 1.5 ms 印加して渦巻電極間にアーク放電を発生させ、圧力容器内にエネルギーを投入した。放電エネルギー量は、電圧と電流の時間積分から算出した。放電エネルギーが大きいと分子の運動が加速され、分子の衝突頻度が高くなり化学反応物質の反応頻度が高くなる。従って、放電エネルギーが大きいほど、境界圧力が高まることになる。大気中放電時の放電エネルギーは 16–18 J で、加熱後の冷媒中での放電の放電エネルギーは 20–24 J の範囲であることが分かった。

2.1.3 実験結果

2.1.3.1 純冷媒 HFO-1123

不均化反応実験では火炎が観察されても圧力がほとんど上昇しない場合もあり、不均化反応の伝播と圧力上昇の関係が不明確であった。そこで本研究では HFO-1123 の不均化反応が伝播したかどうかを判断するための以下のような二種類の判定条件を考えた。

判定条件(1) : Fig. 2-4 に示されているように着火後に圧力が急上昇する場合、不均化反応が伝播したと判定される。着火後に圧力が非常に遅い速度で上昇した場合、あるいは圧力変化がほとんど無かった場合は、観察窓から不均化反応の火炎が観察されても不均化反応は伝播しなかったと判断する。

判定条件(2) : 着火後 10 秒後の圧力の収束値が初期圧力条件の 1.5 倍を超えた場合、不均化反応が伝播したと判断する。

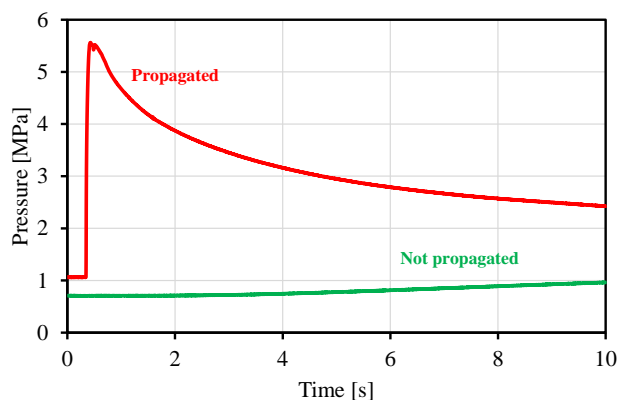


Fig. 2-4 Examples of the propagated and not propagated cases by judgment condition.

以上の二種類の判定条件に基づき、HFO-1123 純冷媒と、抑制剤を添加した二成分系と三成分系混合ガスの 150 °C 温度条件での不均化反応が伝播する境界圧力条件を調べた。

HFO-1123 純冷媒については、初期温度条件を 150 °C に固定した条件で不均化反応が伝播する境界圧力を実験的に調べた。境界圧力は不均化反応の伝播有無の判定条件に基づいて判断した。放電の圧力変化を Fig. 2-5 に示す。圧力変化を観察すると、圧力波形は急激に上昇する場合と緩やかに上昇する場合の二つのパターンに分かれていることが分かった。

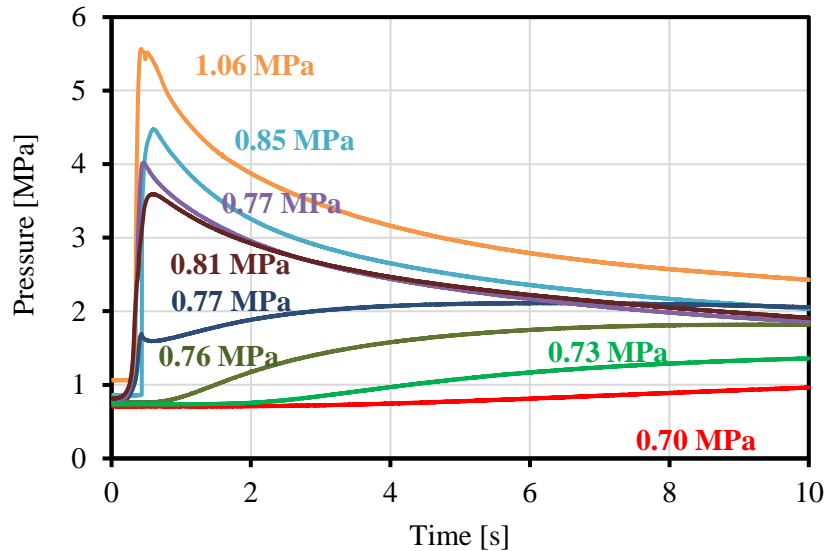


Fig. 2-5 Pressure curves of HFO-1123 after ignition.

初期圧力条件が高いと HFO-1123 の分子密度が高いため、反応が伝播し易くなる可能性が高い。そのため、初期圧力条件が境界圧力条件より十分高い場合、不均化反応は確実に伝播する。それに対して、初期圧力条件が境界圧力条件より十分小さいと、不均化反応は伝播できなくなる。また不均化反応が伝播する境界圧力付近の条件では、不均化反応の伝播は確率的な現象になる。そこで同じ条件で不均化を三回行い、一回も反応が伝播しない場合はその圧力では反応が伝播しないと判断した。不均化反応伝播有無の判定条件(1)から判断すると、初期圧力が 0.77 MPa の結果(紫)では着火後に圧力が急上昇し、初期圧力が 0.77 MPa の結果(深い青)で着火後に圧力が徐々に上昇することが分かった。この二つの実験結果から不均化反応が伝播する境界圧力は約 0.77 MPa であることが分かった。判定条件(2)の場合、境界圧力は約 0.76 MPa だと判定される。二つの判定条件の結果を比較すると違いが小さいことが分かった。実用化した時のことを考えると、急激な圧力上昇により冷媒圧縮機が爆発する可能性がある。リスクアセスメントの観点から、圧力上昇が緩やかであれば圧力逃し弁等を活用することで冷媒圧縮機の爆発による事故を防ぐことが可能である。そのため収束圧力よりも圧力上昇速度の方が重要であると考え、判定条件(1)のみで境界圧力を判断することにした。

2.1.3.2 二成分系混合ガスの境界圧力

HFO-1123 + R32 と HFO-1123 + R131I の二成分系混合物の不均化反応の境界圧力について調べた。実験は初期温度条件が 150 °C の条件で行った。

(1)二成分系混合ガス HFO-1123 + R32

純冷媒 HFO-1123 に冷媒 R32 を添加することにより、HFO-1123 の分圧が低下し放電エネルギーと不均化反応の反応熱が希釈されると考えられる。R32 の抑制効果について調べるために R32 の混合率を変えた試験用混合ガスを作成した。これらの試験ガスを No.2-1, No.3-1, No.4-1 と命名した (Table 2-2)。

混合ガス No.2-1 の着火後の圧力変化を Fig. 2-6 に示す。実験結果から境界圧力は 0.83–1.05 MPa の間にあると考えられる。混合ガス No.3-1 の着火後の圧力変化を Fig. 2-7 に示す。境界圧力は 1.50–1.52 MPa の間に存在すると考えられる。Fig. 2-6 の結果から、HFO-1123 に R32 を添加した場合、圧力は急激に上昇せず、二段階に分かれて上昇している。Fig. 2-7 に示されているように R32 の濃度が 30 mass% の場合、圧力上昇の遅れが顕著になっていることが分かった。これは R32 の熱希釈効果によるものだと考えられる。R32 濃度が 40 mass% の場合 (No.4-1)、初期圧力が 2 MPa 以下の条件では不均化反応が伝播しないことが分かった。従って、境界圧力は 2 MPa 以上であると考えられる。

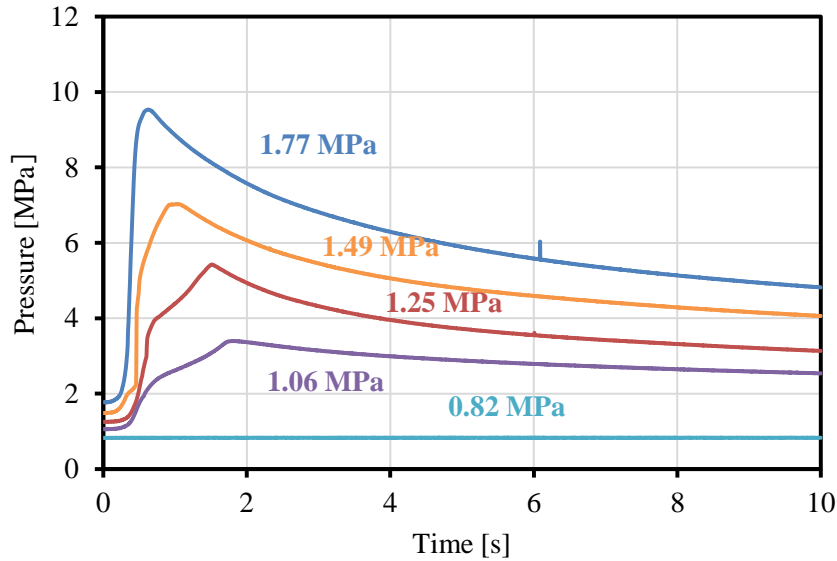


Fig. 2-6 Pressure changes after ignition of the HFO-1123 + 22 mass% R32 binary mixture (No. 2-1).

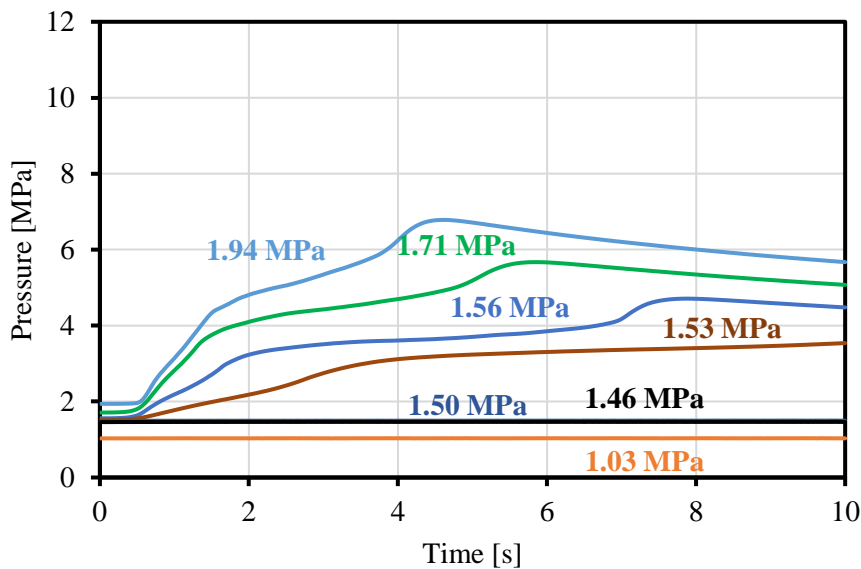


Fig. 2-7 Pressure changes after ignition of the HFO-1123 + 30 mass% R32 binary mixture (No. 3-1).

(2)二成分系混合ガス HFO-1123 + R131I

R131I は消火器でよく使われる一般的な消炎剤である。またハネウェル社が開発した不燃性冷媒 R466A にも使用されている。R131I の分子内にあるヨウ素は不均化反応時に発生するラジカルを捕捉することが期待される。少量の添加で抑制効果が期待できるため、R131I を 5 mass% 及び 20 mass% 混合した組成を調製し、それぞれ No.1-2 及び No.1-3 と命名した (Table 2-2)。混合ガス No.1-2 の着火後の圧力変化の結果を Fig. 2-8 に示す。Fig. 2-8 の結果から初期圧力条件が 1.27 MPa の結果では圧力が緩やかに上昇しているが、初期圧力条件が 0.96 MPa と 0.95 MPa の結果では圧力が急上昇していることが分かった。境界圧力付近では反応の伝播が確率的な現象になることを考えると、1.27 MPa の結果は確率的に発生し、限界圧力は 0.95 MPa 以下であると考えられる。混合ガス No.1-3 の境界圧力は Fig. 2-9 に示しているように 0.84–0.87 MPa にあると考えられる。圧力波形からは R131I の添加による圧力上昇の遅れを示していない。従って、R131I の添加による不均化反応の抑制効果は顕著では無いと考えられる。

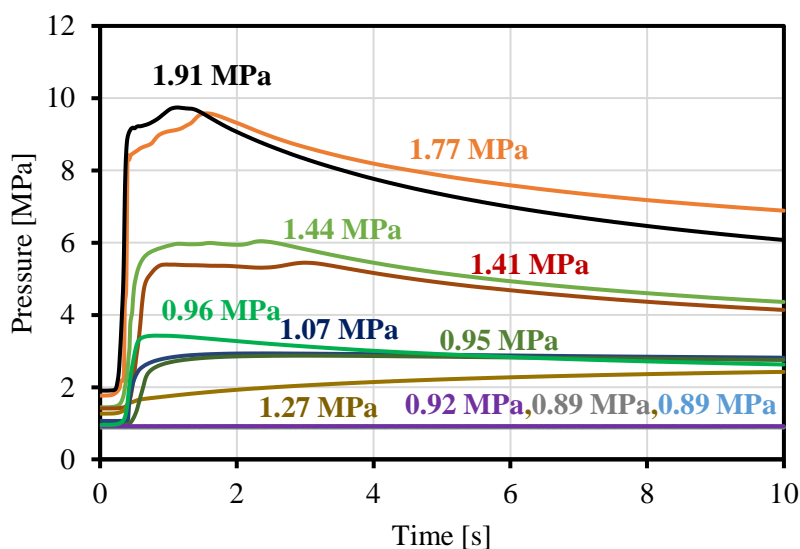


Fig. 2-8 Pressure changes after ignition of the HFO-1123 + 5 mass% R131I binary mixture (No. 1-2).

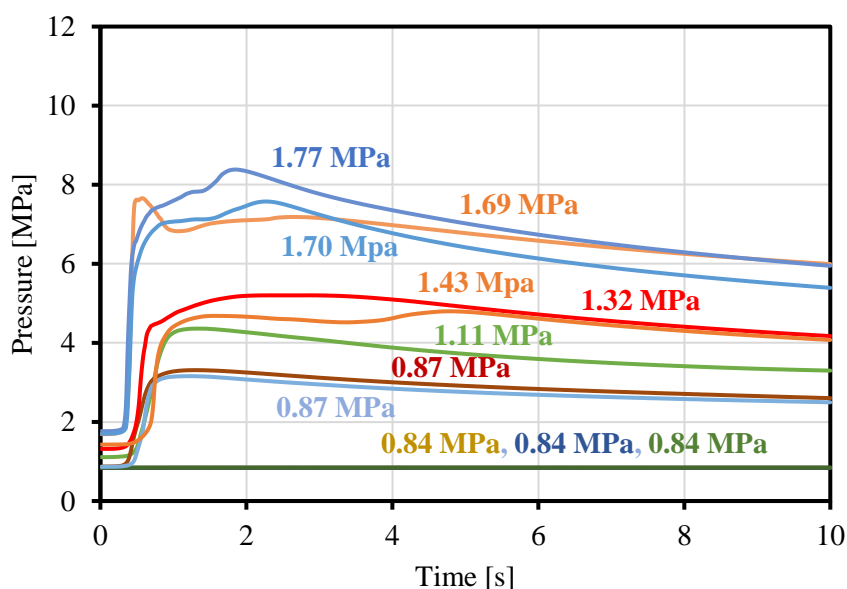


Fig. 2-9 Pressure curve after the ignition of the HFO-1123 + 20 mass% R131I binary mixture (No. 1-3).

2.1.3.3 三成分系混合ガス HFO-1123 + R32 + R131I

純冷媒 HFO-1123 に抑制剤として R32 または R131I を混合した二成分系混合ガスでは実用上必要な顕著な抑制効果が得られなかったため、二種類の抑制剤を同時に混合した三成分系混合ガスで不均化実験を行って抑制効果について調べた。GWP150 と 200 の混合ガスを調製し、境界圧力から混合ガスの抑制効果を評価した。

(1) GWP150 の混合ガス

これらの試験ガスの組成は Table 2-2 の No.2-2 及び No.2-3 に該当する。混合ガス No. 2-2 の着火後の圧力変化結果を Fig. 2-10 に示す。No.2-2 混合ガスの境界圧力は 1.54 MPa から 1.60 MPa の間に存在すると考えられる。これらの三成分系混合物の境界圧力は二成分系混合物の境界圧力より遥かに高いことが分かった。これらの結果は、二種類の抑制メカニズムが異なる抑制剤を同時に混合することによる抑制効果の相乗効果が得られることを示している。

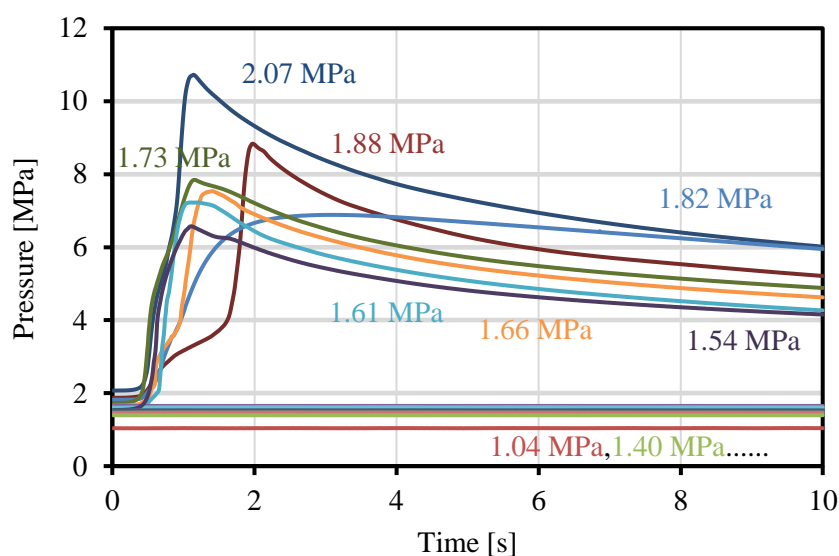


Fig. 2-10 Pressure changes after ignition of the HFO-1123+22 mass% R32+5.6 mass% R131I ternary mixture (No. 2-2)

(2) GWP200 の混合ガス

これらの試験ガスの組成は Table 2-2 の No.3-2 から No.3-5 に該当する。混合ガス No.3-2 の境界圧力は 1.79 MPa であり、R131I の濃度が 2 mass% では抑制効果が不十分であることが分かった。混合ガス No.3-4 の実験結果を Fig. 2-11 に示している。この結果では初期圧力条件に対する着火後に至った圧力の最大値が示されている。混合ガス No.3-3 の境界圧力は 2.34 MPa で、混合ガス No.3-4 の境界圧力は 2.08 MPa であることが分かった。混合ガス No.3-5 の結果については、初期圧力条件が 2.4 MPa 以下の条件では反応が伝播しないことが確認された。従って、境界圧力は少なくとも 2.4 MPa であると考えられる。

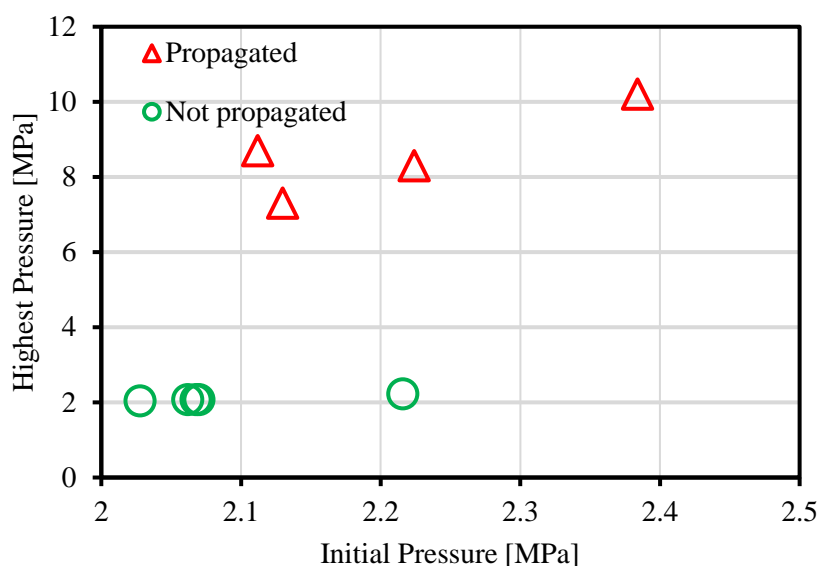


Fig. 2-11 Judgment map of reaction propagation for the HFO-1123+30 mass% R32+10 mass% R131I/CF₃I ternary mixture (No. 3-4).

2.1.3.4 境界圧力条件のまとめ

本研究で実験的に得られた各組成の混合ガスの境界圧力を Fig. 2-12 の三角図にまとめた。この図から抑制メカニズムが異なる二種類の抑制剤を同時に混合することにより、抑制剤の相乗効果が得られることが分かった。

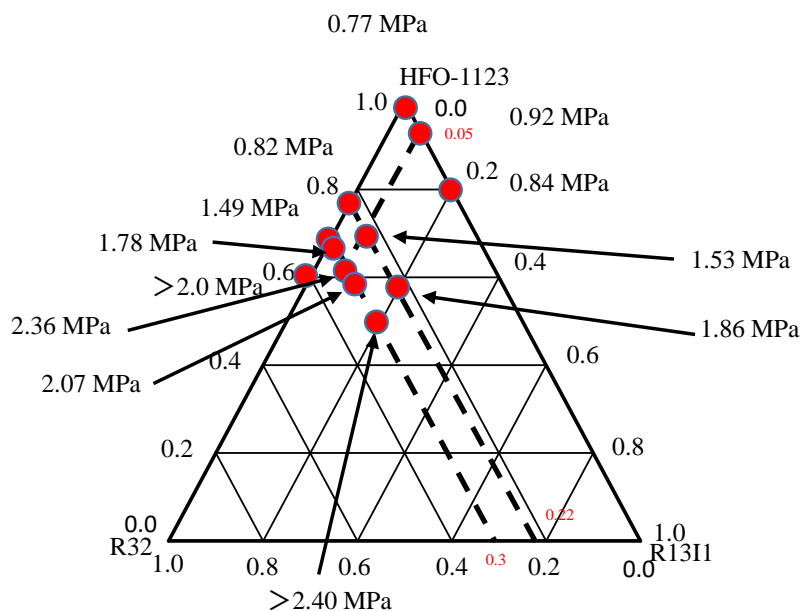


Fig. 2-12 Marginal pressure values obtained experimentally.

2.1.3.5 二色法による火炎温度の測定

熱モデルを用いて燃焼現象を解析する時に火炎温度は重要なパラメータである。不均化反応は火炎伝播の観点から燃焼反応と類似している。そのため、火炎温度の測定が可能であれば有益である。そこで本研究では、圧力容器の上下に設置した二つの観測窓から不均化反応による火炎の伝播過程を2台の高速度カメラ (NAC Image Technology Inc. MEMORECAM Q1v) で撮影し、火炎温度を二色法による解析で求めた。撮影速度は 3000 f/s, 露光時間は 100 μ s である。高速度ビデオカメラで撮影した動画から、不均化反応の火炎温度を解析した。二色法による温度解析ソフト (NAC Image Technology Inc., Thermias) は二種類の RGB 信号の輝度情報から温度を算出する。不均化反応では大量の煤が発生するため、Hottel and Broughton(1932)による分析方法を用いた²⁻¹¹⁾。輝度と温度の相関性は標準黒体線源 (TSUOSAKA ELECTRIC Co., Ltd. LSB-1NC2) を用いて事前に校正した。火炎温度の測定例を Fig. 2-13 に示す。左下が実際に撮影された画像で、左上が画像解析結果、そして右にあるのが火炎温度のヒストグラムである。

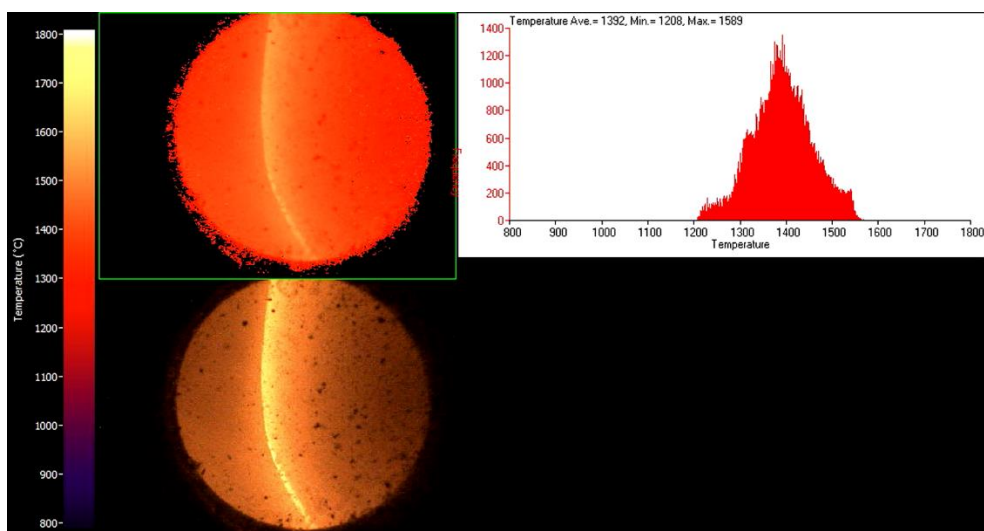


Fig. 2-13 Example of flame temperature analysis results.

火炎温度は場所と時間において広い分布をもって変化している。本研究では、火炎の最頻温度を火炎温度と定義し、その最大値と最小値をについて調べた。純冷媒 HFO-1123 と各種混合ガスについての結果を Fig. 2-14 に示す。火炎温度の最小値は 1200–1250 °C でほとんど変化しないが、火炎温度の最大値は R32 を混合するかどうかで二つのグループに分かれることが分かった。HFO-1123 と HFO-1123/R131I 系混合ガスの最高火炎温度は 1400–1500 °C であるのに対して、R32 を混合した組成の火炎温度の最大値は 1250–1350 °C である。これは R32 の熱希釈効果による最高火炎温度の低下を示している。

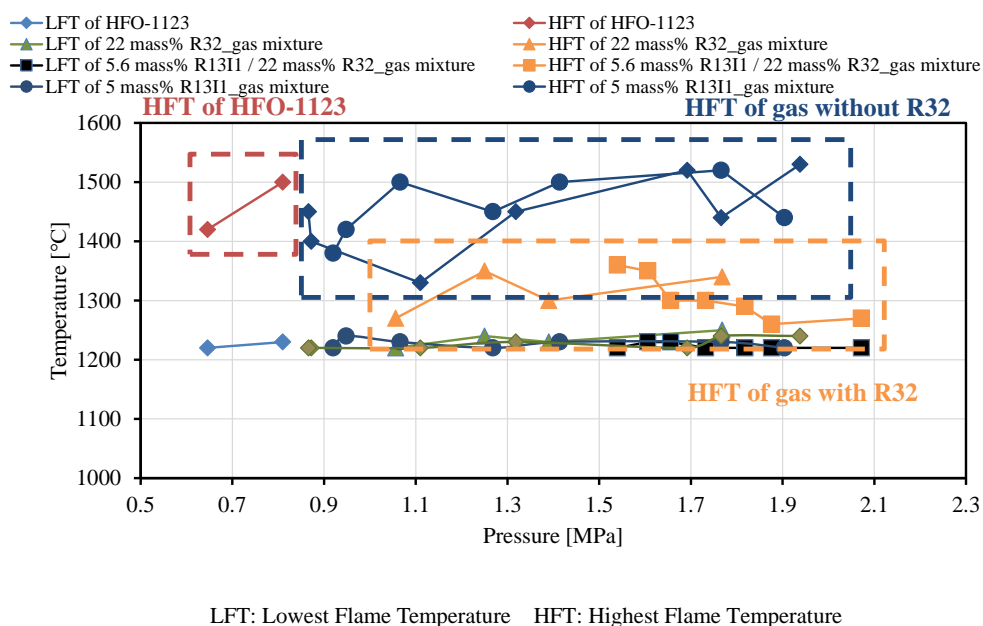


Fig. 2-14 Flame temperature analysis results of the test gas mixtures.

2.1.3.6 GC-MS による生成ガスの組成の定性分析

本研究では不均化反応が伝播した場合、反応ガスを水冷した後に回収し、GC-MS (GC : Agilent Technologies 7890A GC system, MS : JEOL Ltd. JMS-Q1050GC) によるガス組成の定性分析を行った。キャリアガスとしてヘリウムを使用し、反応ガスはシリンジで GC に注入した後、スプリット 10 の条件でカラムを通る条件で行った。GC で使用したカラムの仕様を Table 2-3 に示す。定性分析では測定結果

を標準物質 (Mainlab, Replib, GC-MS システムの Tutorial データ) のマススペクトルとコンピュータで照合することにより反応ガスの組成の定性分析を行った。定性分析の結果から同じ組成の混合物の反応ガスの組成に差がほとんど無いことが分かった。この結果から温度・圧力条件への依存性は無いと判断した。HFO-1123 の反応ガス組成の分析結果を Fig. 2-15 に示す。結果から R32 を 22 mass% 混合した組成の反応ガスの組成は R32 のマススペクトルを除いて純冷媒 HFO-1123 の反応ガスの組成とほぼ同じであることが分かった。

Table 2-3 Column used in GC.

Column	Agilent J&W PLOT Column HP-PLOT/Q
Length (m)	30
Inner diameter (μm)	320
Membrane thickness (μm)	20

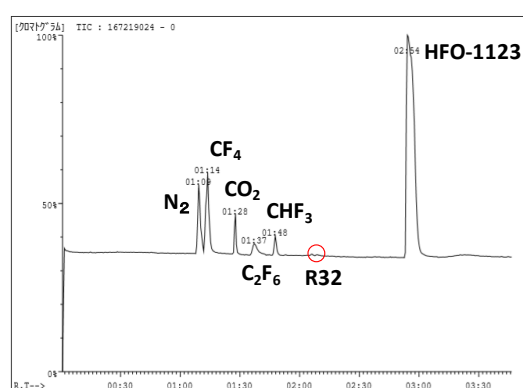


Fig. 2-15 Qualitative analysis results of the qualitative analysis of the HFO-1123 reaction gas.

混合ガス(5.6 mass% R131I + 22 mass%R32 + 72.4 mass%HFO-1123)の定性分析の結果を Fig. 2-16 に示す。結果から反応ガスの中に複数の中間生成物が検出された。これは R131I の添加によって反応経路が変化した結果だと推定される。

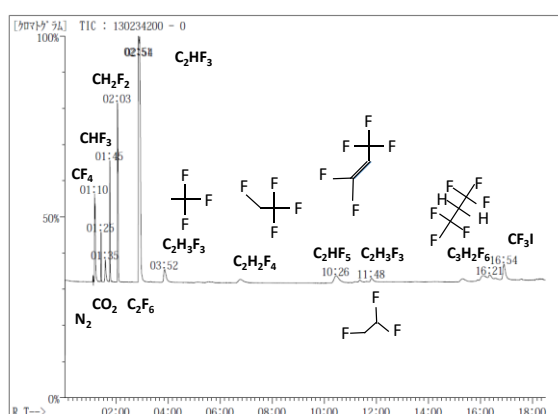


Fig. 2-16 Qualitative analysis results of the 5.6 mass% R131I + 22 mass% R32 + 72.4 mass% HFO-1123 reaction gas mixture.

2.1.4 まとめ

本研究では初期温度を 150 °C に固定し、HFO-1123 と抑制剤を添加した混合ガスの不均化反応が伝播する境界初期圧力について調べた。HFO-1123 に R32 を混合すると境界圧力が上昇した。これは熱希釈

により不均化反応の伝播が抑制されたと考えられる。また HFO-1123 に R131I を混合すると境界圧力が上昇した。これは反応の中間生成物の活性化ラジカルを取り除く効果により抑制されたことが分かった。また一種類の抑制剤のみを混合した場合に生じる抑制効果は顕著では無かった。しかし、二種類の抑制メカニズムが異なる抑制剤を同時に混合した三成分系混合ガスの結果では抑制効果の相乗効果が得られ、境界圧力が大きく上昇した。

抑制メカニズムについて調べるために、二色法を用いて火炎の最頻温度の最大値及び最小値を求めた。その結果、HFO-1123 混合ガスの不均化反応の火炎温度は、R32 の添加によって異なることが分かった。R131I を添加しても火炎温度は大きく変化しないことから、R32 の熱希釈効果により火炎温度が低下したと考えられる。

GC-MS を用いて反応ガスの組成の定性分析を行った。R32 を混合しても生成物が R32 を除いて変化しないことから、R32 は反応経路を変化させて反応を抑制する効果は無いことが分かった。また R131I を混合すると少量の異なる中間生成物が検出されたことから R131I は反応経路を変えて HFO-1123 の不均化反応の伝播を抑制する抑制剤であることが分かった。

2.2 R290 の添加による不均化反応の抑制効果

2.2.1 プロパンの抑制効果研究の背景

HFO-1123 の不均化反応の抑制に関する研究は限られている。純冷媒 HFO-1123 に抑制剤の添加は不均化反応の伝播を抑制する効果があることが知られている。Lisochkin and Poznyak (2006) は、HFO-1123/R1132a 及び HFO-1123/H₂ 混合ガスの最小着火圧力について調べ、最小着火圧力と HFO-1123 の体積濃度の相関性を示した²⁻²⁾。AGC 株式会社は R32 を抑制剤として使用し、HFO-1123 の不均化反応の抑制性能を評価した^{2-5), 2-6), 2-8), 2-12), 2-13)}。その後 Hashimoto et al. (2019) は混合ガス (HFO-1123/R32 = 60/40 mass %) が 150 °C と 6.0 MPa の条件で不均化反応を抑制できたことを報告した²⁻¹²⁾。しかし、この組成では GWP が高く、次世代冷媒の候補として不十分である。これは R32 の高い GWP が原因である。モントリオール議定書のキガリ改正によると、エアコン用の次世代冷媒の GWP は 150 以下と予想されている。従って、HFO-1123 混合ガスが GWP 制限を満たすと同時に、実用上想定される最悪の条件で不均化反応を抑制できるかどうかについて調べる必要がある。R32 と R131I を含む混合冷媒が、実用上想定される最悪の条件で不均化反応を抑制できるかどうかはまだ確認されていない。そのため、高性能な抑制剤の探索が次世代冷媒の開発における重要な課題となっている。

R290 は GWP と ODP が極めて低い自然冷媒であり、次世代冷媒として注目されている^{2-14), 2-15)}。近年、EU や中国においてルームエアコンや冷蔵庫用冷媒として使用されている^{2-16), 2-17), 2-18)}。しかし、R290 は非常に燃えやすいため、その燃焼性を評価するために多くの研究が行われてきた^{2-19), 2-20)}。Cai et al. (2022) は、R290 混合冷媒の燃焼性について報告している²⁻²¹⁾。R290 及びその混合冷媒の漏洩による火災事故のリスク評価は実用化時の事故防止のために実施されている²⁻²²⁾。

本研究では様々な抑制剤の抑制効果について調べ、不均化反応を顕著に抑制できる高性能の抑制剤の探索を行った。熱化学分析により、R290 は高性能な抑制材としての可能性が示された。R290 は熱分解エネルギーが低いことから、新たな抑制剤として選ばれた。断熱火炎温度は反応性を示す一つの指標であり、HFO-1123 の不均化反応に対する抑制剤の抑制効果は理論的な断熱火炎から推測することができる。断熱火炎温度の低下は不均化反応の反応性の低下に対応する。これは抑制剤がより高い抑制効果を発揮していることを意味する。従って、抑制効果が高いほど HFO-1123 の不均化反応が伝播する境界圧力は高まる。これは理論的な断熱火炎温度の計算から抑制剤の抑制効果を予測し、境界圧力の変化から実験的に確認できることを示している。計算化学からは、R290 を HFO-1123 に混合すると断熱火炎温度が低下し、混合物の反応性が低下することが示された。R290 の抑制効果について不均化反応の伝播に必要な最低圧力である境界圧力について実験的に調べた。実験室規模の実験で圧力容器を用いて R290 の抑制効果について調べ、さらに実機の冷媒圧縮機を用いた実験でも検証した。

2.2.2 熱化学の視点からの不均化反応の抑制

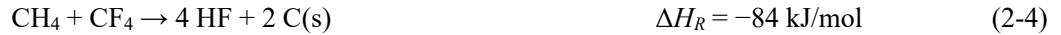
広島大学の三好教授によって行われた HFO-1123 の自己分解反応に対する R290 (C₃H₈) の抑制効果に

ついて熱化学的な検討をここに記述する.

R290 の本質的な熱化学的効果は, HFO-1123 の分解発熱量 ($Q_R = 250 \text{ kJ/mol}$) に比べて R290 の分解発熱量 ($Q_R = -\Delta H_R = 45 \text{ kJ/mol}$) が小さいことである^{2-22), 2-23)}.



しかし, CF_4 が分解生成物中に存在する HFO-1123 との混合物では発熱反応(2-4)が起きるため熱放出量が増加する.

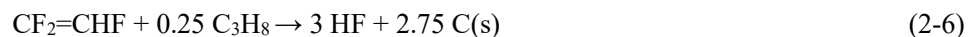


そのため R290 の分解反応は, 反応(2-5)のように発熱が大きくなる.



特に(2-2) と (2-4) [または (2-5)] の反応では質量や原子数が異なるため, 発熱量を直接比較することは定量的に意味をなさないが, 定量的な議論は熱分解反応の断熱火炎温度の比較で示すことができる. 本研究では NASA Chemical Equilibrium with Applications (CEA) プログラムを用いて理論断熱火炎温度を算出した²⁻²⁵⁾. 初期条件 150°C (423.15 K), 2 MPa において, エンタルピーと圧力を拘束した化学平衡計算 (CEA 入力における問題 'hp') を実施した.

HFO-1123, R32, R290 の混合冷媒の結果を Fig. 2-17a に示す. 例えば, $y(\text{R32}) = 0\%$ の場合 (青丸), 断熱火炎温度 (T_{ad}) は R290 の質量分率 ($y(\text{R290})$) の増加とともに約 12% まで徐々に減少し, $y(\text{R290}) = 12\%$ 以上で急激に減少し始める. この急激な変化は, Fig. 2-17b に示しているように 12% 以上では生成物として CF_4 が残らず, それ以上の発熱反応(2-4)が起こらないため, R290 の分解生成物が反応(2-5)の $8\text{HF} + 5\text{C(s)}$ から反応(2-3)の $2\text{CH}_4 + \text{C(s)}$ へと変化したためであると考えられる. 反応(2-2)に示すように, $\text{CF}_2=\text{CHF}$ が分解して CF_4 が生成される. また, 反応(2-3)に示すように, C_3H_8 が分解して CH_4 を生成する. そして, 反応(2-4)のように, CF_4 と CH_4 がさらに反応を起こし, HF が生成される. まとめると, 反応(2-2)+0.5*反応(2-3)+0.25*反応(2-4)から反応(2-6)が得られる.



