

非相溶油を適用したHFO及びHC冷媒のトライボロジー特性

佐々木辰也* 高橋真一***
中尾英人*
水野康太**

Tribology Characteristics of HFO and HC Refrigerants with Immiscible Oils

Tatsuya Sasaki, Hideto Nakao, Kota Mizuno, Shinichi Takahashi

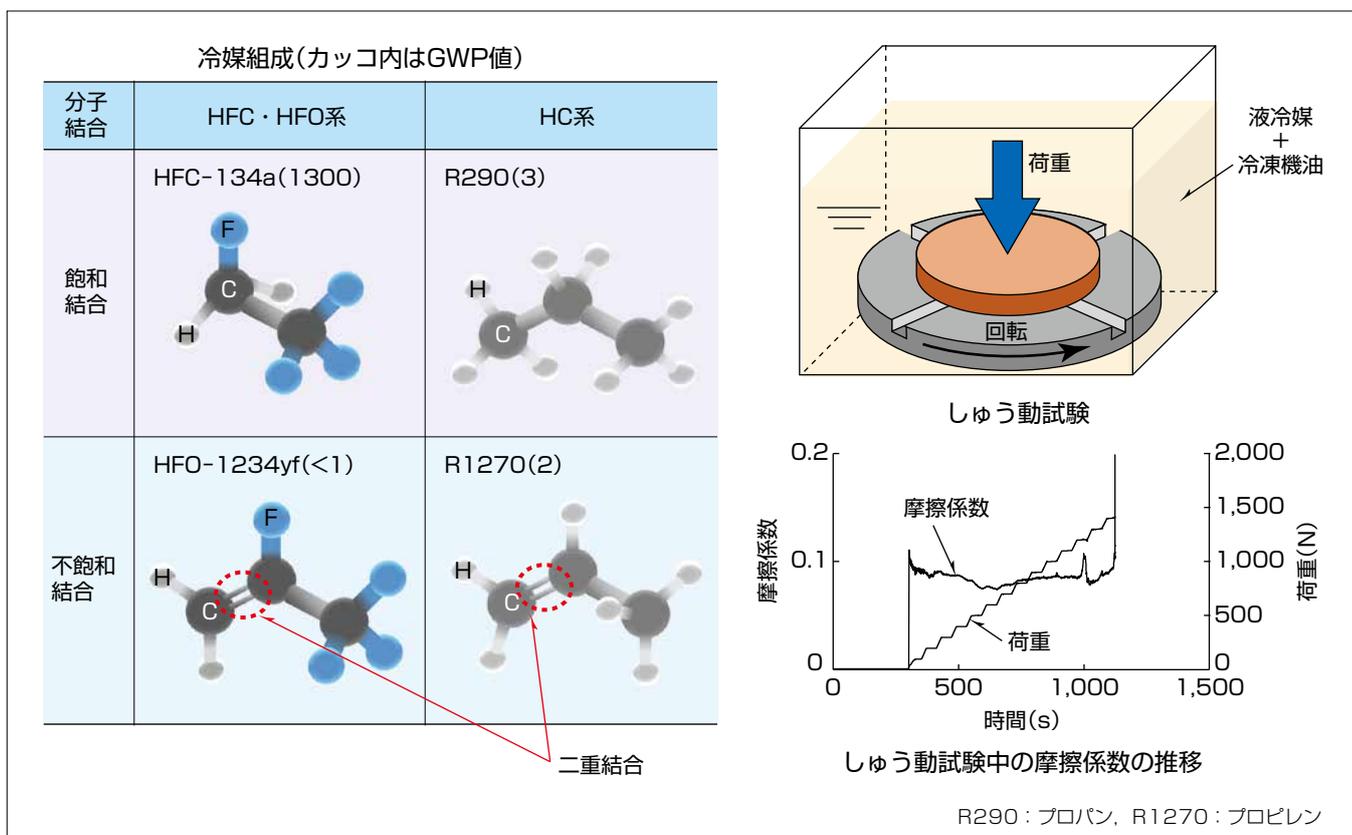
要旨

近年、環境負荷軽減の観点から地球温暖化係数が低い冷媒の空調冷熱機器への適用を開始している。代表的な冷媒としてHC(炭化水素)系の自然冷媒やHFO(ハイドロフルオロオレフィン)系冷媒が挙げられる。これらの冷媒は冷凍機油とともに、圧縮機内のしゅう動部を潤滑する。空調冷熱機器の信頼性を担保するためには、冷媒と冷凍機油の潤滑性を把握し、しゅう動部の焼き付きを防止することが重要である。一方、これらの冷媒は分子構造上、飽和冷媒と不飽和冷媒に分類することができる。不飽和冷媒は分子構造に二重結合を持ち、付加反応を起こすため、冷凍機油やしゅう動部との化学的な反応によってトライボロジー特性に影響を及ぼすと考えられる。そこで、不飽和冷媒(HFO-1234yf, R1270)及び飽和冷媒(HFC-134a,

R290)それぞれの冷媒環境でのしゅう動試験、及び試験後のしゅう動面観察による考察から、次の知見を得た。

- (1) この試験条件で、不飽和冷媒であるHFO-1234yfは飽和冷媒であるHFC-134aよりも耐焼き付き性に優れている。R1270とR290の比較も同様であった。
- (2) HFO-1234yf環境下で使用した試験片のしゅう動面からはHFC-134aよりも多量のフッ素イオンが検出された。しゅう動面上でフッ化物層が形成されたと考えられる。

