

**しゅう動特性に及ぼす HFO 冷媒の影響（第 1 報）**  
**—冷媒雰囲気下のしゅう動特性および金属新生面への吸着特性—**  
Effect of HFO Refrigerants on Lubrication Characteristics (Part 1)  
-Tribological Characteristics under Refrigerant Atmosphere and  
Adsorption Characteristics on Nascent Metal Surface-

ENEOS (正) \*設楽 裕治 岩手大学 (名誉) 森 誠之

Yuji Shitara\*, Shigeyuki Mori\*\*

\*ENEOS Corporation, \*\*Iwate University

## 1. はじめに

ルームエアコン等に代表される冷凍空調機器には、現在 HFC (Hydro Fluoro Carbon) 冷媒が広く使用されているが、今後、段階的に環境負荷の小さい低 GWP (Global Warming Potential) 冷媒への転換が求められている。冷凍サイクルに使用される圧縮機の内部は、冷媒と冷凍機油が共存する複雑かつ特殊な潤滑場であり、トライボロジー特性には冷媒と冷凍機油が関与する。今後適用増加が予想される HFO (Hydro Fluoro Olefin) 冷媒は GWP が低く、これらに対応する冷凍機油開発では、トライボロジー特性への冷媒の影響把握と潤滑メカニズムの解明が重要となっている。

一方、境界潤滑条件におけるトライボロジー特性は、しゅう動部に形成される境界膜に大きく依存する。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。圧縮機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。金属新生面への吸着過程を把握することは、境界潤滑膜形成を理解する上で重要と考えられる。

そこで本研究では、HFO 冷媒 R1234yf (2,3,3,3-tetrafluoropropylene) に着目し、トライボロジー特性への影響を HFC 冷媒 R32 (Difluoromethane) と比較した。また、潤滑膜形成の初期過程である吸着現象に着目し、真空下で鉄表面を削り、金属新生面への冷媒およびリン系添加剤の吸着挙動を質量分析計でその場観測するとともに、分子シミュレーションにより吸着エネルギーを算出し、潤滑メカニズムの解明を試みた<sup>1)</sup>。

## 2. トライボロジー特性

耐圧密閉型で雰囲気制御できるボールオンディスク往復しゅう動潤滑試験機 ( $\pm 20\text{mm}$ ,  $10\text{mm/s}$ ,  $600\text{s}$ ,  $25^\circ\text{C}$  と  $100^\circ\text{C}$ , 鋼片) を用い、冷媒 ( $\sim 0.08\text{MPa}$ ) 雰囲気下の油潤滑（油塗布、荷重  $19.6\text{N}$ ）、ドライ潤滑（荷重  $4.9\text{N}$ ）評価を実施した。モデル油（エスセル基油 VG68, リン酸トリエチル, P 分  $1000\text{ppm}$  添加）を用いた油潤滑では、R32 に比べ R1234yf では摩擦係数は低く推移し、試験後のボール摩耗痕径も小さかった。Fig.1 のとおり、ドライ潤滑のボール摩耗痕径も R32 に比べ R1234yf は小さく、R1234yf では冷媒圧力と温度に摩耗量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。ディスクしゅう動表面の鉄に対するフッ素原子比の深さ方向 ( $\text{SiO}_2$  換算) の XPS 分析結果を Fig.2 に示す。R32 に比べ R1234yf ではフッ素が多く検出され、深部まで高い濃度で推移した。R32 と R1234yf で形成される潤滑膜は同じフッ化鉄であるものの、R1234yf ではより厚いフッ化鉄が形成され、トライボロジー特性に関与したと考えられる。このようにトライボロジー特性と潤滑膜は冷媒の種類に強く依存することが明確となった。

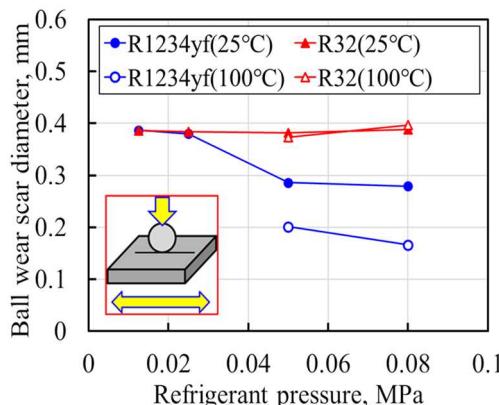


Fig. 1 Effect of refrigerant pressure and temperature on wear size (4.9N)

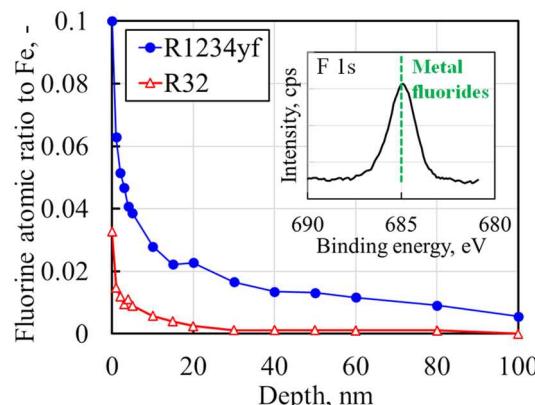


Fig. 2 XPS depth profile of F1s concentration of friction track obtained under dry lubrication condition ( $25^\circ\text{C}$ ,  $4.9\text{N}$ ,  $0.08\text{MPa}$ ,  $600\text{s}$ )