その結果, Fig. 2-17a の T_{ad} の変曲点は反応(2-4)の化学量論を考慮すると, $\text{H/F} = 1$ の原子組成に該当する. $\text{H/F} = 1$ 以上では, 発熱反応(2-5)に代わって発熱の少ない反応(2-3)が起こり始めるので, 分解反応の発熱量はかなり減少し始める.

さらにそれ以外に冷媒 R32 を添加すると, 反応(2-7)に示しているように発熱量が減少する. R32 (CH_2F_2) の分子内の H と F の数は同じであるため, R32 を加えても変曲点では $\text{H/F} = 1$ である.



従って, Fig. 2-17a に示しているように断熱火炎温度は低下する. この低下はまた Fig. 2-17a 及び 2-17b から分かるように T_{ad} の屈折点 ($\text{H/F} = 1$ に対応する) が R290 低質量分率へシフトすることを意味している.

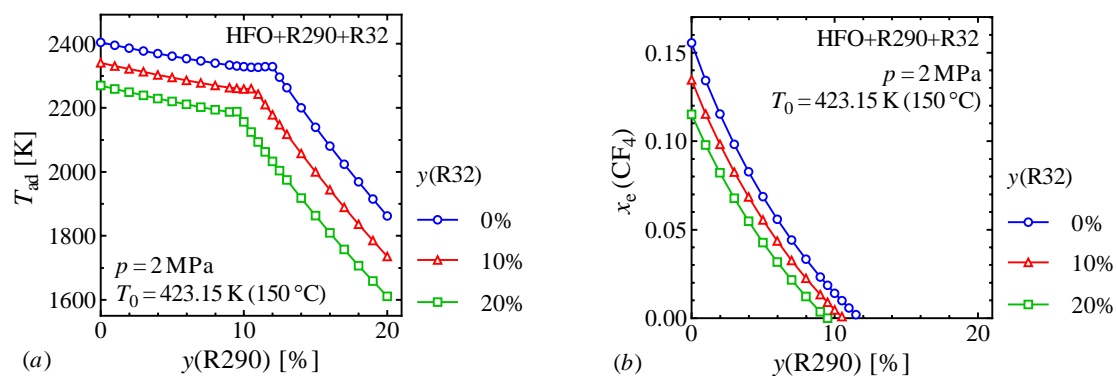


Fig. 2-17 (a) Adiabatic decomposition flame temperature, T_{ad} , and (b) equilibrium CF_4 mole fractions, $x_e(CF_4)$, for the decomposition of the mixture of HFO-1123, R32, and R290. Initial pressure and temperature are 2 MPa and 150 °C, respectively. $y(R32)$ and $y(R290)$ are the initial mass fractions of R32 and R290, respectively.

今回の計算では R32 の添加で見られるように、発熱の少ない冷媒の添加は希釈効果により断熱火炎温度を低下させることが分かった。しかし、R290 を添加した場合、HFO-1123 の分解生成物である CF_4 の存在により、反応(2-5)により C_3H_8 の発熱量が増加する。HFO-1123 に R290 のみを添加した場合、 $y(R290) > 12\%$ に相当する $H/F > 1$ の範囲では顕著な断熱火炎温度を低下する効果が期待できることが分かった。

2.2.3 実験方法

本研究では二種類の压力容器を用いて不均化実験を行い、実験的に抑制効果を評価した。Fig. 2-18 に示しているように、実験装置は先行研究と同じものを使用した²⁻²⁶⁾。実験装置の中央部は 650 cm³ のステンレス 316 製压力容器で、両側面に観察窓が付いている。観察窓を閉め、耐圧を 43.5 MPa まで引き上げた。不均化反応が伝播すると圧力は約 10 倍になる可能性があるため、初期圧力条件の最大値は 4.2 MPa に制限した。装置の残りの部分は銅製の着火源、真空ポンプ、冷媒貯蔵容器、安全弁、ラプチャーディスク、圧力センサー、熱電対等で構成されている。

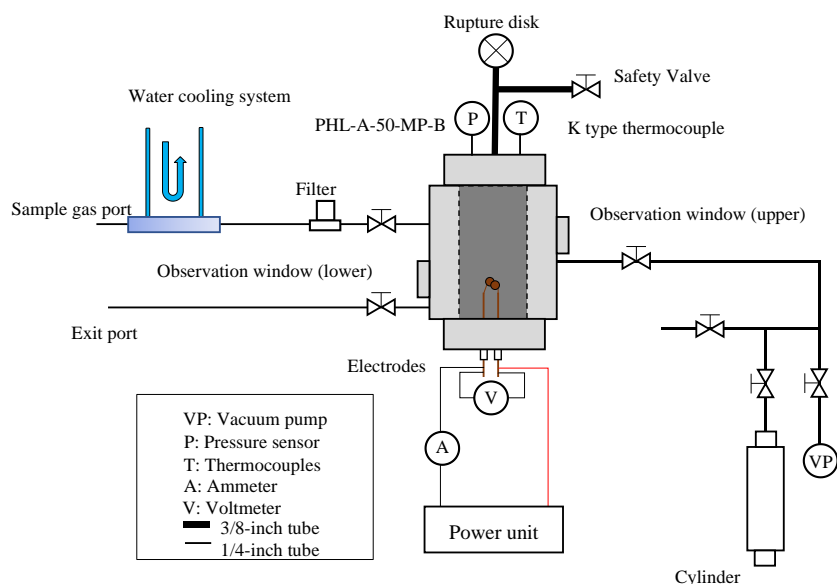


Fig. 2-18 Schematic of the experimental apparatus.

混合物(R290/HFO-1123 = 20/80mass%)の結果では压力容器の初期圧力条件の上限値である 4.2 MPa でも不均化反応が伝播しないことが確認された。旧容器では初期圧力が 6.0 MPa を超えた実験が不可能であるため、Fig. 2-19 に示しているようなインコネル 718 で作成された内容積が 314 cm³ の压力容器を新

たに設計し、この混合物の境界圧力について調べた。不均化反応の伝播に伴い、圧力容器の内部圧力が初期圧力条件の約 10 倍まで上昇することを考慮し、新しい圧力容器の耐圧と初期圧力条件の上限値をそれぞれ 75 MPa と 6.0 MPa に設定した。インコネル 718 製圧力容器を用いた実験装置の概略図を Fig.2-20 に示す。圧力容器の上下の両面に圧力計と熱電対を設置し、Fig.2-20 に示されているように異なる位置の圧力と温度を測定することができる。

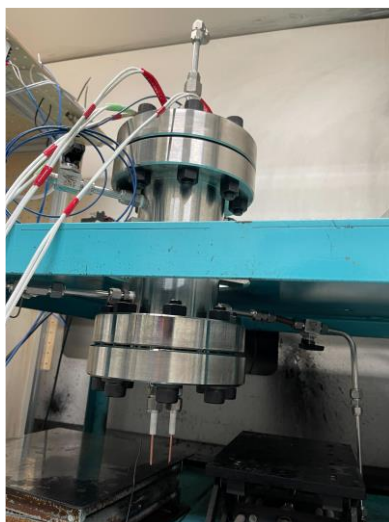


Fig. 2-19 A new pressure vessel fabricated from Inconel 718 with an internal volume of 314 cm³.

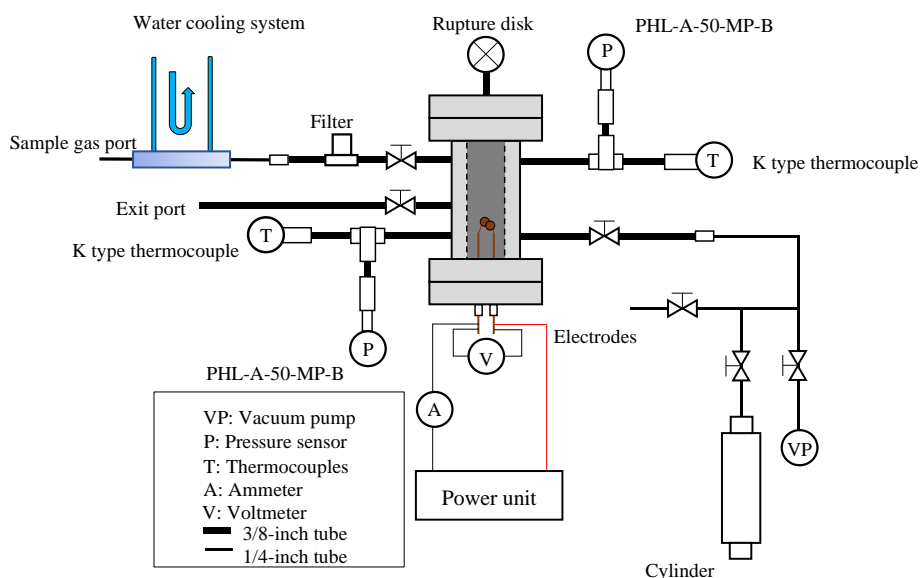


Fig. 2-20 Schematic of the experimental apparatus with the Inconel 718 pressure vessel.

圧力容器内の圧力は圧力計 (PHL-A-50MP-B, 協和電子工業製, フルスケール 50 MPa, 非直線性 0.19% 定格出力 (RO), ヒステリシス 0.06%RO) とシグナルコンディショナー (CDV-900A, 協和電子工業製, 精度 $\pm 1 \times 10^{-6}$ (ひずみ), 非線形性 $\pm 0.01\%$ フルスケール (FS)) を使用して測定した。シグナルコンディショナーのデジタル表示の最小目盛りは 0.01 MPa とした。圧力測定の不確かさを包含係数 $k=2$ で拡張した拡張不確かさは ± 0.12 MPa であった。混合冷媒の作成は、液体窒素に浸した中間容器に各冷媒を封入し、40 °C に加熱して気化させた後に目標値に調整した。その後、液体窒素に浸漬した混合冷媒貯蔵容器に冷媒を順次移した。各成分の質量は、移した前後の混合冷媒貯蔵容器の質量変化で求めた。混合物の組成は各成分の質量値を用いて算出した²⁻²⁷。電子天秤 (FZ-3000i, A&D 社製, フルスケール

3200 g, 読み取り精度 0.01g) を用いて, 各冷媒を中間容器及び混合冷媒貯蔵容器に充填した際の重量を測定した. R1234yf, R290, HFO-1123 の純度はそれぞれ 99.5%, 99.5%, 99.5%であった. 200 g の試験用混合冷媒において, 包含係数 $k=2$ で拡張した混合物の組成の不確かさは $\pm 0.36\%$ であった.

混合物を圧力容器に封入する際に配管内で液化し組成が乱れないように混合物の組成に注意する必要がある. 混合物の臨界温度は REFPROP で確認し, 圧力容器に導入される前に混合物が気相になっているように注意する必要がある. REFPROP で新たに定義した混合冷媒の熱物性は実験による測定値では無いため, データの精度を考慮する必要がある. そのため, 保守的な観点から臨界温度よりやや高い温度の恒温水槽に混合冷媒貯蔵容器を浸漬させた. 配管や圧力容器内での液化を避けるために恒温槽と同じ温度に加熱した. 混合冷媒は初期圧力条件の目標値に至るまで混合冷媒貯蔵容器から気相で圧力容器内に封入した. 実験は以下の手順で行った.

- 1) 圧力容器を真空引きする.
- 2) 圧力容器内の圧力がある値に達するまで試験用混合ガスを圧力容器内に封入する. この時の圧力値は圧力容器を 150 °C に加熱した際に目標値の初期圧力まで至るように REFPROP で事前に算出したものである.
- 3) 圧力容器を目標温度まで加熱した後に圧力を目標値に調整し, 安定待ちをした.
- 4) 電圧を印加して点火し, 放電エネルギーを投入する.

放電エネルギーの投入はプログラム電源 (DP090S, NF Co.) を使用した. プログラムシーケンスでは直流電圧 220 V を 1.5 ms 印加するように設定した. 印可された電圧は容器底部の電極で直接測定された. 電圧印加中, 電極はほぼ短絡しているため, 電圧印加時に保護回路が作動し, 電流は設定値 ($I_{max} = 378$ A) に制限された. 電源装置の出力は 90 kW であるため, アーク放電が起きた時に印加される電圧は約 25 V である. 投入エネルギーは電圧と電流のデータから積分して算出したもので, 冷媒周囲中では約 20–25 J であった. エネルギー投入後, 不均化反応が電極付近で伝播し始める. 実験条件により, 不均化反応が周囲に伝播するかどうかを判断した. 不均化反応が伝播すると圧力が大きく上昇するため, 圧力変化から不均化反応の伝播の有無を判断した.

試験用混合物の組成を Table 2-4 に示す. R290 の濃度は 10, 15 と 20 mass% (実験 No.1–3) に変えて R290 の抑制効果を評価した. ISO 817 規格及び ASHRAE 34 規格によると, R290 は Table 2-5 に示されているように A3 クラスに分類される強燃性冷媒である. 混合物の燃焼性を下げるために, 比較的燃焼性の低い冷媒である R1234yf を第三成分として添加した (No.4, No.5). さらに, 不均化反応が伝播する境界圧力について実験的に調べた.

Table 2-4 Compositions of the test mixtures.

Experiment number	Composition of the mixed refrigerant [mass%]	GWP
1	R290/HFO-1123=10/90	<10
2	R290/HFO-1123=15/85	<10
3	R290/HFO-1123=20/80	<10
4	R1234yf/R290/HFO-1123=10/18/72	<10
5	R1234yf/R290/HFO-1123=10/22.5/67.5	<10

Table 2-5 Flammability of the refrigerants (as per ISO 817 and ASHRAE 34).

Refrigerant	LFL [vol%]	BV [cm s^{-1}]	Flammability class
HFO-1123	10.4	6.6	A2L (expected)
R290	2.1	38.5	A3
R1234yf	6.2	1.5	A2L

2.2.4 実験結果

不均化反応の境界圧力を用いて R290 の抑制効果を実験的に評価した。着火前に温度と圧力を安定させ、目標値で維持させた。初期圧力が境界圧力より十分に低い場合、反応は伝播しない。この場合、点火後の圧力の変化は小さい。初期圧力が境界圧力とほぼ等しい場合、不均化反応の伝播はランダムな現象である。境界圧力より十分高い初期圧力では、不均化反応は確実に伝播する。この場合、最高圧力は初期圧力の約 10 倍になることが分かった。

旧圧力容器を用いた実験結果を Fig. 2-21 にまとめた。純 HFO-1123 の境界圧力は 0.77 MPa であった。R290 を 10 mass% 添加した混合物の境界圧力は 1.29 MPa であった。R290 の濃度が 20 mass% の場合、境界圧力は 4.12 MPa を大きく超え、不均化反応の抑制性能がかなり強化されたことが分かった。R290 の濃度が 15mass% の時の境界圧力は 2.54 MPa であり、20 mass% の時の結果よりも大幅に低くなった。

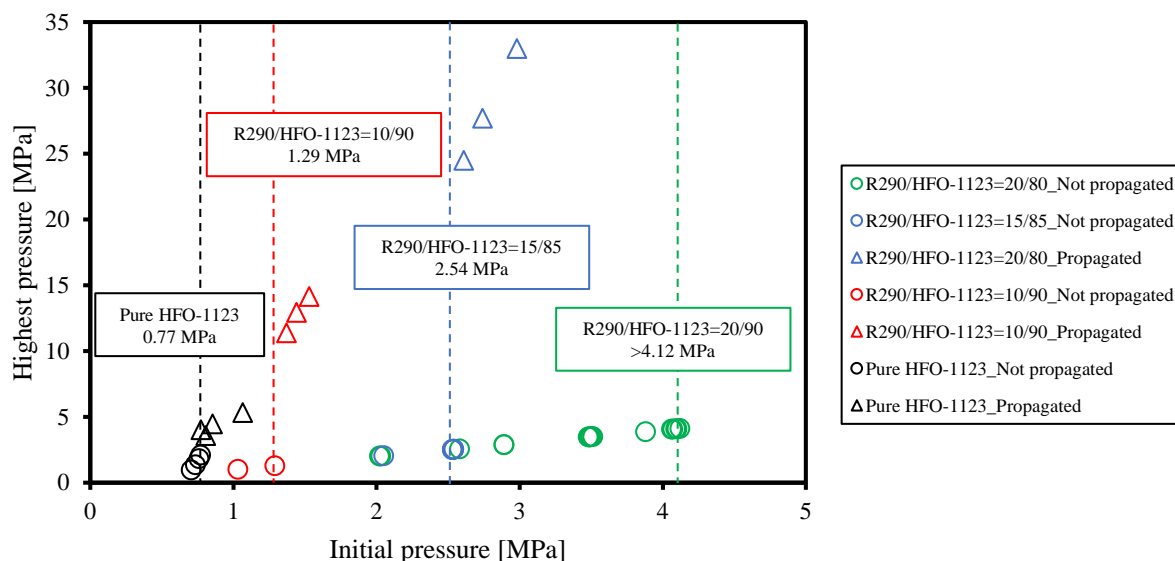


Fig. 2-21 Suppression effect of R290 (Conducted in the old pressure vessel).

R290 を 20mass% 添加した混合物の不均化反応が伝播する境界圧力について調べるために、新しい圧力容器を用いて No. 3, 4, 5 の実験を行った。実験結果を Fig. 2-22 にまとめる。三種類の試験混合ガスの全てが実用上想定される最悪の条件 (150 °C, 6.0 MPa) で不均化反応の抑制を達成した。混合物 No. 3, 4, 5 の境界圧力はそれぞれ 6.14, 6.20 と 6.48 MPa 以上だと推測される。6.40 MPa 程度の条件の実験では 1 回の試験で 3-4 回の点火が行われ、最後の点火で不均化反応が伝播し始めた。試験混合ガスの点火後の圧力曲線を Fig. 2-23 に示す。R290 の濃度が 15 mass% の場合、着火後に圧力が急激に上昇した。しかし、R290/HFO-1123 を 1:4 に固定した混合ガスでは、圧力が緩やかに上昇していることが分かった。この結果は、計算化学の解析から、不均化の抑制には R290 の臨界濃度が存在し、その濃度を超えると抑制効果が顕著になるという仮説を支持するものであった。

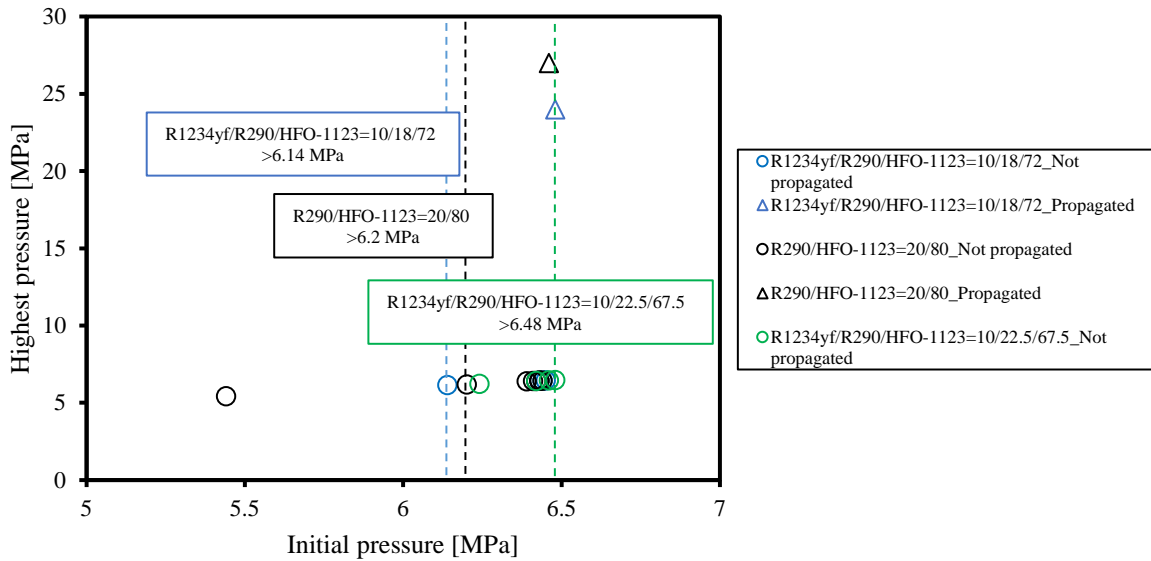


Fig. 2-22 Suppression effect of the test mixtures No.3, 4, and 5 (Conducted in the new pressure vessel).

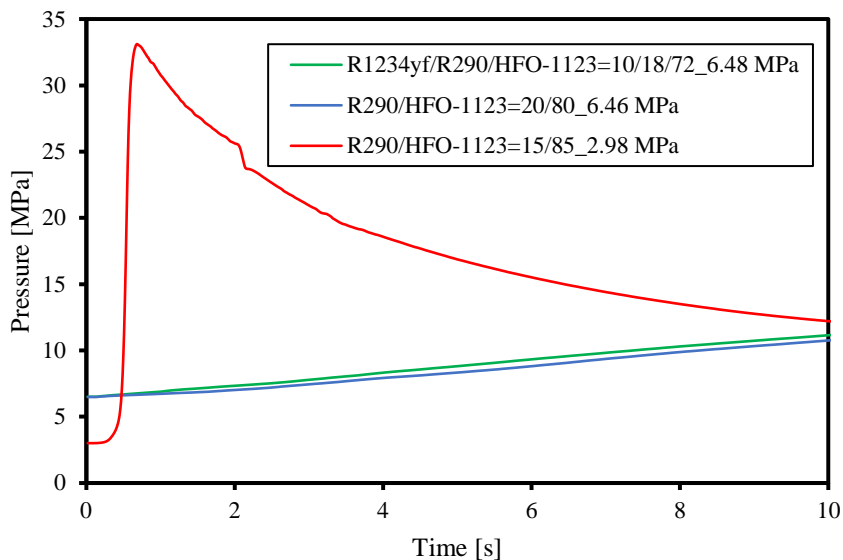


Fig. 2-23 Comparison of the pressure curves after ignition.

2.2.5 実機の冷媒圧縮機を使用した実証試験

R290 の抑制効果の検証のため、実際の冷媒圧縮機を用いた実証実験を行った。圧縮機内部の概要図を Fig. 2-24 に示す。圧縮機の上部にはアーク放電用の銅電極を設置した。

着火前の温度は 150 °C、圧力は約 6.0 MPa で安定させた。実証実験は以下の手順で行った。

- 1) 圧縮機を液体窒素に浸し、各成分を圧縮機内に導入して冷媒容器及び圧縮機の重量を測定した。なお、混合冷媒の総重量は加熱後に圧力が 6.0 MPa に至るように事前に算出する。
- 2) 圧縮機を Fig. 2-25 に示しているような密閉された部屋に設置する。
- 3) 圧縮機を目標温度まで加熱し、温度が安定するまで加熱する。
- 4) 密閉された部屋から離れた制御室から混合ガスに電圧を印加して点火する。

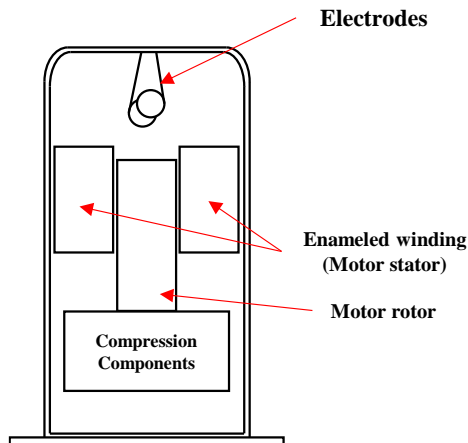


Fig. 2-24 Outline of the compressor.

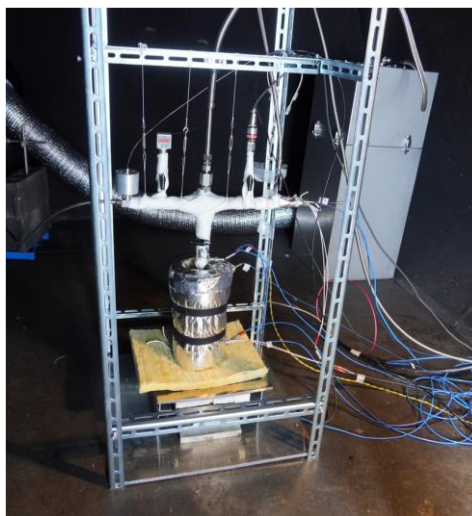


Fig. 2-25 Experimental apparatus for demonstration experiments.

実証試験の実験条件と結果を Table 2-6 に示す。予備試験（試験番号 1）の混合ガスの組成（R290/HFO-1123=15/85）は、圧力容器を用いた実験では最悪の条件では不均化反応が伝播した。実際の圧縮機でも同様に不均化反応の伝播が確認され、結果としてこの組成では不均化反応を抑制することができないことが分かった。電極が完全に溶着したのが原因でショートしたため、放電が電圧印加時間内で完全に維持することができなかった。その結果投入エネルギーが目標値（20 J）より小さくなった。しかし、投入エネルギーが小さいにもかかわらず、着火後の圧力は急激に上昇したことから不均化反応は伝播したと考えられる。ラプチャーディスクが作動して圧力を逃がしたが、圧縮機は爆発により破壊された。この結果は使用上想定される最悪条件での不均化反応の伝播は非常に危険であることが分かった。

混合ガス(R290/HFO-1123 = 20/80)の抑制効果を確認するために No.2-1, 2-2 の実験を実施した。実験室規模の実験よりも若干小さい放電エネルギーで試験を行ったが、R290 を 20 mass% 添加した混合ガスの組成は不均化反応の伝播を抑制できることが実証された。No.2-2 の試験では、予想を超える激しい放電が発生したため、放電エネルギーが 34.6 J に増加した。しかし、圧力上昇速度は試験 No.1 のより遥かに遅いため、爆発による圧縮機の破壊には至らなかった。試験 No.3-1 と No.3-2 は同じ日に連続で実施され、放電エネルギーの影響について調べた。この試験では、着火後の圧力上昇速度が極めて遅く、0.6 MPa の圧力上昇後に反応が停止した。この結果は R290/HFO-1123 の質量分率を 1:4 に固定すれば高い抑制効果が得られる結論を支持するものであった。この結果は理論的な熱化学による計算結果と一致していることが分かった。

Table 2-6 Experimental conditions and results of the demonstration experiments.

Trial number	Composition [mass%]	GWP	Initial pressure [MPa]	Input energy [J]	Result
1	R290/HFO-1123=15/85	<10	5.82	9.5	Propagated (Compressor destroyed)
2-1	R290/HFO-1123=20/80	<10	6.09	14.0	Not propagated
2-2			5.74	34.6	Propagated
3-1	R1234yf/R290/HFO-1123 =10/18/72	<10	5.66	21.6	Not propagated
3-2			5.68	44.7	Not propagated (Suppressed after the pressure rose 0.6 MPa)

実機の冷媒圧縮機を用いた実証試験と実験室での新型圧力容器を用いた実験の結果を Fig. 2-26 にまとめた。No.2-2 の試験では放電エネルギーの変動により不均化反応が伝播したが、実験室規模の実験では同組成による不均化反応の抑制が確認された。また R290/HFO-1123 の質量分率の比を 1:4 に固定すると、顕著な抑制効果が得られることが実証された。特に No.3-2 の試験では、目標エネルギーよりも高い 44.7 J の放電エネルギーが投入されたが反応の伝播は確認されなかったため優れた抑制効果が確認された。

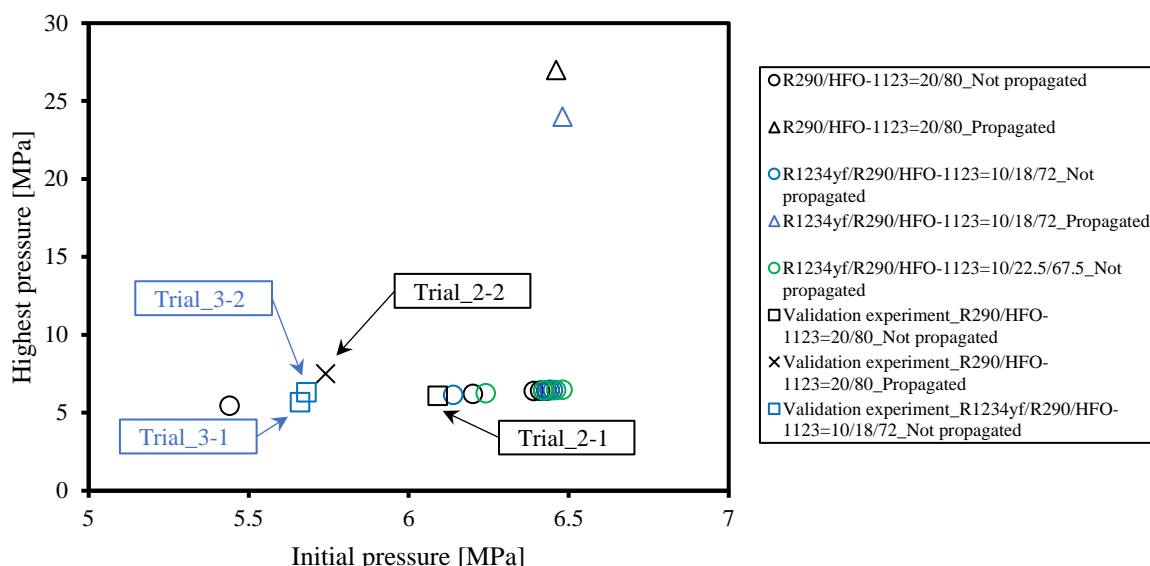


Fig. 2-26 Comparison of the results of laboratory and trials.

2.2.6 不均化反応に対する放電のパターンと温度影響

様々な放電パターンでの放電エネルギーの総量とエネルギー密度も HFO-1123 の不均化反応の伝播にとって重要なパラメータであると考えられる。そこで、インコネル 718 製圧力容器を用いて、放電エネルギーの総量とエネルギー密度が HFO-1123 の不均化反応の伝播に与える影響について実験的に調査した。また HFO-1123 の温度依存性についても実験的に調べた。実験条件を Table 2-7 に示す。温度条件は 100 °C と 150 °C とした。放電法で得られる放電エネルギーはアーク放電の電圧がほぼ 25–30 V 以内であるため、エネルギー密度は電源装置の電流リミッター I_{limit} で決まる。 I_{limit} を 70, 150, 378 A に設定し、放電エネルギーの総量は印加時間で制御することができる。放電エネルギーの総量は 3J と 30J とした。

Table 2-7 Experimental conditions for investigating the influence of discharge energy and temperature dependence.

Experimental No.	Initial temperature [°C]	I_{limit} [A]	Discharge energy [J]
1-1	100	70	3
1-2			30
1-3		150	
1-4		378	
2-1	150	70	3
2-2			30
2-3		150	
2-4		378	

実験 1-1-1-4 では、温度を 100 °C に固定し、実験 2-1-2-4 では、温度を 150 °C に固定し温度依存性について調べた。実験 1-1-1-2 は I_{limit} を 70 A に固定し、放電のエネルギー総量を 3 から 30 J に変えてエネルギー総量の影響について調べた。実験 No.1-2-1-4 は、放電エネルギーを 30 J に固定し、エネルギー密度に対応する I_{limit} を 70, 150, 378 A で変えて放電のエネルギー密度の影響について調査した。

放電エネルギーの総量、エネルギー密度の影響と温度依存性を調べた実験結果を Table 2-8 にまとめた。その結果、HFO-1123 の不均化反応の伝播は放電エネルギーの総量に大きく依存することが明らかになった。しかし、エネルギー密度を変化させた条件の境界圧力の変化は顕著でなかった。さらに、100 °C での境界圧力は 150 °C での境界圧力とほぼ等しく、この温度範囲では温度依存性が小さいことが分かった。

Table 2-8 Summary of the experimental results.

Experimental No.	Initial temperature [°C]	I_{limit} [A]	Discharge energy [J]	Marginal pressure [MPa]
1-1	100	70	3	0.80
1-2			30	0.40
1-3		150		0.43
1-4		378	0.28	
2-1	150	70	3	0.83
2-2			30	0.38
2-3		150		0.40
2-4		378	0.30	

2.2.7 まとめ

本研究では計算化学的研究に基づいた R290 の混合率が臨界濃度を超えると不均化反応に対する顕著な抑制効果が得られるという仮説の妥当性を確認した。R290 の抑制効果を検証するために初期圧力条件の上限が 4.2 MPa と 6.0 MPa の二種類の圧力容器で不均化反応実験を行った。その結果、R290 の抑制効果については顕著な抑制効果が得られる臨界濃度が存在し、この濃度以上混合すると顕著な抑制効果が得られることが分かった。

実験室の実験結果を検証するために実機の冷媒圧縮機を用いた実証試験を行った。本研究で得られた

結論は以下のようになる：

1. 実証試験では R290 の濃度が 15 mass% の時、ラプチャーディスクが作動したにもかかわらず冷媒圧縮機が破裂した。しかし、R290 の濃度が 20 mass% の組成では不均化反応は抑制された。これらの結果は実験室規模の結果と一致している。どちらの結果も R290 の臨界濃度は 15–20 mass% の間にあることを示している。R290 の濃度が 5mass% 異なるだけで抑制効果に極めて大きな違いが生じることが分かった。
2. R290 と HFO-1123 の質量分率の比を 1:4 に固定した場合、顕著な抑制効果が得られた。R290/HFO-1123 の比を 1:4 に固定した組成に第三成分として R1234yf を添加すると、更なる抑制効果が得られることを実験室規模の実験と実証試験で検証した。この結論は混合ガスの燃焼性を考慮した組成を決める時に有益な成果である。
3. 実証試験では、試験 No.3-1 の放電エネルギーが 21.6J の場合、圧力の変化は無視できる程度であった。しかし、試験 No.3-2 では放電エネルギーが 44.7J となり、実験室の結果より遥かに大きい結果になった。この試験では着火後に圧力が徐々に上昇したが、ラプチャーディスクが作動させることもなく、0.6 MPa の圧力上昇後に不均化反応が抑制された。この結果から R290 の顕著な抑制効果を検証することができた。さらに、高い放電エネルギーが高い反応性に貢献していることが分かった。従って、放電エネルギーも不均化反応の重要なパラメータであり、その影響についても検討する必要がある。
4. R290 の抑制効果について、圧力容器と実機の冷媒圧縮機の両方で検証した。その結果、圧力容器を用いた試験が実際の冷媒圧縮機における現象を十分に模擬していることが分かった。
5. 様々な放電パターンが HFO-1123 の不均化反応の伝播に与える影響について調べ、放電エネルギーの総量の影響が大きいことが分かり、エネルギー密度の影響は顕著では無いことが分かった。

今後の研究では、放電エネルギーの大きな変動を解決する必要がある。また、実用化に向けた混合物の燃焼性の評価も必要である。次世代冷媒として期待される HFO-1123 混合物の燃焼性を現在ルームエアコンで広く使用されている R32 と同等の A2L クラスの微燃性に制限する必要がある。

2.3 冷媒圧縮機の内部構造物による抑制効果の評価

2.3.1 研究の背景

これまで次世代冷媒として有望な混合ガス組成を探索した。次世代冷媒の候補冷媒として R131I/R32/HFO-1123 = 5/22/73 mass% と R131I/R32/HFO-1123 = 5/30/65 mass% の組成をそれぞれ GWP150 と 200 の混合冷媒の候補として提案した²⁻²⁶⁾。しかし、これらの混合物では実用上想定される最悪条件での不均化反応の抑制を達成することができなかった。その結果更なる抑制効果を求め、実験容器内と実機の冷媒圧縮機内での不均化反応の伝播の違いについて調べた。

Zhang et al. (2021) は内部が中空の圧力容器を用いて実験を行った²⁻²⁶⁾。しかし、実機の冷媒圧縮機には圧縮機部品等が内蔵されている。実機の冷媒圧縮機の内部には Fig. 2-27 に示すようにモーターや圧縮機構が内蔵されている。不均化反応で発生した火炎が圧縮機内で伝播する過程を考えると、狭いスリット（流路）を通過する必要がある。火炎が狭いスリットを通過する時に内部構造物の表面で熱伝導により消炎され、火炎の伝播が抑制される。混合物の温度が低いと不均化反応の反応性が低くなる。不均化反応の伝播は火炎の伝播と似ている。平行な板の間の狭い通路を火炎が伝播する時、板間の距離がある値より小さいと、火炎は板を通過して伝播することができず、消炎される。この距離を消炎距離と定義している。

HFO-1123 の不均化反応の伝播には、この消炎距離の考え方が適用できるかどうかについて検討した。火炎伝播の消炎距離を参考に冷媒圧縮機の内部構造の最適設計により不均化反応を抑制することができれば、実用上想定される最悪の条件での抑制が可能となる。本研究では圧縮機の内部構造を模擬した内部部品 (Fig. 2-28) を圧力容器内に設置し、内部構造物による抑制効果について調べた。実験パラメータとして、着火空間体積 $V_{ign.}$ 、スリット幅 d_{slit} とスリット厚さ h_{slit} を設定した。着火空間の体積 $V_{ign.}$ を小さくして比表面積の違いによるスケール効果について調べ、モーターと内壁面との距離を模擬したスリット幅 d_{slit} を小さくして冷却効果の影響について調べ、狭い流路の厚さを模擬したスリット厚さ h_{slit} を大きくして冷却効果の影響について調べた。各条件の時の境界圧力を比較することでスケール効果と熱冷却効果による不均化反応の抑制効果を評価した。



Fig. 2-27 Cross-section of the compressor (Tani et al., 2014).

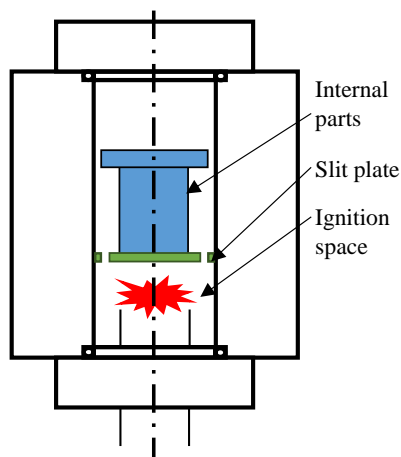


Fig. 2-28 Cross-section of the experimental vessel.