この研究によって、冷媒の潤滑性の優劣とそのメカニズムを明らかにし、地球温暖化係数(GWP)が低い冷媒を適用した空調冷熱機器の製品化に貢献した。なお、この研究で2017年度の日本機械学会関西支部賞(研究賞)を受賞した。



冷媒の分子構造としゅう動試験の方法

HFC(ハイドロフルオロカーボン)・HFO系の冷媒では飽和冷媒としてHFC-134a、不飽和冷媒としてHFO-1234yfを、同様にHC系冷媒ではR290とR1270を選択した。液冷媒と冷凍機油の混合液中でしゅう動試験を行い、荷重を漸増させて摩擦係数が急激に上昇したときの荷重を焼き付き荷重と定義し、これを比較した。

1. ま え が き

近年、環境負荷軽減の観点から地球温暖化係数(Global Warming Potential : GWP)の低い冷媒が空調冷暖機器に適用されている。代表的な冷媒としてHC系の自然冷媒やHFO系冷媒が挙げられる。これらの冷媒は冷凍機油との組合せによって、圧縮機内のしゅう動部の潤滑性を決定づける一因となる。新しい冷媒を適用した冷凍空調機器の信頼性を確保するためには、冷媒と冷凍機油の潤滑性を把握し、しゅう動部の焼き付きを防止することが重要である。

これらの冷媒を分子構造の特徴で分類すると、飽和冷媒と不飽和冷媒に分けることができる。不飽和冷媒は分子構造に二重結合を持ち、付加反応を起こし得るため、油やしゅう動部との反応によってトライボロジー特性に何らかの影響を与えると考えられる。しかし、冷媒の不飽和結合がしゅう動部の耐焼き付き性に与える影響についての報告は少ない。そこで、これら地球温暖化係数の低い冷媒に関して、不飽和及び飽和冷媒の耐焼き付き性を明らかにするため、それぞれの冷媒環境下でしゅう動試験を行い、試験後のしゅう動面観察と合わせて考察を行った。