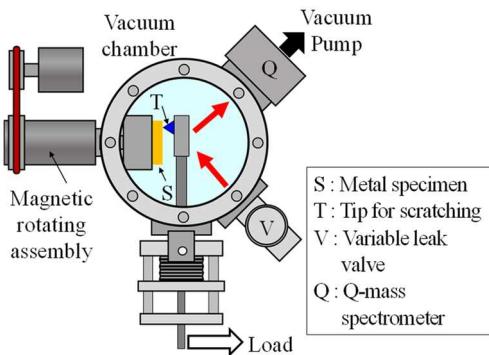


Fig. 3 Apparatus for adsorption on nascent surface

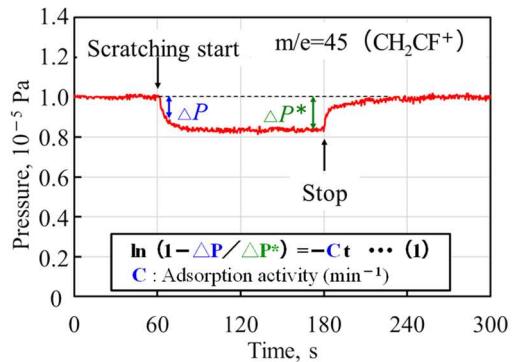


Fig. 4 Adsorption profile of R1234yf on nascent iron surface

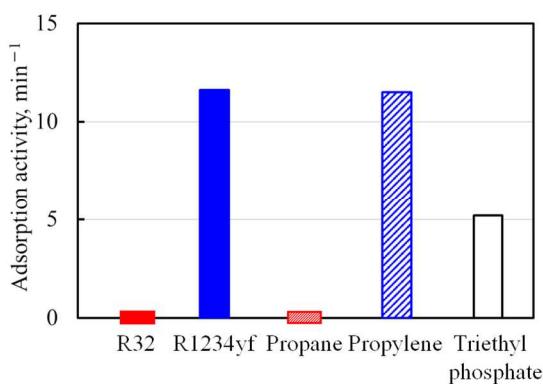


Fig. 5 Adsorption activity of samples on nascent iron surface

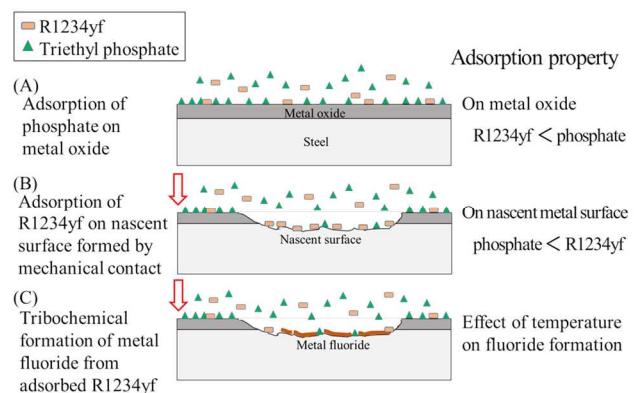


Fig. 6 Schematic model of tribochemical process at mechanical contacts. The ball specimen is hidden for clear understanding

### 3. 新生面への吸着特性

吸着実験装置を Fig.3 に示す。実験方法、解析法は既報<sup>2)</sup>に従った。真空チャンバー内で鉄試験片を回転させ、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：0.1m/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測した。冷媒 R1234yf の吸着による圧力変化を Fig.4 に示す。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 の分圧が定常に近づき、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った。なお比較試料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った。R1234yf の分圧変化から新生面への吸着活性を図中の式(1)に従って算出した。Fig.5 に示すとおり、R1234yf とプロピレンは高い吸着活性を示し、吸着特性は分子構造、特に C=C 不飽和結合の有無に強く依存した。

### 4. 潤滑メカニズム

摩擦面のトライボ化学過程モデル図を Fig.6 に示した。静的条件(A)の酸化鉄表面には極性相互作用により R1234yf よりもリン酸エステルが吸着しやすい。動的条件(B)では、生成する新生面に  $\pi$  電子を持つ R1234yf がリン酸エステルよりも吸着しやすい。吸着した R1234yf は鉄と反応してフッ化鉄を生成する(C)。リン酸エステル由来のリン酸鉄に対し、フッ化鉄が優先的に生成し境界膜として機能することで摩耗を低減したと考えられる。また鉄表面への分子の吸着しやすさを検証するため、分子シミュレーションの手法を用いて Fe(100)面への吸着エネルギーを計算した。R1234yf の吸着エネルギーは  $-159 \text{ kJ/mol}$ 、プロピレンは  $-164 \text{ kJ/mol}$ 、R32 は  $-47 \text{ kJ/mol}$  を示し、不飽和結合を有すると吸着しやすく、吸着実験で得られた吸着活性の序列と概ね一致した。なお本研究第 2 報<sup>3)</sup>では、実験で求めた冷媒やモデル化合物の吸着活性と計算で求めた吸着エネルギーが強い相関を示すこと、R1234yf の鉄表面との吸着・反応過程を詳細に分子シミュレーション解析し、トライボロジー特性への冷媒影響を表面化学、トライボ化学の面で検証した。

### 文献

- 1) 設楽・森：しゅう動特性に及ぼす HFO 冷媒の影響（第 1 報），トライボロジスト，67，9（2022）662.
- 2) S.Mori, M.Suginoya and Y.Tamai: Chemisorption of Organic Compounds on a Clean Aluminum Surface Prepared by Cutting under High Vacuum: ASLE Trans., 25 (1982) 261.
- 3) 設楽・小野寺・森：しゅう動特性に及ぼす HFO 冷媒の影響（第 2 報），トライボロジスト，68，4（2023）280.