

技術論文・解説

ノンアミンクーラントの開発

Development of Non-Amine Type Engine Coolant

飯島 浩二
Kouji Iijima
大川 聡
Satoshi Ohkawa
岩片 敬策
Keisaku Iwakata

近年、世界的に環境問題がクローズアップされるなか、エンジン冷却水(以下クーラント)も環境対応が求められていた。今回、環境負荷の高いアミン化合物、亜硝酸、ホウ酸を配合せず、富栄養化の原因となるリン酸を大幅に削減した一歩進んだ低公害ノンアミンクーラントを開発したので紹介する。本ノンアミンクーラントは環境対応はもちろん、添加剤の耐熱性アップおよびラジエータ詰まりの原因となるスケール発生を抑制するように処方されている。現在、日本国内の全工場で工場充てんを実施、またコマツ純正クーラント(AF-NAC)として発売をしている。

In the recent years, environmental issues are drawing increasing attention on a worldwide basis. Engine cooling water (simply coolant) is by no means immune to this world trend and is required to be more and more environment-friendly. Against such backdrop, we have been intensively engaged in a development of coolant to respond to the requirement. This paper introduces the fruit of our development activities, i.e. an advanced non-amine and least polluting type coolant which has got rid of amine compounds, nitrite and borate that impose a burden on the global environment and which drastically reduced phosphate that could be a cause for enriching waste water. This innovative coolant is so designed that it is not only more friendly to the global environment, but also it improves heat resistant property of additives and deters scale in the engine cooling system that clogs the radiator fins. It is now widely in use, filling new machines in all the manufacturing plants of Komatsu in Japan, while on sale as Komatsu's genuine coolant under the brand name of AF-NAC.

Key Words: Engine Cooling Water, Coolant, Non-Amine Type, Low Pollution, Carcinogenic Substance

1. はじめに

1977年にスウェーデンで、クーラント添加剤に使用されているアミンと亜硝酸の化学反応により、発がん物質(ニトロソアミン)生成の恐れがあることを指摘され、問題となった。これを受け、欧米ではアミン類を、日本では亜硝酸を使用しないという対策がとられてきたが、1987年にノ

ルウェーでアミン入り不凍液を全面輸入禁止とする法律が施行された¹⁾。このため、日本からノルウェーに輸出する車体には、キャビテーションピッチング防止性能の劣るJIS第二種ノンアミンクーラントを充てんし、更にカートリッジ式の防食剤を併用するという方法で対応せざるを得なかった。図1にクーラントの世界動向を示す²⁾。

