

气动元件的臭氧对策

关于在低浓度臭氧环境下气动元件的使用






目 录

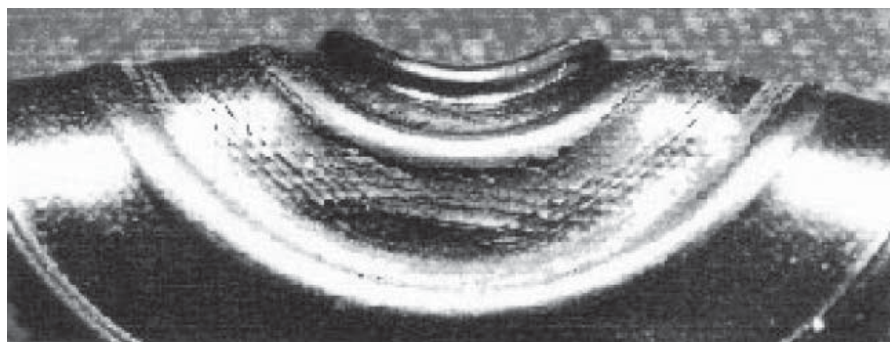
	页
1 臭氧引起气动元件发生故障	1
引发什么样的故障	
2 关于橡胶材质	2
臭氧浓度和橡胶的龟裂（劣化）发生时间	
基本构造以及耐臭氧性	3
油膜的保护作用	4
3 臭氧劣化的要因	5
臭氧劣化的调查	
在气动回路中臭氧浓度的变动	
4 标准品（HNBR）的耐臭氧性	7
设定	
抗老化试验	
5 关于臭氧	8
臭氧	
臭氧暴露浓度与生物作用	
各国操作环境下的臭氧浓度基准值	
产生臭氧的机器装置	
6 臭氧对应品清单1 标准品（HNBR）	9
7 臭氧对应品清单2（80-系列）	10
参考资料 光化学氧化剂	11

●会引起什么样的故障

气动元件所使用的橡胶材料（一般为NBR较多）会因臭氧而产生龟裂，从而引起泄漏以及动作不良等现象。

各类元件故障内容

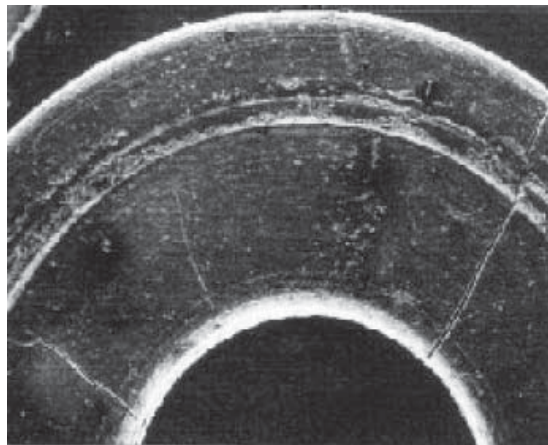
元件种类	故障的零部件、部位	现象
减压阀	隔膜 	· 放气孔经常泄漏 · 不能调压
	主阀座部	· 放气孔经常泄漏 · 不能调压
速度控制阀	单向阀的阀座橡胶 单向阀密封圈 	· 不能调整
电磁阀	主阀密封圈 	· 泄漏、动作不良
	垫圈	· 泄漏、动作不良
气缸 (执行器)	将润滑用润滑脂涂在密封圈等上，不容易因臭氧发生劣化。 给油型的油膜也会有同样的效果。 对于不给油型，因充填的润滑脂的保护，也不会有劣化。 (参见P.4 油膜的保护作用)	



