

## 潤滑特性に及ぼす HFO 冷媒の影響と新生面への吸着挙動

Effect of HFO refrigerants on lubrication characteristics and adsorption behavior on nascent surface

ENEOS (正) \*設楽 裕治 T S ラボ (名誉) 森 誠之

Yuji Shitara\* and Shigeyuki Mori\*\*

\*ENEOS Corporation and \*\*Tribology and Surface Laboratory

### 1. はじめに

家庭用ルームエアコンには、現在 HFC (Hydro Fluoro Carbon) 冷媒が主流となって使用されているが、近い将来、環境に優しい低 GWP (Global Warming Potential) 冷媒、グリーン冷媒への転換が急務となっている<sup>1)</sup>。グリーン冷媒としては、分子に二重結合を有する HFO (Hydro Fluoro Olefine) 冷媒が候補として挙げられている。冷媒を加圧する圧縮機の摺動部は冷凍機油で潤滑されるが、摺動特性には冷媒と冷凍機油がそれぞれ関与することが報告されている<sup>2)</sup>。圧縮機の摺動特性は圧縮機信頼性や効率にも関係し、今後適用が増える HFO 冷媒との相溶性、潤滑性を考慮した冷凍機油の開発が進められている。冷凍機油設計に際しては、摺動特性におよぼす冷媒の影響把握ならびに潤滑作用メカニズムの解明が先んじて重要となる。境界潤滑条件のライボロジー特性は、摺動部に形成される境界膜に強く依存する。境界潤滑下では、最表面の金属酸化物が摩擦摩耗により機械的に除去され、金属そのものの表面である新生面が生じる。Mori は、真空下で金属表面を機械的に切削し生成する金属新生面への有機化合物の吸着挙動を質量分析計で観察、解析する手法を確立した<sup>3)</sup>。圧縮機摺動部の境界潤滑環境では、冷媒および冷凍機油成分がそれぞれ金属新生面へ吸着、表面反応し、境界潤滑膜を形成するものと予想される。本研究では、摺動特性におよぼす HFO 冷媒の影響を把握するため、冷媒雰囲気における油潤滑、ドライ潤滑の摺動実験を実施し、潤滑膜形成の初期過程に着目し上記手法を用いて金属新生面への冷媒の吸着挙動を観察して潤滑メカニズムの解明を試みた。

### 2. 実験

冷媒は、HFO 冷媒 R1234yf (2,3,3,3-tetrafluoropropylene)、HFC 冷媒 R32 (Difluoromethane) を用いた。冷凍機油モデル油は、ポリオールエステル基油 (VG68) に摩擦防止剤としてリン酸トリエチル (P 分 1000ppm 添加) を配合した。

本研究の雰囲気制御ボールオンディスク往復摺動潤滑試験機<sup>4)</sup>概略図を Fig.1 に示す。ディスクはクランク機構で往復摺動 ( $\pm 20\text{mm}$ ,  $10\text{mm/s}$ ) させ、試験球側のロードセルにより摩擦係数を算出した。球、ディスクに高炭素軸受鋼 SUJ2 を用いた。潤滑部は、耐圧強度を有する鋼板とアクリル厚板で密閉された容器内に置かれ、真空ポンプにより系内を排気した後、冷媒 ( $\sim 0.08\text{MPa}$ ) を導入した。冷媒雰囲気下の油潤滑（油塗布、荷重  $19.6\text{N}$ ）、冷媒そのものの摺動特性をドライ潤滑（潤滑油無し、荷重  $4.9\text{N}$ ）で実験した。

吸着実験装置を Fig.2 に示す。実験方法、解析法は既報<sup>5)</sup>に従った。真空チャンバーは、真空ポンプにより  $1 \times 10^{-5}\text{Pa}$  程度に排気し、可変リークバルブから試料気体を導入し、質量分析計を経て連続的に排気した。チャンバー内で金属片を回転させ、その表面を炭化ニオブ系チップで切削し新生面を生じさせた（切削速度： $0.1\text{m/s}$ 、荷重： $2\text{N}$ ）。チャンバー内への試料気体の流入と流出がバランスし、チャンバー内の分圧が一定となったところで切削を開始し、生成した金属新生面への試料気体の吸着および表面反応による分圧変化は質量分析計で観察した。

