

代替冷媒用冷凍機油の開発について

New Type Refrigeration Lubricants for Alternative Refrigerants

高木 実*

Minoru Takagi

1. はじめに

特定フロンであるCFCが今年度末に生産等が全廃される。また、過渡的物質のHCFCについても、2020年に一部の用途を除き生産の原則全廃が決定されている。しかし、その後の締約国会合でHCFC全廃時期の繰上げが提案されており、1995年11月の第7回締約国会合ではHCFCの実質的全廃時期が前倒しとなることが予測されるため、代替冷媒技術の開発は一層急務となっている¹⁾。

これらの規制フロンは、冷凍空調機器の冷媒、断熱材の発泡剤、不燃性噴射剤としてのエアゾール、そして各種精密機械部品等の洗浄剤やドライクリーニング溶剤等々に使用され、現在の文明社会の基盤を支えてきた。その中で、特に冷凍空調機器は、我々が豊かで快適な生活を送るために必要不可欠なものとなっている。冷凍機油は、冷凍空調機器の心臓部である圧縮機を円滑に運転するために使用される潤滑油である。この冷凍機油は、冷凍システム内を常に冷媒と共存状態で循環使用されているため、冷媒の種類（特性）によって冷凍機油としての性能特性が大きく左右される。従って、フロン規制に伴う代替冷媒の開発動向は、我々潤滑油メーカーにおいても代替冷媒対応の冷凍機油をいち早く開発し、市場に投入するために重要なことである。

規制フロンの代替冷媒としては、オゾン破壊係数がゼロの塩素を含有しないHFC類が有力候補として検討されており、産業用冷凍機ではODPもGWPもゼロの自然系冷媒であるアンモニアも代替冷媒として見直され、評価が進められている²⁾。しかし、これらの代替冷媒は、従来のCFCやHCFC冷媒に使用されてきた鉱油やアルキルベンゼン等に相溶しないことから、

代替冷媒に適合する新たな冷凍機油が必要となり、約10年前から開発検討が進められている。

その中で、CFCの代替冷媒技術開発については、既にHCFCやHFC系への代替冷媒の実用化が成されており、今年度末全廃に向けて切替えが急速に進められている。HCFCについては、低温から中高温の冷凍空調機器に渡って適用されるため、様々な分野で幅広く使用されている。従って、HCFCの代替冷媒利用技術の開発は多岐の分野に関連して評価検討が必要となる。現在、日米欧の冷凍空調機器メーカーが中心となって代替冷媒評価プログラム（AREP：Alternative Refrigerants Evaluation Program）の中で国際的に協力して実用化技術開発の評価検討が進められている¹⁾。

本稿では、各分野における代替冷媒技術の開発対応状況を鑑みて、CFC代替冷媒についてはカーエアコン及び電気冷蔵庫用冷凍機油の実用化に至る開発経緯の概略を紹介する。また、HCFC代替冷媒については空調用（ルームエアコン、パッケージエアコン）冷凍機油に対する潤滑設計の考え方と開発検討状況を紹介する。

2. カーエアコン用冷凍機油について

代替冷媒としては、ODPがゼロで、他の代替冷媒と比べて物理特性がCFC12に近いことと、冷媒補充の観点から、HFC134aが世界的に統一冷媒として採用された。そして、産業界のトップを切って1991年から本格的に量産化が進められた。国内の新車搭載においては、1994年末でCFC12からHFC134aに切替えが終了している。

冷凍機油としては、基本特性である冷媒との相溶性的の観点から、HFC134aと相溶するポリアルキレンジリコール（PAG）、エステル、炭酸エステル（カーボネート）、フッ素化油等の合成油が検討された。その中でPAG系油が先行して開発が進められた。その理

* 出光興産㈱潤滑油部潤滑技術二課チーフエンジニア
〒100 東京都千代田区丸の内3-1-1

由として、①CFC12用ロータリーカーエアコン、HC FC22用ガスエンジンヒートポンプ（GHP）及びヘルム冷凍機に使用実績がある。②HFC134aと相溶することが比較的早い時期に確認された。③必要に応じて自由に粘度が調整できる。等が挙げられる³⁾。

市販PAG（片末端PAG）はHFC134aとの相溶性が十分でなく、精製度が不十分であるため安定性に影響を与えることから、精製度の見直しと併せ各種構造の変性PAGが検討された。この際、市場では相溶性向上のために末端をエステル結合やカーボネート結合させた変性PAGが検討されたが、水分混入下で加水分解が生じて金属腐食を起こす可能性があること。また、軸受疲労寿命に影響することがラボ的に確認されている。しかし、末端を最適なアルキルエーテルに変性することで、相溶性向上のみならず、安定性向上（加水分解しない構造）、更に、吸湿性を低下させることができ可能となった⁴⁾。

エステルの特性は後述するが、分子中にエステル結合を含むため、吸湿した水分量に相応して加水分解し、カルボン酸を生成して金属腐食や劣化を促進させる。（末端エステル化PAGと同様）。