照片1 隔膜的龟裂



照片2 单向阀密封圈的龟裂



照片3 主阀密封圈的龟裂

●臭氧浓度和橡胶的龟裂（劣化）发生时间

一般来说，臭氧浓度（C）与龟裂发生时间（τ）有一定的关系。

$$\tau \cdot C^n = \text{Const.}$$

τ: 龟裂发生时间 (h)
C: 臭氧浓度 (ppm)
n: 不同橡胶材质对应的常数

整理上式对数得出

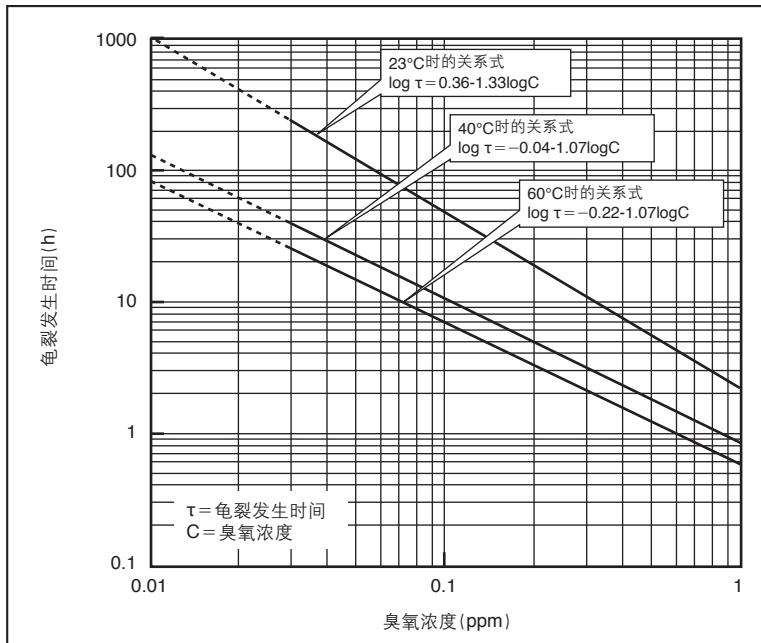
$$\log \tau = K - n \log C$$

K: 常数

※非金属材料数据手册（修订2版）
日本规格协会(1985) P.390

根据本公司的实验结果，根据臭氧浓度和龟裂发生时间的对数值图表，即可得出线性关系。随着臭氧浓度的增加，龟裂发生的时间就短。本实验是在一般的使用环境下，通过严格的实验条件进行评价判定的。实线为实测值，虚线为计算得到的推定值。根据臭氧浓度的变化，龟裂发生时间会有大幅度的变动。

臭氧浓度与龟裂发生时间的关系（NBR）
「JIS K6259加硫橡胶的臭氧劣化试验方法」



<试验条件>

- 试验片 : I字哑铃形试件
- 拉伸应变 : 20±2%
- 评价判定 : 通过50倍金属显微镜检测龟裂的有无

●基本结构与耐臭氧性

分子构造

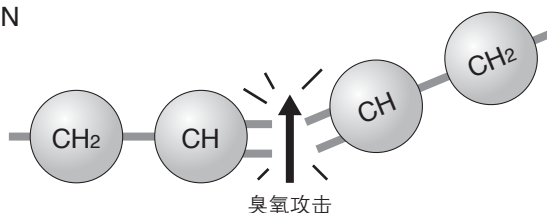
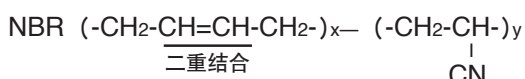
NBR、HNBR的耐臭氧性，因结构不同而不同

基本分子结构

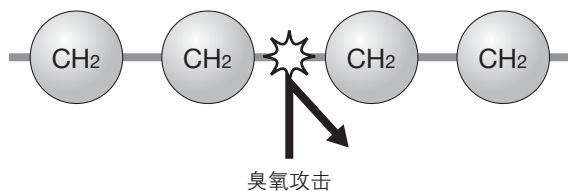
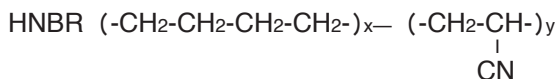
橡胶材质名称	基本分子结构
NBR (丁腈橡胶)	$(-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-)_x - (-\text{CH}_2-\underset{\text{CN}}{\text{CH}}-)_y$
HNBR (氢化丁腈橡胶)	$(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_x - (-\text{CH}_2-\underset{\text{CN}}{\text{CH}}-)_y$

