

HFC および HFO 冷媒環境下におけるリン系添加剤および有機摩擦調整剤の
トライボロジー特性と潤滑メカニズム

Tribological properties and lubrication mechanisms of phosphorus-based additives and
organic friction modifiers in HFC and HFO refrigerant environments

京都大・工（院）*吉田 隆一 京都大・工（正）平山 朋子
三菱電機（正）宮島 慎 三菱電機（正）井戸 慎一郎

Ryuichi Yoshida*, Tomoko Hirayama*, Makoto Miyajima**, Shinichiro Ido**

*Kyoto University, **Mitsubishi Electric Corporation

1. 緒言

オゾン層破壊や地球温暖化といった環境問題に対応するため冷凍機器に使用される冷媒は変化してきた。現在では、分子内に塩素を含まない HFC (Hydro Fluoro Carbon) 冷媒や HFO (Hydro Fluoro Olefin) 冷媒が広く使用されている。冷凍機器の圧縮機内部は、冷媒と冷凍機油が共存する特殊な潤滑状態であり、トライボロジー特性には冷媒および冷凍機油がそれぞれ関与する。従来広く使用されてきた分子内に塩素を含む CFC (Chrolo Fluoro Carbon) 冷媒や HCFC (Hydro Chrolo Fluoro Carbon) 冷媒は、極圧性を有するために耐焼付き性、耐摩耗性、低摩擦性を発揮することが知られている¹⁾。しかし、塩素を含まない HFC および HFO 冷媒にその効果は期待できないため、冷凍機油内の添加剤の効果に頼ることになる。

本研究では、添加剤としてリン系添加剤であるリン酸トリクレジル (TCP)、リン酸トリフェニル (TPP)、チオリン酸トリフェニル (TPPT) および有機摩擦調整剤である N-オレオイルサルコシン (OS) を用いて、焼付き試験および摩擦試験を行った。焼付き試験により、より実機に近い条件での性能評価を行い、摩擦試験により、その潤滑メカニズムの解明を試みた。

2. 試験方法

2.1 焼付き試験

焼付きを発生させやすくすることを目的に、油膜が形成されにくいディスクオンディスク形式を採用した²⁾。Table 1 に試験条件を示す。試験片には SUS440C 製の回転側試験片と CAC902C 製の固定側試験片を使用した。潤滑油には、基油としてポリオールエステル (POE) を、添加剤として TCP, TPP, TPPT, OS を使用した。冷媒には、HFC 冷媒である R32 と HFO 冷媒である R1234yf を使用した。圧力容器内に潤滑油の重量比率が 10 wt% になるように液冷媒と潤滑油の混合液を封入して試験を実施した。

Table 1 Seizure test conditions

Parameter	Value
Initial chamber temperature, °C	25
Oil concentration, wt%	10
Sliding velocity, m/s	4.2
Incremental load, N/min	Stepping 100
Data sampling rate, s ⁻¹	5
Sliding area, mm ²	110

2.2 摩擦試験

摺動部のミクロスケールでのトライボロジー現象に注目するため点接触を実現できるボールオンディスク方式による直線往復の摩擦試験を行い、焼付き試験での現象を詳細に調査した。Table 2 に試験条件を示す。試験片には SUS440C 製のボールと CAC902C 製のディスクを使用した。潤滑油と冷媒の組み合わせは焼付き試験と同様で、添加剤の濃度はいずれも 1 wt% とした。摩擦試験後に顕微鏡による摩耗痕の撮影およびディスク側摩耗痕の成分分析を行った。

Table 2 Friction test conditions

Parameter	Value
Stroke length, mm	5
Reciprocating speed, counts/s	1
Duration, s	3600
Temperature, °C	80
Normal load, N	4.9
Average contact pressure, MPa	620
Maximum contact pressure, MPa	931

3. 試験結果と考察

3.1 焼付き試験

焼付きを生じた瞬間の荷重を焼付き荷重と定義し、その結果を Fig. 1 に示す。横軸は各条件、縦軸は焼付き荷重を示す。ただし、冷媒 : R1234yf, 潤滑油 : POE 条件の焼付き荷重の値を 1 として規格化した。焼付き荷重の値は、冷媒比較をすると、R32 > R1234yf となり、添加剤比較をすると、POE+OS > POE+TPPT > POE+TPP > POE+TCP > POE となった。R1234yf は分子内に二重結合を有し、金属表面に吸着しやすく POE の潤滑性能を阻害したため R32 よりも焼付き荷重が低下したと考えられる。添加剤の効果については次節で解説する。

3.2 摩擦試験

R1234yf 雰囲気中での摩擦試験における摩擦係数の時間変化を表すグラフを Fig. 2 に示す。横軸は摩擦試験の往復数、縦軸は摩擦係数を示す。ただし、各条件につき複数回（3-5 回）試験を行い、それぞれのサイクルで平均をとったものを示している。

POE, POE+TCP, POE+TPP の 3 条件の摩擦係数の挙動は同程度であった。また、POE+TCP および POE+TPP 条件での試験後の成分分析で添加剤由来のリンは検出されなかった。つまり、TCP および TPP は金属表面に吸着するものの、洗浄によって容易にはがれてしまう程度の弱い吸着のため、摩擦係数に対してはほとんど影響を及ぼさないが、焼付きに対しては一定の効果を発揮したと考えられる。