2. 冷媒と冷凍機油

使用した冷媒と冷凍機油の組合せを表1に示す。不飽和冷媒であるHFO-1234yfと比較するための飽和冷媒としてHFC-134aを比較対象にした。HFC-134aは耐熱性や材料適合性など地球温暖化係数以外の物理的性質がHFO-1234yfと類似している⁽¹⁾⁽²⁾。HC系の飽和冷媒はR290を対象とし、R290と同じ炭素数3のR1270を不飽和冷媒として選択した。冷凍機油は圧縮機の寝込み起動時などに粘度を確保できる非相溶油とし、HFC・HFO系冷媒の試験にはアルキルベンゼン(AB)油を、HC系冷媒にはポリアルキレングリコール(PAG)油を用いた。

3. 焼き付き試験

3.1 試験装置

焼き付き試験に使用した試験装置の構造を図1に示す。試験形態はディスクオンディスク形式を採用した。回転試験片と固定試験片をそれぞれの中心位置が合致するように取り付けた。圧力容器上側の皿ばねで試験部に荷重を負荷し、ばね上部のロードセルで計測した。また、負荷軸に取り付けられたトルクアームとロードセルによってしゅう動部で発生する摩擦力を測定した。圧力容器には温調配管を設けており、試験は雰囲気温度を制御して行った。雰囲気温度は圧力容器下部に設けた熱電対で測定した。冷媒と冷凍機油は液面がしゅう動面よりも高くなるように量を決定し封入した。液冷媒と冷凍機油が十分に攪拌(かくはん)できるように回転ホルダには攪拌棒が取り付けられている。

3.2 供試材

図2に供試材の形状を示す。回転試験片のしゅう動面には内周から外周に通じる放射状の給油溝が設けられている。

表1. 冷媒と冷凍機油の組合せ

冷媒	分子構造	GWP	飽和蒸気圧 (298K)	冷凍機油
HFC-134a	CH ₂ FCF ₃	1,300	0.7MPa	AB
HFO-1234yf	CF ₃ CF=CH ₂	< 1	0.7MPa	8 mm ² /s@313K
R290	CH ₃ CH ₂ CH ₃	3	1.0MPa	PAG
R1270	CH ₃ CH=CH ₂	2	1.2MPa	46mm ² /s@313K

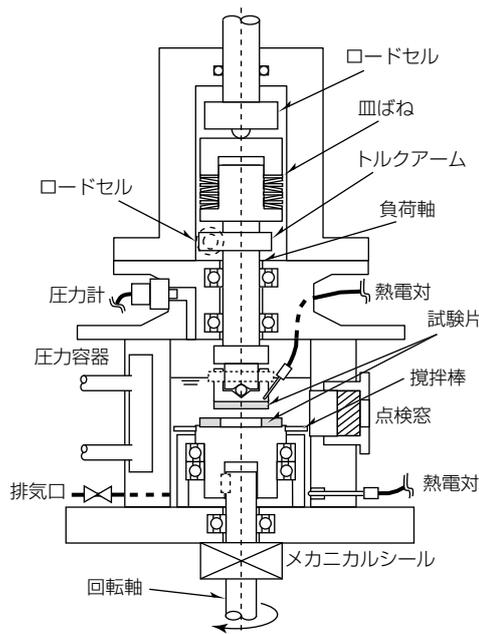


図1. 試験装置の構造

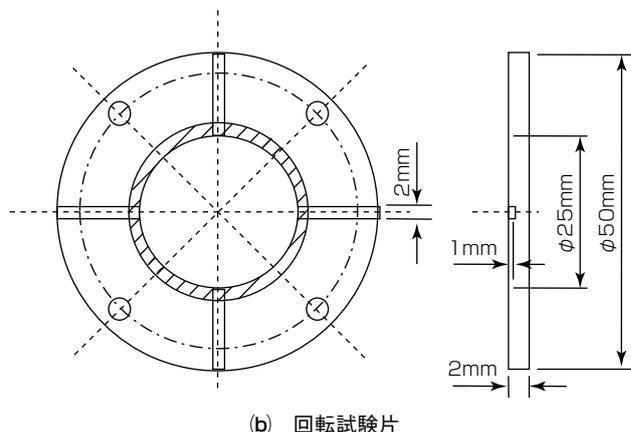
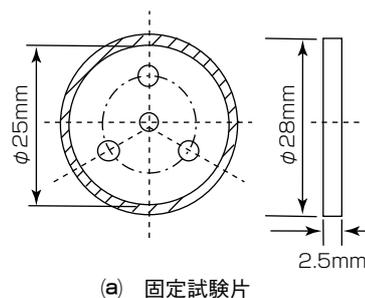