2.3.2 実験手法

各条件での混合物の境界圧力について調べるために使用した実験装置の 2.1 節で紹介した装置を使用したが、観察窓を閉じることで初期圧力条件を 4.2 MPa まで上昇することができた。

圧縮機内部にある下の空間で冷媒が着火した後の圧縮機内部での不均化反応の伝播モデルを以下の三段階に分けて考えた。

- I. 火炎はまず放電が起きた位置から周囲に伝播し、まずは下の空間で十分に伝播する。
- II. 火炎は次に狭いスリットを通過して上の空間まで伝播する。
- III. 最後は上の空間で十分に伝播する。

不均化反応の伝播は燃焼の伝播と似ているため、狭いスリットを通過して伝播する火炎が冷却されて消炎する過程は消炎距離のメカニズムと似ている。しかし、この実験は密閉容器内で行われたため、下の空間で不均化反応が伝播すると、下の空間の圧力は上の空間より高くなる。この上下の圧力差により、狭いスリットを通過して上の空間への火炎伝播が促進される。このように、スリットの両側に圧力差がある火炎伝播は、無限大の空間での燃焼火炎の消火距離とは異なることが分かった。

内部構造のスケール効果及び冷却効果の影響について調べるために Table 2-9 に示されているように、混合冷媒の組成、点火空間の体積 V_{ign} 、スリット幅 d_{slit} 及び厚さ h_{slit} をパラメータとして選択した。Fig. 2-29 はスリットの厚さが 10 mm のスリット板の形状を示している。このスリット板の構造が原因で幅を小さくすることと厚さが厚くしたスリットを作ることは困難であったため、Fig. 2-30 に示しているようなスリットの厚さが 40 mm と 80 mm のスリット板を作成した。

Table 2-9 Experimental parameters.

Experimental number	Composition of mixed refrigerant	Ignition space volume $V_{ign.}$ [cm ³]	Slit width d_{slit} [mm]	Slit thickness h_{slit} [mm]
1-0	R131I/R32/HFO-1123 = 5/22/73 (GWP 150)	650	-	-
1-1		200	2.0	10
1-2		100	2.0	
1-3			1.0	
1-4			0.5	
1-5			1.4	40
1-6		0.9	80	
1-7		1.4		
2-0	R131I/R32/HFO-1123 = 5/30/65 (GWP 200)	650	-	-
2-1		200	2.0	10
2-2		100	2.0	
2-3			1.0	
2-4			0.5	
2-5			1.4	40

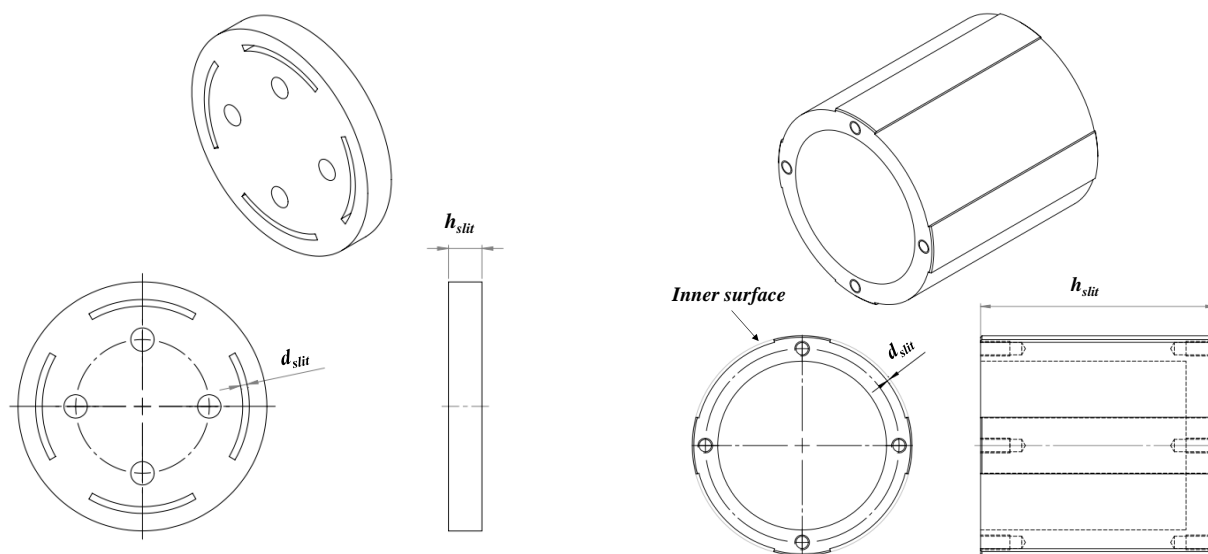


Fig. 2-29 Slit plate shape with a slit thickness of 10 mm. Fig. 2-30 Slit plate shape with slit thicknesses of 40 mm and 80 mm.

試験冷媒は R131I/R32/HFO-1123 = 5/22/73 と R131I/R32/HFO-1123 = 5/30/65 の組成の混合ガスを使用した。R32 の混合率が低い組成の熱希釈効果は小さい。これに対して R32 の混合率を 30 mass%まで引き上げた後者の組成の熱希釈効果は大きい。混合冷媒の組成に関する先行研究では、R32 の混合率の増大に対して反応速度が低下することが示された。反応速度が低くなると、冷媒が狭いスリットを通過するのに必要な時間が延び、結果として壁で起きる冷却効果が強化される。Zhang et al. (2021)で報告されたように、圧力容器内に内部構造物がない場合、組成 R131I/R32/HFO-1123 = 5/22/73 と R131I/R32/HFO-1123 = 5/30/65 の境界圧力はそれぞれ 1.54 と 2.36 MPa であった²⁻²⁶⁾。

2.3.3 実験結果

2.3.3.1 不均化反応の伝播有無の評価

高温高压になるほど放電により着火した後に不均化反応が伝播しやすくなることが分かっている。本研究では、点火前の混合冷媒の初期温度を 150 °C とした。これまでの研究では境界圧力より低い条件では不均化反応は伝播せず、境界圧力以上の条件で伝播することが分かっている。狭いスリットを圧力容器内に設置した場合、初期圧力が十分に低ければ着火源がある下の空間でも不均化反応は伝播しない。初期圧力を少し上げると、着火源がある下の空間では不均化反応が十分に伝播するが、狭いスリットを通過して上の空間まで伝播することはできない。この場合、圧力容器内の最高圧力は 10 MPa を超えず、内部構造物の冷却効果により不均化反応を抑制できることが分かった。初期圧力がある圧力以上になると、不均化反応は着火源がある下の空間で十分に伝播し、狭いスリットを通過して上の空間に伝播した後に圧力容器の上部空間で十分に伝播する。この場合の圧力容器内の圧力は 20 MPa 以上に上昇し、不均化反応を抑制できない。狭いスリットを通過できずに下の空間のみに不均化反応が制限された最も高い初期圧力条件を境界圧力と定義した。不均化反応が狭いスリットを通過して伝播できたパターンとできなかったパターンの違いを Fig. 2-31 に示す。スリット幅を十分狭くして不均化反応の伝播を着火源がある空間に制限できれば圧力上昇倍率を大きく下げることができ、危害度を下げることが分かる。

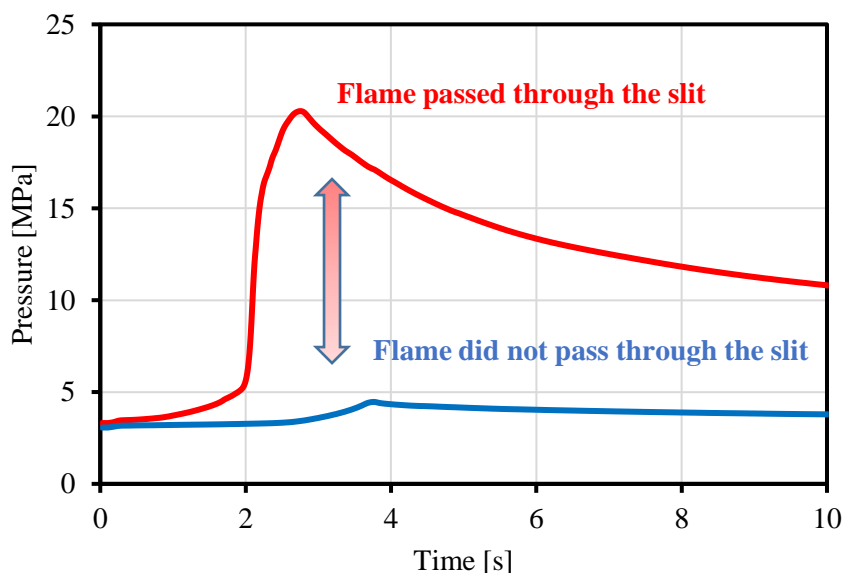


Fig. 2-31 Typical pressure changes determining whether the reaction propagates through a narrow slit.

2.3.3.2 スケール効果

スリット幅 d_{slit} を 2.0 mm に固定し、混合冷媒の組成と圧力容器下の空間の容積の違いによる抑制効果への影響について調べた。混合冷媒 R131I/R32/HFO-1123 = 5/22/73 (GWP 150) の場合、Fig. 2-32 に示すように下の空間の容積 V_{ign} が 200 及び 100 cm³ の条件の境界圧力はそれぞれ 2.15 及び 2.18 MPa であり、R32 混合率が 22 mass% の三成分系混合冷媒ではスケール効果が小さいことが分かった。しかし、内部構造物を導入しない条件の境界圧力 (1.53 MPa) と比較すると、内部構造の導入によるスケール効果は小さくは無いことが分かる。

混合冷媒 R131I/R32/HFO-1123=5/30/65 (GWP200) についても、スリット幅を 2.0 mm に固定し、スケール効果の影響について調べた。空間体積が 200 cm³ と 100 cm³ の条件の実験結果を Fig. 2-33 に示す。 V_{ign} が 200 cm³, 100 cm³ の条件の境界圧力はそれぞれ 2.19 MPa と 2.98 MPa であった。内部構造物が無い場合の境界圧力は 2.34 MPa であったため、 V_{ign} が 200 cm³ から 100 cm³ に小さくすると、R32 の混合率が高いほどスケール効果が大きくなることが分かった。

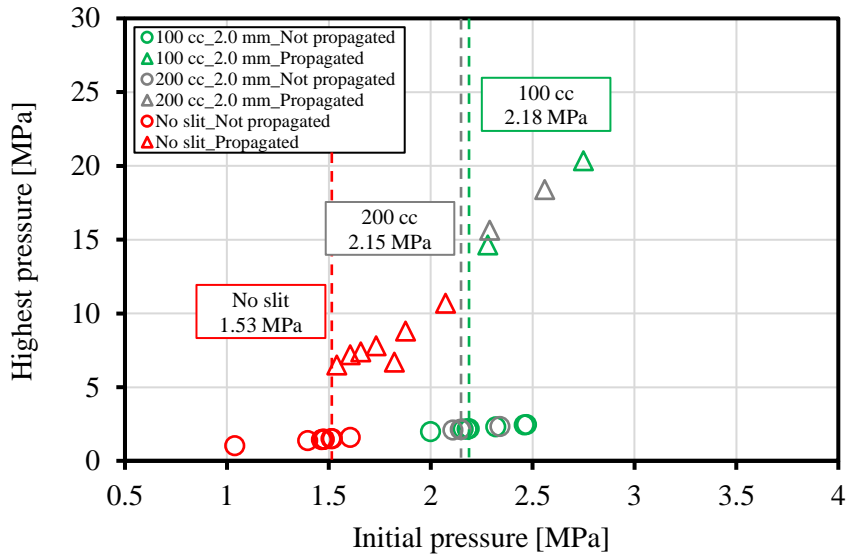


Fig. 2-32 Effect of ignition space volume on marginal pressure for the GWP 150 refrigerant (Experimental No.: 1-0, 1-1, and 1-2).

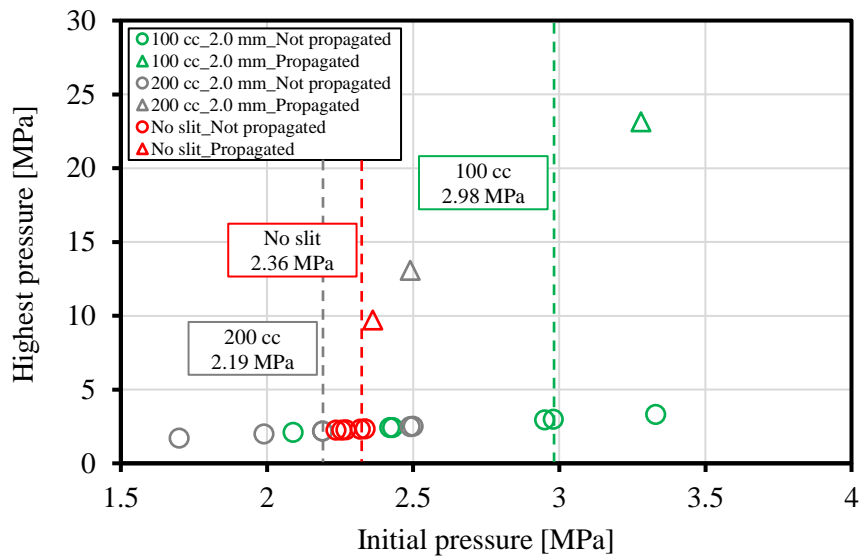


Fig. 2-33 Effect of ignition space volume on marginal pressure for the GWP 200 refrigerant (Experimental No.: 2-0, 2-1, and 2-2).

2.3.3.3 スリットによる熱冷却効果

内部構造物のスケール効果について調べた結果、 V_{ign} が小さいほど抑制効果が大きいことが分かった。この結果を踏まえて V_{ign} と h_{slit} をそれぞれ 100 cm^3 と 10 mm に固定し、スリット幅 d_{slit} を $0.5, 1.0, 2.0\text{ mm}$ に変化させた条件で実験を行なった。

GWP150 の冷媒 (R131I/R32/HFO-1123=5/22/73) に対するスリットの熱冷却効果を評価した結果を Fig. 2-34 に示す。スリット幅 d_{slit} が $0.5, 1.0, 2.0\text{ mm}$ の時、境界圧力はそれぞれ $3.32, 3.03, 2.18\text{ MPa}$ であった。

混合冷媒組成を R131I/R32/HFO-1123=5/30/65 (GWP200) に変更した場合、Fig. 2-35 に示されているように d_{slit} が小さくなると境界圧力は大きく上昇した。スリット幅を 0.5 mm にすると、初期圧力条件を 4.18 MPa に上げて不均化反応が上の空間まで伝播できないことを確認できた。

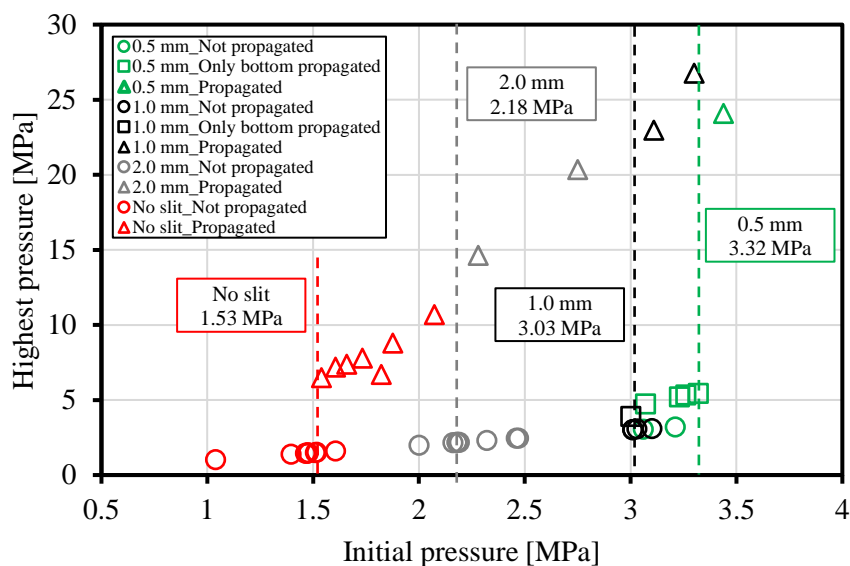


Fig. 2-34 Effect of slit width on marginal pressure for GWP 150 refrigerant (Experimental No.: 1-2, 1-3, and 1-4).

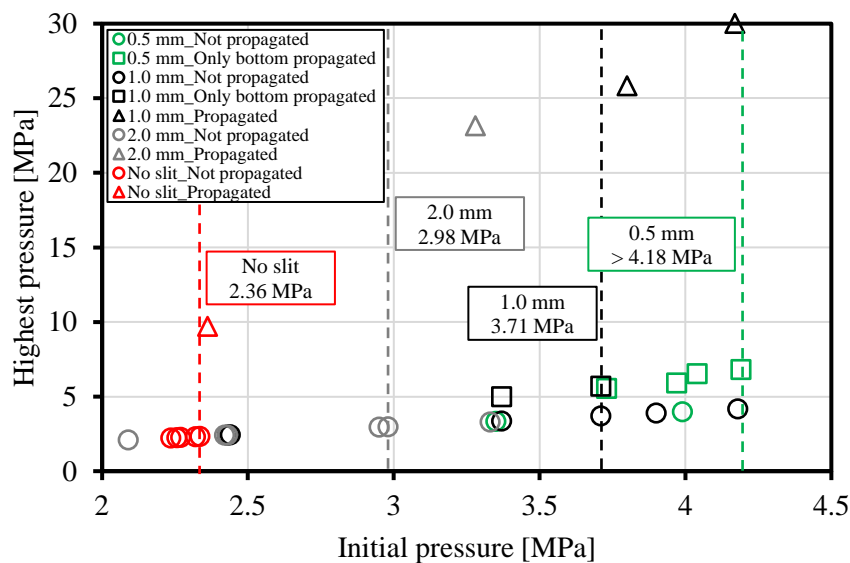


Fig. 2-35 Effect of slit width on marginal pressure for GWP 200 refrigerant (Experimental No.: 2-2, 2-3, and 2-4).

圧力容器内のような閉鎖系での火炎伝播は、隙間の両側で圧力差が生じるため、隙間の厚みが消炎距離に影響する可能性がある。スリット厚さが通過する火炎に与える影響について調べるため、新しい内部構造物の h_{slit} を 40 mm から 80 mm、そして d_{slit} を 0.9 mm から 1.4 mm に同時に変化させた条件で厚さの影響について調べた。GWP150 冷媒の場合、スリット板の厚さを 10mm から 40mm、80mm に変化させると、Fig. 2-36 に示されているように境界圧力が大きく増加した。この実験結果から、スリットの厚みを増すことで非常に大きな抑制効果を得られることが分かった。

GWP200 の冷媒の場合、 h_{slit} が 40 mm、 d_{slit} が 1.4 mm であれば、Fig. 2-37 に示しているように初期圧力条件が 4.16 MPa でも不均化反応は狭いスリットを通して上の空間まで伝播できないことが分かった。不均化反応に対する抑制効果が高い GWP200 の冷媒では、スリット厚さが 40 mm 程度になると火炎が

狭いスリットを通過して伝播することが困難になることが分かった。

d_{slit} と h_{slit} を変化させた条件の境界圧力を Table 2-10 にまとめた。スリット幅が小さくなるにつれて境界圧力が大きくなっていることが分かった。スリット厚さを厚くすることで不均化反応の伝播を大きく抑制できることが分かった。

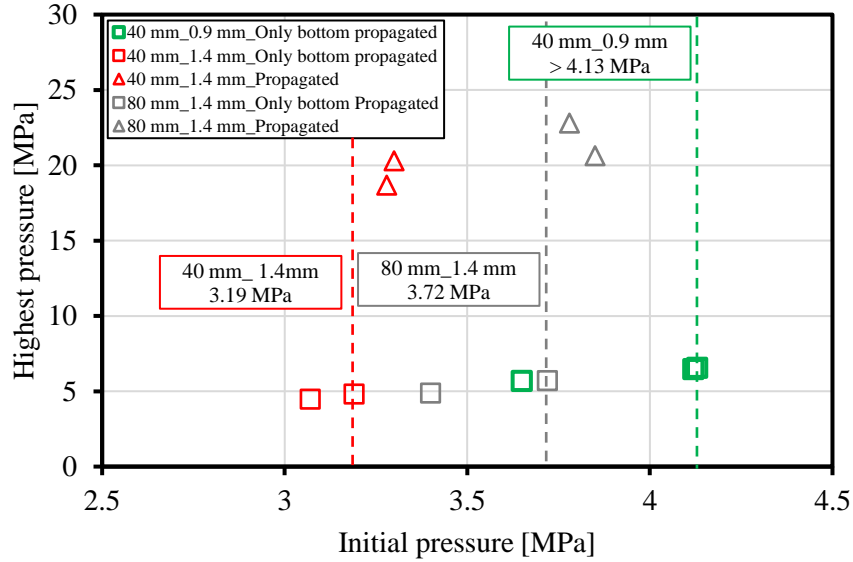


Fig. 2-36 Effect of slit length on marginal pressure for the GWP 150 refrigerant (Experimental No.: 1-5, 1-6, and 1-7).

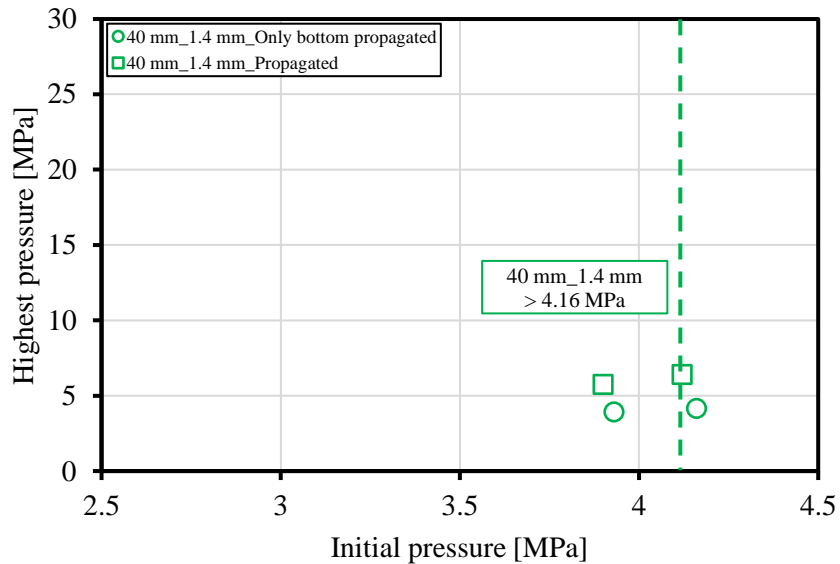


Fig. 2-37 Effect of slit length on marginal pressure for the GWP 200 refrigerant (Experimental No.: 2-5).

Table 2-10 Marginal initial pressures at different slit widths and thicknesses.

Experimental number	Composition of mixture	Slit width d_{slit} [mm]	Slit thickness h_{slit} [mm]	Marginal pressure [MPa]
1-0	R131I/R32/HFO-1123 = 5/22/73 (GWP 150)	-	-	1.53
1-2		2.0	10	2.18
1-3		1.0		3.03
1-4		0.5	40	3.32
1-5		1.4		3.19
1-6		0.9		> 4.13
1-7		1.4	80	3.72
2-0	R131I/R32/HFO-1123 = 5/30/65 (GWP 200)	-	-	2.36
2-2		2.0	10	2.98
2-3		1.0		3.71
2-4		0.5	40	> 4.18
2-5		1.4		> 4.16

GWP150 と GWP200 の混合冷媒に対するスリットによる熱冷却効果について調べた実験結果をそれぞれ Fig.2-38 と Fig. 2-39 にまとめた. これらのグラフから, d_{slit} が小さくなると抑制効果が大きくなり, 1.0 mm 以下になると抑制効果が顕著になることが分かった. さらに, h_{slit} を大きくすることで得られる抑制効果は, d_{slit} を小さくすることと同等であることが分かった. 円形のスリットの場合, 断面積あたりの冷却壁面積は $\pi d_{slit} h_{slit} / (\pi d_{slit}^2/4) = 4h_{slit}/d_{slit}$ で計算することができる. 一方, 幅の狭い矩形のスリットを想定した場合, この量は $2h_{slit}/d_{slit}$ と算出される. この関係からスリットの幅を半分にするのは, 厚さを二倍にすることと同じだと考えられるが, Fig. 2-38 に示しているように, 実験結果はこのような単純な関係で整理することができない.

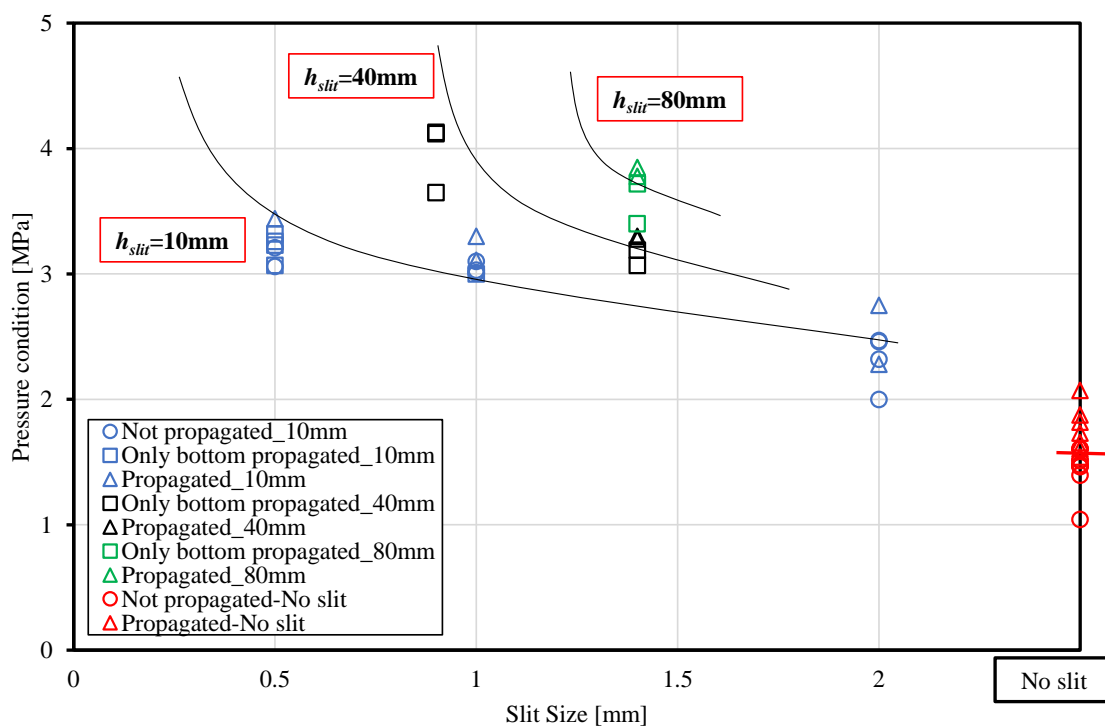


Fig. 2-38 Summaries of the cooling effect by slit for the GWP 150 refrigerant.

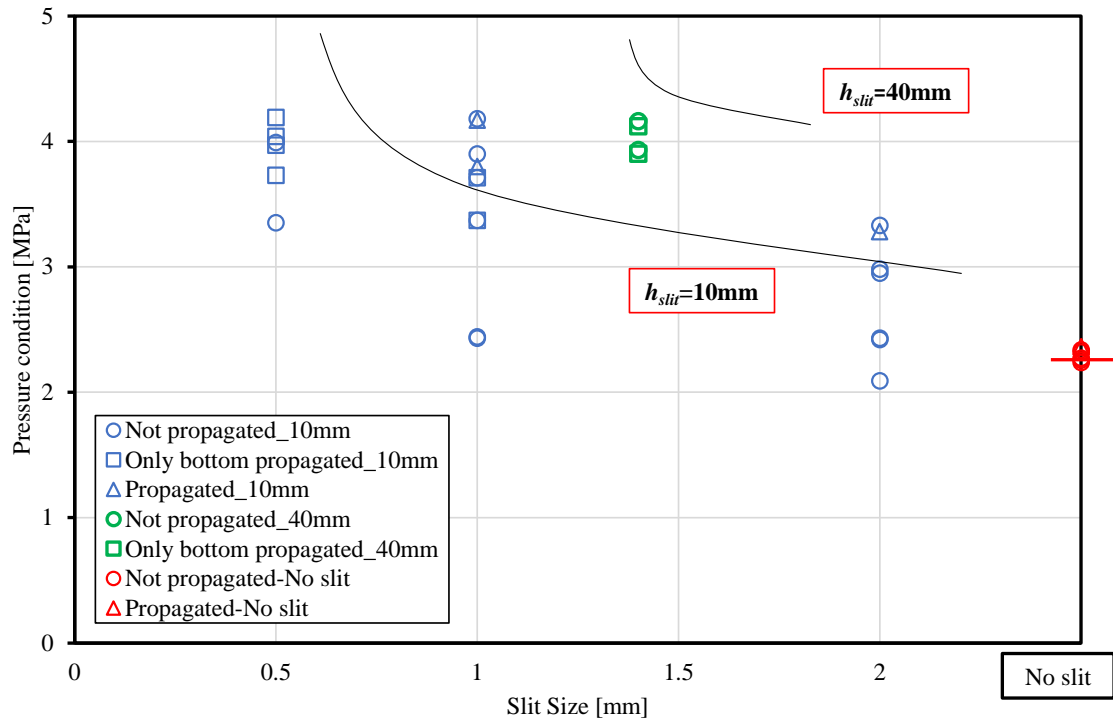


Fig. 2-39 Summaries of the cooling effect by slit for the GWP 200 refrigerant.

2.3.4 スリット幅と消炎距離の関係について

HFO-1123 の不均化反応と燃焼反応はそれぞれ反応 (2-2) と反応 (2-8) で表示される. この二つの反応は生成物や反応熱 (ΔH_R) が異なる化学過程であるが, 熱力学の視点から二つの反応の伝播過程は質量及びエネルギー保存の法則に従う熱力学的な過程である. 従って, 燃焼火炎の伝播は不均化火炎の伝播と似ていると考えられる. 燃焼の分野では, 火炎が平行平板によって冷却され消滅する最大距離を消炎距離と定義され, 本研究で議論した狭いスリットによる冷却効果の考え方は消炎距離の考え方に似ている. 消炎距離は隙間の両側の圧力が等しい開放系で測定されるため, 隙間の厚さは燃焼にほとんど影響を与えない²⁻²⁸⁾. そのため, まずはスリットの厚さを 10 mm に固定した.



また HFO-1123 の不均化反応は 150 °C, 6.0 MPa のような高温・高圧の条件で行われたのに対して, 火炎消炎距離は 298 K, 1 atm の条件で測定されたという違いもある. 従来の燃焼工学によれば, 消炎距離 d_q は熱損失理論における発熱と損失のバランスから式 (2-9)を用いて求めることができる. また, 比例係数 a は未燃焼ガスのペクレ数 Pe_u と関係し, 式(2-10)で求められる. $C_{p,u}$ と λ_u はそれぞれ未燃ガスの定圧熱容量と熱伝導率である. Takizawa et al. (2018)は, R32 と R717 の消炎距離に対する温度と圧力の影響について調べ, 微燃性冷媒の消炎距離 d_q を式(2-11)で求めることができると示した²⁻²⁹⁾. この式を用いて 298 K, 1 atm における HFO-1123 の消炎距離を計算すると 7.1 mm (REFPROP により $\rho_u = 1.528 \text{ kg/m}^3$, Hashimoto et al. (2019)による $S_{u,max} = 6.6 \text{ cm/s}$) であることが分かった²⁻¹²⁾. また燃焼速度が最大となる HFO-1123/空気混合物の密度 ρ_u (当量比 $\Phi = 1.45$, HFO-1123/空気 = 17/83 vol%) を使って計算を行った.

$$d_q = a (\lambda_m / [C_{p,m} \rho_u S_{u,max}]) \quad (2-9)$$

$$Pe_u = (C_{p,u} \rho_u S_{u,max}) / \lambda_u \quad (2-10)$$

$$dq = 50.16 (\rho_u S_{u,max})^{-0.847} \quad (2-11)$$

150 °C, 6.0 MPa における HFO-1123 の消炎距離の定量的な解析を行った. REFPROP を用いて得られた 150 °C, 6.0 MPa における $\Phi = 1.45$, ρ_u は HFO-1123/空気混合物の密度で 61.89 kg/m^3 であった. Rallis et al. (1980) は層流燃焼速度の温度と圧力依存性について調べた²⁻³⁰⁾. 最大層流燃焼速度 $S_{u,max}$ は温度と正相関, 圧力と負相関があることが示された. 150 °C, 6.0 MPa での燃焼速度が 298 K, 1 atm の燃焼速度と等しいと仮定すると, 150 °C, 6.0 MPa での消炎距離は約 0.31 mm となる.

また Takizawa et al. (2018) は消炎距離が温度及び圧力と負の相関があることを報告している²⁻²⁹⁾. 従って, 150 °C, 6.0 MPa における燃焼の消炎距離に等しいと仮定した, HFO-1123 の反応伝播を抑制する臨界スリット幅は 7.1 mm 以下だと推定された. この温度と圧力の条件でスリット幅 d_{slit} が臨界スリット幅より小さい場合, 不均化反応は抑制され, 狭いスリットを通過して伝播することができない.

不均化反応に伴う火炎の伝播速度はまだ報告されていない. 火炎伝播速度は熱伝導による熱の伝播と火炎帯付近の化学反応による物質拡散によって決められるため, 燃焼による火炎の伝播と不均化反応による火炎の伝播は類似していると考えられる. 今回の実験では理論的な 150 °C, 6.0 MPa での燃焼の消炎距離が臨界スリット幅 0.5 mm に近いことが分かり, この仮定が妥当であることが示された. 今後は不均化反応に伴う火炎の伝播速度を測定し, 不均化反応の消炎距離を定量的に検討する必要がある.

2.3.5 まとめ

本研究では, 不均化反応の伝播は火炎伝播と類似していると考えた. HFO-1123 を中心にした混合冷媒の実用化における最悪条件での実用性を評価し, 燃焼の消炎距離のメカニズムに似たような内部構造物による抑制効果を確認するために実機の冷媒圧縮機の内部構造を模擬した内部構造物を圧力容器内に設置し, 不均化反応の伝播に与える影響について調べた. 内部が中空であった圧力容器に内部構造物を導入し, 内部空間を細長いスリットで連結した上下二つの空間に切り分けた. 不均化反応の境界圧力を用いて内部構造物の抑制効果を実験的に評価した. 試験混合物としては抑制効果の異なる次世代冷媒の候補として提案された組成を選択した²⁻²⁶⁾.

不均化反応の抑制に対する着火源がある空間の比表面積の違いによるスケール効果及び様々な寸法のスリットによる熱冷却効果を実験的に評価した. その結果, 以下の結論が得られた.

- (1) 着火源を設置した下の空間の容積を変化させ, 不均化反応の境界圧力を測定した. 下の空間の容積が 100 cm^3 の場合と 200 cm^3 の条件の結果を比較すると, GWP150 の冷媒では境界圧力の差が小さいことが分かった. しかし, GWP200 の冷媒では境界圧力が大きく上昇することが分かった. この結果は, GWP675 と比較的高い GWP を持つ冷媒である R32 の熱希釈効果により, 混合率が大きくなるとスケール効果が強化されると考えられる.
- (2) スリットの幅と厚みを変化させ, 火炎がスリットを通過して伝播できるかどうかについて調べた. その結果, スリット幅を 1.0 mm 以下にすると, 二つの混合物とも抑制効果が大きく向上することが分かった. さらに, 不均化反応はスリット板で着火源がある空間でのみ伝播に制限でき, 圧力の上昇倍率を大きく低減できることが分かった. これらの結果は, 燃焼分野の消炎距離の考え方が HFO-1123 の不均化反応に適用できることが分かった.
- (3) スリットの厚さを変化させた結果, スリットの厚さを増すことで抑制効果を高めることができることが示された. この結果は実機の圧縮機ではスリットの最大幅を 1.0 mm 以下に制限することは困難であるが, スリットの厚さを増すことで同等の抑制効果が得られることが分かった. この結果は HFO-1123 等の次世代冷媒の圧縮機的设计時に重要である.
- (4) 熱冷却効果は冷媒の反応性に依存していることが分かった. GWP150 の反応性が高い冷媒の場合, スリット厚さが 80 mm, 幅が 1.4 mm の条件の境界圧力は 4 MPa 以下であった. 一方, GWP200 の反応性が低い冷媒はスリット長さが 40 mm, 幅が 1.4 mm の条件の境界圧力は 4 MPa 以上であった. これらの結果も R32 の熱希釈効果によるものであると考えられる.

2.4 混合ガスの燃焼性の評価

2.4.1 燃焼性の評価基準

R290 を 20 mass%以上混合することで実用上想定される最悪条件でも HFO-1123 の不均化反応の抑制を達成することができた。しかし、A3 クラスの強燃性に分類される冷媒 R290 を添加したことにより混合ガスの燃焼性が課題になっている。そのため R290 と HFO-1123 の質量分率の比を 1:4 に固定した混合冷媒を実用化するためには、リスクアセスメントが必須となる。新規冷媒として ASHRAE 冷媒番号を取得して製品化するためには、燃焼性を評価する必要がある。安全性の観点から冷媒の実用化に向け、漏洩による火災事故を防ぐために燃焼性の評価を行う必要がある。

冷媒の燃焼性については、ISO817 及び ASHRAE34 のような冷媒の分類基準 (Designation and Safety Classification of Refrigerants) がある。この規格では、冷媒の燃焼性を Table 2-11 に示しているように 不燃性、微燃性、可燃性と強燃性に分類することができる。冷媒の燃焼性は燃焼下限界 (LFL) と燃焼熱 (HOC) により 1, 2, 3 クラスに区分される。これらの指標のうち、HOC は冷媒の反応熱から換算し、LFL と層流燃焼速度 (LBV) は実験的に測定したものである。可燃性 (クラス 2) の分類条件を満たす冷媒の中で LBV が 10 cm/s 以下であれば、微燃性冷媒 (2L) に分類される。R32, R1234yf と HFO-1123 は、2L クラスの微燃性冷媒に分類される冷媒である。また燃焼性以外に冷媒の毒性についても分類基準がある。毒性の低い冷媒と高い冷媒はそれぞれ Table 2-12 に示すように A と B に分類される。これらの基準により、本研究で取り上げた冷媒は Table 2-13 のように区分される。

Table 2-11 Flammability classification of refrigerants (ISO 817 and ASHRAE 34).

Class	Flammability	Lower flammability limits (LFL)	Heat of combustion (HOC)	Laminar Burning velocity (LBV)
1	No Flame Propagation	-	-	-
2L	Lower Flammability	> 3.5 % (ISO) > 0.10 kg/m ³ (ASHRAE)	and < 19 MJ/kg	and ≤ 10cm/s
2	Flammable	> 3.5 % (ISO) > 0.10 kg/m ³ (ASHRAE)	and < 19 MJ/kg	
3	Higher Flammability	≤ 3.5 % (ISO) ≤ 0.10 kg/m ³ (ASHRAE)	or ≥ 19 MJ/kg	

Table 2-12 Toxicity of the refrigerants.

Class	Toxicity
A	Lower Toxicity
B	Higher Toxicity

Table 2-13 Flammability of the refrigerants (ISO 817 and ASHRAE 34).