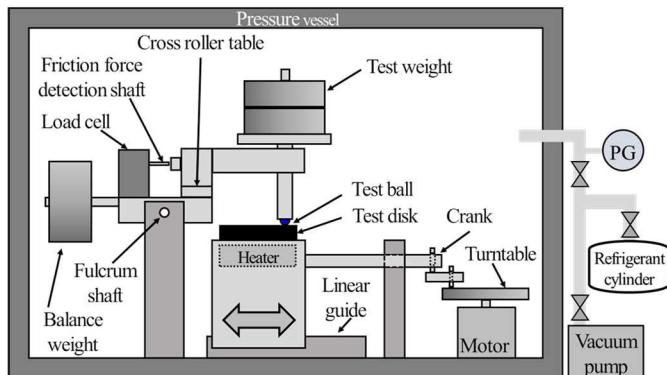


Fig.1 Reciprocating lubrication tester

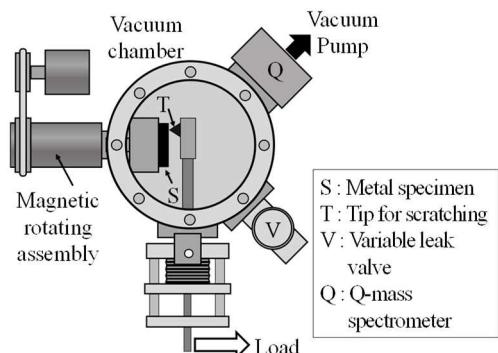


Fig.2 Apparatus for adsorption on nascent metal

### 3. 結果と考察

#### 3.1 摺動実験

モデル油を用いて冷媒雰囲気の摺動試験を実施した。Fig.3 に示す様に、R32 に比べ、R1234yf において摩擦係数は低く推移し、試験後の球摩耗痕径も小さかった。摺動表面を XPS 分析したところ、いずれの冷媒においてもリン酸ト

リエチルに由来するリン、冷媒に由来するフッ素が検出された。リンは冷媒種類による検出量の違いは無く、リン酸鉄と推定される。フッ素検出量はR1234yfがR32よりも2倍多く、かつ深部まで検出され、フッ化鉄と推定される。摺動特性は冷媒種類に大きく影響されたことから、冷媒の役割を明確にするため、冷媒自体の摺動特性を比較した。

Fig.4に示すとおり、ドライ潤滑の摩擦係数は、R32に比べてR1234yfが総じて低く推移した。球摩耗痕径もR32に比べR1234yfは小さかった。冷媒そのものの摩擦、摩耗挙動は冷媒分子構造に依存することが分かった。R1234yfは分子構造に二重結合を有しており、鉄と相互作用しやすいものと考えられ、影響因子を検討し。その結果、R1234yfでは冷媒圧力、摺動温度に摺動特性が強く影響されたのに対し、R32では圧力、温度の影響は認められなかった。