図2. 供試材の形状

表2. 試験条件

雰囲気温度	298K
冷凍機油の質量比率	10wt%
すべり速度	2.8m/s
負荷	100N/minのステップ荷重
データサンプリングレート	5/s
しゅう動面積	110mm ²

回転試験片が回転すると、給油溝を介してしゅう動面に冷媒と冷凍機油の混合液が供給される。しゅう動部は斜線で示したφ25~28mmの平面部分であり、面積は110mm²である。しゅう動面の表面粗度は研削加工によって十点平均粗さで1.0μm以下に設定した。固定試験片にはネズミ铸铁を、回転試験片にはダクタイル铸铁を使用した。

3.3 試験条件

試験条件を表2に示す。压力容器に液状態の冷媒と冷凍機油を冷凍機油の質量比率が10wt%になるように封入し、雰囲気温度を298Kに温調した。このとき压力容器内の圧力は表1に示す飽和蒸気圧となる。無負荷の状態でもモータを回転し、しゅう動部のすべり速度が2.8m/sに到達した後、試験片への負荷を開始した。しゅう動部への負荷は1分間に100Nずつ増加するステップ荷重とし、摩擦係数が急激に上昇する点で焼き付きが発生したと判断した。

4. 試験結果

図3に一例としてHFO-1234yf環境での荷重と摩擦係数及び固定試験片温度の関係を示す。荷重が1,300N以下では摩擦係数が0.08程度で安定しているが、1,400Nに到達すると摩擦係数が急激に上昇したため試験を停止した。固定試験片の温度は荷重の増加に比例して高くなり、焼き付き発生時には急激に上昇している。また、压力容器下部の冷凍機油温度は荷重の増加とともに若干上昇傾向にあるが固定試験片の温度と比較すると小さい。どの冷媒でも同様に焼き付き直前には温度が急激に上昇していることを確認した。この試験では摩擦係数が急激に上昇したときに焼き付きが発生したと判断し、このときの荷重を焼き付き荷重と定義した。

図4に各種冷媒環境での焼き付き荷重を示す。不飽和結合であるHFO-1234yf環境での焼き付き荷重はHFC-134aよりも高いことが分かる。これら冷媒の分子構造の違いを比較してみると、フッ素数と水素数は同等で、炭素数と二重結合の有無に差がある。一方、炭素数がそれぞれ等しいR1270とR290の場合、R1270の方がR290よりも焼き付き荷重が大きい。これらの結果から、二重結合の有無が冷媒環境での耐焼き付き性に影響を及ぼすと考えられる。

ここで、二重結合を含む炭化水素は金属表面への吸着によって還元反応を抑制すること⁽³⁾、同一炭素数の化合物で二重結合を持つ化合物の方が二重結合を持たない化合物よりも酸中での鉄腐食の抑制効果が高いこと⁽⁴⁾などが言われ