Refrigerant	LFL [vol%]	HOC [MJ/kg]	BV [cm/s]	Flammability class
HFO-1123	10.4	11.9*	6.6	A2L (expected)
R32	14.4	9.5	6.7	A2L
R290	2.1	46.3	38.5	A3
R1234yf	6.2	10.7	1.5	A2L

*Presumed from the combustion heat of HFO-1123.

HFO-123 を主成分とした混合冷媒の実用化に向けて、本研究では R290 を添加した混合冷媒の燃焼性

を実験的に評価した。その結果、燃焼速度が主な課題であることを明らかにし、GWP 制限、最悪条件での不均化反応の抑制、燃焼性の制限を同時に満たす組成を効率的に探索するために、冷媒の燃焼速度の混合則についても調査した。燃焼下限値及び燃焼速度の実験方法を紹介し、燃焼速度の混合則について調べた結果について考察を行った。

2.4.2 燃焼下限界 LFL

可燃性物質は空気との混合ガスは一定の濃度範囲内でしか燃えない。ある温度と圧力で可燃となる混合ガスの可燃性物質の濃度範囲の上限と下限は燃焼上限界 UFL と燃焼下限界 LFL と定義される。LFL は燃焼研究で爆発下限界 LEL と呼ばれ、どちらも体積分率 vol% で表される。

LFL の測定は ASTM E681 (Standard Test Method for Concentration Limits of Flammability of Chemicals (Vapors and Gases)) に従い、Fig. 2-40 に示しているような実験装置で行った。実験装置の概要図を Fig. 2-41 に示す。実験装置の中心部は 12 L のフラスコで、着火源の電極及びトランス、熱電対、圧力センサー、真空ポンプ、エアドライヤー、恒温槽、スターラー、攪拌子等から構成される。

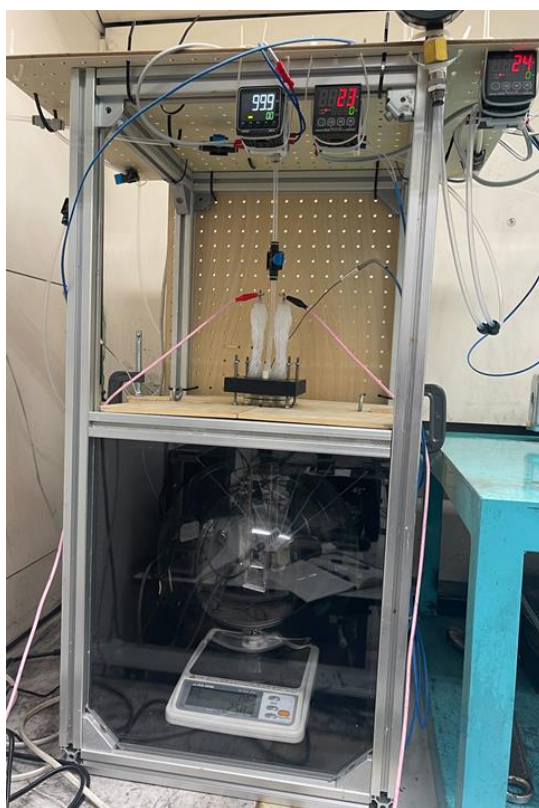


Fig. 2-40 Experimental apparatus of LFL measurement.

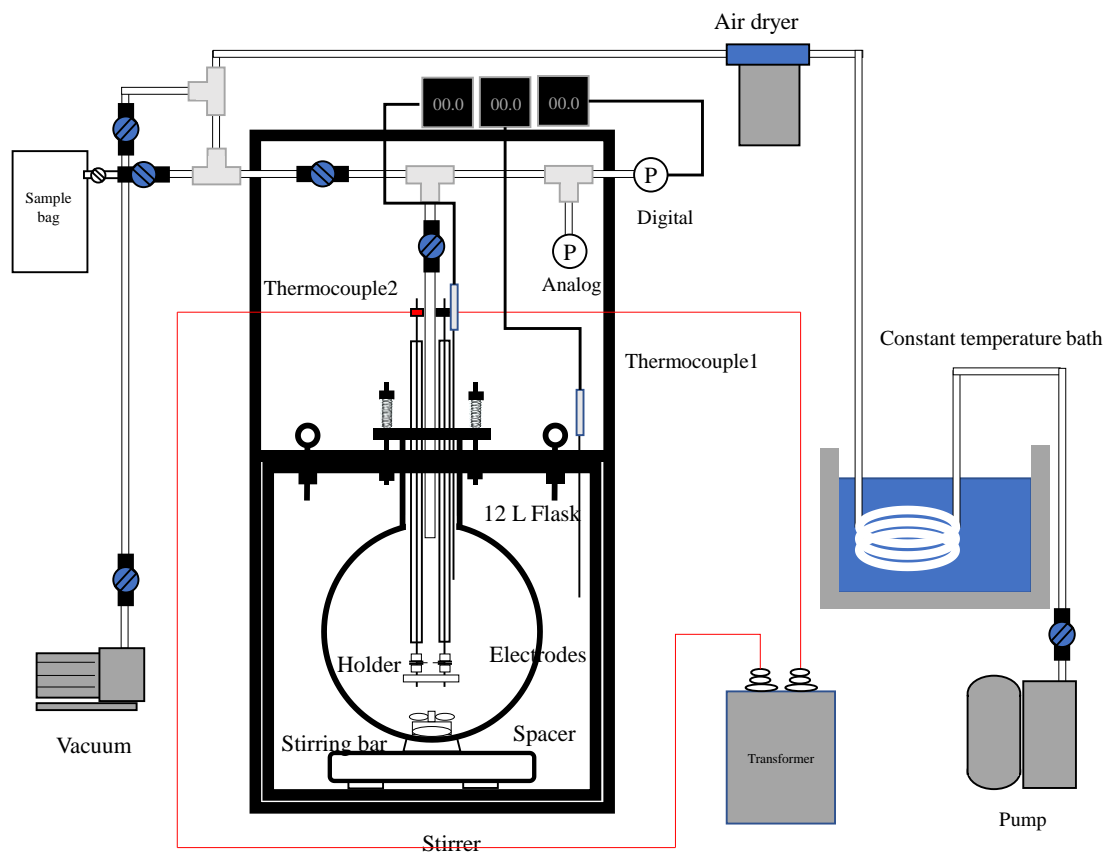


Fig. 2-41 Outline of the LFL measurement system.

LFL の測定は 1 atm, 298 K の条件で行われ、実験手順は以下ようになる：

- (1) フラスコの底に攪拌子をセットし、400 ppm で安定に回転できることを確認する。
- (2) フラスコの出入口をゴム板で押さえる。
- (3) フラスコ内を真空引きする。
- (4) エアドライヤーを通過した乾燥空気を内圧が約 70 kPa になるまで封入する。
- (5) その後フラスコ内に試験ガスを一定量封入し、圧力変化から試験ガスの濃度を求める。
- (6) 乾燥空気を 1 atm まで封入する。
- (7) 400 ppm のスターラーを 4 分間作動させ、空気と試験ガスの混合物を十分に混合し、その後 2 分間安定させる。
- (8) 混合ガスを点火し、指定の濃度において試験ガスが可燃であるか否かを火炎角で判定する。点火はトランスにより 15 kV の電圧を 0.4 秒印加する条件で行う。

Fig. 2-42 に示されているように、視点を電極に固定し、炎がフラスコの壁面に沿って連続的に伝播した最大角度を火炎角と定義する。同じ条件で三回試行しても火炎角が 90° を超えない場合、その濃度では不燃だと判定される。このように試験ガスの濃度を変化させながら、可燃範囲の下限を求めた。火炎伝播の境界が明瞭であることから赤外光カメラでの撮影が可能である。撮影された R32 の火炎伝播の写真を Fig. 2-43 に示す。

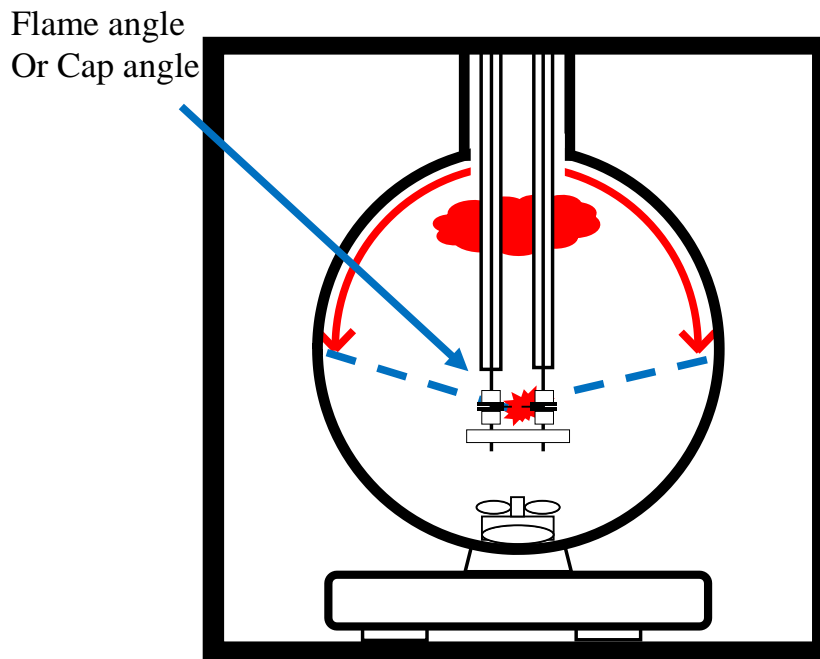


Fig. 2-42 Definition of the flame angel.

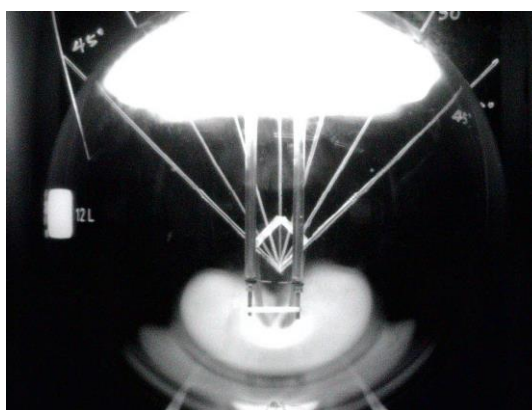


Fig. 2-43 Image of the flame propagation of R32 by an infrared light lens.

実験装置の健全性は R32, HFO-1123 と R1234yf で確認した。その後, R290/HFO-1123 系混合物の LFL についても調べた。混合物の LFL は式(2-12)のルシャトリエの法則の混合則を用いることで各成分の LFL と体積分率 x_i から推測することができる。R290/HFO-1123=20/80 mass%混合物の乾燥状態での LFL は約 4.6%と推定される。

$$LFL_{mixture} = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{x_i}{LFL_i}} \quad (2-12)$$

試験用の混合ガスの組成は事前に混合するのではなく、分圧で制御している。そのため、混合組成の不確かさを懸念する必要がある。乾燥と加湿条件での実験結果を文献値と比較し、Table 2-14 にまとめた。実験装置の健全性を検証するために R32, HFO-1123 と R1234yf で検証したところ、許容範囲内で文献値と一致していることが分かった。実験装置の健全性が確認された後, R290/HFO-1123 系混合物の LFL について調べ、R290/HFO-1123 の質量分率比が 1 : 4 の組成の混合物は全て微燃性に区分されるのに必要な要件を満たしているが、余裕が少ないことが分かった。これらの混合物は分圧で混合されており、混合物の組成の不確かさに注意する必要がある。従って、これらの結果は試験用混合物を事前に混合して実施し、精度を確認する必要がある。

Table 2-14 Summary of the experimental results of LFL measurements.

Trial number	Composition of test refrigerants	Humidity condition	LFL [vol%] Experimental results	LFL [vol%] Literature results
1-1	R32	Dry	13.9	13.3, 14.4
1-2		50% RH	13.9	-
2-1	HFO-1123	Dry	10.5	10.4
2-2		50% RH	9.5	-
3-1	R1234yf	Dry	6.8	6.2
3-2		50% RH	5.8	-
4-1	R290/HFO-1123 =20/80 [mass%]	Dry	3.9	-
4-2		50% RH	3.6	-
5-1	R1234yf/R290/HFO-1123 =10/22.5/67.5 [mass%]	Dry	3.6	-
5-2		50% RH	3.6	-

2.4.3 層流燃焼速度

2.4.3.1 測定手法

層流燃焼速度は、燃焼性を区分するもう一つの指標であり、R290/HFO-1123系混合ガスについて実験的に調べた。燃焼の分野では、燃焼速度の測定法として、主に円管法と球形容器法がある。球形容器法では、着火後の圧力変化により燃焼速度を求める。球形容器法の特徴は、火炎の伝播は観察できないが、燃焼速度とその温度・圧力依存性を同時に調べることができる点である。その後、シュリーレン撮影装置を用いて、火炎伝播の観測と燃焼速度の測定が同時に行われるようになった^{2-31), 2-32)}。シュリーレン撮影装置を適用した球形容器法は、異なる温度・圧力条件での熱的特性に関わる比較的複雑な方法であり、温度・圧力依存性を調べるために適用される試験法である。

これに対して円管法は大気圧、温度範囲 20–60 °C、湿度の異なる条件下で燃焼速度を測定する簡便な試験法である²⁻³³⁾。実験装置の主体は下端が開放された長さが 1.5 m の反応管である。反応管の上端は閉じており、Fig. 2-44 に示されているように反応管の下端付近に点火装置が設置されている。

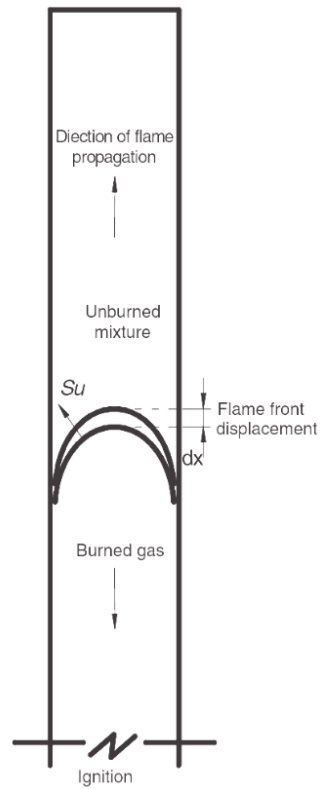


Fig. 2-44 Schematic of the flame propagation in a vertical reaction tube²⁻³³).

点火後火炎は反応管に沿って上へ伝播し、上端まで到達する。火炎伝播の初期には、発生した火炎の形状が圧力変動により不安定になる。その後、点火位置から約 30–80 cm の範囲では安定した形状の均一な炎が伝播する。このように管内伝播速度が一定である過程を用いて燃焼速度を算出する。本研究では 298 K, 1 atm の条件で燃焼速度を測定するための円管法による実験装置の写真と概要図を Fig. 2-45 と Fig. 2-46 に示す。



Fig. 2-45 Experimental apparatus for the BV measurement.

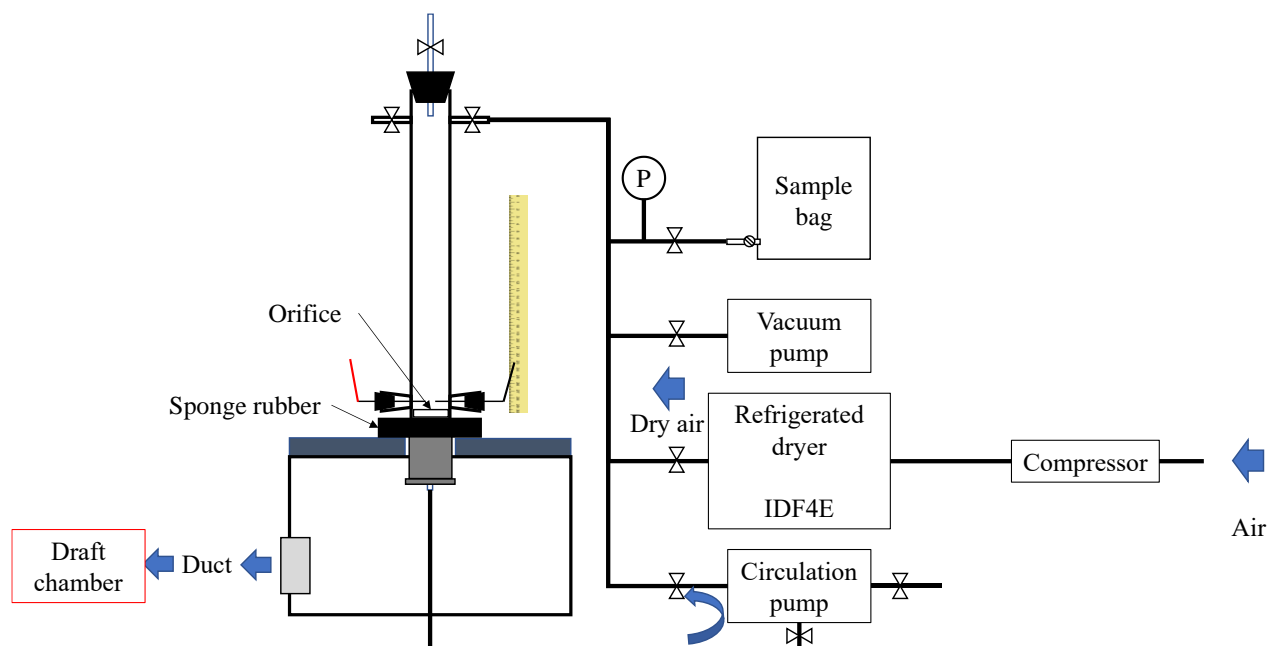


Fig. 2-46 Schematic of the experimental apparatus for BV measurement.

実験装置は長さ 1.5 m の反応管，その上端に固定されたゴム栓，点火用電極と関連するトランス，サンプルガスバッグ，圧力センサー，真空ポンプ，冷凍式エアドライヤー，循環ポンプ，コンプレッサー，排気ファン，ドラフトチャンバー，ハイスピードカメラ等から構成されている．電極間の距離は約 1/4 インチ(6.25 mm)である．このシステムは Fig. 2-47 に示されているように反応管とスポンジゴムを組み立てて，隙間をシリコン接着剤でシールし，プラスチック製チューブの蓋に固定された O リングで密閉されている．蓋の部分には循環用のポートが開いており，実験装置が簡素化され，高い安定性と利便性が得られる．

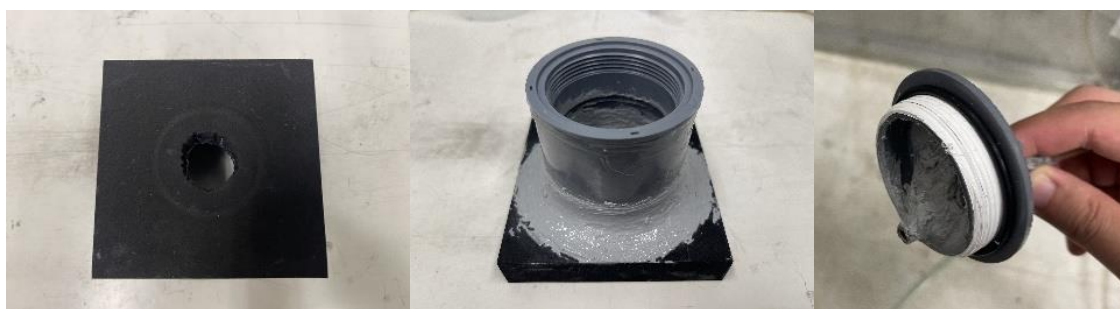


Fig. 2-47 Structure of the equipment at the lower end of the tube.

実験は初期圧力が 1 atm で室温をエアコンで 293–304 K の範囲で変化させた条件で行った．着火前にプラスチック製チューブの蓋を開け，開放系で火炎を伝播させる．着火後フッ化水素 HF と生成ガスの放出は反応管下部の透明なプラスチックシートで囲まれた空間内に制限される．排気ファンを起動し，ダクトを通してドラフトチャンバーに生成ガスを排気し，HF 等の有害ガスはスクラバー内で中和されることになる．

LBV 測定の実験手順を以下に示す：

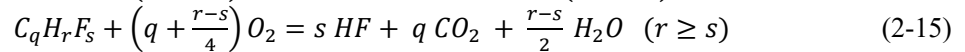
- 1) 反応管の底にスポンジゴムを設置し，プラスチック管に蓋を取り付ける．
- 2) システムを真空引きし，その間にコンプレッサーと冷凍式ドライヤーをオンにして乾燥空気を作る．
- 3) 乾燥空気を，約 0.7 atm になるまで反応管に封入する．
- 4) 試験ガスを目標値まで反応管内に封入した後，乾燥空気を 1 atm まで封入する．
- 5) 循環ポンプを 10 分間作動させ，ガスの組成が均一になるように注意し，点火前に 5 分間以上安定させる．

- 6) 高速度カメラを設置し、点火前にプラスチック製チューブの蓋を開ける.
- 7) 点火直前に高速カメラの記録を開始する.
- 8) 点火は電極に 15 kV を 0.4 秒間印加する.
- 9) その後排気ファンを回し、生成ガスを排気する.
- 10) 循環ポンプのポートを切り替えて、反応管内を空気で十分に洗浄する.
- 11) ハイドロフルオロカーボン類は着火後に HF が発生するので、直ちに反応管を空気で洗浄する必要がある. この場合、サンプルバッグ用ポートに水バッグを接続し、配管内に水を導入する. その後、循環ポンプを起動し、配管内の水を反応管に圧入し、反応管が十分に清浄化されるまで数回繰り返す.

火炎前面における消費される混合気の質量と種のバランスから、火炎の先端部の表面が通過した体積は管の断面が通過した体積と等しくなる. 従って、燃焼速度 S_u は式(2-13)のように与えられる. S_s は火炎が反応管に沿って伝播する速度、 a_f は反応管の断面積、 A_f は火炎の先端部の表面積である. 高速度カメラで撮影した映像から火炎伝播速度 S_s と火炎前面積 A_f を実験的に測定し、燃焼速度を算出する.

$$S_u = S_s \times \frac{a_f}{A_f} \quad (2-13)$$

LBV 測定では濃度を変えて LBV を測定し、その最大値を LBV と定義する. ハイドロフルオロカーボンの場合、水素とフッ素が豊富な物質の燃焼反応はそれぞれ式(2-14)と(2-15)で示される.



従って、ハイドロフルオロカーボンの燃焼反応の化学量論濃度 C_{st} は式(2-16)のようになる. 当量比 Φ は C_{st} との相対濃度を示す無次元化した指標で、式(2-17)で求められる.

$$C_{st} = \frac{100}{1 + \frac{100}{21} \left(q + \frac{r-s}{4}\right)} \quad (2-16)$$

$$\Phi = \frac{C/(100-C)}{C_{st}/(100-C_{st})} \quad (2-17)$$

Iijima, T と Takeno, T. (1986) は層流燃焼速度 LBV と当量比 Φ の関係を式(2-18)にまとめ、燃焼速度 S_u が当量比 Φ に対して二次関数となることを報告した²⁻³⁴⁾.

$$S_{u0} = S_{u0,max} + s_1(\Phi - \Phi_{max})^2 + s_2(\Phi - \Phi_{max})^3 \quad (2-18)$$

その結果当量比 Φ を変化させて測定し、最大 LBV を二次多項式関数から求めることができる. 本研究では実験装置の健全性を評価するために R32 と HFO-1123 の乾燥条件での LBV を文献値と比較し、誤差範囲内で一致していることが分かった. その後混合物 R290/HFO-1123=20/80 mass% の LBV は 20 cm/s を超え、2 クラスの可燃性 (flammable) に区分されることが分かった. そこで R290/HFO-1123 の二成分系混合ガスに R1234yf あるいは R131I を加えた三成分系混合ガスで GWP 制限、2L クラスの微燃性の要求、最悪条件での不均化反応の抑制を同時に満たす混合ガスの組成探索を行ったが、理想的な組成はまだ見つかっていない.

2.4.3.2 燃焼速度の混合則

本研究ではより効率的に次世代冷媒の候補としての混合冷媒の組成を探索するために、冷媒の燃焼速度の混合則について調べた. 妥当な混合則が発見されれば、冷媒探索に貢献できる.

Sekularac et al. (2022) はイソオクタン/エタノール混合物の燃焼速度の混合則を研究し、以下の混合則

が紹介された²⁻³⁵⁾. LFL の推定に用いられる Le chatelier の法則では x_i はモル分率, $S_{u,i}$ は各成分の燃焼速度である. オックスフォードの相関式は燃焼速度の加重平均に各成分の燃焼熱に関する係数かけたものである. この相関式では x_i はモル分率, $\Delta_c H_i^\circ$ は燃焼熱, a はフィッティング係数, $S_{u,i}$ は各成分の燃焼速度である. もう一つの混合則は, $x_i =$ 質量またはモル分率による加重平均を用いた線形の相関式である.

(1) Le chatelier's law

$$S_{u,mixture} = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{x_i}{S_{u,i}}}$$

(2) Oxford correlation

$$S_{u,mixture} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i \Delta_c H_i^{\circ a}}{\sum_{i=1}^n x_i \Delta_c H_i^{\circ a}} S_{u,i} \quad a = 1$$

(3) Linear correlation

$$S_{u,mixture} = \sum_{i=1}^n x_i S_{u,i}$$

この文献ではイソオクタン/エタノール混合物の前述の混合則による計算結果は実験結果と許容範囲内で一致している. しかし, イソオクタンとエタノールの LBV はそれぞれ約 45 cm/s と 55 cm/s であり, LBV が近似している物質であることが分かる. 従って, 各混合則の計算結果は実験結果と一致しているが, 各成分の LBV が大きく異なる混合物に対して適用できるかどうかは未検証である. そこで, 本研究では各混合則の妥当性を確認するために, R290/R32, R290/HFO-1123, R290/R1234yf の二成分系混合物について R290 濃度と LBV の関係について調べたが, R290 と F が豊富な物質を混合すると R290 の混合量の増加に対して LBV が急上昇する挙動が確認された. R290/HFO-1123 系混合物の測定結果を Fig. 2-48 に示す.

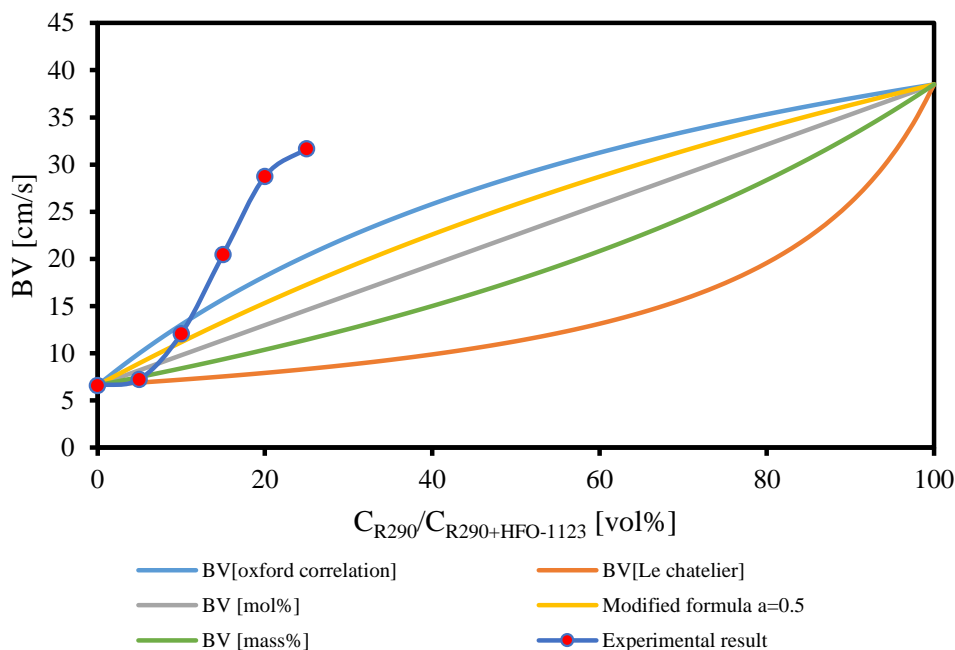


Fig. 2-48 Comparison of calculation results by mixing rules and the experimental results for R290/HFO-1123 mixtures.

熱化学的な観点からは断熱火炎温度は反応性を示し, 燃焼にも適用可能である. HFO-1123 の不均化反応における R290 抑制メカニズムは R290 の極めて低い分解熱が原因である. しかし, R290 濃度が不

十分な場合、R290 は HFO-1123 不均化反応の生成物である CF_4 と式(2-19)で示される発熱反応を追加で起こす。



HFO-1123 の燃焼は式(2-20)で与えられる。同様に、R290 は反応生成物である COF_2 と式(2-21)で示されるような発熱反応を追加で起こす可能性がある。



従って、Fig. 2-48 の LBV の変曲点は、反応(2-19)の化学量論から考えて $\text{H/F} = 1$ ($\text{R290/HFO-1123} = 20/80$ vol%) に該当する。また 1 mol の混合物を反応物とした場合の生成物の組成と R290 濃度 $x(\text{R290})(\text{vol}\%)$ の関係をまとめると Fig. 2-49 のようになった。この結果から $\text{H/F} = 1$ 以上では COF_2 が存在しなくなり、超過した H 原子に対して H_2O が生成物として発生することが分かる。さらに、理論断熱火炎温度をプログラム NASA CEA2 で求めた結果を Fig. 2-50 に示す。計算の結果、断熱炎温度の最大値は、生成物中の HF の最大値に該当することが示された。R290 濃度が 10–20 vol%以内($\text{H/F} < 1$)では断熱温度が急激に上昇し、LBV が急激に変化することと一致している。 $\text{H/F} > 1$ の条件で R290 をさらに添加した場合、R290 の LBV の大きさの影響が支配的になる。従って、R290/HFO-1123 混合物の LBV は、断熱火炎温度とともに低下するのではなく、ゆっくりと上昇することが分かった。また HFO-1123 の不均化反応と燃焼は、ある組成では同時に起こる可能性がある。そのため HFO-1123 の不均化反応の影響も考慮する必要がある。

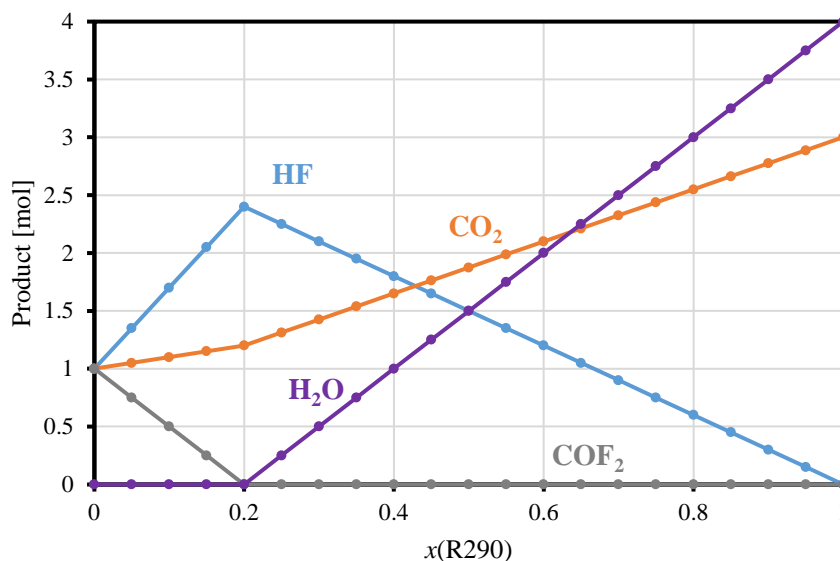


Fig. 2-49 Correlation between the product composition with 1 mol reactant mixture and R290 concentration (vol%) for R290/HFO-1123 mixtures.

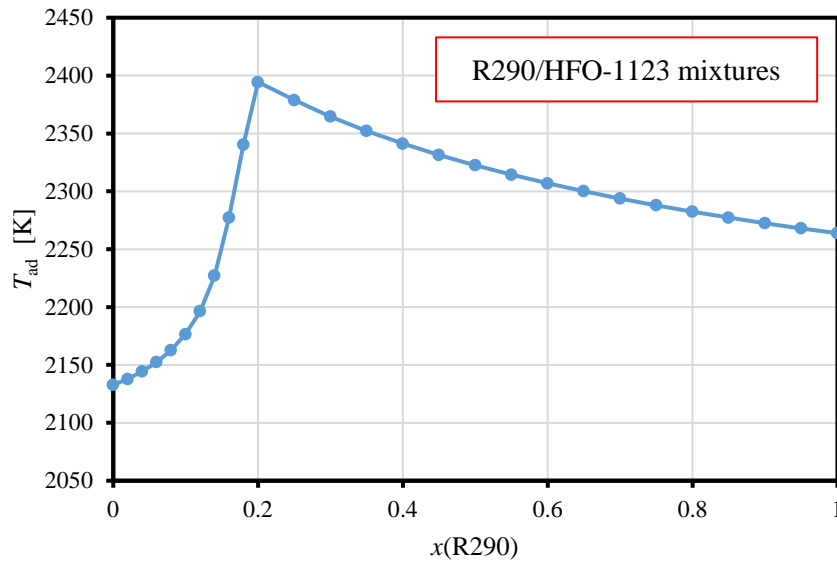


Fig. 2-50 Correlation between the adiabatic temperature and R290 concentration (vol%) for R290/HFO-1123 mixtures.

2.4.4 燃焼性の評価のまとめ

HFO-1123 の不均化反応の高性能の抑制剤として強燃性である R290 を添加するため、燃焼性の評価が必要である。本節では燃焼性の評価基準を紹介し、その指標のうち HOC は反応熱から換算された。そのため、混合ガスの燃焼性を評価するために LFL 及び LBV を実験的に測定した。

R32, HFO-1123, R1234yf の実験結果と文献値を比較することにより、LFL 測定装置の健全性を確認した。その結果、実験結果は文献値と許容範囲内で一致していることが確認された。R290/HFO-1123 = 1/4 系の混合物の LFL を測定した結果、全ての混合物が同時に乾燥と加湿の条件での 2L の微燃性冷媒としての要件を満たしていることが分かった。

LBV 測定装置の健全性を確認するために、R32 と HFO-1123 を用いて乾燥条件の LBV を測定した。その結果、実験結果は許容範囲内で文献値と一致し、実験装置の健全性が確認できた。R290/HFO-1123 = 20/80 mass% の LBV は 20 cm/s 以上であったため、第三成分として R1234yf あるいは R131i を添加した、燃焼速度を下げる効果は顕著では無かった。

効率的に次世代冷媒としての要求を満たす組成探索を行うために冷媒の LBV の混合則について実験的に調べ、文献で紹介された混合則による計算結果と比較して混合則の妥当性を確認した。R290/R32, R290/HFO-1123, R290/R1234yf 混合物を試験混合物として選択し、R290/HFO-1123 と R290/R1234yf 混合物では H/F < 1 の物質に R290 を添加すると LBV が急激に増加することが分かった。この現象は R290 と H/F < 1 の物質では燃焼生成物として存在する COF₂ の間で追加で起きる発熱反応に起因する。また生成物組成と断熱炎温度の理論計算結果から、断熱炎温度が最大となるのは R290 濃度と LBV の相関の変曲点に該当する H/F = 1 の時であることが明らかになった。

2.5 結論

本研究は HFO-1123 を主成分とした次世代冷媒の開発を行った。次世代冷媒の候補としては GWP 制限、最悪条件での不均化反応の抑制と燃焼性制限の三つの条件を同時に満たす必要がある。HFO-1123 のような不均化反応の課題を持つ冷媒の実用化を目指し不均化反応を中心に研究を行い、その後燃焼性の抑制についても調べた結果、以下のような主たる結論が得られた：

- 純冷媒 HFO-1123 の不均化反応には反応が伝播する境界圧力が存在し、抑制剤を添加することで境界圧力が高まる。
- 放電パターンについては、エネルギー総量がエネルギー密度より影響が大きい。レイヤーショー

- トのエネルギー量が本試験条件より小さいと、不均化反応は伝播しにくくなることが予想される。
- 抑制メカニズムが異なる抑制剤を同時に混合すると抑制剤の相乗効果が得られる。
 - 実機の冷媒圧縮機内の内部構造物による熱冷却効果による抑制効果を評価し、実用上燃焼の消炎距離と似たようにスリット幅を縮めると不均化反応の伝播過程で反応を止めることができる。これは消炎距離の考え方は不均化反応にも適応できることを意味している。
 - R290 を添加することで最悪条件での不均化反応の抑制を達成することができた。R290 の抑制効果は実機の冷媒圧縮機を使った実証試験でも検証することができ、この研究の最も大きな成果である。
 - 混合冷媒の燃焼性の評価では燃焼速度の混合則について調べ、HFO-1123 に R290 を少量混合すると R290 の添加に対して急上昇することが観察され、この現象は生成物間で起きる追加反応が原因で、断熱火炎温度の計算結果と一致した。

参考文献

- 2-1) Duus, H. C., 1955. Thermochemical studies on fluorocarbons-heat of formation of CF₄, C₂F₄, C₃F₆, C₂F₄ dimer, and C₂F₄ polymer. *Ind. Eng. Chem.* 47 (7), 1445–1449.
- 2-2) Lisochkin, Y. A. and Poznyak, V. I., 2006. Explosive-hazard estimates for several fluorine-containing monomers and their mixtures, based on the minimum ignition pressure with a fixed igniter energy. *Combust. Explos. Shock Waves.* 42 (2), 140–143.
- 2-3) Ferrero, F., Zeps, R., Beckmann-Kluge, M., Schröder, V., Spoomaker, T., 2012. Analysis of the self-heating process of tetrafluoroethylene in a 100-dm³-reactor. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 25(6), 1010–1017.
- 2-4) Ito, M., Kurokawa, N., Dang, C., and Hihara, E., 2018. Disproportionation reaction of HFO-1123 refrigerant. 17th International Refrigerant and Air Conditioning Conference at Purdue. July 9–12.
- 2-5) Fukaya, H., Hayakawa, Y., Okamoto, H., Ueno, K., and Otsuka, T., 2017. Theoretical study of disproportionation reaction of fluorinated ethylenes. *J. Fluorine Chem.* 200, 133–141.
- 2-6) Otsuka, T., Ueno, K., Okamoto, H., Ippommatsu, M., Dobashi, R., 2018a. Analysis of disproportionation process of trifluoroethylene using high power spark ignitions over 5 J. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 51, 36–41.
- 2-7) Tanaka, T., Okamoto, H., Ueno, K., Irisawa, J., Otsuka, T., Noigami, T., and Dobashi, R., 2014. Development of a New Low-GWP refrigerant composed of HFO-1123 (trifluoroethylene). *Proc. AIChE Annual Meeting*. GA November, Atlanta, 16–21.
- 2-8) Otsuka, T., Ueno, K., Okamoto, H., Ippommatsu, M., Dobashi, R., 2018b. Analysis of disproportionation process of trifluoroethylene mixtures. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 54, 179–182.
- 2-9) Munkhbayar, B., and James, B.B., 2016. Rate coefficient for the gas-phase OH+CHF=CF₂ reaction between 212 and 375 K. *Int. J. Chem. Kinetics* DOI 10.1002/kin.21027
- 2-10) Otsuka, T., Okamoto, H., Ueno, K., Ippommatsu M., Dobashi, R., 2018c. Development of control method of HFO-1123 disproportionation and investigation of probability of HFO-1123 disproportionation. *AGC Research Report*, 68, 29–33.
- 2-11) Hottel, H. C. and Broughton, F. P., 1932. Determination of true temperature and total radiation from luminous gas flames, *Ind. Eng. Chem.* 4 (2), 166–175.
- 2-12) Hashimoto, M., Otsuka, T., Fukushima, M., Okamoto, H., Hayamizu, H., Ueno, K., Akasaka, R., 2019. Development of new low-GWP refrigerants–refrigerant mixtures including HFO-1123. *Science and Technology for the Built Environment*, 25(6), 776–783.
- 2-13) Otsuka, T., Okamoto, H., Ueno, K., Ippommatsu M., Dobashi, R., 2018c. Development of control method of HFO-1123 disproportionation and investigation of probability of HFO-1123 disproportionation. *AGC Research Report*, 68, 29–33.
- 2-14) Nawaz, K., Shen, B., Elatar, A., Baxter, V., Abdelaziz, O., 2017. R290 (propane) and R600a (isobutane) as natural refrigerants for residential heat pump water heaters. *Applied Thermal Engineering*, 127, 870–883.
- 2-15) Yang, Z., Feng, B., Ma, H., Zhang, L., Duan, C., Liu, B., Zhang, Y., Chen, S., Yang, Z., 2021. Analysis of lower GWP and flammable alternative refrigerants. *International Journal of Refrigeration*, 126, 12–22.
- 2-16) Agrawal, N., Patil, S., Nanda, P., 2017. Experimental studies of a domestic refrigerator using R290/R600a zeotropic blends.