POE+TPPT 条件では摩擦係数の上昇が見られ、約 0.25 で一定となった。試験後の SEM-EDX による成分分析から、Fig. 3 に示すように、ディスクの摩耗痕上に TPPT 由来の硫黄が検出された。つまり、しゅう動に伴い TPPT とディスク表面で化学反応が生じ、添加剤由来の硫黄膜が形成されることで摩擦係数が上昇したと考えられる。また、この硫黄膜は化学反応を伴う膜であるため、TCP および TPP の吸着膜よりも強固であり、より大きな焼付き荷重となることが示された。

POE+OS 条件では摩擦係数が約 0.1 と最も低摩擦となった。試験後の XPS による成分分析から、Fig. 4 に示すように、ディスクの摩耗痕上に OS 由来の窒素が検出された。つまり、OS がディスク表面とキレート構造を形成し³⁾、摩耗痕上に吸着膜を形成したと考えられる。そのため、この吸着膜が金属同士の直接接触を防ぎ、耐焼付き性および低摩擦を実現したと考えられる。

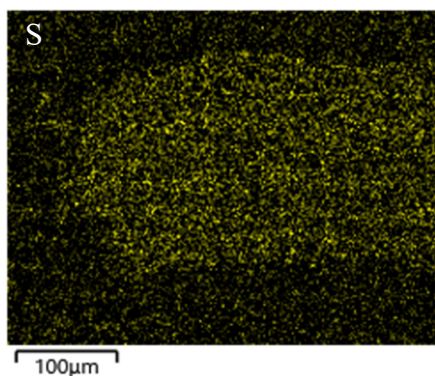


Fig. 3 SEM-EDX analysis of sulfur on R1234yf/POE+TPPT condition

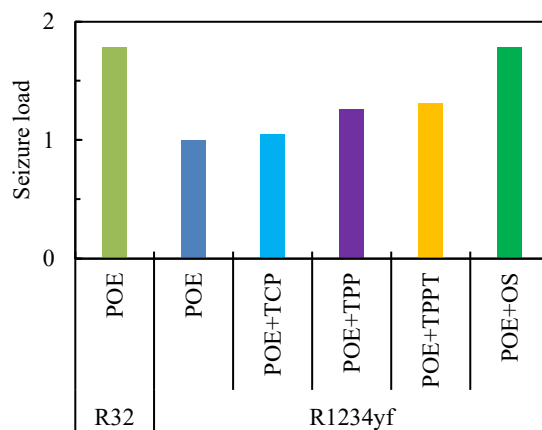


Fig. 1 Results of seizure tests

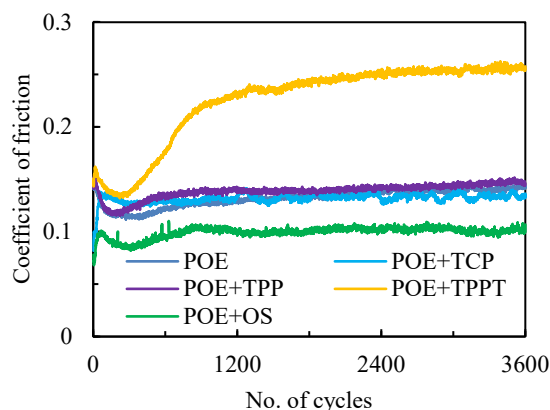


Fig. 2 Results of friction tests in R1234yf environment

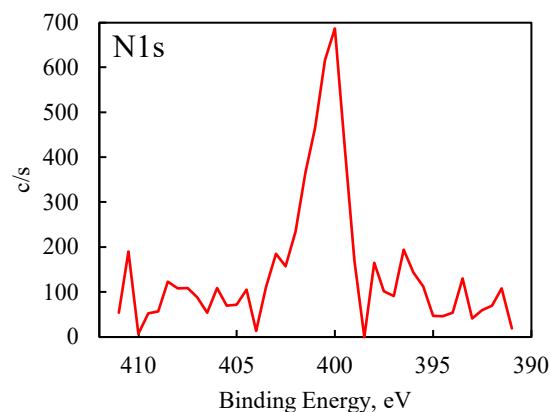


Fig. 4 XPS analysis of nitrogen on R1234yf/POE+OS condition

4. 結言

本報告で明らかになった点は以下の 3 点が挙げられる。

1. TCP および TPP は、金属表面に吸着膜を形成することで焼付き荷重の増大に一定の効果を発揮する。
2. TPPT は、金属表面に強固な硫黄膜を形成し焼付きに対して有効に働くことが示唆される。
3. OS は、吸着膜を形成することで耐焼付き性および低摩擦を実現する。

文献

- 1) K. Kawahara, S. Mishina, A. Kamino, K. Ochiai, T. Okawa & S. Fujimoto: Tribological Evaluation of Rotary Compressor with HFC Refrigerants, International Compressor Engineering Conference, 1141 (1996), 413-418
- 2) 佐々木・水野・中尾・前山・高橋：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) 334-341
- 3) G. A. Salensky, M. G. Cobb & D. S. Everhart: Corrosion-Inhibitor Orientation on Steel, Ind. Eng. Chem. Prod. Res Dev, 25 (1986), 133-140