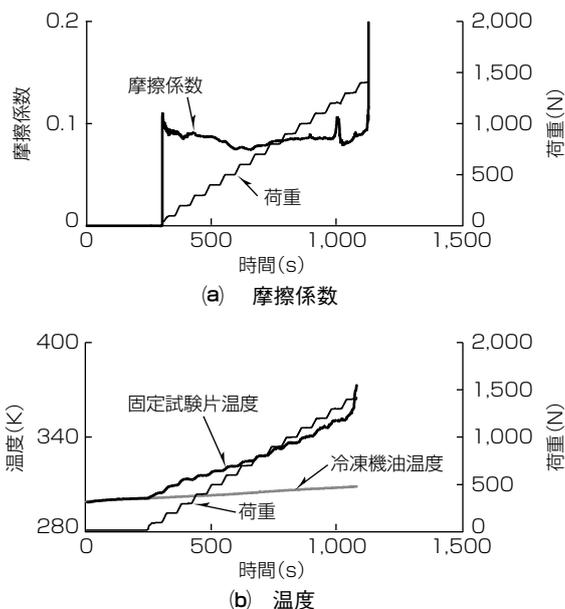


図3. 摩擦係数と固定試験片温度

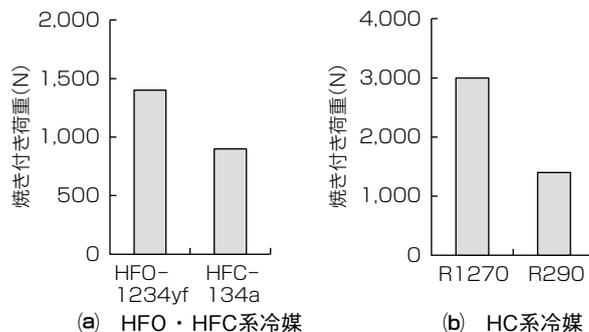


図4. 焼き付き荷重

ている。これらは二重結合の効果によって炭化水素が安定な金属表面へ化学吸着するためと考えられている。なお、吸着には物理吸着と化学吸着の2種類がある。物理吸着はファン・デル・ワールス力によるものであり、化学吸着は吸着分子と固体表面との間に電荷の移動がある化学結合によるもので、一般に高い温度で発生することが知られている⁽⁵⁾。これらのことから、二重結合を持つ冷媒環境での焼き付き試験中のしゅう動部では次に示す現象が起きていると考えられる。まず、しゅう動によって真実接触面で活性な新生面が現れる。次に、ファン・デル・ワールス力によって冷媒が新生面へ物理的に吸着し、摩擦熱を受けて電荷の移動が発生して化学吸着膜を生成する。ここで、しゅう動面への冷媒と冷凍機油の吸着のしやすさについて考える。HFO及びHFC冷媒とともに使用したアルキルベンゼン油は極性が低く、極性の高い冷媒が選択的にしゅう動面へ吸着する⁽⁶⁾。一方、HC系冷媒が無極性であることに対してPAG油は極性が高い。したがって、冷凍機油がしゅう動面に吸着するが、R1270については二重結合の反応性の高さによって、冷媒の吸着も起きていると考えられる。

5. しゅう動面分析

各種冷媒環境下での耐焼き付き性に影響を与える因子を明らかにするため、それぞれの冷媒環境で行った焼き付き試験後の回転試験片の表面の元素をTOF-SIMS(Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry, 飛行時間二次イオン質量分析法)によって分析した。表3に分析条件を、図5に焼き付き試験後のディスク写真を示す。図5に示すように、しゅう動面と非しゅう動面の2か所を分析した。試験片は焼き付き試験後にアセトン液中で超音波洗浄した。図6に試験片ごとの非しゅう動面としゅう動面のフッ素イオン含有量を示す。

図6に示すようにHFO-1234yf環境下で試験を行った回転試験片ではHFC-134a環境下の場合よりも非しゅう動面に対するしゅう動面でのフッ素イオン量比が大きい。フッ素は反応性が極めて高く、また、常温常圧では気体であるため、試験片上で化合物になっているフッ素が検出されたと考えられる。二重結合を持つHFO-1234yfは金