Energy Procedia, 109, 425–430.

- 2-17) Lee, M. Y., Lee, D. Y., Kim, Y., 2008. Performance characteristics of a small-capacity directly cooled refrigerator using R290/R600a (55/45). *International journal of Refrigeration*, 31(4), 734–741.
- 2-18) Mohanraj, M., Jayaraj, S., Muraleedharan, C., Chandrasekar, P., 2009. Experimental investigation of R290/R600a mixture as an alternative to R134a in a domestic refrigerator. *International Journal of Thermal Sciences*, 48(5), 1036–1042.
- 2-19) Mathieu, O., Goulier, J., Gourmel, F., Mannan, M. S., Chaumeix, N., Petersen, E. L., 2015. Experimental study of the effect of CF3I addition on the ignition delay time and laminar flame speed of methane, ethylene, and propane. *Proceedings of the Combustion Institute*, 35(3), 2731–2739.
- 2-20) Tang, W., He, G., Zhou, S., Sun, W., Cai, D., Mei, K., 2018. The performance and risk assessment of R290 in a 13 kW air source heat pump. *Applied Thermal Engineering*, 144, 392–402.
- 2-21) Cai, D., Hao, Z., Xu, H., He, G., 2022. Research on flammability of R290/R134a, R600a/R134a and R600a/R290 refrigerant mixtures. *International Journal of Refrigeration*, 137, 53–61.
- 2-22) Li, K., Wang, J., Luo, S., Wang, Z., Zhou, X., Fang, J., Su, L., Tu, R., 2020. Experimental investigation on combustion characteristics of flammable refrigerant R290/R1234yf leakage from heat pump system for electric vehicles. *Royal Society open science*, 7(4), 191478.
- 2-23) Baulch, D. L., Bowman, C. T., Cobos, C. J., Cox, R. A., Just, Th., Kerr, J. A., Pilling, M. J., Stocker, D., Troe, J., Tsang, W., Walker, R. W., Warnatz, J., 2005. *Evaluated Kinetic Data for Combustion Modeling: Supplement II*, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 34, 757-1397.
- 2-24) Burcat, A., Ruscic, B., 2017, *Third Millenium Ideal Gas and Condensed Phase Thermodynamical Database for Combustion with Updates from Active Thermochemical Tables*, <https://burcat.technion.ac.il/>.
- 2-25) Gordon, S., McBride, B. J., 1996. *Computer program for calculation of complex chemical equilibrium compositions and applications*, NASA Reference Publication, 1311.
- 2-26) Zhang, Z., Ito, M., Dang, C., Chen, Y., Hihara, E., 2021. Suppression of disproportionation reaction of HFO-1123 using inhibitors. *International Journal of Refrigeration*, 123, 198–204.
- 2-27) Zhang, Z., Ito, M., Dang, C., Chen, Y., Hihara, E. 2022. Effect of internal structure installed in pressure vessel in HFO-1123 disproportionation reaction. *International Journal of Refrigeration*, 145, 10-18.
- 2-28) Kim, K. T., Lee, D. H., and Kwon, S. (2006). Effects of thermal and chemical surface–flame interaction on flame quenching. *Combustion and Flame*, 146(1-2), 19-28.
- 2-29) Takizawa, K., Igarashi, N., Tokuhashi, K., and Kondo, S. 2018. Effects of temperature and pressure on quenching distances of difluoromethane (R32) and ammonia (R717). *Science and Technology for the Built Environment*, 24(1), 97-104.
- 2-30) Rallis, C. J., and Garforth, A. M. (1980). The determination of laminar burning velocity. *Progress in Energy and Combustion Science*, 6(4), 303-329.
- 2-31) Takizawa, K., Takahashi, A., Tokuhashi, K., Kondo, S., and Sekiya, A., 2005. Burning velocity measurement of fluorinated compounds by the spherical-vessel method. *Combustion and Flame*, 141(3), 298-307.
- 2-32) Takizawa, K., Takahashi, A., Tokuhashi, K., Kondo, S., Sekiya, A., 2008. Burning velocity measurements of fluoropropanes by the spherical-vessel method. *J. Fluor. Chem.* 129, 713–719.
- 2-33) Clodic, D., & Jabbour, T. 2011. Method of test for burning velocity measurement of flammable gases and results. *HVAC&R Research*, 17(1), 51-75.
- 2-34) Iijima, T., and Takeno, T., 1986. Effects of temperature and pressure on burning velocity. *Combustion and flame*, 65(1), 35-43.
- 2-35) Sekularac, N., Fang, X. H., Shankar, V., Baker, S. J., Leach, F. C. P., and Davy, M. H., 2022. Development of a laminar burning velocity empirical correlation for combustion of iso-octane/ethanol blends in air. *Fuel*, 307, 121880.

Nomenclature

ΔH_R	Heat of reaction
$\Delta_c H_i^\circ$	Heat of combustion
A_f	Flame front area
C_p	Heat capacity at constant pressure

$C_{p,m}$	Isobaric heat capacity at T_m
$C_{p,u}$	Isobaric heat capacity of unburned gas
C_{st}	Stoichiometry concentration
Pe	Peclet number
Pe_u	Peclet number of unburned gas
S_s	Flame propagation speed alone in the tube
S_u	Burning velocity
$S_{u,i}$	Burning velocity of each component
$S_{u,max}$	Maximum laminar burning velocity
S_{uo}	Burning velocity at T_0
T_0	Initial temperature
T_{ad}	Adiabatic decomposition flame temperature
T_m	Average temperature of burned and unburned gases
T_u	Instantaneous temperature of the unburned gas
V_{bot}	Volume of the ignition space
a	Fitting indicator
a_f	Cross-section area of the tube
d_q	Quenching distance
d_{slit}	Width of the slit
h_{slit}	Thickness of the slit
x	Mass or mole fraction
x_e	Equilibrium mole fraction
y	Mass fraction
Φ	Equivalence ratio
Φ_{max}	Equivalence ratio for the maximum burning velocity
λ_m	Thermal conductivity at T_m
λ_u	Thermal conductivity of unburned gas
ρ_u	Density of unburned gas

3. 冷媒圧縮機内におけるレイヤーショートの原因及び放電パターンの解明

3.1 はじめに

1987年にモントリオール議定書³⁻¹⁾が採択されたことで、オゾン層破壊効果のある物質を規制するため、冷凍サイクルで使用される冷媒は特定フロンから塩素を含まない代替フロン(HFC冷媒)へ転換されるようになり、家庭用エアコンでは主にR410A(GWP:2090)を使用するようになった。しかし、HFC冷媒は地球温暖化係数(GWP)が非常に高いため、1997年に京都議定書でHFC冷媒が温室効果ガスと指定されたことで、地球温暖化対策としてR410Aから微燃性のR32(GWP:675)へ転換されるようになった³⁻²⁾。さらに、2019年にはHFC冷媒を新たにモントリオール議定書の規制対象とする改正提案³⁻³⁾が採択されたことにより、現在はGWPが非常に低いHFO冷媒を適用するための取り組みが行われている。しかし、HFO冷媒の1つであるHFO-1123は高温・高圧の条件の下で高い着火エネルギーを与えると、不均化反応と呼ばれる自己分解反応が連鎖的に発生する可能性がある。冷媒圧縮機内では、モーター巻き線表面のエナメル絶縁劣化等により巻き線間のショート(レイヤーショート)が発生した際に、そこで生じるスパークが不均化反応の発生原因となると考えられている。レイヤーショートが発生するシナリオの1つとして、サイクルの運転に不具合が生じて圧縮機吐出し圧力が異常高圧になり、圧縮機のモーターがロック状態となることで巻き線温度が上昇し、巻き線のエナメルが溶融してショートが発生する事象があげられる。通常の場合は、OLP等の過電流開閉器が作動することで異常運転を検知することができるが、安全装置の接点溶着等によって作動不良が発生すると、モーターが停止した状態で過電流が流れ続け、巻き線温度が上昇し続けることになる。このような事象はその発生頻度が非常に小さく、そのメカニズムの再現は非常に困難であることから、冷媒圧縮機内でレイヤーショートが起きる場合の圧縮機挙動や放電エネルギー等は明らかになっていない。

そこで本研究では、以下の3点を目的として実験を行った。

- 1) 圧縮機運転中にショート現象が発生した際の圧縮機挙動や、どの程度のエネルギーが発生するのかを明らかにすること
- 2) インバーター機での端子間でのショート実験を行い、安全装置動作の有無、放電発生の有無、一定速機とのショートパターンの違いについて明らかにすること
- 3) 通電加熱によってモーター巻き線のレイヤーショートが発生するプロセスやエネルギーの内訳について明らかにすること

3.2 実験装置及び実験手順

3.2.1 実験用圧縮機の内部構造

Fig.3-1に、冷媒圧縮機内においてレイヤーショートを発生させる機構を備えた圧縮機の概略を示す。圧縮機は1シリンダローリングピストン式のものを用いた。圧縮機上部の空間を大きくしたシェルを製作し、その部分にショート発生機構を組み込んで、圧縮機運転中に外部からハンドルを操作して任意の2本のリード線をショートさせることができる。シェルにはガラス窓が設置されており、外部からショート部分を観察することができる。圧縮機シリンダには圧力センサーを取り付け、圧縮機の圧縮動作をモニターすることができる。

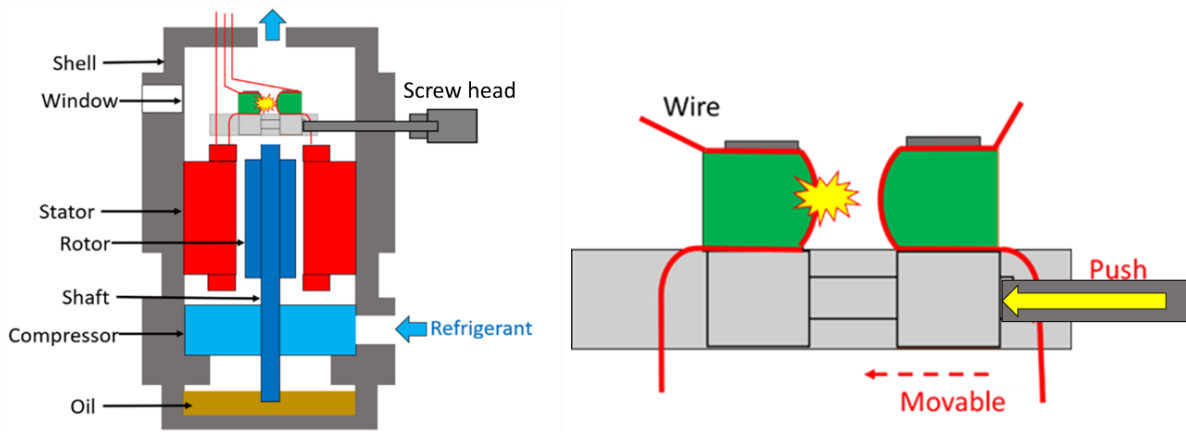


Fig.3-1 Schematic of experimental compressor

3.2.2 冷凍サイクル

Fig.3-2 に圧縮機を接続した冷凍サイクルの概略を示す。冷凍サイクルはガスサイクルであり、安全面への配慮、及び冷媒の種類がショート現象に及ぼす影響は少ないと考えられることから、冷媒は HFO-1123 ではなく R410A を用いた。また、油はポリビニルエーテル PVE 油(VG68)を使用した。実験条件は、Otsuka ら^{3,4)}の HFO-1123 冷媒の不均化反応発生評価を参考とするため、吐出しゲージ圧力 1.0MPa, 吸込みゲージ圧力 0.5MPa とした。

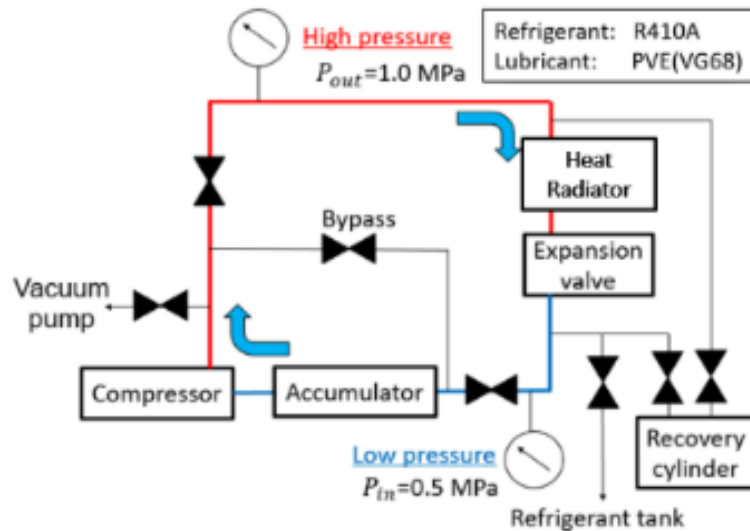


Fig.3-2 Refrigeration gas cycle

3.2.3 モーター駆動回路

Fig.3-3 に圧縮機のモーター駆動回路を示す。モーターは 60Hz, 200V の単相誘導コンデンサモーターである。ブレーカ(漏電遮断機)は定格 20A, OLP(Over Load Protector)は定格 15A のものを用いた。ブレーカは大電流から電源を保護する役割を果たし、OLP は異常な電流を検知して機器を保護する役割を果たす。W, T, S は圧縮機内のモーターに接続されるガラスターミナルの端子を表している。Fig.3-3 中に表示回路では、端子 W と端子 T に繋がるリード線をショートさせる実験の場合を示した(以下、このショートを W-T ショートと呼び、同様に W-S 端子間のショートを W-S ショート, T-S 端子間のショートを T-S ショートと呼ぶ)。ショートさせる端子間の電圧及びショートさせたエナメル線を通る電流を高電

圧差圧プローブ及びロゴウスキコイルによってそれぞれ測定した。また、モーターコイルの温度を測定するために、主巻き線と副巻き線のコイルエンドに各2つずつ熱電対を取り付けた。

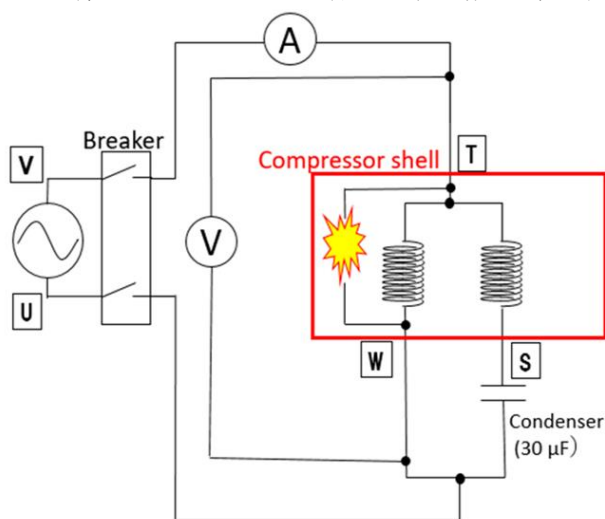


Fig.3-3 Electrical circuit of compressor

3.2.4 実験方法

モーターの電源を入れた後、システム内の冷媒量及び膨張弁でサイクル内の圧力を調節し、吐出し圧力が 1.0MPa、吸込み圧力が 0.5MPa で安定した状態となった後、被覆をはがしたエナメル線同士を圧縮機内で接触させて、あるいは圧縮機外部でナイフスイッチを用いて任意の端子間をショートさせ、その時の電流と電圧を測定した。瞬間電力はショート端子間を流れる電流とショートさせたエナメル線間の電圧の積であり、瞬間電力を大電流が発生している時間(短絡時間)で積分し、その値をショートしている間の通電エネルギーと定義した。

3.3 端子間のショート実験

3.3.1 W-T ショート

W-T ショートは主巻き線間のショートであり、電源をショートさせることと同義である。W-T ショートが発生すると大きな火花が発生すると同時にブレーカ及び OLP が作動し、ショート後のエナメル線が溶断する場合が見られた。Fig.3-4 に高速度カメラで撮影した火花の様子を、Fig.3-5 に溶断したエナメル線の写真を示す。

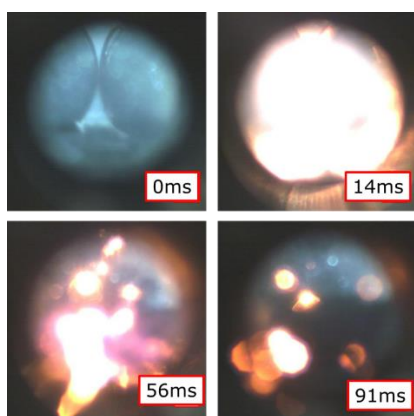


Fig.3-4 Observation of W-T short

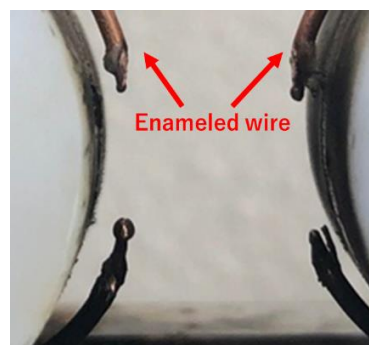


Fig.3-5 Winding wire after W-T short

Fig.3-6 に W-T ショート発生時のショート接触点に流れる電流，電圧及び瞬間電力の変化を示す．横軸の時刻のゼロ点は，ショートの発生時刻である．ショートが発生するまで，電圧波形は振幅 283V，周波数 60Hz の正弦波状である．電流はフルスケールが非常に大きいため分かりにくい，約 4A の振幅の正弦波状で流れている．ショートが発生すると，W-T 間の電圧が 0V まで低下し，瞬間的に大電流（最大値 784A）が流れた．この時の短絡時間は 6ms であり，瞬間的な大電流の発生に伴い，219J の通電エネルギーが発生した．不均化反応の発生確率式^{3,4}から，W-T ショートが発生した場合，不均化反応の確率は 99.7[%]であり，非常に高いことが分かった．以上より，不均化反応の発生を防ぐために，物理的に W-T ショートが発生しない構造にする必要があるといえる．

Fig.3-7 は同条件で W-T ショートが発生した場合の別の結果を示しており，短絡により電圧は一旦 0V まで低下し，その後上昇した後再び 0V となった．短絡による瞬間的な大電流のピークは電圧変化に応じて 2 つあり，この時の短絡時間は合計 6ms であった．発生した通電エネルギーは 168J であった．2 つのピークは，短絡が発生した時に 2 本のエナメル線の接触部分のみが溶融し，瞬間的に回路が通常の状態に戻った後に，再びショートが発生してエナメル線が溶断したと考えられる．

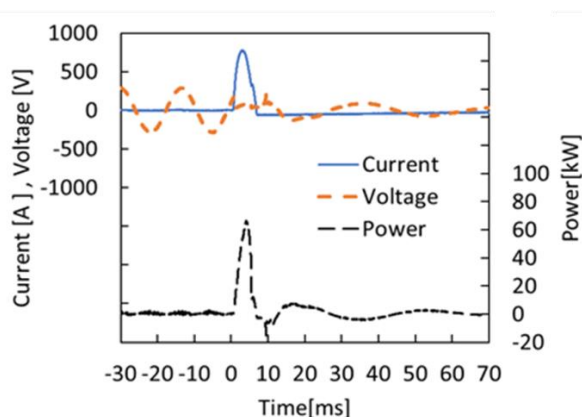


Fig.3-6 Current,voltage,power(W-T short No.1)

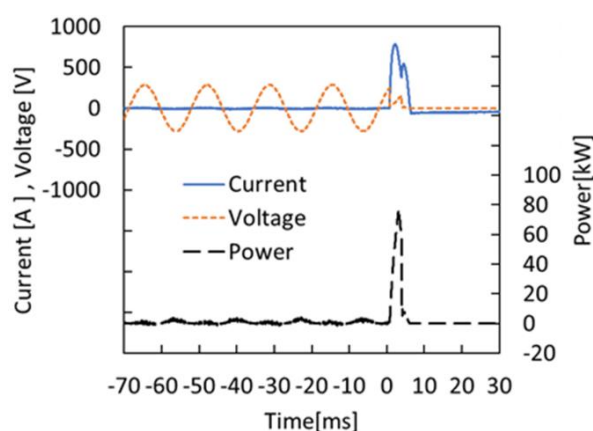


Fig.3-7 Current,voltage,power(W-T short No.2)

次に，ショート接触点の周囲環境やショートが発生するタイミングが通電エネルギーや電流最大値に与える影響について調査するために，ショート接触点を圧縮機の外部として W-T ショートを行った．Fig.3-8 に，横軸にショート発生時の電圧の位相角 θ をとり，圧縮機内部または外部で発生した W-T ショートの結果を示す．縦軸は最大電流 I_{max} ，通電エネルギー E ，短絡時間 T を表す．IN, OUT は圧縮機の内部または外部でショートが発生した位置を表す．結果より，位相角 $0-90^\circ$ ， $180-270^\circ$ の範囲において短絡が発生していることが分かる．最大電流，通電エネルギー及び短絡時間に対する電圧位相角の影響は見られなかった．また，最大電流値は平均約 850A，通電エネルギーは平均約 160J，短絡時間は平均約 7ms であった．ショート接触点が圧縮機の内部または外部のどちらにあるかが通電エネルギーや電流最大値に与える影響は無く，以降の実験においては，圧縮機外部でナイフスイッチによるショート実験を行った．

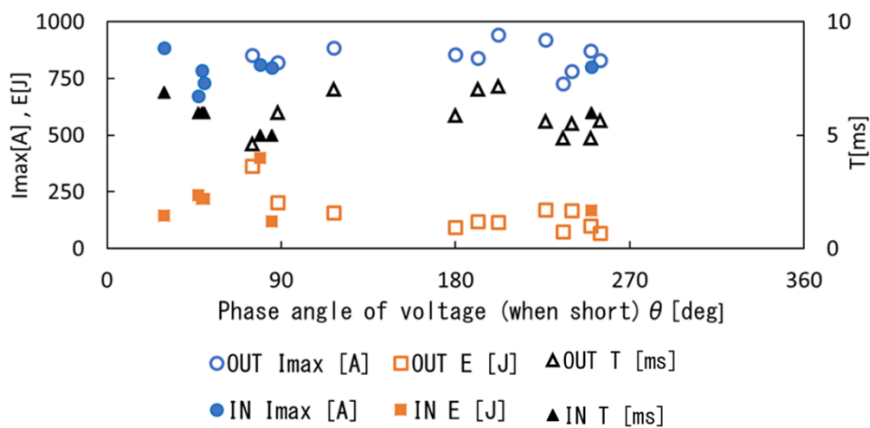


Fig.3-8 Maximum current,short circuit time, and electric energy

3.3.2 W-S ショート

W-S ショートを発生させた場合は、コンデンサ両端をショートすることと同義である。OLP ありの状態では W-S ショートを発生させると、小さな火花が発生し、ブレーカは作動せず OLP が作動して圧縮機は停止した。また、エナメル線が軽く溶着する場合も見られたが、溶断することは無かった。Fig.3-9 に OLP ありの状態での W-S ショートを発生させた時の電流、電圧の変化を示す。Fig.3-9 において、Current at T は OLP 及び T 端子を流れる電流を示し、Current at SHORT はショート接触点に流れる電流を示している。

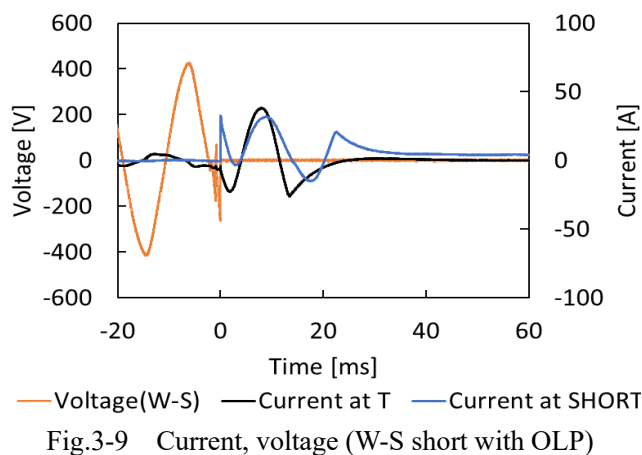


Fig.3-9 Current, voltage (W-S short with OLP)

ショート発生と同時に W-S 間の電圧は 0V まで下がり、OLP に流れる電流の振幅が 4A から 38A まで大きくなり、ショート接触点を流れる電流は最大 31A であった。また、どちらも OLP の作動によって 0A まで下がっている。瞬間電力は W-T ショートと比較して非常に小さく、通電エネルギーは 1J 程度であった。このエネルギーに対する不均化発生確率は 3×10^{-5} [%] であるため、W-T ショートと比較すると不均化発生確率は非常に低いことが分かる。

次に、OLP が正常に作動しない場合を想定して、OLP なし状態で W-S ショート実験を行った。ショート発生時に小さな火花が発生して圧縮機の運転が停止したが、ブレーカは作動せず、その状態で通電が続きコイルエンドの温度上昇が見られた。Fig.3-10 に OLP なし状態で W-S ショートを発生させた時の、電流、電圧の変化を示し、Fig.3-11 に巻き線の温度上昇を示す。モーター巻き線の温度が 150°C を超えるとモーターの損傷の可能性があるため、コイルエンドのエナメル線温度が 150°C に達した時点でブレーカを OFF にしてモーターの電源を切った。W-S ショート後通電が継続している間は、T 端子に

流れる電流の振幅は 4A から 45A まで大きくなり、ショート接触点を流れる電流の振幅は最大 31A であった。また、コイルエンドのエナメル線において主巻き線、副巻き線ともに同様の温度上昇が見られ、巻き線の温度上昇速度の最大値は、主巻き線において 2.1°C/s であった。W-S ショートが発生した際に OLP が作動しない場合、モーターが停止した状態で通常運転時より大きな電流が流れ続けてモーターの巻き線温度が上昇するため、被膜が溶融することによる絶縁破壊からレイヤーショートが発生する危険がある。OLP の作動不良が発生した場合の安全対策としては、OLP や温度ヒューズを複数組み込むこと等があげられる。

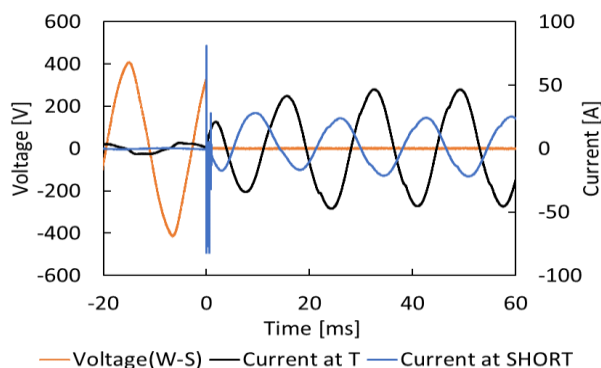


Fig.3-10 Current and voltage (W-S short without OLP)

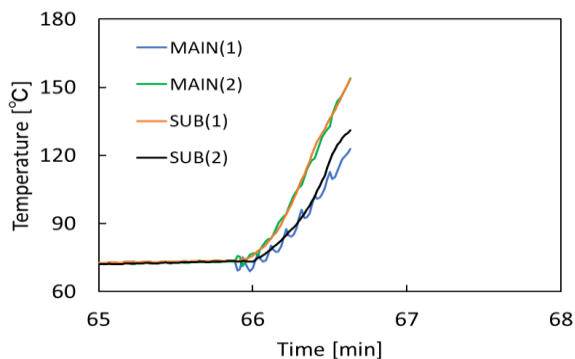


Fig.3-11 Wire temperature (W-S short without OLP)

3.3.3 T-S ショート

T-S ショートを発生させた場合は、副巻き線両端のショートと同義である。ショート発生時、OLP とブレーカは作動せず、W-S ショート(OLP なし)の場合と同様にモーターが停止し、その状態で通電が継続してコイルエンドの温度上昇が見られた。Fig.3-12, 3-13 にそれぞれ電流、電圧の変化及びモーター巻き線の温度上昇を示す。T-S ショートが発生すると、OLP を流れる電流の振幅は 4A から 20A まで大きくなり、ショート接触点到る電流の最大振幅は 18A であった。モーターが停止した状態で主巻き線に電流が流れ続けるため、主巻き線の温度が上昇し、コイルエンドの温度上昇速度の最大値は、主巻き線において 1.2°C/s であった。よって T-S ショートの場合、ショート発生時に定格 15A の OLP は作動せず、巻き線の温度上昇により被膜の溶融による絶縁破壊からレイヤーショートが発生する危険がある。

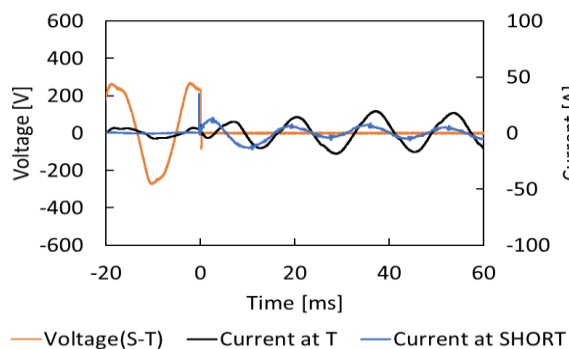


Fig.3-12 Current and voltage (T-S short with OLP(15A))

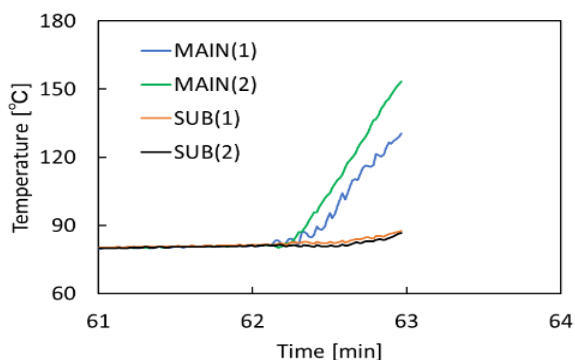


Fig.3-13 Wire temperature (T-S short with OLP(15A))

定格 15A の OLP では T-S ショート発生時に OLP が作動しないため、定格 10A の OLP に変更して実験を行った。しかし、圧縮機起動時は OLP を流れる電流が通常運転時(4A)よりも大きい 20A 程度となる

ため、OLP の定格容量が小さい場合には圧縮機起動時に OLP が作動してしまい、モーターを起動させることが不可能であった。そこで Fig.3-14 に示すように、容量 10A の OLP にナイフスイッチを備えたバイパス回路を並列接続し、バイパスを ON の状態でモーターを起動し、起動後にバイパスを OFF にすることで、低容量の OLP を組み込んで通常運転できるようにした。低容量(10A)の OLP を適用して圧縮機を運転し、T-S ショートを発生させた場合の電流と電圧の変化を Fig.3-15 に示す。ショート発生と同時に T-S 間の電圧は 0V まで下がり、OLP を流れる電流が 4A から 20A まで大きくなり、OLP が作動して圧縮機のモーターが停止した。OLP が作動した場合の通電エネルギーは W-S ショートと同様に 1J 程度であり、不均化発生確率は低いと言える。コイルエンドの温度上昇は見られず、バイパス回路を用いる等の方策により低容量 OLP を使用することができれば、T-S ショート発生時にも巻き線の温度上昇を防ぐことができる。

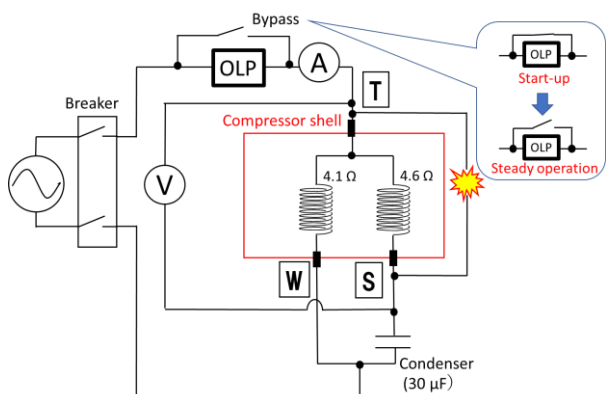


Fig.3-14 Electrical circuit (T-S short with OLP& bypass)

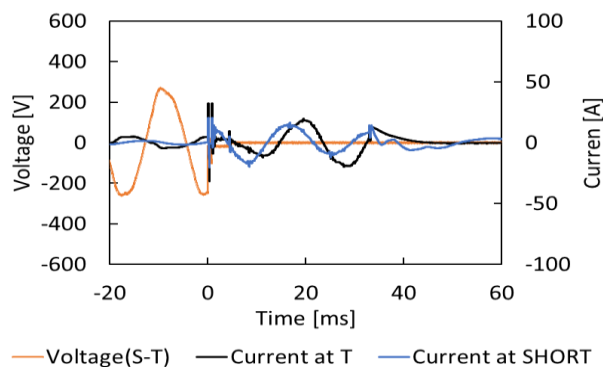


Fig.3-15 Current and voltage (T-S short with OLP & bypass)

3.4 アーク放電発生時の圧縮機挙動と放電エネルギー

3.3 節に示したエナメル線接触による端子間でのレイヤーショート実験では、不均化反応のトリガとして想定される放電現象が発生しなかった。そこで本節では冷媒圧縮機においてレイヤーショート時に発生が予想されるアーク放電を再現する実験を行い、アーク放電発生時の圧縮機挙動（回転数、巻き線温度）や放電エネルギーについて調査した。まずは大気中で実験を行い、次に、冷媒雰囲気中や冷凍機油付着時等の実際のレイヤーショートの場面を想定した実験を行い、その時の放電発生頻度及び放電継続時間について比較を行った。また、アーク放電を伴うレイヤーショートが継続して発生した場合の現象を再現するため、放電発生時に観察される一定電圧で通電する現象を電気回路で模擬し、その時の圧縮機挙動について調べた。

3.4.1 実験装置（コイル電極によるショート）

Fig.3-16 に銅線で作成したソレノイドコイルに鉄心(ねじ)を挿入した電極を示す。Fig.3-17 の左図のようにねじ同士を接触させた状態で電流を流すことでソレノイドコイルに磁力が発生する。ソレノイドコイルの巻き線方向を同じにした場合、磁力が互いに向き合う方向に働くため反発力が生じ、Fig.3-17 右図のように電極間にギャップが生じ、そのギャップ間でアーク放電が発生するようにした。

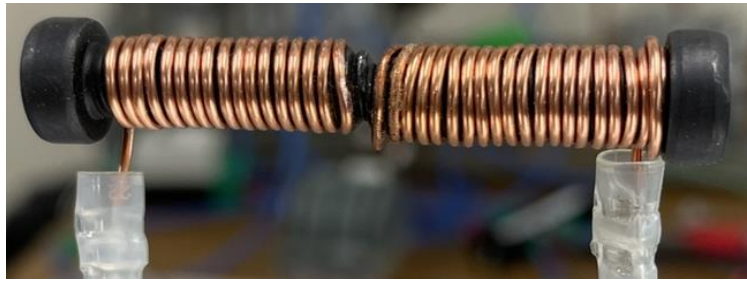


Fig.3-16 Solenoid coil electrode

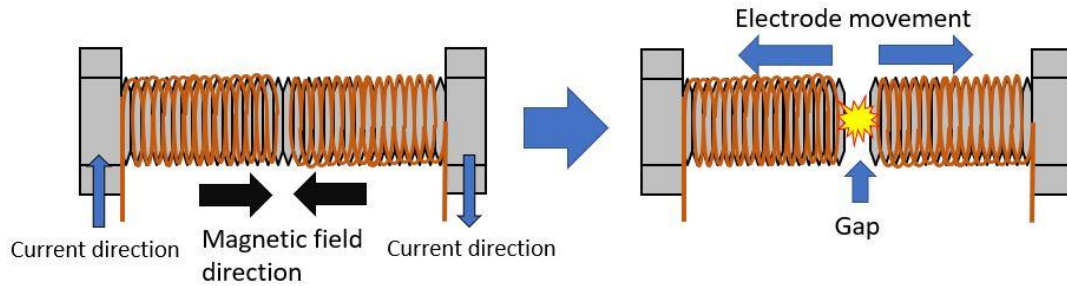


Fig.3-17 Principle of discharge in coil electrode

ショート接触点は、冷媒雰囲気中での実験を行うために Fig.3-18 に示すように専用の放電シェルに取付けた。放電シェルにはサイクル内の高圧側 P_H (1.0MPa)と低圧側 P_L (0.5MPa)と真空用のバルブが接続されており、バルブの開閉により圧力条件を変更することができる。また、モーター巻き線におけるショート位置は、ステータ内で主巻き線と副巻き線が同一スロット内に巻かれ、かつ電位差の高い位置を選んでエナメル線を半田付けし、そのエナメル線を圧縮機外部に引き出して放電シェル内の電極に接続した。コイル電極におけるショートの発生は、コイル電極に接続したナイフスイッチを ON にすることにより行った。なお、放電発生後の圧縮機挙動を確認するために、OLP は接続せずに試験を行った。

