

## 潤滑特性におよぼす HFO 冷媒の影響と新生面への吸着挙動 (第 2 報)

Effect of HFO refrigerants on lubrication characteristics and adsorption behavior on nascent surface  
(Part-2)

ENEOS (正) \*設楽 裕治, ENEOS (正) 小野寺 拓, ENEOS (正) 高木 智宏, T S ラボ (名誉) 森 誠之

Yuji Shitara\*, Tasuku Onodera\*, Tomohiro Takaki\*, Shigeyuki Mori\*\*

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

## 1. はじめに

家庭用ルームエアコンには、現在 Hydro Fluoro Carbon (HFC) 冷媒が主流で使用されているが、近い将来、低 Global Warming Potential (GWP) グリーン冷媒への転換が急務であり、特に分子に不飽和結合を有する 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しゅう動部は冷凍機油で潤滑され、潤滑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。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、金属そのものの活性な新生面が生じる。本研究第 1 報<sup>1)</sup>では、HFO 冷媒 R1234yf が HFC 冷媒 R32 に比べて耐摩耗性に優れ、厚いフッ化鉄の潤滑膜を形成すること、また真空中で鉄片を機械的に切削し生成する鉄新生面に R1234yf が吸着しやすいことを明らかにした。ここでは、潤滑特性における冷媒のトライボ化学反応を明らかにすることを目的に、様々な分子構造の HFO 冷媒と比較炭化水素の鉄新生面への吸着挙動を実験で確認するとともに、吸着・反応メカニズムの解明に有効な分子シミュレーション手法を用いて吸着エネルギーを解析し、吸着実験結果との相関関係を検証した。また、吸着活性の異なる特徴的な冷媒の潤滑特性をモデル冷凍機油にて比較した。

## 2. 吸着実験

GWP が 1 以下の HFO 冷媒 2 種 (R1234yf, R1234ze, 分子構造 Fig.3 参照), Hydro chloro fluoro olefin (HCFO 冷媒, R1224yd) に加え、比較冷媒 2 種 (R32, R125), 比較炭化水素 3 種 (プロパン, エチレン, プロピレン) を用い、鉄新生面への吸着実験を行った。吸着実験装置を Fig.1 に示す。実験解析法は既報<sup>2,3)</sup>に従った。真空チャンバーは、真空ポンプにより排気し、可変リークバルブから試料気体を  $1 \times 10^{-5}$  Pa 導入し、質量分析計を経て連続的に排気した。チャンバー内で鉄片を回転させ、その表面を炭化ニオブ系チップで切削し鉄新生面を生じさせた (切削速度: 0.1m/s、荷重: 2N)。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、生成した鉄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。

鉄新生面への R1224yd の吸着による圧力変化を Fig.2 に示す。R1224yd 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 R1224yd 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くと R1224yd 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、HFO 系冷媒はいずれも吸着による分圧低下が認められたのに対し、R32, R125 およびプロパンは吸着しなかった。

式 (1) にしたがって、分圧の指数関数的な経時変化から新生面への吸着しやすさを示す吸着活性<sup>2)</sup>を算出した。Figure 3 に各試料の吸着活性を示す。HFO 系冷媒はいずれも高い吸着活性を示し、特に塩素を有する R1224yd が鉄新生面と強く相互作用することが示された。また不飽和炭化水素のエチレン、プロピレンの吸着活性も高かった。このように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、不飽和結合と塩素が吸着活性を高めることが分かった。