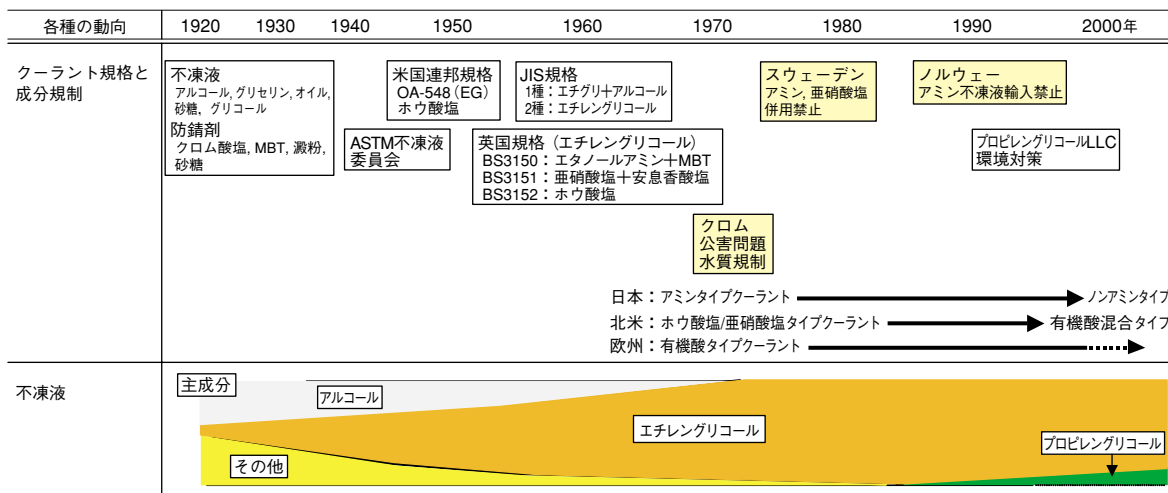


図1 クーラントの世界動向

一方、国内では1986年にJIS第二種クーラントより大幅に防食性能が高く、寿命も長いKES (Komatsu Engineering Standards)第三種アミンクーラント(AF-ACL)が開発され³⁾、工場充てんおよびコマツ純正クーラントとして十分な実績があった。このため、環境対策としてこれに替わるKES第三種ノンアミンクーラントの開発が望まれていた。しかし、アミンは鉄系防食剤として優れた添加剤であり、他の添加剤で置き換えることは容易ではなかった。今回、クーラントに使用する添加剤を根本から見直し、低公害であると同時に耐熱性をアップしたKES第三種ノンアミンクーラントを開発した。

2. クーラント添加剤の働き

エンジンクーリングシステムには表1に示すように多種材質が使用されており²⁾、添加剤を選定する際はそれらへの適合性を考慮する必要がある。

表1 エンジンクーリング部品の材質

部品名	材 質
ウォーターポンプ	鋳鉄, フェノール樹脂, ナイロン アルミ, 超硬/カーボン
オイルクーラ	鋳鉄, ステンレス アルミ
シリンダブロック	鋳鉄 VMQ, NBR, EPDM, CR
シリンダヘッド	鋳鉄, 黄銅
サーモスタット	黄銅, アルミ, 鋳鉄
ラジエータ	黄銅, ハンダ
ホース	SBR, NBR, EPDM, VMQ
アフタークーラ	銅, 銅クラッド材

また、クーラントは一般に水道水などで希釈使用されるが、その水質も地域により差があり、特に硫酸イオン、塩素イオンなどの腐食性イオンを多量に含んだり、カルシウム、マグネシウムを多量に含有する硬水を使用する場合は注意が必要である。図2に世界各国でクーラント希釈水として使用されている主な水質を示す²⁾。日本の水質は良好であるが、アジアやヨーロッパでは硬度が高く、また北アメリカでは硫酸イオンや塩素イオンの高い水が使われる場合がある。添加剤選定に当たり、これらの粗悪水への適用も考慮した。

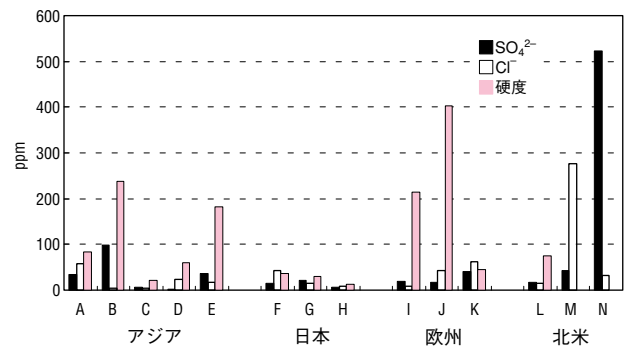


図2 世界のクーラント希釈水質

クーラント添加剤は金属表面に酸化被膜や吸着被膜を形成して不動態化するアノード型、化学反応や電気化学反応で析出する水酸化物で表面を覆って防錆するカソード型、金属と結合して単分子膜の防食被膜を形成する吸着型、銅と反応して不溶性ポリマーを形成する被膜形成型の4タイプに区分することができる⁴⁾。