二重结合

臭氧劣化是因臭氧对NBR的二重结合发生作用、切断橡胶分子而引起的。



一方面，因为标准化的推进，HNBR的基本构造因为加了氢，故消除了NBR的双重结合部分。HNBR橡胶为了保证其物理特性，只保留了残留的极微量的双重结合，有非常好的耐臭氧性。



耐臭氧性

基于JISK6259标准，在空气中含1ppm的臭氧的耐臭氧性的实验条件下，由于和一般的使用环境相比，处于臭氧浓度和温度高，拉升应变变大的状态，因此NBR在1~25小时之内就产生龟裂。另一方面，在同样严格的实验条件下，HNBR超过1000小时都没有发生龟裂。

耐臭氧性

试验材料	龟裂发生时间
NBR	1~25h
HNBR	1000h以上

<试验条件>

臭氧浓度 : 1ppm
 试验片 : 1字哑铃形试件
 拉伸应变 : 20±2%
 试验温度 : 40±1°C



●油膜的保护作用

润滑脂等的油膜具有能够保护NBR零部件而不受臭氧攻击的效果。根据润滑脂保护效果的调查结果，没有涂抹润滑脂的NBR在1-25小时内发生龟裂，涂抹了润滑脂的场合经过1000小时以上都没有产生龟裂。其原因是因为油膜的物理遮蔽效果，以及油份和臭氧发生反应促进分解臭氧发生而产生的化学作用。