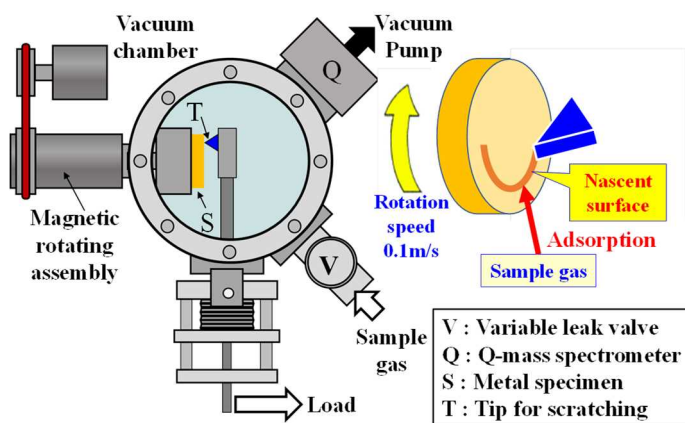


Fig.1 Apparatus for adsorption on nascent metal surface

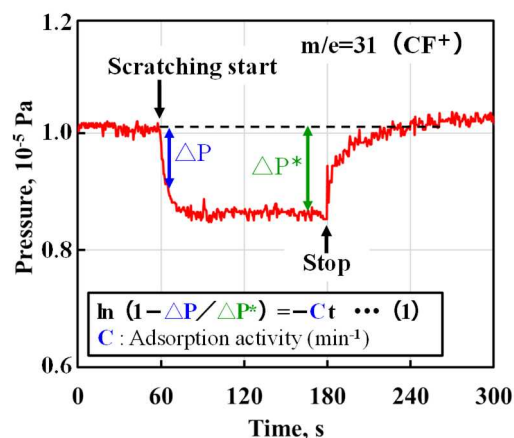


Fig.2 Adsorption profile of R1224yd on nascent iron surface

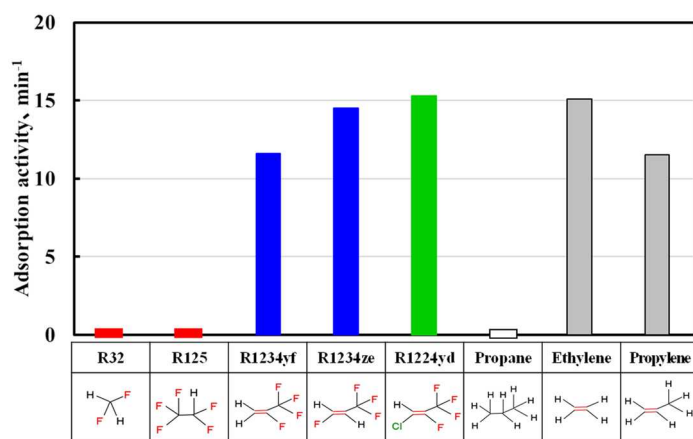


Fig.3 Adsorption activity on nascent metal

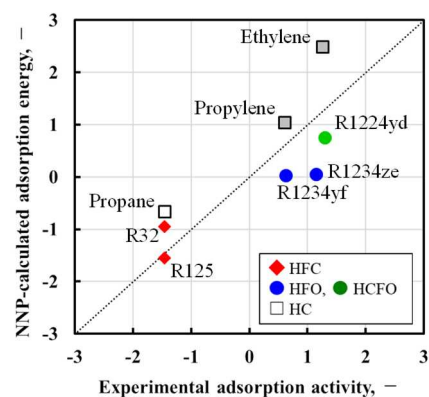


Fig.4 Relationship between adsorption activity and adsorption energy (standardized data were plotted)

実験で得た試料の吸着活性を検証するため、分子シミュレーション（汎用原子レベルシミュレータ Matlantis™）にて  $\alpha$ -Fe 表面における分子の最適吸着構造から吸着エネルギー（分子サイズの影響を抑えるため、吸着した分子の表面に対する投影面積で除した）を求めた<sup>3)</sup>。Figure 4 に横軸に吸着活性、縦軸に吸着エネルギーの絶対値（平均値が 0、標準偏差が 1 になるようにそれぞれ標準化）をプロットしたグラフを示す。データ点の相関係数は 0.81 であり、吸着活性と吸着エネルギーとは強い相関関係にあることが分かった。このことから、吸着実験の吸着活性という特徴量は吸着エネルギーに相当し、すなわち吸着による安定性のパラメーターとも言い換えられる。

### 3. 潤滑実験

吸着活性が異なり分子構造が特徴的な冷媒 3 種（R32, R1234yf, R1224yd）に着目し、冷凍機油を模擬したポリオールエステル基油を用いて冷媒雰囲気中の耐摩耗性をブロックオンリング試験（Fig.5）にて比較した。Figure 6 に示すとおり、ブロック摩耗量が少なく耐摩耗性が優れた順に、R1224yd, R1234yf, R32 となった。冷媒が潤滑特性に影響すること、不飽和結合を有する冷媒でも塩素を有すると摩耗をさらに低減することが分かった。しゅう動表面を XPS 分析したところ、R1224yd では冷媒由来のフッ素と塩素が検出された。塩化鉄は摩耗防止能を有していることが知られており、フッ化鉄とともに潤滑膜として耐摩耗性に寄与したものと推察される。先の吸着活性と摩耗量は逆相関の関係にあり、境界潤滑特性に新生面への冷媒の吸着・反応しやすさが大きく関与していると考えられる。

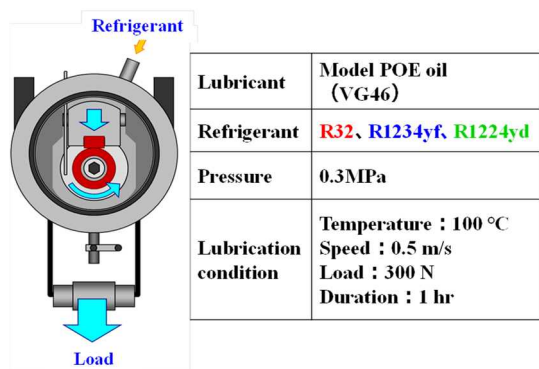


Fig.5 Block on ring apparatus and test condition

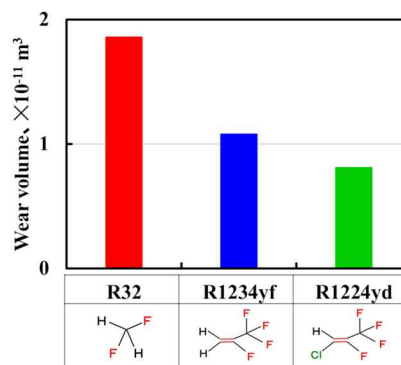


Fig.6 Wear volume of block test piece

### 4. おわりに

鉄新生面への試料気体の吸着はその分子構造に強く依存し、不飽和結合を有する冷媒 4 種はいずれも高い吸着活性を示し、不飽和結合およびフッ素や塩素が吸着過程に関与し得ることが示唆された。分子シミュレーション解析にて、実験で求めた吸着活性が吸着エネルギーと良い相関にあることを確認した。鉄新生面への吸着活性が高い R1234yf や R1224yd は摩耗を低減する効果があり、冷媒由来の潤滑膜が形成されることを確認した。以上から、本研究第 1 報の系統的な実験に加え、潤滑特性におよぼす冷媒の影響を表面化学、トライボ化学の面から検証することができた。これら知見を活かし、HFO 系冷媒の潤滑特性への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) 設楽・森：しゅう動特性におよぼす HFO 冷媒の影響（第 1 報），トライボロジスト，67，9 (2022) 662.
- 2) S.Mori：Adsorption of Benzene on the Fresh Steel Surface Formed by Cutting under High Vacuum, Applied Surface Science, 27(1987)401.
- 3) 設楽・小野寺・森：しゅう動特性におよぼす HFO 冷媒の影響（第 2 報），トライボロジスト，68，4 (2023).