代表的な添加剤を表2に示す。添加剤には複数の金属への防食効果のあるものもあるが、リン酸水素ナトリウムの

表2 主なクーラント添加剤と作用

添加剤	化学式	主な作用					備考		
		防食性						その他	
		Fe	Al	Cu	黄銅	ハンダ			
無機系インヒビタ	リン酸	H ₃ PO ₄				×	pH調整		
	リン酸一水素ナトリウム	Na ₂ HPO ₄	◎			×	pH調整	アノード型	
	リン酸二水素ナトリウム	NaH ₂ PO ₄	◎			×	pH調整	アノード型	
	ポリリン酸ナトリウム	Na _{n-2} P _n O _{3n-1}	◎				スケール防止	カソード型	
	ホウ酸ナトリウム	Na ₂ B ₄ O ₇	◎	×			pH調整		
	炭酸ナトリウム	NaCO ₃					pH調整		
	水酸化ナトリウム	NaOH					pH調整		
	亜硝酸ナトリウム	NaNO ₂	◎			×		アノード型	
	モリブデン酸ナトリウム	Na ₂ MoO ₄	◎	○	○	○	○		アノード型
	硝酸ナトリウム	NaNO ₃		◎			○		
	ケイ酸ナトリウム	Na ₂ SiO ₃	○	◎	○	○			アノード型
	硝酸亜鉛	ZnNO ₃	○	○					アノード型
	クロム酸ナトリウム	Na ₂ CrO ₄	◎						アノード型(使用中止)
有機系インヒビタ	安息香酸ナトリウム	NaC ₇ H ₅ O ₂	◎	○			○		アノード型
	パラターシャリブチル安息香酸ナトリウム	C ₁₀ H ₁₁ NaO ₂	◎						アノード型
	トリエタノールアミン	N(CH ₂ CH ₂ OH) ₃	◎		×			pH調整	吸着型
	ベンゾトリアゾール(BT)	C ₆ H ₅ N ₃		○	◎	○			皮膜形成型
	メルカプトベンゾチアゾール(MBT)	C ₇ H ₅ NS		○	◎	○			皮膜形成型
	トリルトリアゾール(TT)	C ₇ H ₇ N ₃		○	◎	○			皮膜形成型
	有機酸(セバシン酸、テレフタル酸)	HOOC(CH ₂) ₈ COOH		○	○	○			
	ポリメタクリレート	(C ₂ H ₃ COOCH ₃) _n						スケール分散	
	ポリアルコール							消泡剤	
	シリケート安定剤							ケイ酸塩沈殿防止	

◎：効果大，○：効果あり，×：悪影響

ようにある種の金属に対しては良いが、他の金属には悪影響を与えるものもあり、配合バランスも考慮する必要がある。

また、主な添加剤の毒性について表3に示す。今回のクーラントを開発するにあたり、先の発がん性物質を生成する恐れのあるアミン化合物および亜硝酸はもとより、生体毒性が懸念されるホウ酸も使用禁止とした。また、富栄養化やスケール発生の原因とされるリン酸の使用量を制限した。

表3 主な添加剤の毒性

添加剤	環境毒性
無機系インヒビタ リン酸、リン酸塩	富栄養化
ホウ酸塩	生体毒性、環境毒性
亜硝酸塩	発がん性物質生成(ニトロソアミン)、 環境毒性
クロム酸塩	重金属毒性(法規制)
有機系インヒビタ アミン類	発がん性物質生成(ニトロソアミン)

3. 市場実績

先のノルウェーでのアミン規制により日本国内でもノンアミンクーラントが開発されたが、それらの多くは乗用車用であり、建設機械のような過酷な使用条件を想定したものではなかった。写真1に市販ノンアミンクーラントを使用したエンジンの様子を示す⁵⁾。シリンダライナに著しいキャビテーションピッチングが発生しており、耐キャビテーションピッチング性が劣っていることがわかる。

このことから、開発にあたり防食性もさることながら、建機エンジン用として十分な耐キャビテーションピッチング性を持つことが重要であることがわかった。また、スケールによるラジエータの目詰まりも散見された。写真2にスケールによるラジエータコアの目詰まりの状態を示す。このスケールの成分は、蛍光X線分析により、リン酸鉄を主成分としたものであることが判明した(図3)⁶⁾。

リンはクーラント添加剤の由来のもものと推定される。従って、スケール発生を抑制するためには、リンの使用を制限しリン酸鉄生成を抑制することも重要であった。



写真1 市販クーラント使用例(エンジンベンチテスト 500h)