因此，气缸、摆动型执行器（摆动气缸）、急速管接头（快换管接头）等这些密封圈以及密封件材质表面通常都有润滑脂油膜的产品，都不会因臭氧而产生NBR的龟裂。

油膜的保护效果

「JIS K6259加硫橡胶的臭氧劣化试验方法」

区别	龟裂发生时间
无润滑脂涂抹NBR	 1~25h
润滑脂涂抹NBR	 1000h 以上

<试验条件>

臭氧浓度 : 1ppm
 试验片 : I字哑铃形试件
 拉伸应变 : 20±2%
 试验温度 : 40±1°C
 涂抹量 : 6.3mg/cm²

●产生臭氧劣化的原因

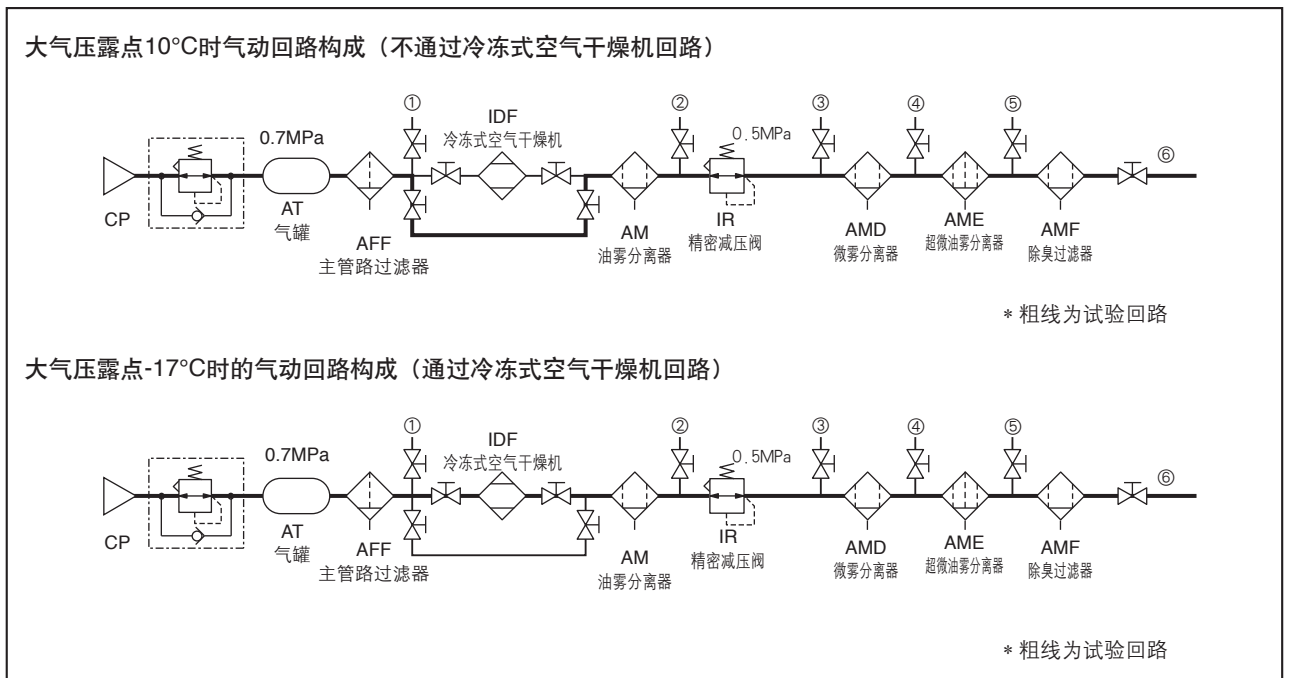
臭氧进入路径

近几年，工厂的设备多为臭氧的发生源，此外也有自然界中存在的臭氧、光化学氧化剂（详见P.11）等。臭氧劣化的起因是因压缩机吸入了含臭氧的空气而引起的。根据到目前为止的测定情况，可以判定压缩机吸入的空气中的臭氧浓度，在大气压下只有0.1ppm，但是可以认为正是这些臭氧进入压缩空气并对气动元件中的橡胶产生了影响。关于发生源，除了P.8《产生臭氧的元件、装置》之外，延长维护期间而导致压缩机的电机成为发生源的情况也有。

一直以来，给油型往复压缩机是主流，通过压缩热以及排放冷凝水，可以将配管中因臭氧带来的影响削减为零。近年来，涡轮压缩机、容积型压缩机（旋转干燥型）得到普及，其干燥功能得到了改善，但因此而使得削减配管中臭氧的能力降低了。

●在气动回路中臭氧浓度的变动

预先将臭氧发生器的浓度调整为1.1ppm以及0.1ppm含臭氧空气，将此空气通过压缩机的吸气口投入并导入配管内，通过各种过滤器、干燥器以及减压阀后检测臭氧的浓度变化。此时，在加压的空气配管内测定臭氧的浓度是非常困难的，为此，要对回路所定的位置①-⑥的加压空气进行取样，即刻用紫外线吸收式臭氧浓度计（荏原实业制EG-2001F）进行测定。



气动配管内的臭氧残存率

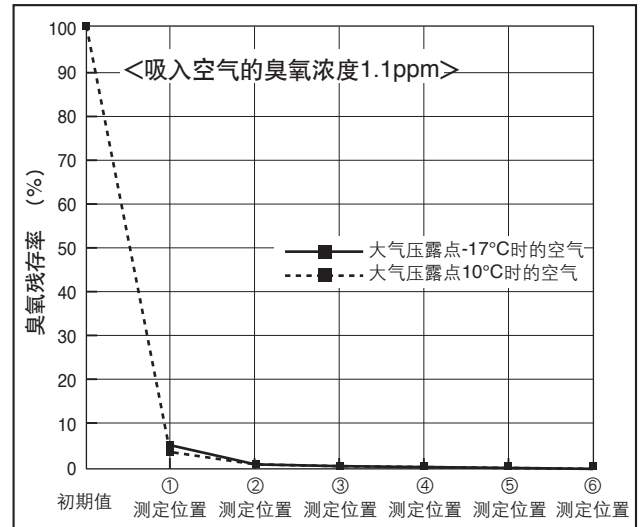
给油型往复压缩机的配管系统中，吸入空气的臭氧浓度为1.1ppm的场合，通过主管路过滤器（AFF）后（测定位置①）的臭氧残存率高达95%以上，通过冷冻式空气干燥机（IDF）和油雾分离器后（AM）（②）大部分的臭氧消失。

不给油蜗杆式压缩机与给油型往复压缩机相比，臭氧的分解要慢，在吸入空气的臭氧浓度为1.1ppm的场合，即便通过AM后（②）大气压露点10°C的空气中臭氧残存约为25%，-17°C的约为40%。