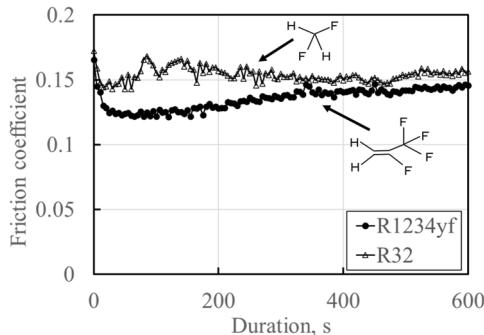


Fig.3 Change in friction coefficient of refrigerant under oil lubrication

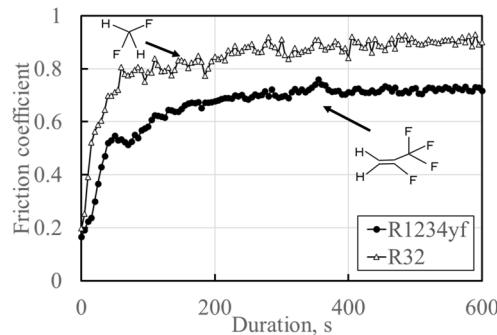


Fig.4 Change in friction coefficient of refrigerant under dry lubrication

### 3.2 吸着実験

鉄新生面への冷媒R1234yfの吸着による圧力変化をFig.5に示す。R1234yf分圧が一定となったところで切削を開始すると、生成する新生面にR1234yfが化学吸着するため分圧が低下した。切削を十分長い時間行うとR1234yfの分圧が一定に近づき、切削を終えると吸着により新生面が消失するため徐々に切削前の分圧に回復した。試料気体のうち、R1234yf、リン酸トリエチルは鉄新生面への吸着が観察されたのに対し、R32は吸着による分圧変化が認められなかつた。なお比較気体であるプロピレンは吸着したのに対し、プロパンは吸着しなかつた。

R1234yfの分圧変化から新生面への吸着活性<sup>5)</sup>を算出した。Fig.6に解析した吸着活性を示す。摩耗防止剤であるリン酸トリエチルに対し、R1234yfとプロピレンは高い吸着活性を示した。鉄新生面への吸着特性は試料気体の分子構造に強く依存した。境界潤滑条件において摺動部に鉄新生面が生成し、リン酸トリエチルと冷媒が新生面に吸着および反応し、リン酸鉄およびフッ化鉄が潤滑被膜として形成される。R1234yfは不飽和結合部位で吸着、反応しやすいため、より厚いフッ化鉄が形成されることでR32雰囲気下に比べ良好な摺動特性を示したものと考えられる。

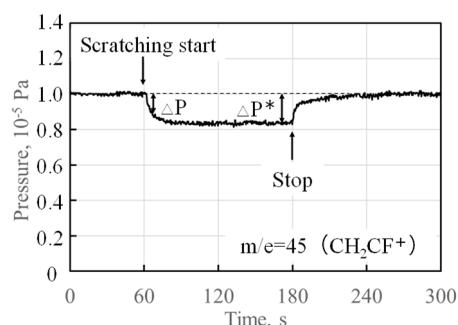


Fig.5 Adsorption profile of R1234yf on an iron nascent surface

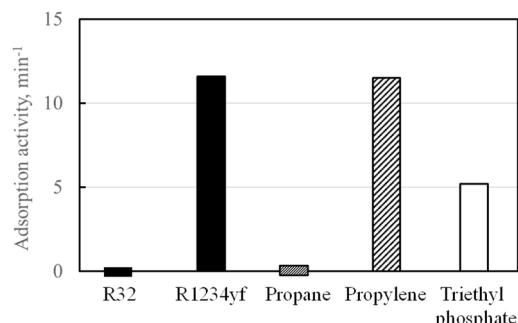


Fig.6 Adsorption activity of samples on an iron nascent surface

### 4. おわりに

HFO冷媒R1234yfおよびHFC冷媒R32の摺動特性を比較した結果、R1234yfは低摩擦特性を有し、耐摩耗性も高く、トライボロジー特性は冷媒に依存した。またR1234yfでは、摺動特性が冷媒圧力、温度にも敏感に影響を受けた。鉄新生面にR1234yfは高い吸着活性を示し、不飽和結合が吸着に大きく関与していることが分かった。これら知見を活かし、HFO冷媒の潤滑性影響を考慮した冷凍機油開発に引き続き取り組んでいきたい。

### 文献

- 1) 例え、東条：温暖化係数の小さい冷媒に適した冷凍機油の動向、トライボロジスト, 59, 7 (2014)420.
- 2) 佐々木ら：非相溶油を適用したHFOおよびHC冷媒のトライボロジー特性、トライボロジスト, 61, 5(2016)334.
- 3) S.Mori : Adsorption of Benzene on the Fresh Steel Surface Formed by Cutting under High Vacuum, Applied Surface Science, 27(1987)401.
- 4) 呉・叢・七尾・森：二酸化炭素雰囲気中における440Cスチールのトライボロジー特性、トライボロジスト, 49, 10(2004)809.
- 5) S. Mori & Y. Imaizumi : Adsorption of Model Compounds of Lubricant on Nascent Surfaces of Mild and Stainless Steels under Dynamic Conditions, STLE Trans., 31,4(1988)449.