写真2 スケールによるラジエータ目詰まり
(ラジエータトップタンク側断面)

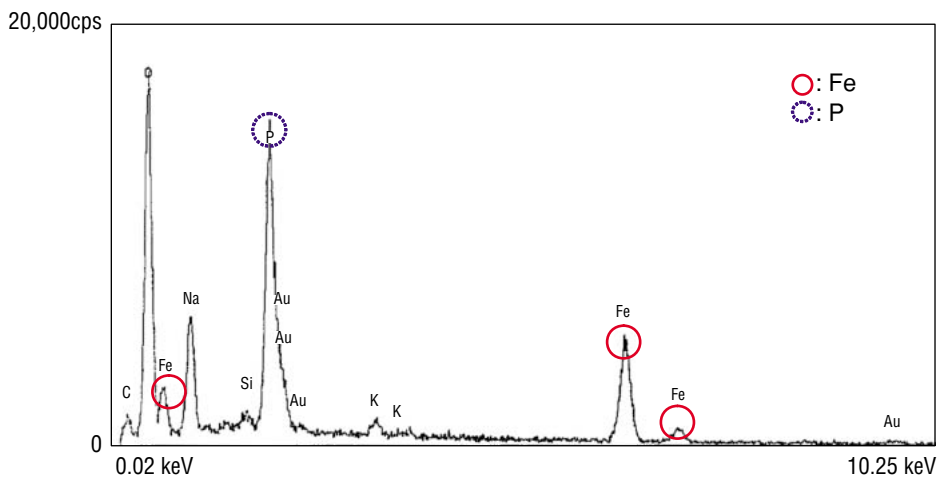


図3 スケールの蛍光X線分析結果(定性)

4. 机上テスト

クーラント添加剤処方を決めるにあたり、比重、pHなどの一般性状、JIS金属腐食試験、JISウォーターポンプ循環腐食試験などの一般机上試験のほかに、独自の金属腐食試験などを実施した。また、耐ライナキャビテーションピッチング性に影響する沸点、蒸気圧は現行のKES第三種アミンクーラントと同等以上になるようにした。

シリンダライナキャビテーションピッチングとは、クーラント中に発生した気泡がシリンダライナの振動などにより破裂、その際に発生するジェット水流によりライナー表面が局部的に機械的な損傷を起こす現象である。それを防止するために、図4に示すような方法を採用した。すなわち、

- ① 増粘剤による粘度増加により、気泡破壊力を低減
- ② 界面活性剤による表面張力低下により、気泡破壊力を低減

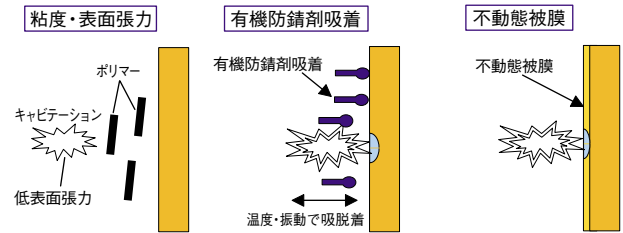


図4 キャビテーション防止メカニズム概念図

- ③ 有機系防錆剤吸着による金属表面の保護
 - ④ 不動態被膜形成による金属表面の保護
- である。

表4に主な規格項目とその意味について示す。エンジンテストを除くこれらの項目を、机上にて検討を実施した。また、各種ゴム材料への適合性確認のため、浸漬試験を実施した。その結果、図5に示すように、アミンクーラントと比べ良好な結果が得られ、すべて問題ないことを確認した。

表4 主な試験項目と効果

主な試験項目 ☆：独自項目	確認事項	一般JIS品との比較 (○：同等，◎：優れる)
凍結温度	凍結防止	○
沸点	キャビテーション防止	○
あわ立ち性	キャビテーション防止	○
予備アルカリ度	腐食防止	○
金属腐食試験	腐食防止	○
ウォーターポンプ循環試験	ウォーターポンプ腐食防止	○
☆沸騰腐食試験	腐食防止	◎
☆キャビテーション試験	キャビテーション防止	◎
☆すさま腐食試験	腐食防止	◎
☆長時間腐食試験	腐食防止、長寿命性	◎
☆混合安定性試験	コロレジや他のクーラントと混合使用	◎
☆錆止め性試験	防錆性	◎
☆エンジンテスト	実機確認	◎
☆添加剤濃度	低公害、環境対応	◎