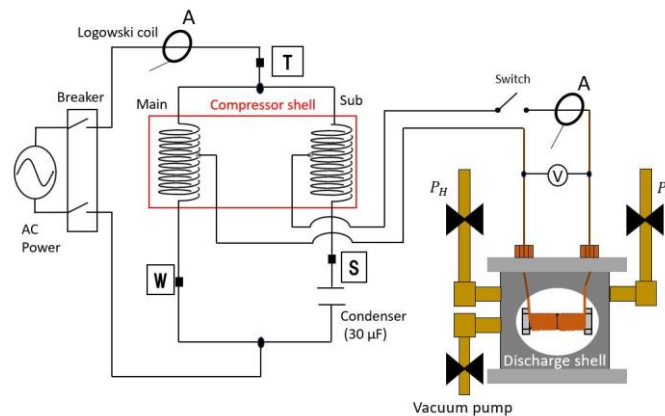


Fig.3-18 Short experiment in refrigerant atmosphere

3.4.2 コイル電極を用いた場合

ショート発生後、高速度カメラによる記録から、最大 10.3s 間アーク放電が断続的に発生していたことが確認された。その後、放電による熱で電極間が溶着すると、放電が途切れて通電に切り替わった。Fig3-19 にアーク放電の様子を示す。ショート部に電流が流れると、反磁力によって電極が開離し、生じたギャップに放電が発生する。ある一定のギャップになると放電が途切れ、開離した電極がコイル電極を支持しているエナメル線の弾性によって再び接触することで、再び通電→電極開離→放電が発生するというサイクルが繰り返されて放電が継続する。

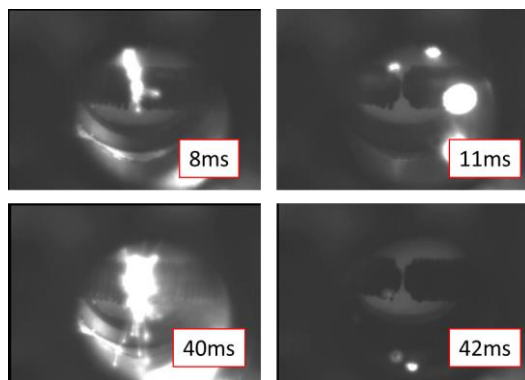


Fig.3-19 Arc discharge (coil electrode)

Fig.3-20 にショート発生時の電流、電圧波形を示す。ショート部に流れる電流は最大 26A となり、端子 T に流れる電流はショート発生前の 4A から最大 37A まで上昇した。ショート発生後から約 100ms から 200ms までの間、電圧値が 0 となっており放電による熱で電極間が溶着し通電状態となっている。200ms からは溶着した部分が離れ、再び放電が発生している。0ms から 100ms までの瞬間電力の波形を Fig.3-21 に示す。Fig.3-21 の色を付けている部分が放電が発生している部分であり、電圧が一定で電流が流れるといったアーク放電特優の波形を示している。図に示すショート発生から 100ms の間には、約 4.1J の放電エネルギーが発生しており、この値から、単位時間あたりの放電エネルギーを 41J/s と推定し、放電継続時間に対する不均化反応の確率を求めた。Table 3-1 に放電時間と不均化確率の関係をまとめたものを示す。Table 3-1 より、放電が継続することで不均化確率も上昇するため、OLP 等の安全装置によって放電を瞬時に切断する対策が求められる。

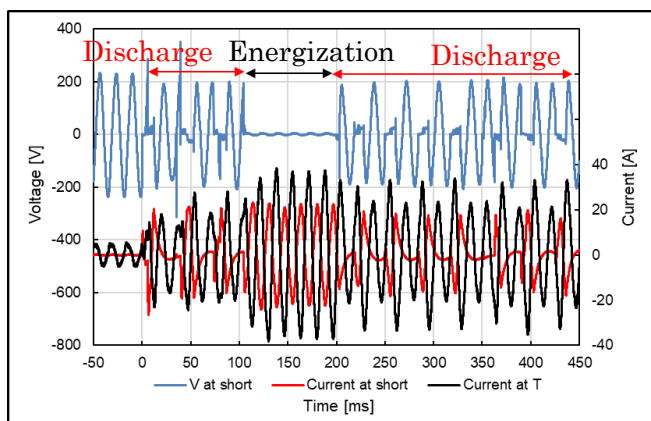


Fig.3-20 Current and Voltage with coil electrodes

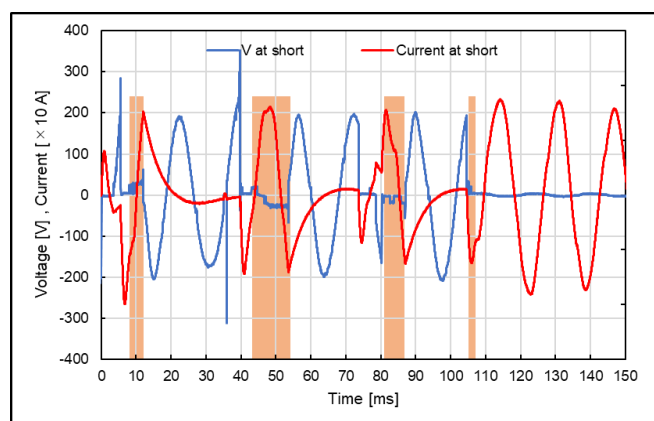


Fig.3-21 Power with spiral electrodes from 0ms to 100ms

Table 3-1 Relationship between discharge time and disproportionation probability

Discharge time [s]	Discharge energy [J]	Disproportionation probability [%]
0.1	4.1	0.16
1	41	64.3
10	410	100.0

コイル電極によるショート発生時の圧力変化の例を Fig.3-22 に、巻き線の温度上昇を Fig.3-23 にそれぞれ示す。この場合には最初に瞬間的に通電が発生し、その後放電が断続的に発生している（図には示されていないが、断続的な放電の後、最終的には電極溶着による通電が発生している。通電が発生すると圧縮機回転数が減少し、完全に通電すると圧縮機は停止する。また、放電が継続している場合には回転数が若干小さくなるが、圧縮機は回転し続ける。完全に通電した場合には、モーターの回転は停止するが、ブレーカは作動せず、モーターにそのまま電流が流れ続けた。巻き線温度は放電発生時は 0.5°C/s で温度上昇し、電極が通電状態になると 4.5°C/s で上昇した。放電時の温度上昇率が電極通電時よりも小さいのは、放電時に電流が流れる時間が瞬間的であるためである。放電継続時はモーター巻き線の温度上昇はゆっくりであるが、放電はやがて通電に至り、モーターの巻き線温度が上昇することで、エナメル被膜の絶縁破壊からレイヤーショートが発生する可能性がある。アーク放電発生時には端子 T に流れる電流は最大 37A であり、OLP を組み込んだ場合、OLP が正常に作動すればレイヤーショートを防ぐことができる。

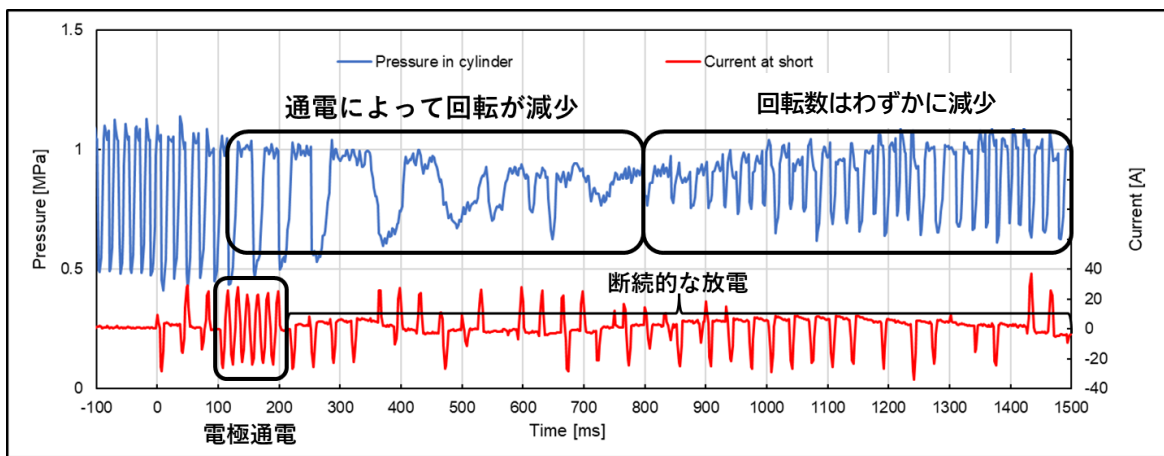


Fig.3-22 Pressure fluctuation with coil electrodes

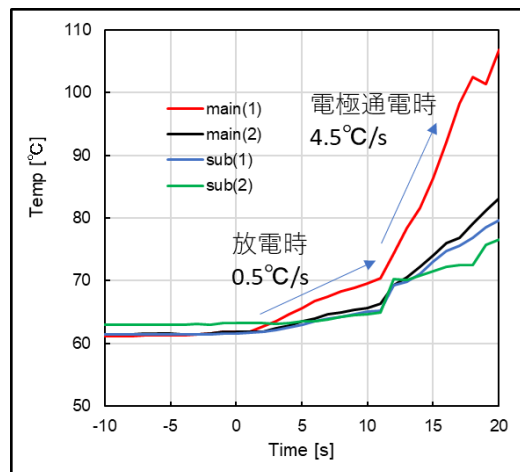


Fig.3-23 Temperature fluctuation with coil electrodes

放電は冷媒圧力に強く影響を受けるため³⁻⁵⁾、冷媒雰囲気中及び冷凍機油付着時において同様の実験を行い、放電発生頻度や放電継続時間について調べた。Table 3-2 に冷媒圧力を 0.5MPa として 5 回ショート実験を行った場合の放電時間を、Table 3-3 に 1.0MPa においてショート実験を行った場合の放電時間をそれぞれ示す。これらの結果より、 0.5MPa 、 1.0MPa とともに 5 回中 5 回放電が発生しており、本実験においては圧力条件によらず放電発生頻度は変わらないという結果となった。一方で、平均放電時間

を比較すると、0.5MPa では0.539s であり、1.0MPa では0.143s となっており、圧力上昇に伴い放電時間が減少する傾向となった。

Table 3-2 Discharge occurrence at 0.5MPa
0.5MPa

1 st [s]	2 nd [s]	3 rd [s]	4 th [s]	5 th [s]	Ave [s]
0.376	2.13	0.06	0.121	0.007	0.539

Table 3-3 Discharge occurrence at 1.0MPa
1.0MPa

1 st [s]	2 nd [s]	3 rd [s]	4 th [s]	5 th [s]	Ave [s]
0.178	0.186	0.079	0.129	放電*	0.143

※放電は確認されたが、記録時に不具合が発生し時間は不明

次に、ショート接触部に冷凍機油が付着している場合の結果について、Table 3-4 に冷媒圧力 0.5MPa の時の放電時間を、Table 3-5 に 1.0MPa の時の放電時間をそれぞれ示す。×はショート発生時に放電が発生せずに電極間が溶着して常時通電状態となったことを示している。この結果より、圧力条件 0.5MPa, 1.0MPa とともに 5 回中 3 回放電が発生し、2 回は放電が発生せずに電極が溶着する結果となった。従って、冷凍機油付着によって電極間が溶着しやすくなり、その結果放電発生頻度が減少する傾向となったことが分かる。また、放電時間に関しては、油が付着していない時と同様に、圧力上昇に伴い放電時間が減少する傾向となった。

Table 3-4 Discharge occurrence at 0.5MPa with oil
0.5MPa, with oil

1 st [s]	2 nd [s]	3 rd [s]	4 th [s]	5 th [s]	Ave [s]
0.739	0.015	×	0.019	×	0.155

Table 3-5 Discharge occurrence at 1.0MPa with oil
1.0MPa, with oil

1 st [s]	2 nd [s]	3 rd [s]	4 th [s]	5 th [s]	Ave [s]
0.0187	×	0.502	0.06	×	0.116

3.4.3 放電模擬回路を用いた場合

3.4.2 項において、ショート発生時に生じるアーク放電を再現する実験を行ったが、放電は発生するものの、放電発生が断続的であるため、ショート部に継続して放電が発生した場合の圧縮機挙動について調べることができなかった。そこで、アーク放電時に観察される一定電圧現象をツェナーダイオードを用いた電気回路により模擬することにより、ショート部にアーク放電が継続して発生した場合の、圧縮機の運転挙動やモーター巻き線の温度上昇について調べた。

手始めとして実験で使用するツェナーダイオードに印加される電圧と電流の相関を表す V-I 特性について調べた。Fig.3-24 に V-I 特性を調べるために作成した電気回路図を示す。電気回路には、可変直流電源、抵抗及びツェナーダイオードを直列接続した。式(3-1)に示すように、電源電圧 V と抵抗における電

圧降下 RI から、ツェナー電圧 V_D を求めた.

$$V = RI + V_D \quad (3-1)$$

ここで、ツェナーダイオードは向き合うように一対にして接続することで、電流の流れる方向に関係無く、設定した電圧で電流が流れる特性を得ることができるようにした. Fig.3-25 にツェナーダイオードの V-I 特性を示す. 図より、電圧がある値を超えると電流が流れ始めており、アーク放電の特徴を再現できていることが分かる. ダイオードの種類によって電流が流れ始める電圧値が異なるため、使用するダイオードの組み合わせと個数により、電流が流れ始める電圧を設定することができる. 3.4.2 項の実験結果より、ショート部にアーク放電が発生すると約 20V の電圧が発生している. 従って本実験では電流が流れ始める設定電圧を 20V として実験を行った.

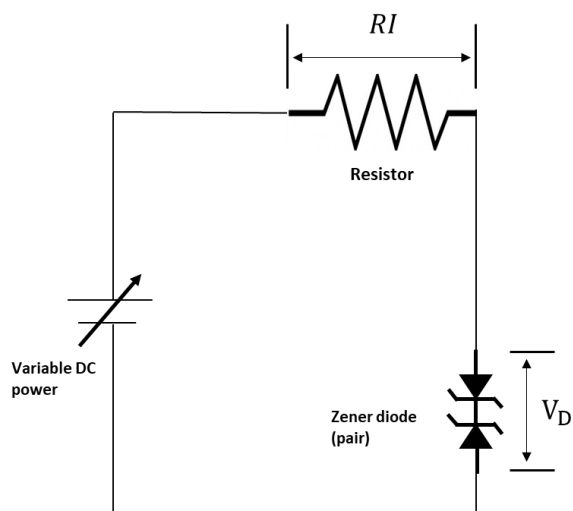


Fig.3-24 Electric circuit examining V-I characteristics

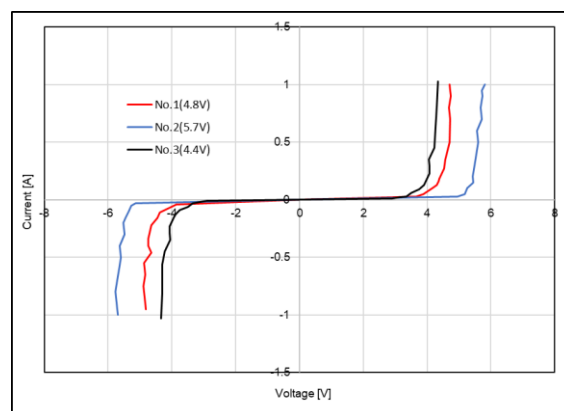


Fig.3-25 V-I characteristic of Zener diodes

Fig.3-26 にショート発生後の電流電圧波形を示す. グラフの横軸はショート発生からの時間を表しており、右の縦軸はショート部に作用する電圧を、左の縦軸は電流値をそれぞれ表している. ショート発生後、ツェナーダイオード回路により、電圧が約 20V となると一定電圧で電流が流れる状態が継続している. この時ブレーカは作動せずアーク放電を模擬した状態が継続した. ショート部に流れる電流は最大 24A であり、端子 T に流れる電流はショート発生前の 4A から最大 36A まで上昇した. 3.4.2 項より、放電が発生している時のショート部に流れる最大電流は 26A であった. 以上の結果を踏まえ、ツェナーダイオードを用いたアーク放電模擬回路をショート部に取り付けて実験を行った場合、ショート部に作用する電圧値及び電流値が放電発生時の場合と同様の傾向となるため、本実験によって得られる結果はショート部にアーク放電が継続的に発生している場合を模擬できているといえる.

Fig.3-27 にショート発生後の圧縮機の圧力変化を示す. 横軸はショート発生からの時間を表している. Fig.3-27 において、ショート発生と共にモーターの回転は停止したが、ブレーカは作動せずそのままモーターへの通電が続いた. ショート部でアーク放電により電流が流れ続けた場合、回転磁界が乱れることによりモーターの回転が停止し、電極通電時の場合と同様の圧縮機挙動を示した. また、ショート発生後の巻き線温度変化についても電極通電時の温度上昇傾向と同じであった. 端子 T を流れる電流は最大 35A 程度であり、OLP を組み込んだ場合には、OLP が正常であれば OLP が作動する範囲となっていた.

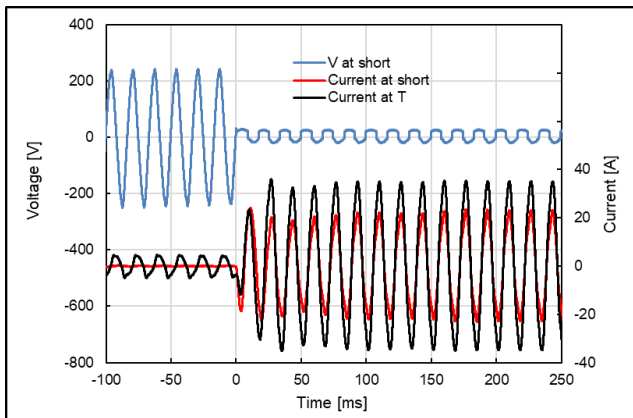


Fig.3-26 Current and Voltage with Zener diode

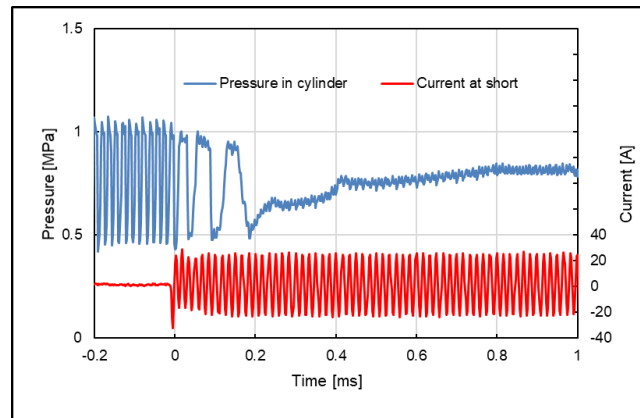


Fig.3-27 Pressure fluctuation with Zener diode

3.5 インバーター機でのショート実験

3.3,3.4 節では一定速圧縮機でのショート実験及び放電再現実験を行った。本節では、国内で主流となっているインバーター圧縮機において端子間でのショート実験を行い、ショート発生時の電流値、放電発生の有無、一定速機とのショート発生の違いについて調べた。

3.5.1 実験装置及び実験手順

Fig.3-28 にインバーター機での U-V 端子間におけるショート実験の電気回路図を示す。ナイフスイッチによって端子間でショートを発生させ、ショート部の電圧とショート部を流れる電流、圧縮機に流れる電流を測定した。ショート接触点はコイル電極で、放電セル内は大気中にして実験を行った。ショート発生前後の電極部は高速度カメラで撮影した。また、U-V、V-W、U-W ショートの実験を 1 回ずつ行い、計 3 回の結果からインバーター機の端子間ショートの傾向について調査した。

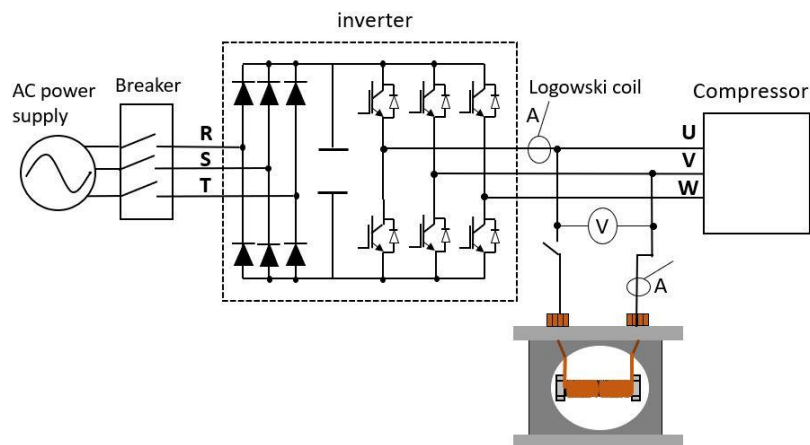


Fig.3-28 Electric circuit for inverter experiment (U-V short)

3.5.2 実験結果

端子間のショート実験を 3 回行った結果、3 回ともブレーカは作動しなかったが、ショート発生から 30-40ms 付近でインバーターに内蔵されている保護装置が作動し圧縮機の運転が停止した。そのうち 2 回は電圧波形や高速度カメラから放電が発生していないことが確認された。一方で、1 回はエナメル線と鉄心の接触部で金属溶融によるスパークが発生した。

まず、放電が発生していない場合の結果について説明する。Fig.3-29 に U-V 端子間でのショート発生時の電流、電圧波形を、Fig.3-30 に -2ms から 2ms までを拡大した図をそれぞれ示す。ショート部に流

れる電流は最大 12A となり、圧縮機に流れる電流はショート発生前の最大 2.8A からショート発生後は最大 0.7A となった。ショート発生後に 50ms 程ショート部に電流が正弦波状に流れるが、これはモーターの回転により起電力が発生しているからと考えられる。

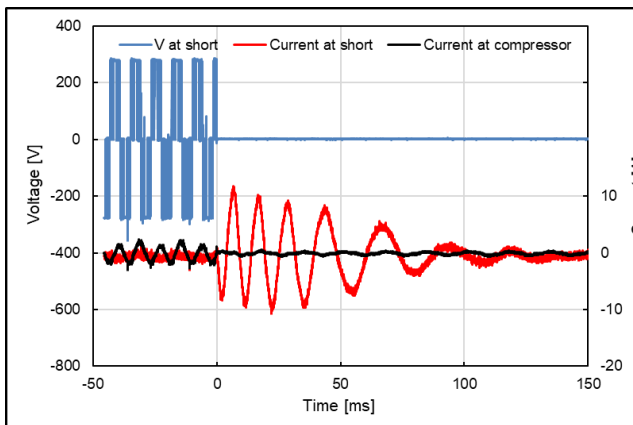


Fig.3-29 Current and Voltage (U-V terminal)

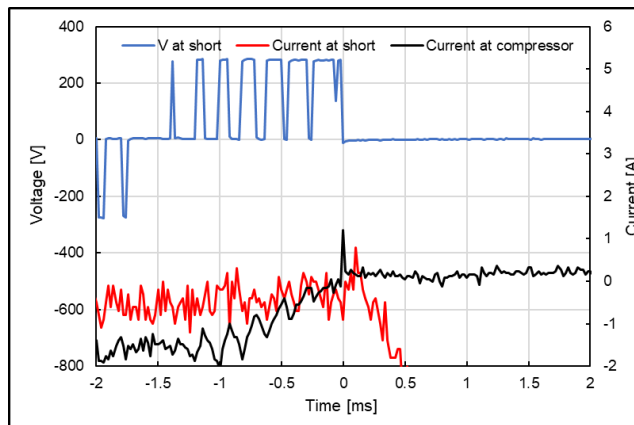


Fig.3-30 Current and Voltage from-2ms to 2ms

次に、電極部のエナメル線と鉄心の接触部にスパークが発生した時の波形について説明する。Fig.3-31 にスパークの様子を、Fig.3-32 にショート発生時の電流、電圧波形をそれぞれ示す。ショート発生後、ショート部に流れる電流はスパーク発生時に最大 20A を示し、圧縮機に流れる電流は最大 2A から最大 8A となった。Fig.3-33 に-1~1ms における瞬間電力の波形を示す。電流値は縦軸に合わせるように 10 倍にして表示している。グラフの色付き部分がスパークが発生した部分を示しており、スパークの発生時間が短いために、スパークによって発生するエネルギーの合計は 0.08J であり、この値は不均化反応が発生するトリガとしては極めて低い。

以上より、インバーター機での端子間でのショートでは、インバーター内蔵の保護装置が作動するため不均化反応の可能性は非常に低いといえる。

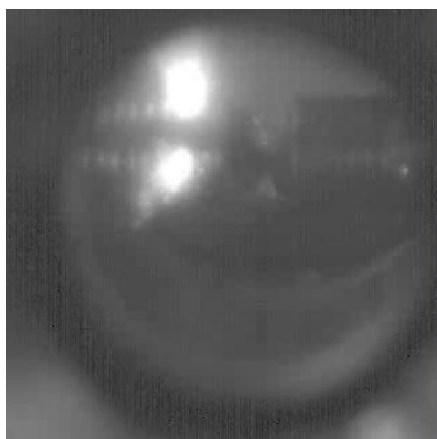


Fig.3-31 State of the spark

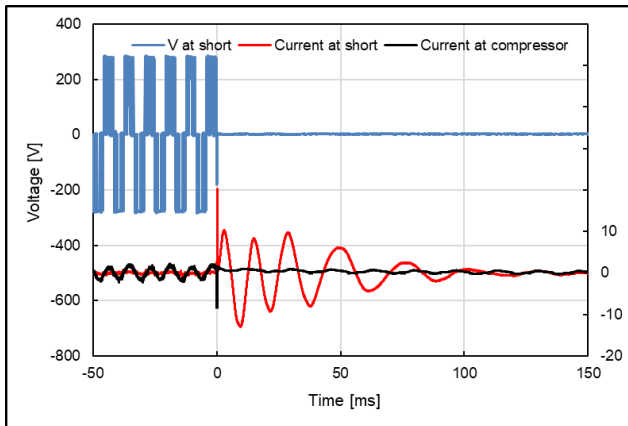


Fig.3-32 Current and Voltage (U-W terminal)

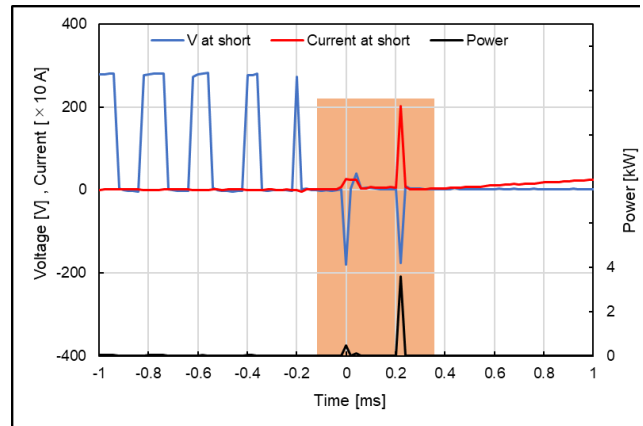


Fig.3-33 Power waveform from -1ms to 1ms

3.6 通電加熱によるレイヤーショート実験

レイヤーショートに至るシナリオとして、圧縮機に取り付けている安全装置が作動せず、そのままモーター巻き線に異常電流が流れ続け、モーター巻き線の温度上昇によりエナメル線の絶縁が破壊されることが想定されている。そこで本節では、通電加熱によるエナメル線の被膜劣化実験を行い、エナメル溶解による絶縁破壊からレイヤーショートに至るプロセスについて調べ、ショート発生時のエネルギー算出や、通電加熱による温度上昇からレイヤーショートに至るまで発生したエネルギーのうち、不均化反応に寄与するエネルギーと寄与しないエネルギーの内訳についての検討を行った。

3.6.1 実験装置及び実験手順

Fig.3-34 に示すように単相 200V とモーターの間にツイストしたエナメル線を接続した通電実験を行った。本実験におけるモーターは抵抗としての役割を果たしており、水槽とスポットクーラーによってモーターを十分冷却することで、モーター部ではなくツイストしたエナメル線部で意図的にショートを発生させることができる。Fig.3-34 に示すように配線した場合には、高い電位差でショートが発生することになり、本実験により、エナメル線にショートが発生した際の放電エネルギーの算出及びエネルギー配分について調べた。エナメル線はモーターの線径と等しい線径 0.8mm のものを使用し、実験条件を揃えるために長さを 30cm とした。使用したエナメル線は UEW(ポリウレタン銅線)であり、耐熱温度が 130°C のものである。エナメル線温度は放射温度計で測定した。

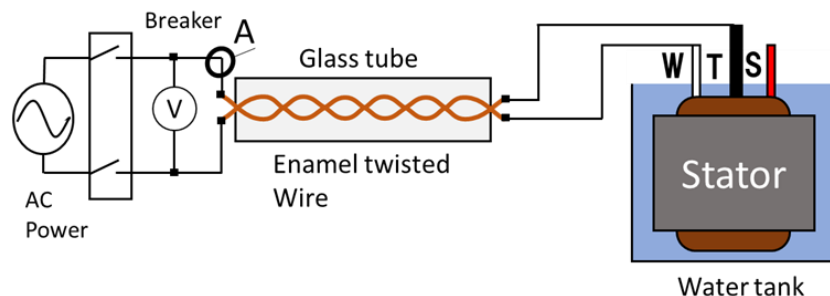


Fig.3-34 Enameled wire short reproduction experiment

3.6.2 実験結果

エナメルツイスト部にショートが発生する際には、ショート部で放電が観察された。Fig.3-35 にショート発生時の放電の様子を、Fig.3-36 にショートにより溶解したエナメル線の写真を、Fig.3-37 に倍率 100 倍で撮影した溶解部の写真をそれぞれ示す。Fig.3-36 と Fig.3-37 の A,B はそれぞれ対応している。



Fig.3-35 State of discharge when short occurs



Fig.3-36 Enameled wire after fusing

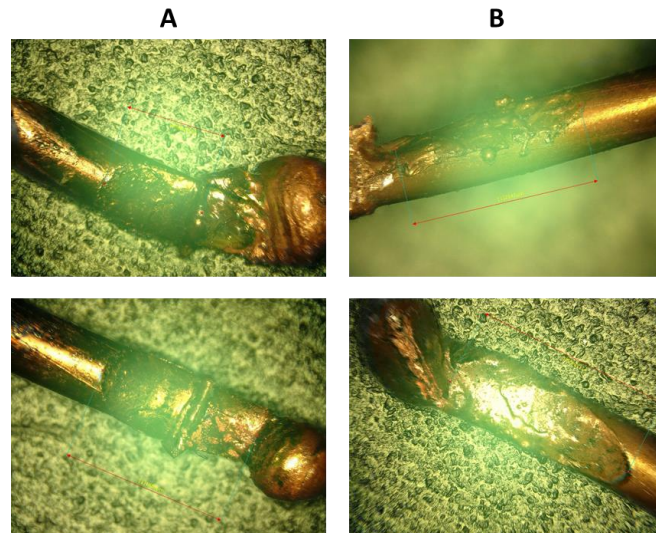


Fig.3-37 Fusing part (100x magnification)

エナメル線の温度変化を Fig.3-38 に、放電発生時の電流、電圧波形を Fig.3-39 にそれぞれ示す。Fig.3-38 において、ショート発生時から温度が 180°C で一定になっているのは、放射温度計の測定レンジが 180°C 以上であるためである。Fig.3-38 から通電開始から 130s でエナメル線温度が 240°C の時にショートが発生したことが分かる。この時、放電が発生し、エナメル線は溶断した。また、ブレーカは作動した。Fig.3-39 からショート発生時の最大ショート電流は 995A であり、放電によって発生したエネルギーの総和は 222.3J であった。

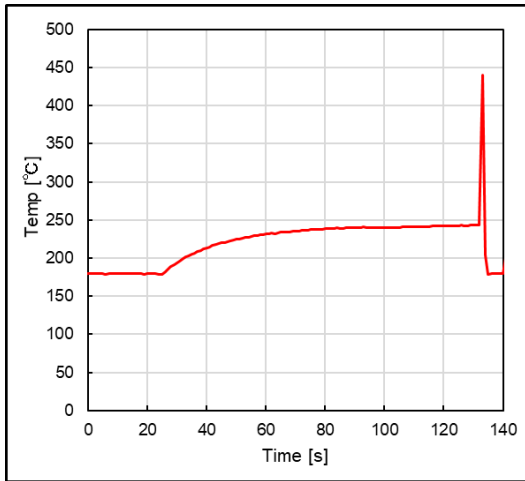


Fig.3-38 Enamel wire temperature

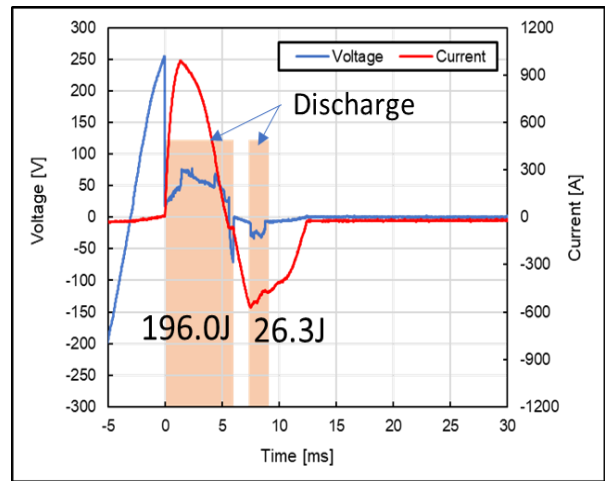


Fig.3-39 Short experiment by electric heating

冷媒の不均化反応に対するリスク評価を行う上で、レイヤーショートの際に発生するエネルギーのうち不均化反応に寄与するエネルギーと寄与しないエネルギーの内訳について分類することが求められる。Fig.3-40に金属線の溶断時のエネルギー配分について示す^{3-6), 3-7)}。

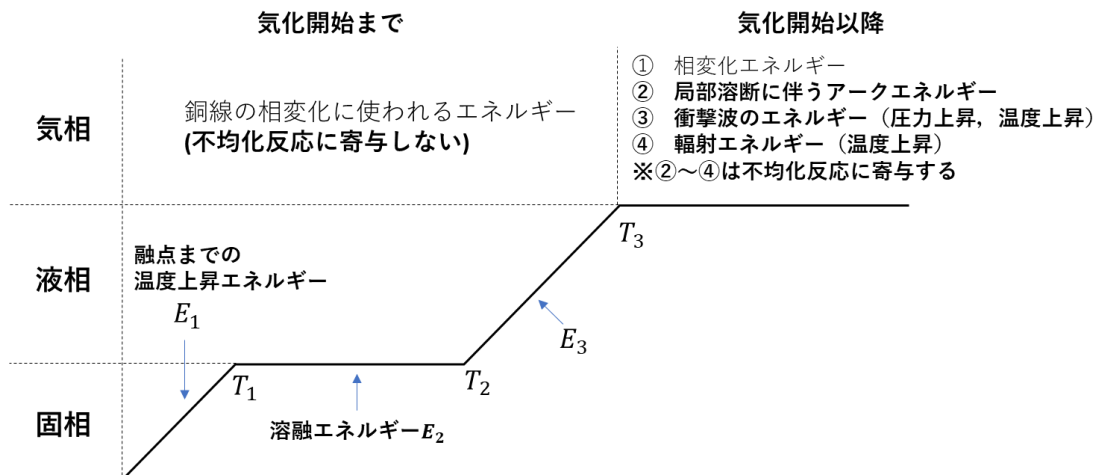


Fig.3-40 Energy ratio during metal fusing^{3-6), 3-7)}

Fig.3-40において、金属が溶断する前、すなわち溶断部の気化が発生する前において、エネルギーは金属の固相から液相への相変化に使われるため、不均化反応には寄与しないエネルギーとなる。金属が融点に至るまでに温度上昇する時のエネルギーを E_1 、融点に達した金属が固相から液相に状態変化する時の溶融エネルギーを E_2 、そして液相となった金属が沸点に至るまでに温度上昇する時のエネルギーを E_3 とした場合、各エネルギーは次式によって算出することができる。ただし、 $S, l, d, C, \theta_1, \omega, \theta_3$ は、それぞれ銅線の断面積、長さ、密度、比熱、ショート発生時の銅線温度と融点との温度差、融解熱、融点と沸点との温度差を表す。

$$E_1 = SldC\theta_1 [J] \quad (3-2)$$

$$E_2 = Sld\omega [J] \quad (3-3)$$

$$E_3 = SldC\theta_3[J] \quad (3-4)$$

気化開始までに要する相変化エネルギー E は、以下の式のように各エネルギーの総和で算出することができる。

$$E = E_1 + E_2 + E_3 \quad (3-5)$$

溶断した銅線長さを 2mm と仮定した場合、式(3-2)~(3-4)から E_1, E_2, E_3 を算出すると、それぞれ 3.6J, 5.6J, 2.0J となり、 E は 11.2J と求められる。ここで算出の際に用いた値を Table 3-6 に示す。

Table 3-6 Parameter used for energy calculation

$S[\text{mm}^2]$	$L[\text{mm}]$	$d[\text{g}/\text{mm}^3]$	$C[\text{J}/\text{g} \cdot ^\circ\text{C}]$	$\theta_1[^\circ\text{C}]$	$\omega[\text{J}/\text{g}]$	$\theta_3[^\circ\text{C}]$
0.50	200	8.96×10^{-3}	0.42	970	210	1480

溶断部の気化開始以降のエネルギー配分は、溶断部の液相が気相となった場合の相変化エネルギー、局部溶断に伴うアークエネルギー、輻射エネルギー、そして衝撃波エネルギーに大別される³⁻⁶⁾。Buntzen³⁻⁸⁾は金属の相変化エネルギーを除いた総エネルギーに対して、衝撃波エネルギーが 63%、輻射エネルギーが 6%、アーク放電によるエネルギーが 31%というエネルギー配分を実験的に明らかにしている。そこで、本実験ではレイヤーショートによって得られた総エネルギー222.3J から相変化エネルギー11.2J を引いた値である 211.1J について、前述のエネルギー配分を適用することで各エネルギーを算出した。Table 3-7 に本実験の各エネルギーの比率をまとめたもの、Fig.3-41 に Table 3-7 を棒グラフにしたものをそれぞれ示す。Table 3-7 から、不均化反応に寄与するエネルギーのうち、アークエネルギーは総エネルギーに対して 29.4%の割合であり、65.4J であった。また、Table 3-7 から相変化エネルギーと輻射エネルギーが占める割合はそれぞれ 5.1%と 5.7%であるが、衝撃波エネルギーは全体の約 60%を占めている。ここで、金属線の爆発に供給するエネルギーが増加すると、総エネルギーに対する衝撃波エネルギーの割合が増加する傾向にあり、Buntzen は総エネルギーを 1.9kJ 与えているのに対し、本実験では総エネルギーが 222.3J であるため、Buntzen の実験に比べて、本実験では総エネルギーに対する衝撃波エネルギーが占める割合が小さくなることが予想される。従って、本実験におけるエネルギー配分について正確に算出するためには、ショート発生時に生じる衝撃波の半径について時間的挙動を明らかにした上で衝撃波エネルギーを算出することが求められる。なお、通電エネルギーの内訳において、モーター部の温度上昇分は無視しているが、これは、ショート発生時に流れる電流はモーター部を流れていないからである。もしショート発生時にモーター部に電流が流れた場合には、抵抗が大きいために大きな電流は流れず、エナメル線の溶融や放電は発生しない。