また、カーボネートも構造上加水分解を起こす。エステルと異なるところは脂肪酸を用いていないため、加水分解によって腐食性の有機酸を生成することはないが、代わりにアルコールと非凝縮性のCO₂ガスを生成することが知られている。従って、長期的な信頼性に不安がある。カーエアコンシステムは、低圧ゴムホースからの水分混入が避けられないため、水分混入下で安定性に優れること（加水分解しない組成であること）が性能特性面から必要不可欠である。表1に市場検討油のシールドチューブテストによる安定性評価結果を示す。

その後、米国ではHFC134aとの相溶性を除外して、

片末端PAGが再度検討されてきたが、特にアルミ材に対する耐摩耗性や疲労寿命が劣ること、更に構造によっては有機材料との適合性に問題がある等が挙げられ、過酷な条件で長期間使用されることを踏まると信頼性の面でまだまだ不安要素が残されている。

この様な結果から、PAGの中でも高精製度で安定性が高く、HFC134aとの相溶性に優れ、且つ、潤滑性及び有機材料との適合性等にも優れる基油としてバランスのとれた最適構造の両末端アルキル変性PAGが選定された。そして、世界の殆どの自動車メーカー及びコンプレッサーメーカーから、カーエアコン用冷凍機油として要求特性を最も満足する合成油として評価され、1991年の本格量産当初から採用された。また、レトロフィットにおいても、両末端アルキル変性PAGで対応可能であることが実機で確認され、初充填油と併せて世界的に使用されている。

3. 電気冷蔵庫用冷凍機油について

家庭用電気冷蔵庫の保証期間は5年間であり、平均買替え期間は10年前後と長い。しかも、昼夜を問わず連続運転を強いられる製品でもあるため、長期間に亘り信頼性を確保することが最も重要なことである。従って、冷凍機油としては、特に摺動部の潤滑性に優ることが必要である。また、圧縮機にモーターが内蔵されているため電気絶縁性が要求される。HFC134a用電気冷蔵庫には、この電気絶縁性の要求特性からエステルが主体に開発検討されてきた。その過程において、キャピラリー（銅製毛細管）詰まりと摺動部の潤滑性不良の問題が課題となつた⁵⁾。このことは、エステルがアルコールと脂肪酸との脱水縮合物であり、この縮合反応が可逆的であるため、本質的に加水分解を避けることができないことに起因している。

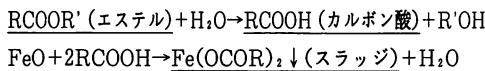
エステルが加水分解すると次式のようにカルボン酸

表1 市場検討油の安定性評価結果

<条件>@175°C×10日、冷媒：HFC-134a、触媒：Fe, Cu, Al

| | 変性 PAG | | 末端エステル化PAG | | ポリオールエステル | | 鉱油 | |
|---------------------------|------------|------------|------------|-----------------|------------|-----------------|------------|------------|
| | 水分無 | 飽和水分 | 水分無 | 飽和水分 | 水分無 | 飽和水分 | 水分無 | 飽和水分 |
| 油外観 ASTM 触媒外観 | L0.5 良好 | L0.5 良好 | L0.5 良好 | L0.5 Fe : 黒変 | L0.5 良好 | L0.5 Fe : 黒変 | L0.5 良好 | L0.5 良好 |
| スラッジ有無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 |
| 全酸価 mgKOH/g | <0.5 | <0.5 | <0.5 | 2.4 | <0.5 | 4.1 | <0.5 | <0.5 |
| 油中金属 (Fe, Cu, Al) ppm. | <1 | <1 | <1 | Fe : 6 | <1 | Fe : 18 | <1 | <1 |

が発生（全酸価の上昇）し、金属腐食が生じる。また、生成した金属石鹼は構造粘性を有するため油中に溶解できずにスラッジとして析出し易い。



更に、塩素系化合物等が残留していると加水分解が促進される。そこで、加水分解を促進する要因を特定し、抑制対策のための様々な見直し検討が進められた。先ず、油剤の面からは、加水分解安定性を考慮したエステル構造の検討を行ない、ヒンダードアルコールを使用したポリオールエステルで精製度の高いものが選択された。また、加水分解抑制剤についても評価が進められた。

これは、加水分解によって発生した遊離脂肪酸を捕捉、中和する目的で添加され、一般的にエポキシ系化合物が使用される。しかし、このエポキシ系化合物は系内の水分とも中和反応を起こし、重合スラッジ化する可能性があるため、酸捕捉物や水和物が冷媒雰囲気で油中に溶解し、スラッジ化しにくいタイプの添加剤を選択することが重要である。何れにしても、油剤の改良だけでは長期的な信頼性の確保ができないため、エステルを使いこなすための周辺技術の改良・改善が進められた。つまり、エステルの特質である加水分解に関連して生じるキャピラリー詰まりの防止と潤滑性向上対策が施された。その内容は次のとおりである。