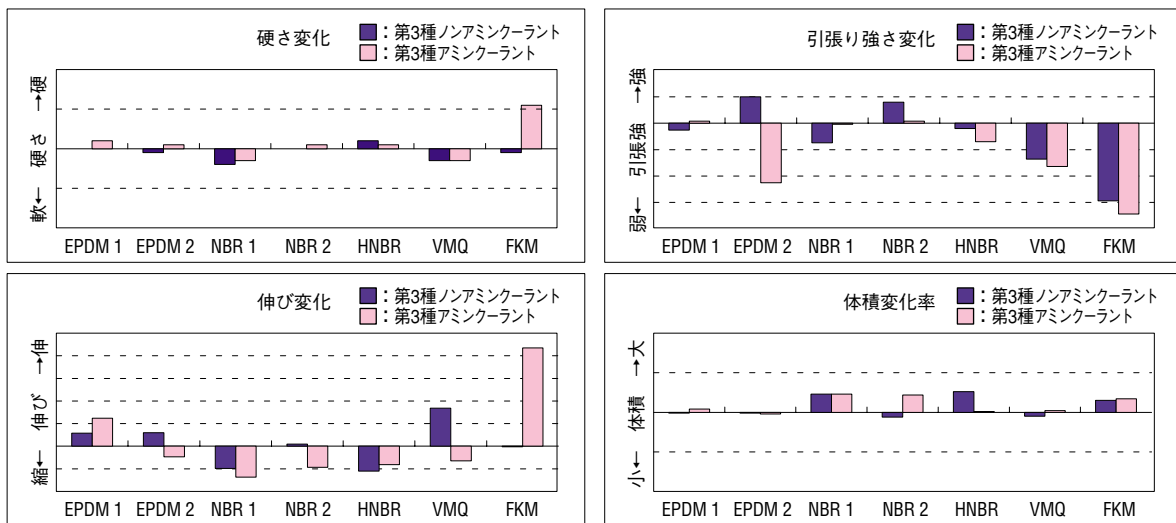


図5 ゴム浸漬試験結果

5. エンジンテスト

机上テストで基本性能が確認された候補クーラントを、さらにエンジンベンチテストで品確を行った。品確項目は耐ライナーキャビテーションピッチング性、防食性、シール適合性、防錆性などの他、クーラント添加剤の劣化消耗度合いである。

5.1 キャビテーションピッチング評価エンジンテスト

耐キャビテーションピッチング性を評価するためには、単体キャビテーションピッチングテストによる評価が基本になる。しかし、実際のエンジンでのキャビテーション発生・防止メカニズムは必ずしも机上テストと同じではないため、開発初期に採用していた単体キャビテーションピッチングテストでは実機の現象をシミュレートすることはできなかった。

写真3に単体キャビテーションピッチングテストで性能確認した試作ノンアミンクーラントでのエンジンテスト結果を示す。

本試作クーラントは図6に示すとおり、単体キャビテーションピッチングテストではKES第三種アミンクーラントと同等の耐キャビテーションピッチング性能があることを確認したクーラントであるが、エンジンテストではシリンダライナ表面にキャビテーションピッチングが発生した。このため、机上テスト条件、添加剤の作用条件を再検討したところ、エンジン冷却水中の溶存酸素の影響が大きいことが判明した。すなわち、試作ノンアミンクーラントに使用していた添加剤には、酸素存在下では十分な作用をするものの、無酸素状態では作用しない場合があることがわかった。