Table 3-7 Ratio of each energy to the total energy

	Energy [J]	Ratio [%]
Total energy	222.3	100.0
Phase change energy	11.2	5.1
Shock wave energy	133.0	59.8
Arc energy	65.4	29.4
Radiant energy	12.7	5.7

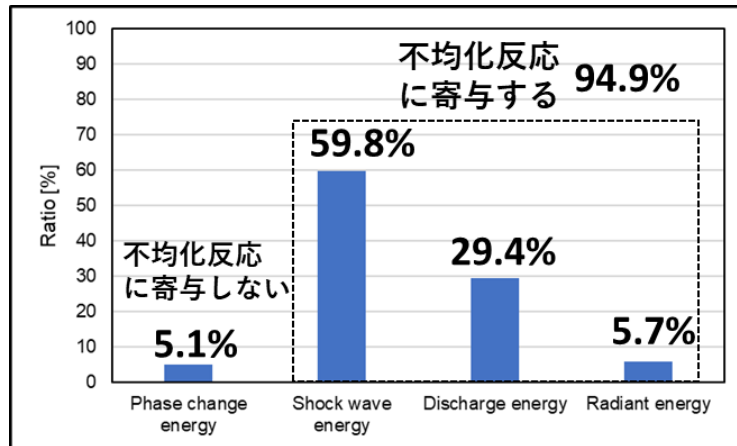


Fig.3-41 Ratio of each energy to the total energy (bar graph)

3.7 おわりに

冷媒圧縮機内で発生するレイヤーショートについて、ショート発生部位と通電エネルギーや OLP の作動の有無の関係について調査した。また、レイヤーショートの際に発生するアーク放電が継続した場合の圧縮機挙動や、通電加熱によるエナメル線の劣化により発生するレイヤーショート実験において冷媒の不均化反応に寄与するエネルギーについて検討した。その結果、本研究において以下のまとめを得た。

- W-T ショート(主巻き線両端のショート)が発生するとブレーカや OLP が作動し、エナメル線は溶断する。ショート接触点には 700A-900A 程度の電流が流れ、最大で 400J、平均で 160J の通電エネルギーが発生する。W-T ショートで発生するエネルギーが高圧の HFO-1123 雰囲気が発生すると不均化反応が発生する可能性が極めて高いため、不均化反応の発生を防ぐために物理的に W-T ショートが発生しない構造にする必要がある。
- W-S ショート (コンデンサ両端のショート) が発生すると小さな火花が発生し、ブレーカは作動せず、OLP (Over Load Protector) が作動する。ショートしたエナメル線は溶着することはあるが、溶断することは無い。発生する通電エネルギーは 1J 程度であり、このエネルギーが不均化反応発生のトリガとなる確率は極めて低い。駆動回路に OLP が無い場合、モーターが停止した状態で通常運転時より大きな電流が流れ続けるため、巻き線の温度上昇が発生し、被膜が熔融することによる絶縁破壊からレイヤーショートが発生する危険性がある。
- T-S ショート (副巻き線両端のショート) が発生すると、定格 15 A の OLP は作動せず、OLP が無い場合の W-S ショートと同様の現象が発生する。低容量の OLP を接続すると、圧縮機を起動できないため、バイパス回路により起動時に低容量 OLP をバイパスすれば圧縮機を起動することができる。低容量の OLP を組み込むことにより、T-S ショート時にも OLP が作動するようになる。
- ショート発生時に放電が発生するようなコイル電極を作成し、圧縮機内部でレイヤーショートが起きやすい場所に取り付けてショート実験を行った結果、放電 1 回あたりのエネルギーとしては不均化反応が発生する可能性は低い、アーク放電が継続した場合には不均化反応が発生する可能性が高くなる。従って、アーク放電が発生した場合、OLP 等の異常電流を検知する保護装置等で瞬時に放電または異常運転を切断できるような対策を講じる必要がある。

- 冷媒雰囲気中でコイル電極により放電再現実験を行った結果、圧力によらず放電発生頻度は変わらなかったが、圧力上昇に伴い放電時間は減少する傾向となった。また、電極に油が付着している場合は、電極が溶着しやすくなることで放電発生頻度が減少する傾向となった。
- ツェナーダイオードを用いてショート部にアーク放電が発生した状態を模擬することができた。ショート部にアーク放電が継続して発生した場合の圧縮機の運転挙動及び巻き線の温度上昇は、電極通電時の場合と同様の傾向となる。
- インバーター機の端子間におけるショート実験を行った結果、ショート発生から 30ms-40ms 付近でインバーターの保護装置が作動して圧縮機が停止した。また、スパークが発生した際もエネルギー値は 0.08J であり、不均化反応に至る可能性は低い。
- エナメルが通電加熱により温度上昇し、被膜が劣化してショートが発生する際、ショート部に 200V ほどの電圧が印加している場合には、放電現象が観察され、その時の総エネルギーは 222.3J であった。ショート部の金属が気化する前までに発生する相変化エネルギーを算出し、エネルギーの内訳を求めたところ、不均化反応に寄与するエネルギーは 211.1J であり、不均化反応が発生する可能性は極めて高い。

参考文献

- 3-1) 一般社団法人 日本冷媒・環境保全機構,“フロン対策の変遷と将来課題・解決~フロン類の管理とフロン排出抑制法の遵守~, https://jreco-rams.jp/common/pdf/latest_information/freon_20210625.pdf,(2020).
- 3-2) Y.Yamada,“環境問題と冷媒開発 - 快適な生活環境の持続のために -,”ダイキン工業, www.jstage.jst.go.jp/article/kakyoshi/67/7/67_314/_pdf.(2019).
- 3-3) 経済産業省 オゾン層保護等推進室,“モントリオール議定書及びキガリ改正の概要,” https://www.env.go.jp/press/y067-07/ref01_5.pdf. (2017).
- 3-4) Tetsuo Otsuka, Hidekazu Okamoto, Katsuya Ueno, Masamichi Ippommatsu and Ritsu Dobashi, “Development of control method of HFO-1123 disproportionation and investigation of probability of HFO1123 disproportionation”,AGC Research Report, Vol. 68; pp.1-7. (2018).
- 3-5) Mitsuhiro Fukuta, Masaaki Motozawa, “Separation of Oil Droplet by Coulomb Force, Refrigeration” , 92,1074; pp.261-265, (2017).
- 3-6) Ken Yukimura,“銅線の局部溶断による球状衝撃波の発生”,電気学会論文誌,(1986).
- 3-7) Masayoshi Nagata, Yoshihide Yokoi,“衝撃電流による金属線爆発時の熔融過程のエネルギー”,電気学会論文誌,(1972).
- 3-8) R.R.Buntzen, “The Use of Exploding Wires in the Study of Small-Scale Underwater Explosions,” Exploding Wires 2, (1962).

4. 計算化学的手法を用いた HFO 冷媒の自己分解反応及び抑制機構の理論的説明

4.1 はじめに

HFO-1123 (C_2HF_3) はオゾン破壊能・地球温暖化係数ともに低い有望な次世代冷媒候補であるが、単独で用いると不均化反応による分解爆発（自己分解反応）の危険性があり、これを抑制することが重要な課題である。

本章に示す、広島大学の研究では HFO-1123 冷媒の不均化反応を抑制する添加物の効果を、熱化学計算あるいは反応速度論計算によって検討した。また添加物として R290 (プロパン, C_3H_8) 等を用いた場合の燃焼性への影響を熱化学的に検討した。

4.2 計算手法

4.2.1 熱化学平衡計算

不均化反応を含む燃焼によって火炎が維持できるかどうか、あるいは燃焼の危険があるかどうか、は一般に、熱化学平衡状態の温度(断熱火炎温度)の計算によって評価することができる。本研究では NASA の Gordon と McBride によって開発された CEA プログラム⁴⁻¹⁾ を利用して断熱平衡状態の計算を行った。必要な熱力学データは Burcat と Ruscic によるもの⁴⁻²⁾ を利用した。

4.2.2 反応速度論計算

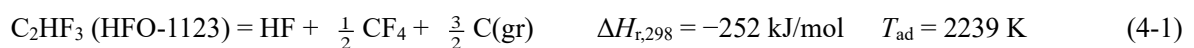
反応速度論計算には CHEMKIN-PRO⁴⁻³⁾ を用いた。自着火現象では予混合密閉容器モデルによる断熱定容計算を用い、火炎伝播速度の計算には一次元自由伝播火炎モデルを用いた。ベース反応機構には旭硝子-東京大学共同研究の成果物⁴⁻⁴⁾ を用い、ヨウ化物の反応機構⁴⁻⁵⁾ と輸送係数データ⁴⁻⁶⁾、熱力学データ⁴⁻¹⁾ を追加し、R131I (CF_3I) の熱分解速度定数には Cobos ら⁴⁻⁷⁾ の計算結果を用いた。R290 の効果を検討するために、HFO-1234yf (2,3,3,3-テトラフルオロプロペン; $CH_2=CFCF_3$) の反応機構⁴⁻⁸⁾ の関係部分を加えた。

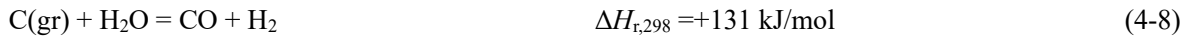
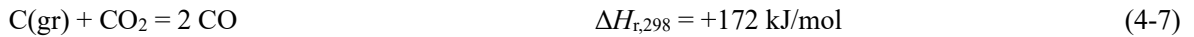
4.2.3 混合率

以下の混合冷媒に関する検討結果で、混合率を x で表記したものはモル分率、 y で表記したものは質量分率である。

4.3 HFO の自己分解反応の熱化学計算

以降に示す熱化学平衡計算に関わる、主要な反応過程を、そのエンタルピー変化 ($\Delta H_{r,298}$) と常温・常圧を初期条件とした断熱火炎温度 (T_{ad}) とともに以下に示す。





HFO-1123 の自己分解反応 (4-1) は大きな発熱反応であり断熱火炎温度も 2000 K 以上と高い。その他の化合物の自己分解反応は発熱反応であっても断熱火炎温度は 1500 K 以下で自己分解反応は実際には起こらないと考えられる。従って R32 や R131I は HFO-1123 に添加した時、熱的には希釈効果を与えるために自己分解反応を起りにくくするものと考えられる。

以下の 4.3.2 に詳細を示すが、R290 は添加量によって異なる挙動をとることが予想される。R290 の自己分解反応 (4-4) はわずかに発熱反応であるが、生成するメタン (CH₄) は CF₄ の共存下では反応 (4-5) によってさらに酸化されるため、反応 (4-6) に示すように発熱量が増加する。このため HFO-1123 の自己分解反応によって生成する CF₄ が残る条件下では R290 は強い自己分解抑制効果を示さないが、CF₄ が無くなるまで R290 を添加すると大きな抑制効果を示すと考えられる。

反応 (4-7) はドライ改質反応、(4-8) は水蒸気改質反応と呼ばれる反応で、石炭の改質等によく知られた反応である。この反応は自己分解反応 (4-1) で生成する炭素 C(gr) を消費する吸熱反応であるが、エントロピー的に有利であるために自発的に起こると考えられる。本研究では、これらによる自己分解反応の抑制効果も検討した。

4.3.1 自己分解反応への R32 と R131I の添加効果

Fig. 4-1 に HFO-1123 の不均化反応 (4-1) の断熱平衡状態温度 (断熱火炎温度 T_{ad}) に対する、R32 (CH₂F₂) と R131I の混合効果の検討結果を示す。以降に示す、不均化反応の断熱火炎温度の計算では、比較的過酷な運転条件を想定して、初期温度は 150 °C (423.15 K)、初期圧力は 20 bar (2 MPa) とした。分解反応 (4-2), (4-3) の発熱量が小さいため熱力学的な希釈効果によって断熱火炎温度は混合率に対応して低下することが分かった。

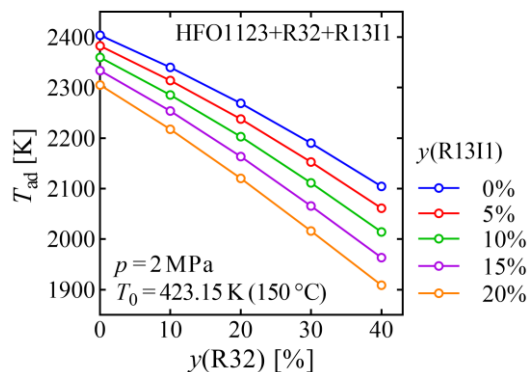


Fig. 4-1 Effect of the addition of R32 and R131I on the adiabatic equilibrium-state temperature (adiabatic flame temperature; T_{ad}) for self-decomposition of HFO-1123. The $y(\text{R32})$ and $y(\text{R131I})$ are the mass fractions of R32 and R131I.

4.3.2 自己分解反応への R290 の添加効果

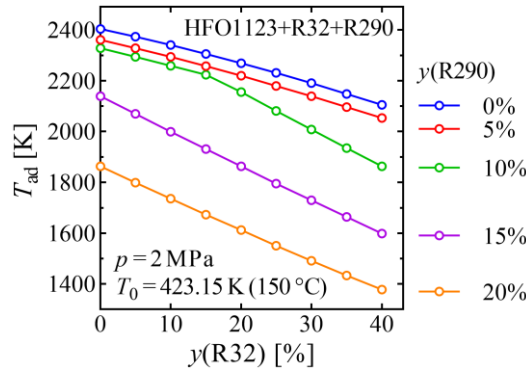


Fig. 4-2 Effect of the addition of R32 and R290 on T_{ad} (adiabatic flame temperature) for self-decomposition of HFO-1123. The $y(R290)$ is the mass fractions of R290.

Fig. 4-1 と同様な計算を R32 と R290 について行った結果を Fig. 4-2 に示す. R290 の質量分率 [$y(R290)$] 10% から急激な断熱火炎温度の低下が見られている. この要因を明確にするために, 横軸を $y(R290)$ として結果を整理したものを Fig. 4-3a に示す. 断熱火炎温度の急激な低下は $y(R290)$ が 10% 程度から起こっていることがわかる. 断熱平衡状態の変化を解析すると Fig. 4-3b に示すように平衡状態において CF_4 が消失する混合率と一致しており, 系内の原子数比 H/F が 1 となる混合率に相当することがわかる. すなわち R290 の混合率が增加して平衡状態の (4-5) による発熱量の増加がなくなる点で急激な断熱火炎温度の低下が始まると考えられる. この結果からは R290 単独でも 20% 程度で HFO-1123 の不均化反応を抑制できる可能性を示唆している.

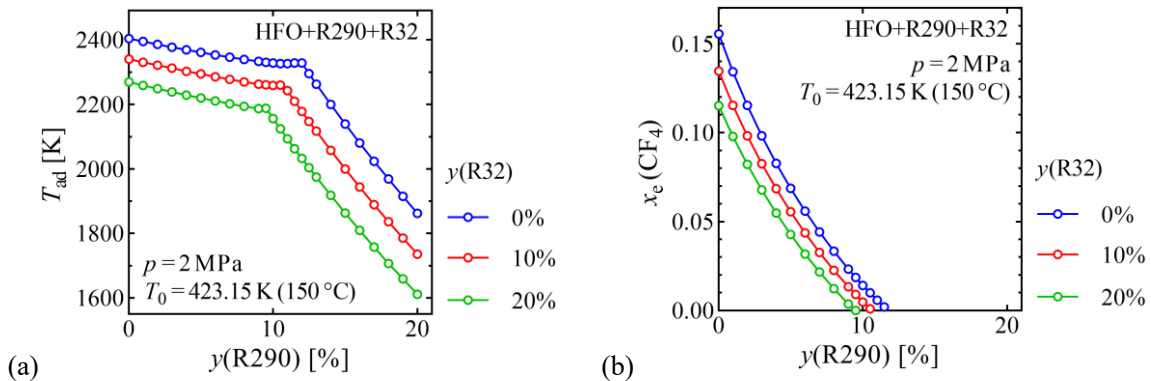


Fig. 4-3 Effect of the addition of R290 with R32 on the self-decomposition of HFO-1123. (a) Effect on adiabatic flame temperature T_{ad} . (b) Effect on the equilibrium mole fraction of CF_4 , $x_e(CF_4)$.

4.3.3 自己分解反応への R290 の添加効果の共存冷媒による変化

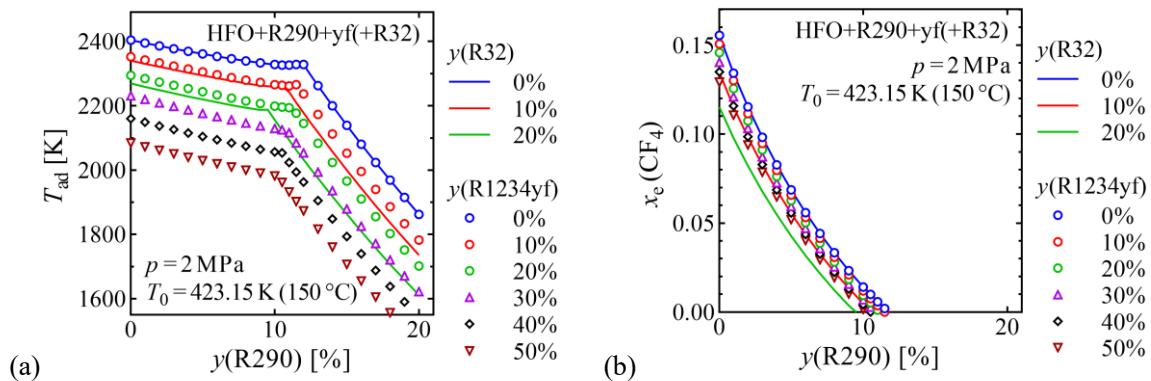


Fig. 4-4 Variation of R290 effect on HFO-1123 self-decomposition by addition of HFO1234yf in place of R32. (a) Adiabatic flame temperature T_{ad} . (b) Equilibrium mole fraction of CF_4 , $x_e(CF_4)$.

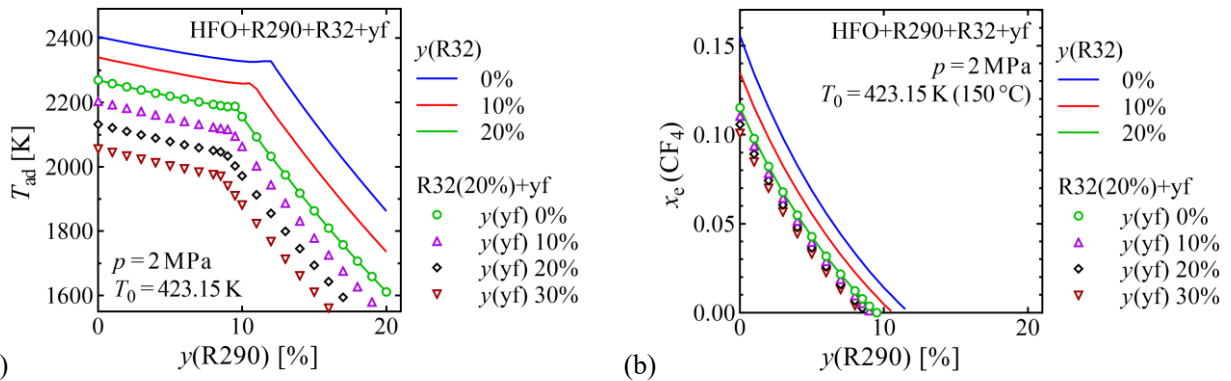


Fig. 4-5 Variation of R290 effect on HFO-1123 self-decomposition by addition of HFO1234yf with R32. (a) Adiabatic flame temperature T_{ad} . (b) Equilibrium mole fraction of CF_4 , $x_e(\text{CF}_4)$.

R290 の大量添加は、冷媒の漏洩時の燃焼性を上昇するため、他の冷媒を共存させることで不均化反応の抑制できることが望ましい。このため R32 以外の冷媒の共存による不均化反応抑制の効果を検討した。R32 の代わりに HFO1234yf を用いた場合の結果を Fig. 4-4 に、R32 と共に HFO1234yf を用いた場合の結果を Fig. 4-5 に、R32 の代わりに R125 (C_2HF_5) を用いた結果を Fig. 4-6 に示す。いずれの結果も発熱量と熱容量から予想される範囲内であると考えられる。R290 の効果が急激に変化する混合率はほぼ正確に $\text{H}/\text{F} = 1$ となる混合率を一致している。

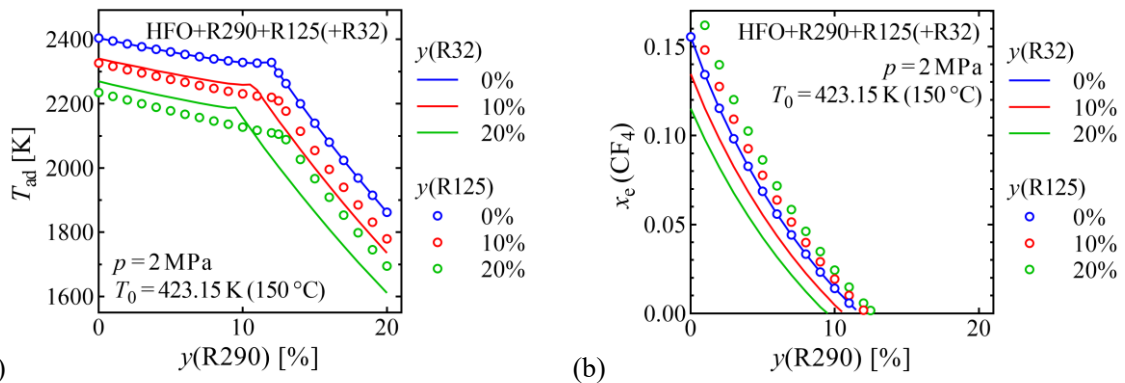


Fig. 4-6 Variation of R290 effect on HFO-1123 self-decomposition by addition of R125 in place of R32. (a) Adiabatic flame temperature T_{ad} . (b) Equilibrium mole fraction of CF_4 , $x_e(\text{CF}_4)$.

4.3.4 自己分解反応への水素原子を多く含む冷媒の添加効果

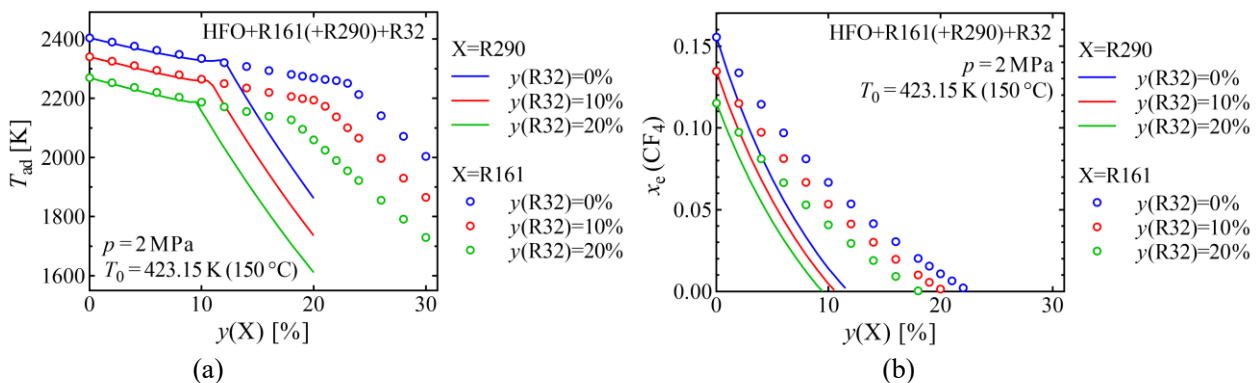


Fig. 4-7 Effect of the addition of R161 (in place of R290) with R32 on self-decomposition of HFO-1123. (a) Adiabatic flame temperature T_{ad} . (b) Equilibrium mole fraction of CF_4 , $x_e(\text{CF}_4)$.

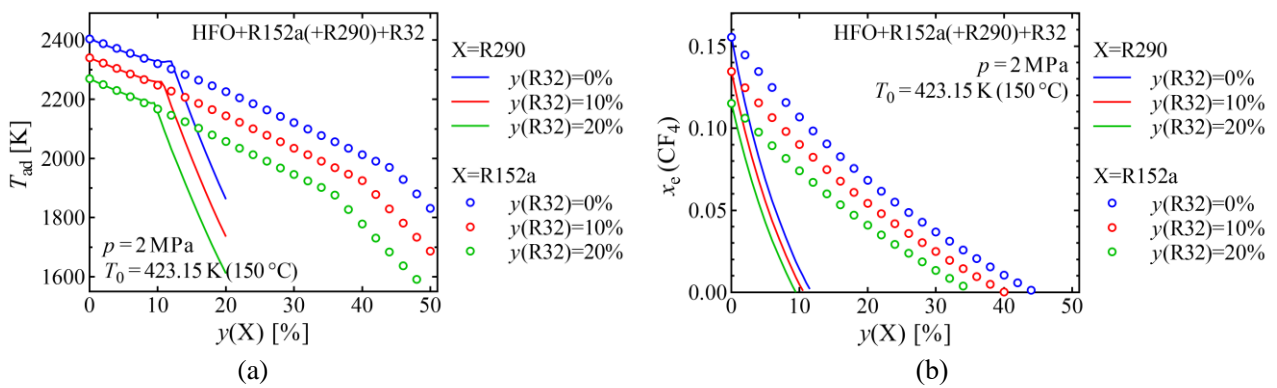


Fig. 4-8 Effect of the addition of R152a (in place of R290) with R32 on self-decomposition of HFO-1123. (a) Adiabatic flame temperature T_{ad} . (b) Equilibrium mole fraction of CF_4 , $x_e(\text{CF}_4)$.

R290 の抑制効果は H/F 比を大きくすることによって来るので、水素原子を多く含む HFC でも同様の効果が期待される。その効果のより定量的な評価を行うために不均化反応の断熱平衡状態の計算を、R290 の代わりに HFC を添加した場合について行った。R290 の代わりに R161 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{F}$) を添加した場合の結果を Fig. 4-7 に、R152a (CH_3CHF_2) を添加した場合の結果を Fig. 4-8 に示す。質量分率での希釈効果はいずれの HFO も R290 とほぼ同等であった。断熱火炎温度の急激な変化点はほぼ正確に H/F = 1 の点となっている。この混合率は、HFO の持つ水素原子とフッ素原子の比に対応して変化するため、R161 より R152a の方が大きくなった。

4.3.5 自己分解反応への二酸化炭素と水蒸気の添加効果

不均化反応 (4-1) によって HFO-1123 の炭素原子の 75% は固体炭素 $\text{C}(\text{gr})$ となることで発熱する。この発熱は系に CO_2 を添加することによって固体炭素を反応 (4-7) でドライ改質することによって抑制することが可能である。本研究ではその効果を熱化学平衡計算によって検討した。Fig. 4-9 に CO_2 を質量分率で 10% 添加した場合の計算結果を示す。単純な希釈効果だけではない効果を示すため、断熱火炎温度の低下効果は非常に大きいことがわかる。冷媒としての用途としては現実的ではないと思われるが、詳細に熱力学的効果を見るために R290 は添加せず、より大きな CO_2 質量分率まで計算した結果を Fig. 4-10 に示す。質量分率 0.3 (30%) 程度でドライ改質反応 (4-7) は平衡状態になり、この反応のギブズエネルギー変化が 0 となる温度付近で平衡状態となることがわかる。冷媒としての実用性はないと思われるが水蒸気添加の効果を同様に検討した結果も Fig. 4-11 に示す

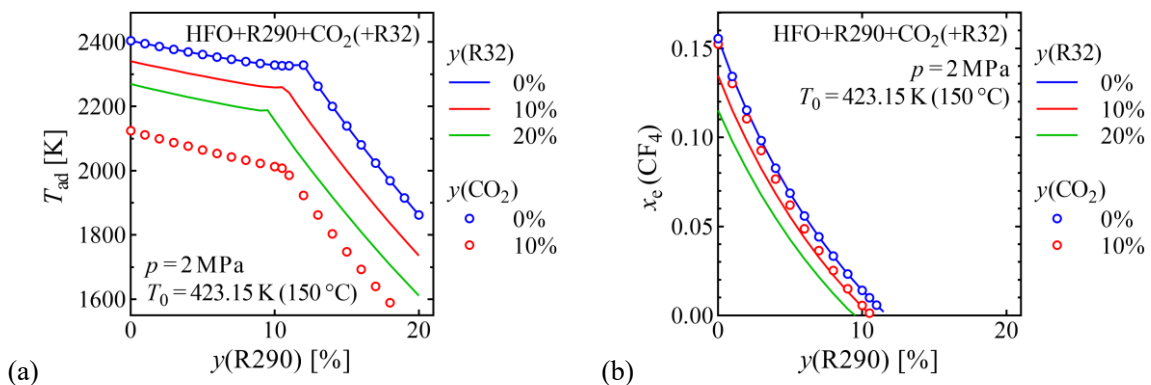


Fig. 4-9 Variation of R290 effect on HFO-1123 self-decomposition by addition of CO_2 . (a) Adiabatic flame temperature T_{ad} . (b) Equilibrium mole fraction of CF_4 , $x_e(\text{CF}_4)$.

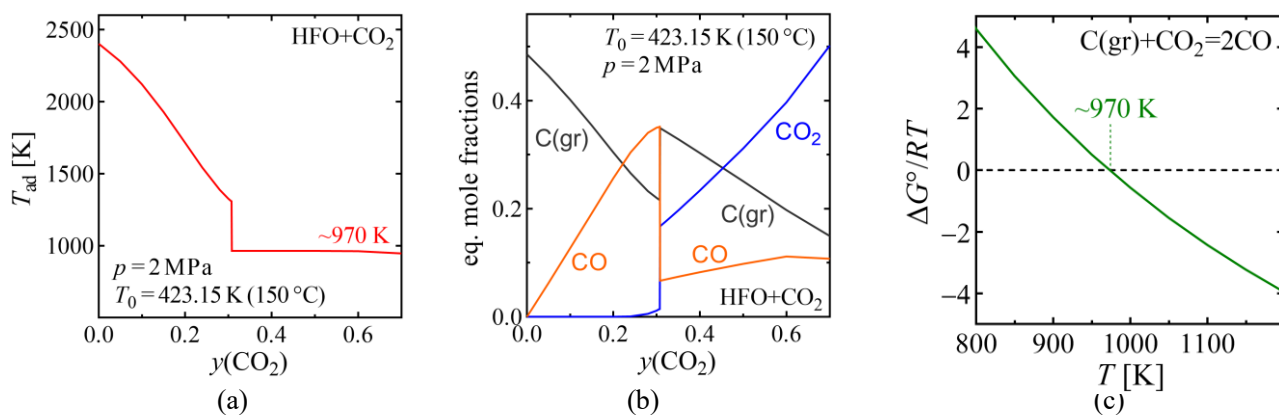


Fig. 4-10 Effect of the addition of CO₂ on self-decomposition of HFO-1123. (a) Adiabatic flame temperature T_{ad} . (b) Equilibrium mole fractions. (c) Temperature variation of standard reaction Gibbs energy for $C(\text{gr}) + \text{CO}_2 = 2 \text{CO}$.

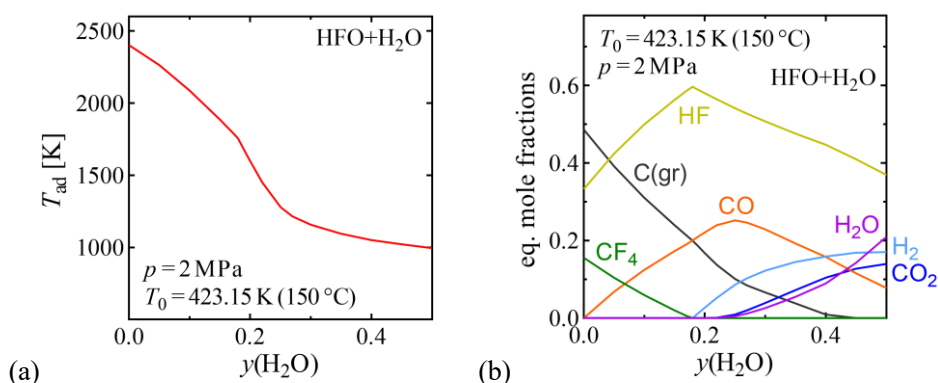


Fig. 4-11 Effect of the addition of H₂O on self-decomposition of HFO-1123. (a) Adiabatic flame temperature T_{ad} . (b) Equilibrium mole fractions.

4.4 HFO の自己分解反応の反応速度論計算

HFO-1123 の不均化反応への R32, CF₃I (R131I), R290 の添加効果検討用に構築した反応機構を用いて、速度論的計算を行った結果をまとめる。不均化反応 (熱分解) の反応機構であるため、これを (空気中での) 燃焼性の評価に用いることは困難である。

4.4.1 不均化反応の火炎伝播速度計算

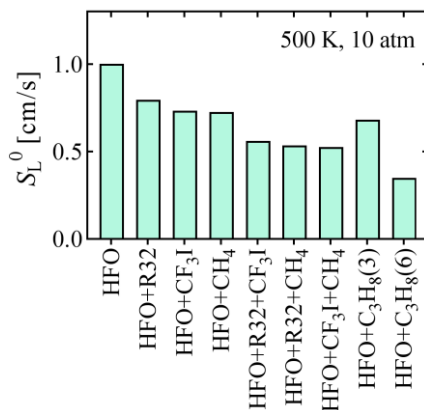


Fig. 4-12 Effect of additives on the laminar flame propagation velocity (S_L^0) for self-decomposition of HFO-1123.

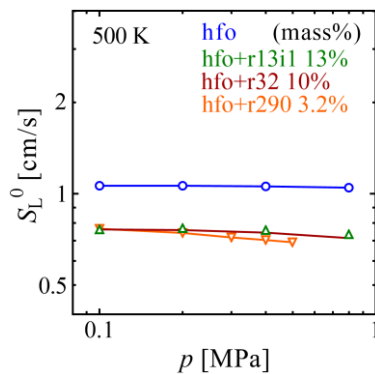


Fig. 4-13 Pressure dependence of the laminar flame propagation velocity (S_L^0) for self-decomposition of HFO-1123 with additives.

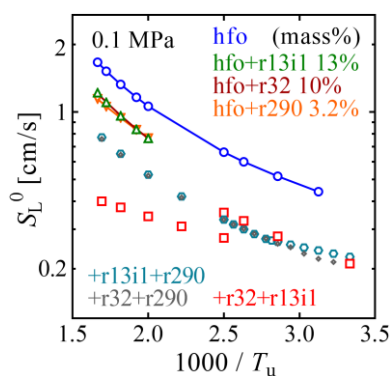


Fig. 4-14 Temperature dependence of the laminar flame propagation velocity (S_L^0) for self-decomposition of HFO-1123 with additives.

温度 500 K, 圧力 10 atm における HFO-1123 及びこれに添加物を混合した冷媒の, 不均化反応の火炎伝播速度を計算した結果を Fig. 4-12 に示す. 添加物のモル分率は R32(10%), CF_3I (R131I, 5%), CH_4 (10%), C_3H_8 (R290, 5/10%) [質量分率に換算すると, R32(7%), CF_3I (11%), CH_4 (2%), C_3H_8 (3/6%)] である. ここに示した添加量では, いずれの添加物も同程度の不均化伝播抑制作用を示すことが分かる. また不均化火炎伝播速度の圧力依存性を検討した結果を Fig. 4-13 に, 温度依存性を検討した結果を Fig. 4-14 に示す. 温度・圧力依存性は, 空気中の燃料の燃焼の火炎伝播速度の温度・圧力依存性とほぼ同様であることが分かった. なお, Fig. 4-14 で r32 と r13i1 を添加した場合 (赤四角) に不連続な結果が得られているが, 左下部分の 5 点は上流境界条件が満たされていない異常解であるため, 現実的な意味は持たないと考えられる.

4.4.2 不均化反応自着火計算

本研究では, 不均化反応の開始に関わると思われる自着火現象の計算も行った. Fig. 4-15 に HFO-1123 に R32 と R290 を添加した場合の自着火の様子を, Fig. 4-16 にはさらに R131I を添加した場合について示した. いずれも左(a)に時間(横軸)を対数スケール, 右(b)に線形スケールで示している. Fig. 4-15 と Fig. 4-16 の比較から, R131I (CF_3I) の添加は一段目の温度上昇を早期化する効果を示すことがわかる. これは R131I がこの温度で分解を始めるためであると考えられる.

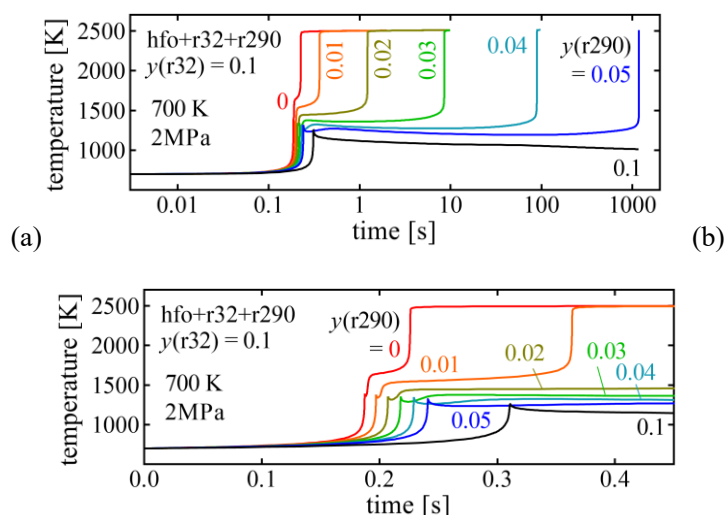


Fig. 4-15 Autoignition behavior of self-decomposition of HFO-1123 with R32 and R290. (a) With logarithmic time scale (abscissa). (b) With linear time scale.