表3. 分析条件

分析モード	質量スペクトル
1次イオン	Ga+
2次イオン極性	陰性
質量範囲	1~2,000
分析面積	100×100(μm)
分析時間	5分

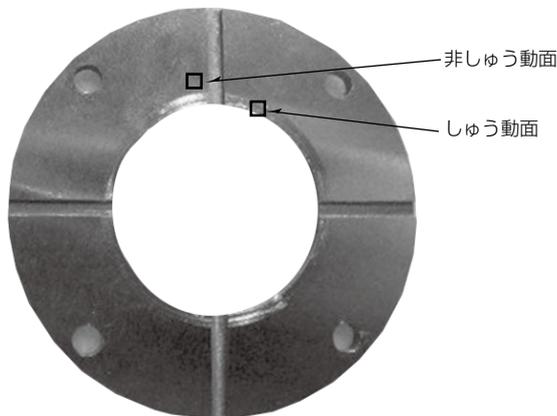


図5. 焼き付き試験後の試験片表面

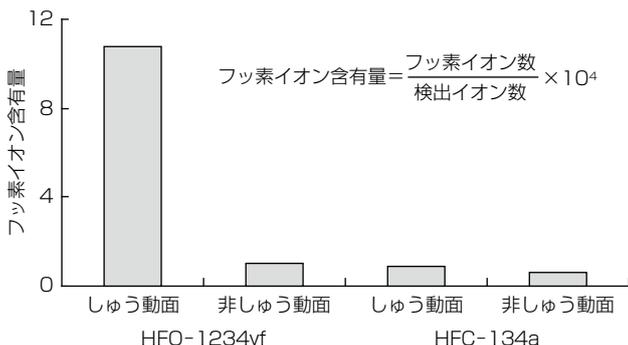


図6. フッ素イオン含有量の分析結果

属面への吸着性が強いいため、4章で述べたとおり、しゅう動中に試験片に物理吸着膜を形成し、その膜が摩擦熱によってしゅう動面との間に電荷の授受を発生させることで化学吸着膜としてフッ素化合物層を形成したと考えられる。この分析でフッ素化合物の同定には至らなかったが、AkramらによればHFO-1234yf環境での鑄鉄同士のしゅう動によってしゅう動面にフッ化鉄(Ⅲ)と、鉄-フッ素結合の有機物が確認されている⁽⁷⁾。この研究でもこれらの化合物が形成されていると推測する。

6. むすび

冷媒の分子構造に含まれる不飽和結合が冷媒のしゅう動特性に与える影響について検討した。HFO・HFC系冷媒としてHFO-1234yfとHFC-134a, HC系冷媒としてR1270とR290とに着目し、非相溶油と混合した場合のこれら冷媒の焼き付き試験を実施した。また、試験後のしゅう動面の分析から得られた結果の考察を試みた。その結果、次の知見を得た。

- (1) 今回の試験条件で、不飽和冷媒であるHFO-1234yfは飽和冷媒であるHFC-134aよりも耐焼き付き性に優れている。R1270とR290の比較も同様であった。
- (2) HFO-1234yf環境下で使用した試験片のしゅう動面からはHFC-134aよりも多量のフッ素イオンが検出された。しゅう動面上でフッ化物層が形成されたと考えられる。

参考文献

- (1) Akasaka, R., et al.: JSRAE Thermodynamic Table Vol.3 HFO-1234yf, Japan Society of Refrigerating and Air Conditioning Engineers, 1 (2010)
- (2) Minor, B., et al.: HFO-1234yf Low GWP Refrigerant Update, Proc. of the 19th International Compressor Engineering Conference, 2349 (2008)
- (3) Zucchi, F., et al.: The Inhibiting Action of Organic Compounds with Multiple Bonds, Proc. of 3rd European Symposium on Corrosion Inhibitors, 121 (1971)
- (4) 荒巻国次, ほか: 二重結合をもつ化合物による酸中の鉄腐食の抑制, 防食技術, 29, No.9, 437~442 (1980)
- (5) 小西誠一, ほか: 潤滑油の基礎と応用, コロナ社, 53 (1992)
- (6) 夏目喜孝, ほか: 代替冷媒仕様カーエアコンとトライボロジー, トライボロジスト, 40, No.9, 718~723 (1995)
- (7) Akram, M.W., et al.: Lubricity of Environmentally Friendly HFO-1234yf Refrigerant, Tribology Int., 57, 92 (2013)