従来のクーラントに使用されていた亜硝酸やアミン化合物は、無酸素状態でも高い防食能力を発揮する。実機のエンジン冷却水は昇温による脱気のためほとんど溶存酸素がないが、対する机上テストは解放系となることから溶存酸素は十分に存在することになる。このことから、机上テスト方法を改良し、酸素除去処理などの前処理を行い、テストするようにした。この改良単体キャビテーションピッチングテストによる基本性能を確認した改良試作クーラントで、再度220kWエンジンによる200hrサイクリックモードでのエンジンテストを実施した。テスト条件およびエンジンテスト状況を表5、写真4に示す。

表5 クーラントエンジンベンチテスト条件

項目	条件
エンジン出力 (kW)	220
試験モード	サイクリックモード
試験時間 (hr)	200
クーラント種類	第三種ノンアミンクーラント
クーラント濃度	標準濃度の1/2
希釈水質	粗悪水



写真3 試作ノンアミンクーラントエンジンテスト結果 (開発初期、ライナーキャビテーションピッチング)

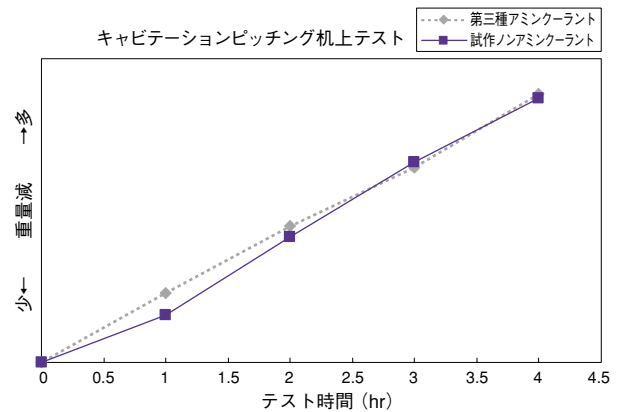


図6 単体キャビテーションピッチングテスト結果



写真4 クーラントエンジンベンチテスト状況

その結果、シリンダライナのキャビテーションピッチングは防止できたが、シリンダ下部のシールにキャビテーションの発生が見られた(写真5)。エンジンテスト前に各種ゴム材料への適合性を確認していたが、シリンダライナキャビテーションピッチング対策のため添加剤配合を小変更したためと思われる。

そこで再度、キャビテーションの発生したシールを重点として各種ゴム材料の浸漬試験を実施し、すべて問題ないことを確認、エンジンテストを再チャレンジした。テストの結果、シリンダライナ、ウォーターポンプ、各シールにキャビテーションピッチングなどの問題はなく、合格となった(写真6)。

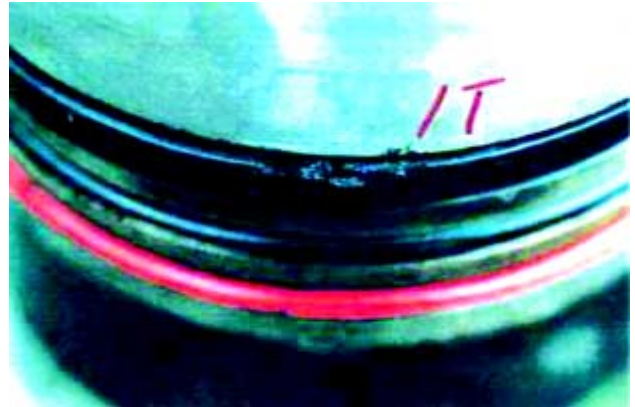


写真5 試作ノンアミンクーラントエンジンテスト結果
(開発初期, シールキャビテーション)



a) ライナーピッチング, サビなどなし 合格



b) シールのキャビテーションなし 合格

写真6 クーラントエンジンベンチテスト結果

5.2 エンジン耐久および実車テスト

机上テスト、エンジンベンチテストでの品確の後、ベンチ耐久テストおよび実車でのフィールドテストを実施した。ベンチ耐久テストエンジンはすべてを、フィールドテストエンジンは2機をオーバーホールして確認した。また、クーラント自体の性状もさることながら、添加剤の消耗度合いの分析も実施した。