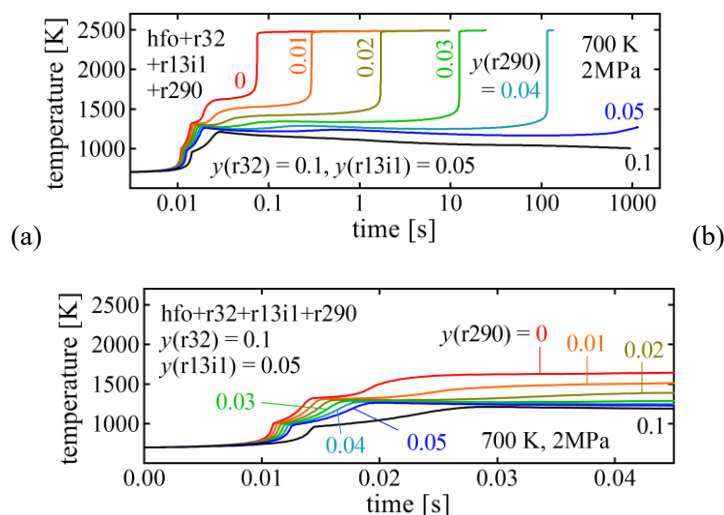


Fig. 4-16 Autoignition behavior of self-decomposition of HFO-1123 with R32, R131I and R290. (a) With logarithmic time scale (abscissa). (b) With linear time scale.

4.5 HFO 混合冷媒の空气中燃焼反応の熱化学計算

4.3.2 で述べたように HFO-1123 に R290 を混合することで不均化反応は抑制できるが、燃焼性が増加することが問題となる。ここでは燃焼性の变化を断熱火炎温度から熱力学的に検討した。計算の初期状態は常温・常圧 (298.15 K, 0.1 MPa) とした。

HFO-1123 に R290 を添加した冷媒と空気 の量論混合気 の断熱火炎温度の計算結果を Fig. 4.17a に示す。添加率の小さな領域では R290 の添加により断熱火炎温度の上昇が見られるが、モル分率で 20% に達すると上昇は停止し、減少に転ずる。このモル分率は H/F = 1 に相当する。水素原子数がフッ素原子数よりも少ない領域では、R290 によって水素を加えても発熱量が大きく熱容量の小さい HF が生成するが、H/F = 1 を超えた時点で発熱量が相対的に小さく熱容量が大きい H₂O が生成するようになるためである。Fig. 4. 17b にこの様子を示す。この挙動は空気中の水蒸気由来の H にも影響されるため、加湿空気 (相対湿度 RH 50%) を使った場合の断熱火炎温度の計算結果も Fig. 4.17a に示してある。やはり、系全体の H/F = 1 の点で断熱火炎温度は最高となる。

本研究で対象とした冷媒ではないが、HFO1234yf(CH₂=CF₂CF₃) も H/F が 1 より小さく、燃焼性に関し

ては同様な現象が予想されるため、参考のために計算を行った。Fig. 4-18 に断熱火炎温度と燃焼平衡組成の計算結果を示す。Fig. 4-17 の HFO-1123 と同様に H/F = 1 となる R290 のモル分率 20 % で断熱火炎温度の変化の様子が変わることがわかる。

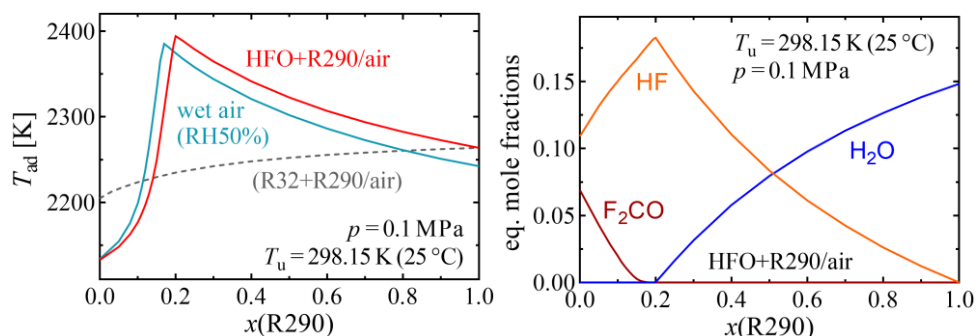


Fig. 4-17 Effect of addition R290 on the adiabatic flame temperature (T_{ad}) for the combustion of HFO-1123 in air.

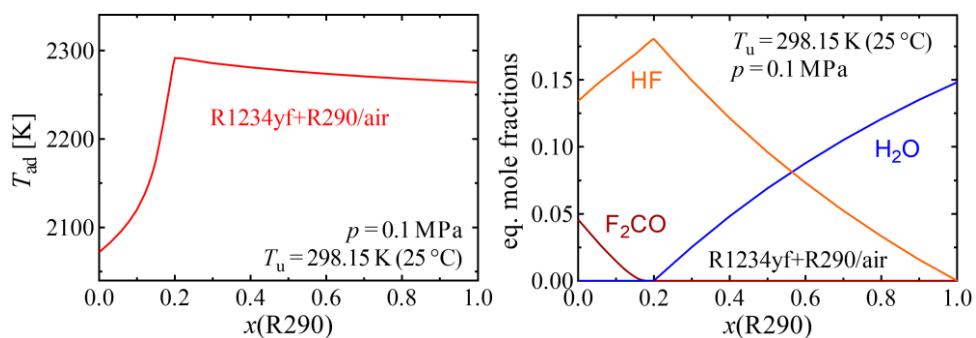


Fig. 4-18 Effect of addition R290 on the adiabatic flame temperature (T_{ad}) for the combustion of HFO1234yf in air.

4.6 まとめ

本研究では、HFO-1123 冷媒の不均化反応を抑制する R32, R131i, R290 の添加効果を熱化学計算及び反応速度論計算によって検討した。R290 は質量分率 10% (H/F = 1) 以上で大きな抑制効果を示すことが分かった。R290 については他の冷媒 (R32, HFO1234yf) の共存効果についても検討した。また R290 の代わりに R161 あるいは R152a を用いた場合の効果、CO₂ や H₂O の添加効果についても検討を行った。最後に R290 の添加の燃焼性への影響を熱化学計算によって検討した。R290 の効果は H/F = 1 で大きく傾向が変化することが分かった。

参考文献

- 4-1) S. Gordon and B. J. McBride, "Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions and Applications," NASA Reference Publication 1311 (1996). Software is available at <https://www1.grc.nasa.gov/research-and-engineering/ceaweb/>.
- 4-2) Burcat, A., Ruscic, B., 2017, Third Millennium Ideal Gas and Condensed Phase Thermodynamical Database for Combustion with Updates from Active Thermochemical Tables, <https://burcat.technion.ac.il/>.
- 4-3) CHEMKIN-PRO 2019R2, ANSYS, San Diego, 2019.
- 4-4) 三好 明, テトラフルオロエチレン及びトリフルオロエチレンの分解爆発の反応機構, 旭硝子株式会社-東京大学共同研究報告書, 2015 年 10 月.
- 4-5) V. Babushok, T. Noto, D. R. F. Burgess, A. Hamins and W. Tsang, Combust. Flame 107, 351–367 (1996).
- 4-6) T. Noto, V. Babushok, A. Hamins and W. Tsang, Combust. Flame 112, 147–160 (1998).

- 4-7) C. J. Cobos, L. Sölter, E. Tellbach and J. Troe, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 21, 23893–23899 (2019).
4-8) C. D. Needham and P. R. Westmoreland, *Combust. Flame* 184, 176–185 (2017).

Appendix AGC の研究開発

A.1 要約

空調機に使われる冷媒として地球温暖化係数の小さいヒドロフルオロオレフィン (HFO) が注目されている。我々はこれまで有効な HFO 冷媒が見出されていなかった家庭用の小型空調機 (RAC) 用途に活用できるトリフルオロエチレン (HFO-1123) を主成分とする冷媒組成物を開発し実用化検討を行っている。テトラフルオロエチレン (TFE) に代表される含フッ素エチレン化合物は不均化反応と呼ばれる大きな発熱を伴う自己分解反応を起こすことが知られており、化学プラントにおける爆発事故等の事例が報告されている。HFO-1123 も TFE 同様、着火源の存在下で不均化反応(A-1)を起こすことが知られており^{A-1)}、冷媒として安全に使用できるかの評価が実用化のカギとなる。我々は、RAC 使用を想定したリスクアセスメント (RA) をベースに、耐圧反応器を応用した爆発試験装置内でリスク再現させた状況下、不均化発生の有無を評価解析することで、冷媒としての安全性を確認した。



A.2 実験

不均化現象発生の有無は、容積 650 cc、 Hastelloy 製で最大 50 MPa までの高圧、400°C の高温にも耐えられる特別な耐圧反応器を用いた。耐圧反応器内に着火用の電極部を設けた装置 (Fig. A-1) で、着火後の温度、圧力上昇により確認した。着火電極は、燃焼研究等で使用されるギャップ固定型では、RAC 使用を想定した絶縁破壊電圧の大きな含フッ素冷媒が高密度に存在する系では絶縁破壊電位勾配が非常に大きいため、スパーク発生には巨大な電圧を印加するか電極間距離を非常に小さくする必要がある。家庭用電源を想定したリスク評価であることや、不均化反応(A-1)で発生するカーボンで電極が容易に短絡してしまう等の問題から、ASTM 規格 (ASTM E681-94)^{A-2)} ので規定される着火法でのスパーク発生が困難なため、ギャップ可動式のスパーク着火装置 (Fig. A-1 拡大部) を考案し、空調機の圧縮器内で発生するスパーク現象を模擬した着火法で評価を行なった。スパーク発生機構は、通常接触している電極部上部に銅やステンレス製平板を設置し、着火電流で発生する電磁反撥によって電極間に微小ギャップが生じる瞬間にスパーク発生する原理となっている。電源は空調機を想定した交流電源を用いた。着火エネルギーはオシロスコープ (Tektronix 製 TDS5054B) を用いて電流、電圧の時間変化をモニターし (Fig. A-2)、抵抗値が急上昇する点 (t_1) と元の抵抗値に戻る点 (t_2) 間の電流 $I(t)$ 、電圧 $V(t)$ の時間積分から(A-2)式を用いて計算した。

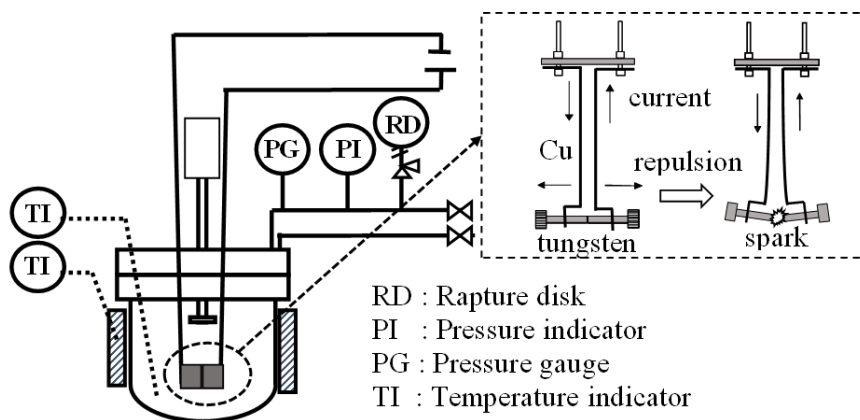


Fig. A-1 Explosion apparatus with spark ignition electrode

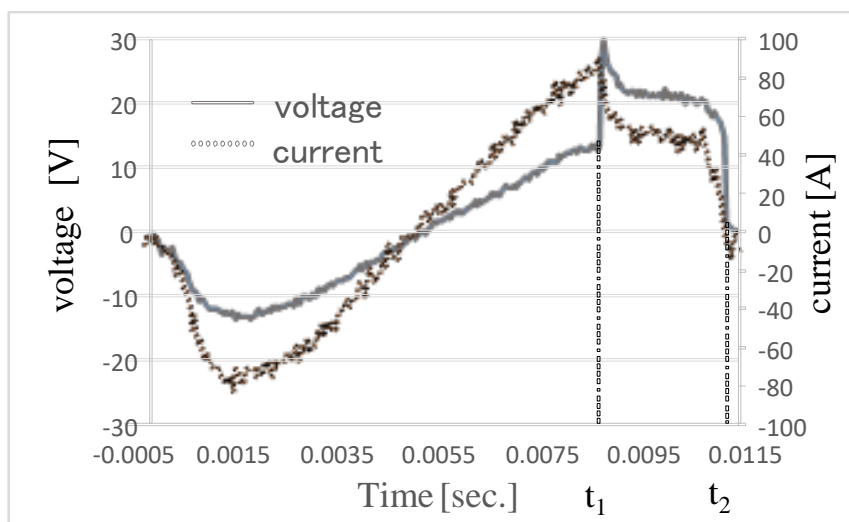


Fig. A-2 Voltage and current intensity vs time

$$E = \int_{t_1}^{t_2} I(t) \cdot V(t) dt$$

(A-2)

A.3 実験結果と考察

A.3.1 HFO-1123 の不均化確率の算出

従来、爆発的な反応を評価する場合には、爆発が発生する最小のエネルギー（最小着火エネルギー）を閾値として、このエネルギー以下では爆発は発生せず、このエネルギー以上では爆発は発生すると考えられてきた。本来化学反応は温度や圧力等の条件を変化させると反応率は連続的に変化するため、最小着火エネルギーというあるエネルギーを閾値として反応率が非連続に変化することを想定した考え方は、一般的な化学反応の考え方とは異なると考えられ、2000年代から閾値としての最小着火エネルギーという考え方に対して異を唱える研究も散見される^{A-3)~A-8)}。それらの研究の背景にあるコンセプトは以下のようなものであった。あるエネルギーを加えた際に我々が観測できるのは「爆発した」か「爆発しなかった」かの0-1の現象である。しかし、その背後には爆発確率というものが存在し、加えるエネルギーに対して連続的に変化している。そのため、あるエネルギー範囲に対して数多くの着火試験を行えばエネルギーに対する確率分布を算出できる。我々もこの考え方に基づき HFO-1123 の爆発的な不均化反応の発生確率を加えるエネルギーに対して評価できるのではないかと考えた。

試験条件は温度を 100℃、圧力を 1 MPa に設定をして試験を実施した。真空ポンプを用いて真空状態にした反応器に所定量の HFO-1123 を導入した後、外部ヒーターを用いて反応器を加熱した。目標温度に到達したのち、内部のガスを一部抜き出して圧力が 1 MPa になるように調整した。最後に着火装置に電圧を印して反応器内部に電気スパークを発生させて混合ガスに着火した。着火後は圧力を監視し、急激な圧力上昇が観測された場合に爆発的な HFO-1123 の不均化反応が進行したと判定した。

Fig. A-3 に実施した 242 回の着火試験結果と爆発的な不均化反応の進行の有無を示した。同じエネルギー領域においても爆発的な不均化反応が進行する場合としない場合が混在していることが分かる。

この結果を式(A-3)に示すような着火エネルギー E に対する対数正規分布の累積関数に対して最尤法を用いてフィッティングした。式中のパラメータ β_1 と β_2 は対数正規分布の位置と傾きを表すパラメータである。式中のパラメータ β_1 と β_2 を実験結果にフィッティングして算出することにより、着火エネルギーに対する爆発的な不均化反応の発生確率 F(E) を求めた(Fig. A-4)。HFO-1123 の不均化確率を式(A-3)に、本式を用いて算出した HFO-1123 の不均化反応の発生確率と着火エネルギーの値を Table A-1 に示し

た.

$$F(E) = \frac{1}{2} \left(1 + \operatorname{erf} \left(\frac{\ln E - 3.460}{0.694\sqrt{2}} \right) \right) \quad (\text{A-3})$$

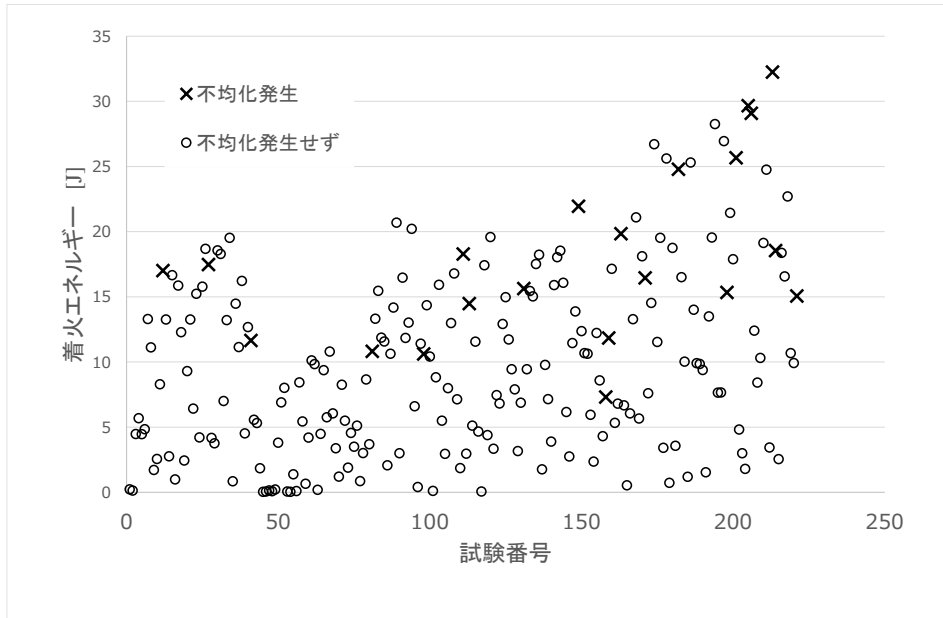


Fig. A-3 Plot of 242 tests versus spark energy at 1 MPa, 373 K^{A-9)}

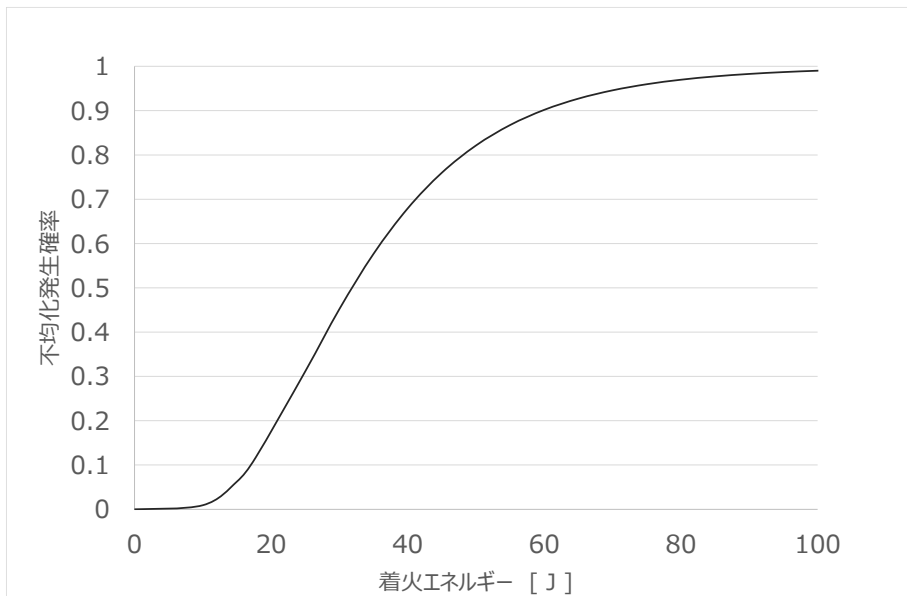


Fig. A-4 Probability density function of HFO-1123 disproportionation versus logarithm of ignition energy calculated by 242 experimental results

Table A-1 Calculated ignition probabilities and given ignition energies at 1 MPa, 373 K

不均化確率	着火エネルギー
$10^{-7}\%$	0.5J
1%	6.3J
5%	10.2J
10%	13.1J
50%	31.8J

従来安全性の基準として用いられてきた最小着火エネルギーと 1%の爆発の確率は同じであると言われている。馴染みのあるメタンやエタン等の炭化水素の爆発の最小着火エネルギー^{A-11)}は 0.2mJ~0.7mJ の間に入っており、これらのエネルギーと HFO-1123 の 1%の不均化確率での着火エネルギーを比較してみると、HFO-1123 の不均化反応が 1%の確率で起きる着火エネルギーはメタンやエタンの爆発の最小着火エネルギーよりも 1000 倍程度大きいことが分かる。

以上のように HFO-1123 の不均化反応がどのような特徴を持った反応であるのかの基礎的な検討を行うことを主眼とし、HFO-1123 単体の不均化反応が着火エネルギーに対してどのように変化していくのかを調べる研究を行った。式(A-3)に示すように着火エネルギーに対して HFO-1123 の不均化確率の式が求められたことで、着火源の危険性を定量的に評価することができるようになった。

A.3.2 HFO-1123 混合冷媒の不均化リスク評価

通常運転時における HFO-1123 混合冷媒の運転条件としては、沸点の近い R-32 の Envelop^{A-11)}を参考に最大到達温度 130°C, 最大到達圧力 4MPa と設定した。この数値は、アメリカ国立標準技術研究所 (NIST) 提供の熱物性計算ソフト (REFPROP)^{A-12)}を用いたサイクル計算から算定される温度 86°C, 圧力 3.5MPa に安全率を考慮した数値としても適当であると考えられる。130°C, 4MPa で種々の着火エネルギーにおける不均化発生の有無を実験により確認した。R-32 を 20 重量%混同した HFO-1123/R-32 (80wt%/20wt%) の冷媒組成物の試験結果を Fig. A-5 に示す。さらに不均化発生を燃焼爆発と同様に確率的な現象と考え^{A-13)}、統計解析により最小着火エネルギー (MIE) を計算した。統計解析を行った結果として得られた不均化確率と着火エネルギーを Table A-2 にまとめた。

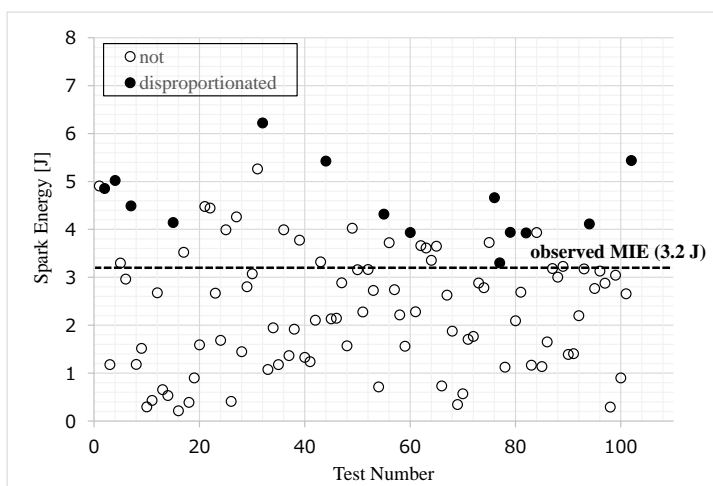


Fig. A-5 Plot of 102 tests vs spark energy (HFO-1123/R-32:80wt%/20wt%, 403K, 4MPa)

Table A-2 Calculated ignition probabilities and given ignition energies at 1 MPa, 403 K
(HFO-1123/R-32:80wt%/20wt%)

403K, 4MPa		Spark energy
Observed	Exp.	3.2 J
Calculated**	DEP* 50%	4.4 J
	DEP* 1%	2.6 J
	DEP* 0.001%	1.9 J

* Disproportionation event probability

**Nomal distribution (σ 0.22)

R-32 を 40 重量%混同した HFO-1123/R-32 (60wt%/40wt%) の冷媒組成物についても同様に実施し Fig.A-6 の結果を得た. 統計解析で得られた不均化確率と着火エネルギーを Table A-3 にまとめた.

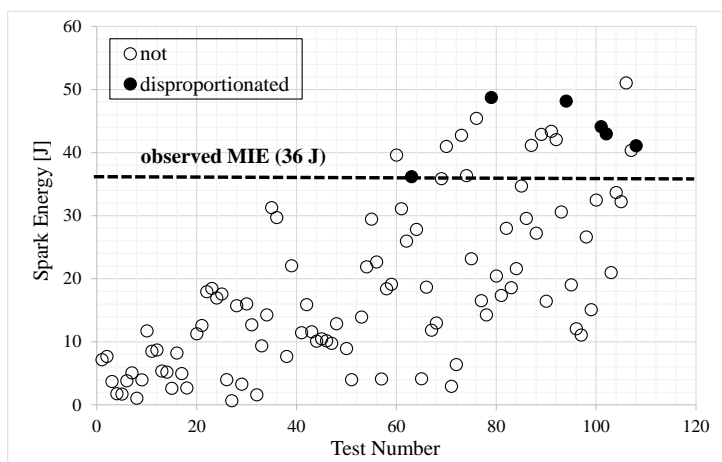


Fig. A-6 Plot of 108 tests vs spark energy (HFO-1123/R-32:60wt%/40wt%, 403K, 4MPa)

Table A-3 Calculated ignition probabilities and given ignition energies at 1 MPa, 403 K
(HFO-1123/R-32:60wt%/40wt%)

403K, 4MPa		Spark energy
Observed	Exp.	36 J
Calculated**	DEP* 50%	48 J
	DEP* 1%	28 J
	DEP* 0.001%	20 J

* Disproportionation event probability

**Nomal distribution (σ 0.23)

従来安全性の基準として用いられてきた最小着火エネルギーと 1%の爆発の確率は同じであると言われている. 馴染みのあるメタンやエタン等の炭化水素の爆発の最小着火エネルギーは 0.2mJ~0.7mJ の間に入っており^{A-10)}, これらのエネルギーと HFO-1123 の 1%の不均化確率での着火エネルギーを比較してみると, HFO-1123 の不均化反応が 1%の確率で起きる着火エネルギーはメタンやエタンの爆発の最小着火エネルギーよりも 1000 倍程度大きいことが分かる.

以上のように HFO-1123 の不均化反応がどのような特徴を持った反応であるのかの基礎的な検討を行うことを主眼とし, HFO-1123 単体の不均化反応が着火エネルギーに対してどのように変化していくのかを調べる研究を行った. 式(A-3)に示すように着火エネルギーに対して HFO-1123 の不均化確率の式が求められたことで, 着火源の危険性を定量的に評価することができるようになった.

A.3.3 混合成分の不均化抑制効果比較

前項では R32 を抑制成分として混合した冷媒組成物の不均化リスク評価を行った結果を示した. 本稿

では不均化抑制成分として R32 以外の物質について不均化抑制効果比較を行った。

Lisochkin ら^{A-14)}は論文で HFO-1123 を既存の冷媒であるジフルオロメタン(HFC-32)、フッ化ビニリデンと混合して用いると爆発的な不均化反応が起きる圧力や温度が上昇し、爆発的な不均化反応のリスクを下げられることを提案している。この研究を一つの手がかりとして AGC 株式会社では、ある条件下において HFO-1123 に現在冷媒に使われているガスや希ガス、不活性ガスを混合して、混合ガスの濃度を増加していった時に不均化反応がどのように変化するか、その特徴は何かを調べた。

HFO-1123 に混合するガスは現在冷媒として使われているものや次世代冷媒に期待される含フッ素系化合物の中から 1,1-ジフルオロエタン (R-152a)、フルオロエタン (R-161)、フルオロメタン (R-41)、2,3,3,3-テトラフルオロプロペン (R-1234yf)、1,1,1,3,3-ペンタフルオロブタン (HFC-365mfc) を選出した。また同様に次世代冷媒に期待される自然冷媒から CO₂、プロパン、ブタン、プロピレン、ジメチルエーテルを選択した。

試験は、容積 304 cc のハステロイ製で、爆発的な反応が想定されるため、最大 800 気圧(80 MPa)もの高圧、400℃の高温にも耐えられるように設計した耐圧容器を用いた。反応器内部には金属に電圧をかけ溶断することによって反応器内部の化合物に着火することが可能な着火装置を設置した。反応器内部にて溶断される金属には白金を用いた。この着火装置と白金を用いる評価方法は高圧ガスの爆発性を評価する高圧ガス保安法記載の A 法の評価方法に準じる。

試験を行う温度圧力条件として温度を 215℃、圧力を 10MPa に設定した。真空ポンプを用いて内部を真空状態にした反応器に所定量の HFO-1123 と第二成分を導入した後、外部ヒーターを用いて反応器を加熱した。目標温度に到達したのち、内部のガスを一部抜き出して圧力が 10MPa になるように調整した。最後に着火装置に 10V の電圧を印可して反応器内部の白金線を溶断して混合ガスに着火した。着火後の圧力を監視し、急激な圧力上昇が観測された場合に爆発的な HFO-1123 の不均化反応が進行したと判定した。

Fig. A-7 に各成分を各濃度で混合した場合の不均化発生の有無を示した。どの物質においても、それぞれある濃度以上に HFO-1123 の濃度が高くなると不均化反応が起きていることが分かった。

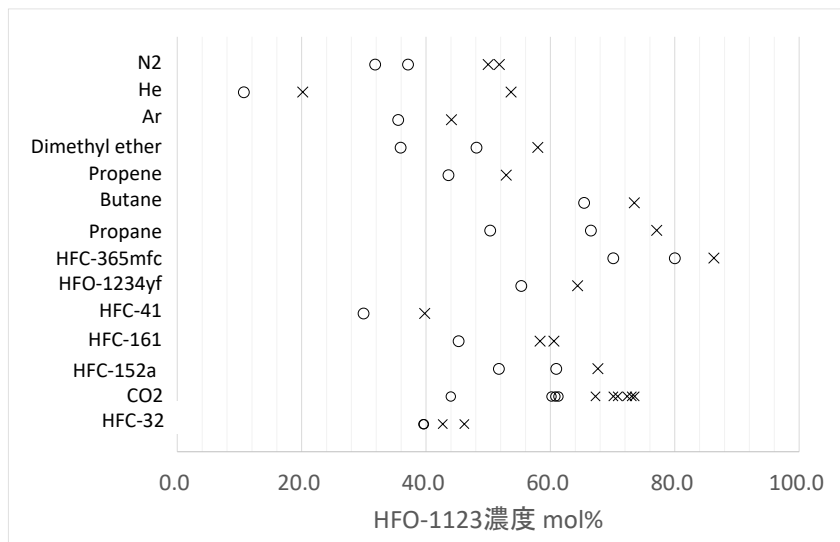


Fig. A-7 The result of the HFO-1123 disproportionation test of the mixed gas with 14 gases. ^{A-15)}

(○ : non-disproportionation , × : disproportionation)

爆発現象は反応式(A-1)によって発生した反応熱が次の反応を励起して次々に反応が起きる熱爆発と(A-4)反応によって発生したラジカルが連鎖的にラジカルを発生させ素反応が分岐していく連鎖分岐爆発がある。HFO-1123 の不均化は熱爆発であるとの仮説のもと、実験で得られた HFO-1123 の不均化反応が抑制される HFO-1123 の最大濃度(Fig. A-7 で各成分の試験結果で最も右にある○の時の濃度)と HFO-1123 の不均化反応が起きる HFO-1123 の最大濃度(Fig. A-7 で各成分の試験結果で最も左にある×の時の濃度)の平均値を式(A-4)で示される混合ガスの混合平均熱容量で解析した。

$$Cp_{平均} = Cp_{HFO-1123} \cdot C_{HFO-1123} + Cp_{第二成分} \cdot C_{第二成分} \quad (A-4)$$

Cp : 熱容量 [J/mol K], C : 濃度 [mol%]

その結果, Fig. A-8 に示すように実験で得られた HFO-1123 の不均化反応が抑制される HFO-1123 の最大濃度と HFO-1123 の不均化反応が起きる HFO-1123 の最小濃度の平均値は, 混合ガスの混合平均熱容量に対して線形の関係を持つことを見出した.

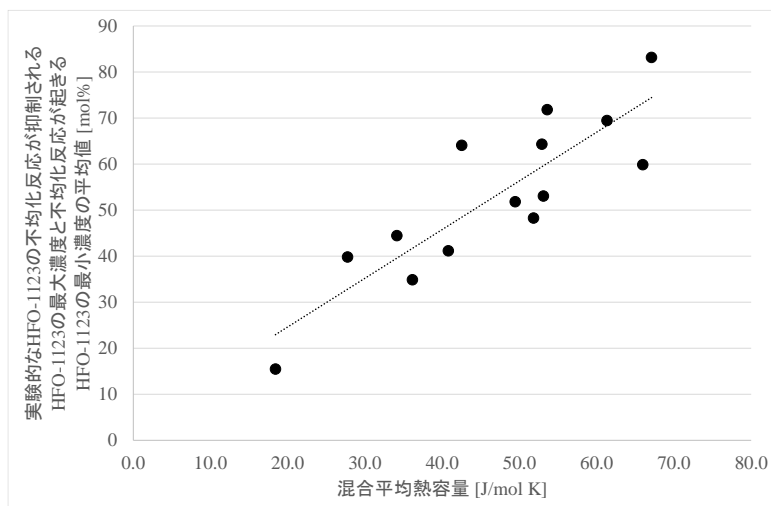


Fig. A-8 Relationship between mixed mean heat capacity and average value of concentrations^{A-15)}

このことは HFO-1123 の不均化が爆発的に伝播していくためには熱容量が重要な因子であることが示された. HFO-1123 の爆発的な不均化反応は熱爆発であることを示すと同時に, 安全に HFO-1123 をエアコンで用いるために第二成分を加える場合には混合後のガスの混合平均熱容量で評価することにより, 有効な第二成分を容易に探すことが可能であることを示唆している.

A.4 結論

HFO-1123 の不均化反応は高温, 高圧, 着火源の存在下で発生する^{A-16)}ため, 冷媒漏洩時 (大気圧条件下) で発生することは無く, 圧縮器内部でのみ発生すると考えられる. そのため, (A)流体により発生する静電気, (B)絶縁部材の製作不良や異常高温による絶縁被覆層の熔融による, レイヤーショートまたはリード線ショートで発生するスパーク火花, (C)ローター接触による摩擦熱, という着火源が考えられる. それぞれの着火源で想定される着火エネルギー量としては, (A)については, 日常空間での静電気の帯電は, 相対湿度が小さい場合, おおよそ 12 kV まで帯電する可能性があり, 静電容量を 100 pF とした場合, 放電エネルギーは 7.2mJ となる^{A-17)}. また, 可燃性ガス設備等の安全性を評価における静電気火花の最大エネルギーは 40mJ という基準があり, 不均化 MIE の試験結果から不均化リスクなしと結論した. また, HFO-1123 の不均化機構と冷媒組成物の不均化に起因する爆発現象について, 計算化学的な解析^{A-18)}と種々の混合成分の不均化抑制特性の解析^{A-15)}から熱爆発としての特徴を解明しており, 不均化により発生する熱を伝熱により効率的に放熱できれば不均化の伝播を抑制できることが確認されている. 従って, (C)についても熱伝導率の高い金属で構成されているローター部での摩擦熱による着火では, 金属部への放熱が優勢になると推定されることからローター部の金属摩擦が着火源となる可能性は無いと結論した. (B)については, インダクションモーターのコイルエナメル絶縁被覆やリード線被覆層が絶縁破壊してレイヤーショートまたはリード線ショートを起こすことで発生するスパーク火花を想定しているため, 家庭用電源に接続した空調機で発生するスパークエネルギーについて実験による実測で評価した. 結果として発生するスパークエネルギーはインダクションモーターのコイル巻線方式によって大きく異なり, 集中巻モーターでは最大 100mJ のスパークエネルギーが, 分布巻モーターでは最大

40J のスパーク火花発生が確認された。分布巻モーターの発生エネルギーが大きいのは、分布巻はモーターコイル形式として異相が隣接した状態であるために、大きな電位差を持つ配線が接触するため、大きなスパークエネルギーが発生すると考えられる。リード線ショートも同様なエネルギー発生が想定される。一方、集中巻モーターは隣接する配線の電位差が小さいため、小さなスパークエネルギーしか発生しないことが確認できた。通常運転条件でのスパーク着火による不均化最小着火エネルギー評価結果を総合して、用いる巻線モーターの巻線方式の選定や、限流ヒューズ等の電流制御装置やインバーター制御機種選定等追加安全対策の付加や、想定着火エネルギーに対する安全冷媒組成の選定によって RAC 用途において実質的に安全に使用できると結論した。

参考文献

- A-1) Lisochkin, Y. A.; Poznyak, V. I. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 42 (2), 140-143(2006); Ferrero, F. et al., *J. Loss Prev. Process Ind.*, 25 (6), 1010-1017(2012).
- A-2) ASTM. E681-94. Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials (1994)
- A-3) Bane, S. P. M., Shepherd, J. E., Kwon, E., & Day, A. C. *International journal of hydrogen energy*, 36(3), 2344-2350 (2011).
- A-4) Bernard, S., Lebecki, K., Gillard, P., Youinou, L., & Baudry, G. *Journal of loss prevention in the process industries*, 23(3), 404-411 (2010).
- A-5) Eckhoff, R. K., Ngo, M., & Olsen, W. (2010). *Journal of hazardous materials*, 175(1), 293-297 (2010).
- A-6) Moffett, S. P., Bhandari, S. G., Shepherd, J. E., & Kwon, E. In 2007 Fall Meeting of the Western States Section of the Combustion Institute, Livermore, CA October, pp. 16-17 (2007)
- A-7) Rudz, S., Chetehouna, K., Strozzi, C., & Gillard, P. *Combustion Science and Technology*, 186(10-11), 1597-1605 (2014)
- A-8) Wähler, A., Gramse, G., Langer, T., & Beyer, M. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 26(6), 1655-1660 (2013).
- A-9) Otsuka, T., Ueno, K., Okamoto, H., Ippommatsu, M., & Dobashi, R. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 51, 36-41 (2018).
- A-10) Lewis, B., & Von Elbe, G. *Combustion, flames and explosions of gases*. Elsevier (2012)
- A-11) Purdue Conferences, Interim and Long-Term Low-GWP Refrigerant Solutions for Air Conditioning, Emerson Climate Technologies, Inc.
- A-12) Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties Database (REFPROP): Version 9.1 (NIST).
- A-13) 高市健, 冷凍, 88(1033), 753-759 (2013)
- A-14) Lisochkin, Y. A., & Poznyak, V. I. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 42(2), 140-143 (2006).
- A-15) Otsuka, T., Ueno, K., Okamoto, H., Ippommatsu, M., & Dobashi, R. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 54, 179-182 (2018).
- A-16) Tanaka, T. *et al.*, Presentation material of 2014 AIChE Annual Meeting in Atlanta (2014)
- A-17) 静電気学会 : 「コンパクト静電気ハンドブック」, p. 132, オーム社, 東京 (2006)
- A-18) Fukaya, H. et al., *J. Fluorine Chem.*, 200, 133-141 (2017); Miyoshi, A. 31st SCKD (Hokkaido University) June 3-5, 2015.