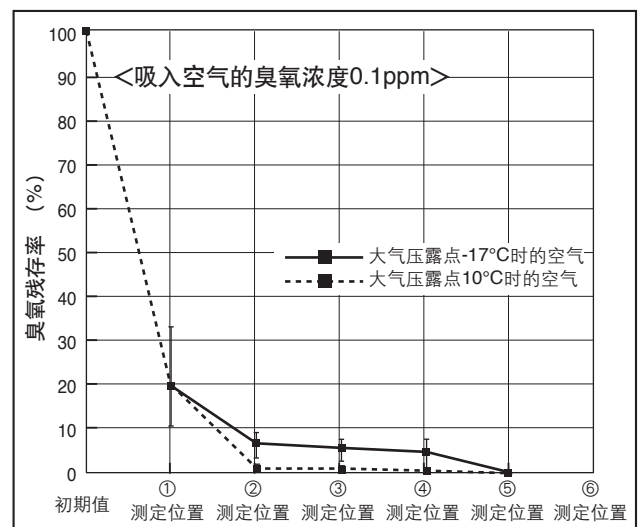
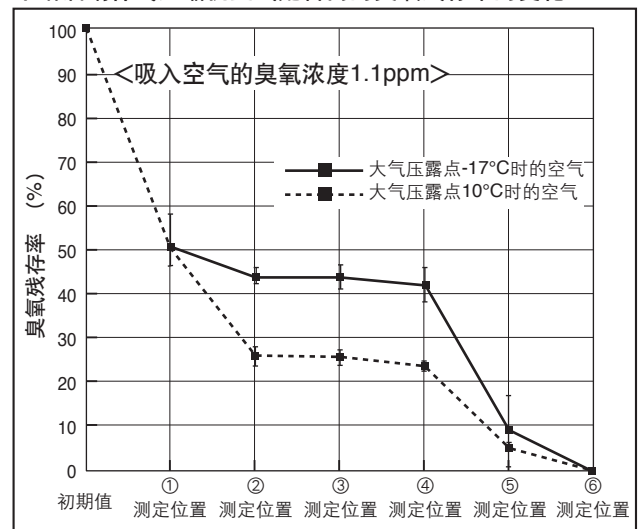
另外，吸入空气的臭氧浓度为0.1ppm或更低的场合，通过AFF后（①）为止的分解速度比较迅速，但之后与1.1ppm的场合相同，分解较慢，即便通过微雾分离器（AMD）（④）后还会有微量的残存。

由此可以得知，对于所谓的“无油”空气源，露点越低，越难以消除在空气配管内的臭氧。

给油型往复吸入空气的压缩机空气配管内的臭氧残存率



不给油蜗杆式压缩机空气配管内的臭氧残存率的变化



● 设定

当臭氧混入压缩空气的场合，进入到配管内部并逐步减弱（参见P.5在气动回路中臭氧浓度的变动），但减弱的比例根据气动回路的构成元件具体情况将会有所不同。残存的臭氧会造成NBR产生劣化的现象。

耐臭氧性评价基准

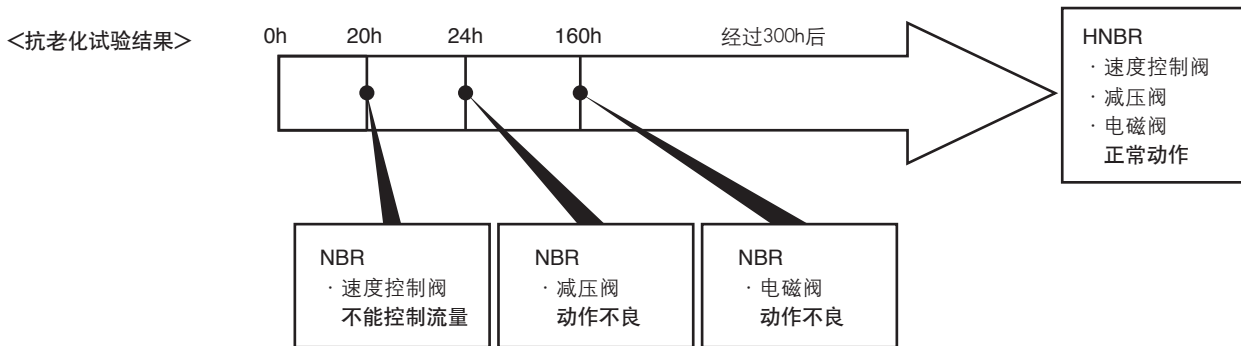
本公司的耐臭氧性评价基准是在0.5MPa的压缩空气中臭氧浓度为0.03ppm，环境及流体温度40°C中，5年期间（43800小时）内有一定的耐性。这是考虑到通常的大气中的臭氧浓度以及气动回路内的臭氧的减弱等，具备充分余裕的设计。