その結果、写真7のようにシリンダライナのピッチング寿命は、オーバーホール時間をはるかに超えており、合格であった。また、ウォーターポンプ、シールについても、漏れなどの問題はないことを確認し、すべて合格であった。また、クーラント添加剤も、従来のアミンタイプクーラントに比べて消耗が少なく、耐熱性、長寿命性が確認された。図7に両タイプクーラントの添加剤消耗曲線を示す。添加剤種類により程度の差はあるが、ノンアミンクーラントの長寿命性がわかる。



写真7 ノンアミンクーラントフィールドテスト結果

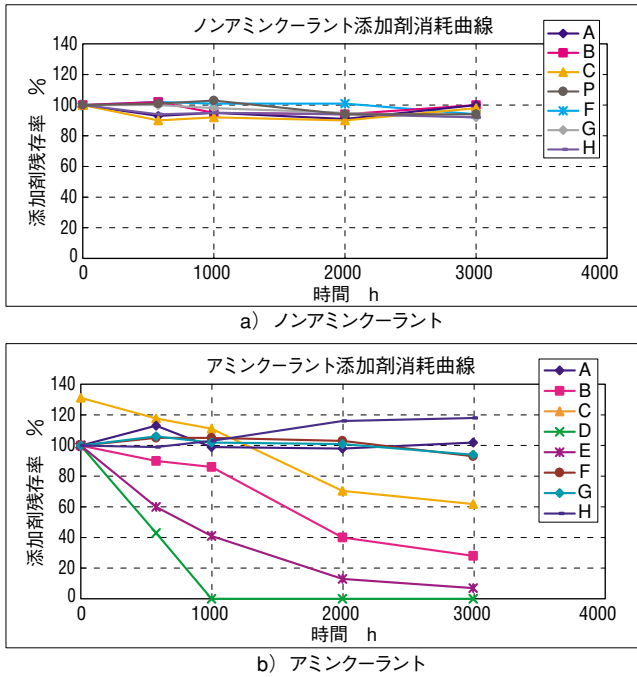


図7 クーラント添加剤消耗曲線

6. まとめ

スウェーデンでの発がん性の指摘を発端に始まり、ノルウェーの規制により世界的に広がったクーラントのノンアミン化に対応したKES第三種ノンアミンクーラントを開発した。規制されているアミン化合物だけでなく、環境毒性が懸念される亜硝酸、ホウ酸を含まず、水環境の富栄養化につながるリン酸使用量を制限した一歩進んだ低公害ノンアミンクーラントとすることができた。本クーラントは2001年8月からコマツ純正クーラント(AF-NAC, 写真8)として発売され、国内工場充てんクーラントとして全面採用した。



写真8 コマツ純正ノンアミンクーラント外観

参考文献

- 1) 大川 聡：社内資料
- 2) K. Iijima et al.: “Low-Toxic Engine Coolant for Heavy-Duty Construction Equipment”, The 6th Annual Fuels & Lubes Asia Conference, 2000
- 3) 大川 聡 他：“高負荷ディーゼルエンジン用新クーラント”, 小松技報, VOL.32, NO.115, pp.12-25, 1986
- 4) 大川 聡：社内資料
- 5) 飯島 浩二 他：社内資料
- 6) 内野 郁夫 他：中央研究所分析・計測 Gr 社内資料

筆者紹介



Kouji Iijima
い い じ ま こう じ
飯島 浩二 1986年, コマツ入社。
現在, 開発本部システム開発センタ所属。



Satoshi Ohkawa
お お かわ さ と し
大川 聡 1969年, コマツ入社。
現在, 開発本部システム開発センタ所属。



Keisaku Iwakata
い わ かつ けい さ く
岩片 敬策 1976年, コマツ入社。
現在, (株)アイ・ピー・エー要素研究開発グループ所属。

【筆者からひと言】

今回のこのノンアミンクーラントは、欧州でのアミン規制対応という、いわば後手に回った開発であった。しかし、そうした中で規制物質以外にも環境負荷の高い物質を廃止もしくは制限することで、より低公害と言えるクーラントとすることができた。今後は、さらなる低公害化、ロングライフ化を狙って“攻めの開発”をしていきたいと思う。