使用了HNBR的标准品清单，请参照P.9臭氧对应产品清单1标准品（HNBR）。此外，关于HNBR未标准化的元件，请参照P.10臭氧对应产品清单2(80-系列)。

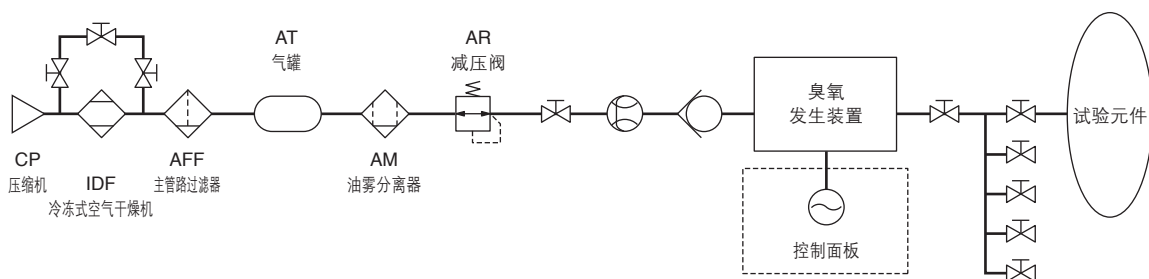
● 抗老化试验

将气动回路内利用臭氧发生器将臭氧浓度调整为1ppm，以这种含臭氧的压缩空气驱动元件动作，比较HNBR和NBR的抗老化试验，并验证其效果。

抗老化试验 速度控制阀、减压阀、电磁阀



<试验气动回路>



<试验条件>

元件及型号			耐臭氧评价	
			条件	动作频率
速度控制阀	AS-系列 AS1000,1400 AS12 0~AS42 0	NBR	臭氧浓度: 1ppm 一次压力: 0.7MPa 设定压力: 0.5MPa 环境温度: 23°C	ON
		HNBR		0.5sec
减压阀	AR1000~6000 AW1000~4000	NBR	OFF	0.5sec
		HNBR		
电磁阀	VQ1201H-5	NBR	1Hz	
		HNBR		

管路:聚氨酯管(TU0604)、连接:急速管接头(快换管接头、KQ2)

●臭氧

臭氧是氧的同素异形体，空气中含有微量。在干燥的氧气及空气中放电可以产生臭氧。其他诸如对氟素和水、氧气进行加热、用紫外线以及X线照射空气等也会产生臭氧。臭氧是具有独特腥臭气味，的微蓝色气体，其强氧化力可用于消毒、漂白、氧化等用途。

臭氧属于有害气体，当达到一定浓度时会会对人体的呼吸器官产生危害，即便微量的臭氧，长时间吸入也会对人体造成伤害。

一般，大气中的臭氧浓度为0-0.03ppm，利用下述产生臭氧的机器装置中所示的元件等，将达到0.1ppm。

●臭氧暴露浓度与生物作用

臭氧浓度(ppm)	作用
0.01-0.02	多少能感觉到一些臭味（不久就能习惯）
0.1	有明显的臭味，鼻咽喉等会感到有刺激
0.2-0.6	在此环境下暴露3-6小时，视觉降低
0.5	明显感觉到上呼吸道刺激
1-2	在此环境下暴露2小时会引起头痛、胸痛、上呼吸道感染、咳嗽等，长期暴露在此环境中则容易引起慢性中毒。

出处: 杉光英俊《臭氧的基础与应用》（股份有限公司）光琳 平成8年选摘。

●各国作业环境下的臭氧浓度基准值

国名	臭氧浓度(ppm)	国名	臭氧浓度(ppm)
澳大利亚	0.1	日本	0.1
比利时	0.1※	瑞典	0.1
丹麦	0.1	瑞士	0.1
芬兰	0.1	英国	0.1
法国	0.1	美国	0.1※
德国	0.1	俄罗斯	0.1

TWA- 时间加权平均值；在大约每天8小时、每周40小时的劳动时间内，从事没有过于激烈的体力劳动的场合，人体暴露在其中的过程中，浓度的时间平均值低于该值时，可以判定对所有劳动者的健康几乎看不到不利影响的浓度。

※STEL- 短时间暴露值；选用于及使人体短时间暴露在其中，也会发现产生了生态影响的有害物质，人体暴露在其中15分钟的过程中，浓度的时间平均值低于该值时，可以判定对所有劳动者的健康几乎看不到不利影响的浓度。

出处: ILO OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH SERIES NO.37 (THIRD EDITION 1991) 选摘。

●产生臭氧的机器装置

臭氧是通过放电以及光能简单产生的。因此，在工厂以及家庭能产生臭氧的机器装置有很多。

装置	原理	臭氧浓度	应用领域
空气净化器	电晕放电	数ppm	办公·家庭
杀菌装置	紫外线灯	数ppm	办公·家庭
紫外线硬化装置	紫外线灯	数+ppm	工业
复印机、印刷机	电晕放电	数~数+ppm	办公·家庭
焊机	紫外线·弧光放电	数ppm	工业
静电消除装置	放电	数+ppm	工业·办公
表面处理机	放电·臭氧发生器	数百~数万ppm	工业
电子线、X线照射装置	电子线·X线	数百~数千ppm	工业
变电所高压送电设施	放电	数~数+ppm	工业
半导体干式洗净机	紫外线灯·放电	数百~数万ppm	工业
电气集尘机	电晕放电	数ppm	工业

出处) 大田静行、清水博则编辑，《臭氧利用的理论与实际》（股份有限公司）Realize公司 1989年 选摘。

臭氧对应产品清单 1 标准品(HNBR)

产品名称	系列		
方向控制元件	4,5通电电磁阀	VQ 0000 1000 2000 4000 5000	
		VQZ 1000 2000 3000	
		SQ 1000 2000	
		VQD 1000	
		SY 3000 5000 7000	
		SYJ 3000 5000 7000	
		SX 3000 5000 7000	
	3通电电磁阀 (2)	VQ 20-30	
		VQ 100	
		VQZ 100 200 300	
		SY 100 300 500	
		SYJ 300 500 700	
	压力控制元件	减压阀	AR 1000 2000 2500 3000 4000 4000-06 5000 6000
		过滤减压阀	AW 1000 2000 3000 4000 4000-06
		残压对策用 减压阀	AR 2550 3050 4050 4050-06
		残压对策用 过滤减压阀	AW 3050 4050 4050-06
		带单向阀 的减压阀	AR 2060 2560 3060 4060 4060-06 5060 6060
		先导式 减压阀	AR 425 625 825 925
		直动精密减压阀	ARP 3000
微型减压阀		ARJ 210 1020	
MR单元		AMR 3□00 4□00 5□00 6□00	

产品名称	系列	
压力控制元件	集装箱式 减压阀	ARM 1000 2000 2500 3000
	油雾分离器 减压阀一体型	AWM 2000 3000 4000
	微雾分离器 减压阀一体型	AWD 2000 3000 4000
驱动控制元件	速度控制阀	AS 1000-M3 1200-M3 1400-M3 1000-M5 12□0-M3 (U10/32) 12□0-M5-F 22□0-□01 22□0-01-F 22□0-□02 22□0-02-F 32□0-□03 (02) 32□0-03-F (02)
	速度控制阀	AS 42□0-□04 42□0-04-F 12□1F□-M3 13□1F□-M3 12□1F□-M5 (U10/32) 13□1F□-M5 (U10/32) 22□1F□-□01 23□1F□-□01 2211F-01-06 22□1F□-□02 23□1F□-□02 32□1F□-□03 (02) 33□1F□-□03 (02) 42□1F-□04 43□1F-□04 1000F 2000F 2050F 3000F 4000F 1001F 2001F 2051F 3001F 4001F ASD 230F 330F 430F 530F 630F ASP 330F 430F 530F 630F
真空元件	真空发生器	ZM ZZM

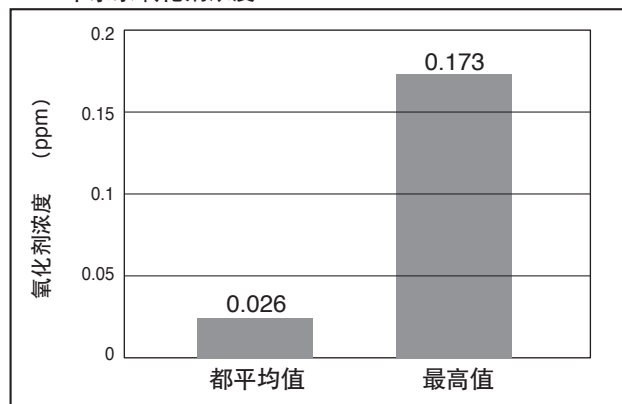
臭氧对应产品清单 2 80-系列

产品名称	系列	备注	
方向控制阀	4,5通电电磁阀	80-VF3000 80-VF5000 80-VK3000	
	3通电电磁阀	80-VP300 80-VP500 80-VP700 80-VJ100 80-VT307 80-VT317 80-VK300 80-VKF300	
	机控阀	80-VM130-01-00 80-VM230-02-00 80-VM430-01-00 80-VZM450-01-00 80-VZM550-01-00 80-VFM350-02-00	
	残压释放3通阀	80-VHS400 80-VHS500	
	带键孔的残压释放3通阀	80-VHS2500 80-VHS3500 80-VHS4500	
	残压释放3通阀	80-VHS2000 80-VHS3000 80-VHS4000	
	大功率阀	减压阀	80-VEX120□- 80-VEX130□- 80-VEX150□- 80-VEX170□-
精密减压阀		VEX1A33B VEX1B33B	标准品为氟橡胶
		80-VEX1233- 80-VEX1533- 80-VEX1733-	
3位置阀		80-VEX350□	仅气控型
压力控制元件	先导式减压阀	80-AR435 ~ 935	
	洁净型减压阀	SRH3000 SRH4000	
	精密减压阀	80-IR1000 80-IR2000 80-IR3000	
	电气比例阀	80-ITV0000 80-ITV1000 80-ITV2000	
	电子式真空减压阀	80-ITV209□	
驱动控制元件	单向阀	80-AK	
	快速排气阀	80-AQ	
真空元件	真空发生器单元	80-ZX1□	

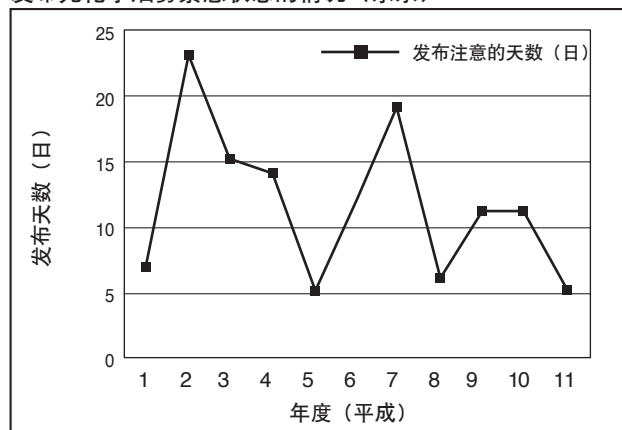
光化学氧化剂

光化学氧化剂是由以工厂、汽车等排出的氮氧化物（NOx）和碳氢化合物类（HC）为主体的污染物质，在太阳光照射下发生光化学反应再次生成的物质的总称。其影响相当于臭氧浓度的60-90%。东京环境白皮书中测定，1999年，白天的测定时间（5点~20点）内的臭氧浓度最高是0.173ppm，平均浓度为0.026ppm。可以认为是对气动元件没有影响的浓度。

1999年东京氧化剂浓度



发布光化学烟雾紧急状态的情况（东京）



摘自东京环境白皮书2000网络主页。