①水分管理

②コンタミ物質（電気冷蔵庫の製造工程で使用される切削油・プレス油・防錆油や洗浄油等の加工油剤）の影響確認

③④併せ、エステルの加水分解を促進する加工油剤の見直しと徹底したコンタミ濃度の管理（洗浄方法の改善）の実施

③摺動部材料の見直し（エステルの腐食摩耗対策）

④各種部品材料の見直し（材料からの抽出物削減）

これらの検討から、吐出温度の低いレシプロタイプについては長期間の実機システムによる信頼性試験の確認によって実用化が可能となり、1993年末から市場に投入されている。そして、今年度末全廃に向けて世界的に切替えが着実に進められている。最近の技術動向としては、省エネ対応から低粘度化の検討が進められており、潤滑性向上の課題から、エステル構造の違いによる検討が行われている。

一方、ロータリータイプについては、吐出温度が高く潤滑条件が厳しいため、レシプロタイプ以上に潤滑

性向上とキャピラリー詰まり改善の検討が必要であり、これらの検討評価が継続進められている。

そのため、ロータリータイプの対応としては、一部のメーカーを除いて暫定的にHCFC22/鉱油あるいはアルキルベンゼンで実用化されているのが現状である。

4. 空調用冷凍機油について

空調用冷凍機は、代替冷媒としてHFC混合冷媒であるR407c及びR410A,Bが有力候補として検討が進められている。このR407cとR410A,Bは、代替冷媒として一長一短の特性を持ち合わせており、どちらの冷媒がどのような機種で使用すべきか機械メーカーで評価が進められている状況である。何れにせよ、どちらの冷媒が選定されても、基本特性が変わらない適応力のある冷凍機油を開発することが必要と考える。このことは、機械メーカーの長期間に亘る様々な評価検討の削減に寄与できるからである。

空調用冷凍機油の候補としては、電気冷蔵庫で得られた知見を基にエステルが主体に検討されてきた。しかし、ローター用電気冷蔵庫と同様に潤滑性不足とキャピラリー詰まりによる冷却不良の懸念が最大の課題となり、信頼性を向上していくために油剤の見直しを含めて様々な評価検討が進められている。

空調用冷凍機油の使用環境が電気冷蔵庫と大きく異なるところは、屋外での据付け、補修工事においてシステム内への空気や水分の混入が避けられないことである。また、工事期間が長く、配管も長いために空気や水分の管理徹底が難しいことである。空気は真空引きによって、ある程度管理可能であるが、システム内に混入した水分（空気の凝縮水含む）については完全に除去することは現実的には困難である⁶⁾。更に、10年間以上も使用されることから長期的な信頼性を確保するためにも油剤の選定は極めて重要なことである。

従って、油剤選定においては、この様な使用環境を十分に踏まえて、冷凍機油に必要不可欠な性能は何か、また、使用条件から冷凍機油（合成油）の特質が空調用冷凍機に対して致命的問題と成り得ないかを見極めることが重要である。事実、前述したカーエアコンやレシプロ用電気冷蔵庫の冷凍機油の開発においても、市場での様々な使われ方を踏まえた評価検討を行い、最適な油剤が選定してきた。このことは、空調用冷凍機油の開発においても例外ではない。従って、空調用冷凍機の使用環境を考慮して、致命的問題を起こさない、信頼性の高い油剤を開発することが重要と考え

る。

この様な背景から、加水分解を起こさない新しい油剤の評価検討も進められているため、ここでは、当社で開発した新規エーテルの性能特性について紹介する。

4.1 基材選定の考え方

冷凍機油に対する要求特性は、用途によって大きく異なる。その理由は、冷媒の種類、コンプレッサの形式、運転条件、モーター内蔵の有無（密閉式か開放式か）、据付け・補修時の作業方法やオイル交換有無等のアフター管理方法等々が異なるためである。

前述したように、空調用冷凍機については据付け・補修時に水分管理の徹底を行うことが現実上困難なために、水分混入による影響を受けない基材を使用することが重要なことである。

HFC134a対応のカーエアコンや電気冷蔵庫の冷凍機油の開発で検討された候補基材の特性を考えると、PAGは誘電率が高く、電気絶縁性の指標となる体積抵抗率が低いため、モータの漏れ電流を増大させる要因となる。従って、モーター内蔵の空調用冷凍機への適用は難しい。

エステルは前述したように、水分が存在すると加水分解反応が生じる。特に、ロータリーコンプレッサーのように冷凍機油が高温状態に晒される機器においては、加水分解する可能性が高くなる。尚、原料の脂肪酸の構造を変更することで加水分解安定性を向上させることも可能であるが、本質的に加水分解を停止させることはできない。カーボネートも前述したように加水分解によってアルコールと非凝縮性のCO₂ガスを生成することが知られているため長期間の信頼性確保の面で不安である。

また、フッ素化油も候補油剤として挙げられたが、高価であるために実用的でない。

4.2 新規エーテルの特性について

空調用冷凍機油の使用環境を考えると、エステルやカーボネートの使用は構造上の特性から加水分解に対して万全の対策を講じる必要があり、現状のシステムや管理状態での使用は難しいと考える。そこで、長期間の使用を前提とし、かつ、水分混入の避けられない空調用冷凍機のシステムにおいては、加水分解しない油剤を使用することが必要不可欠と考える。

当社で開発した新規エーテルの特性を表2に示す。構造上の特徴は次のとおりである。

①重合物であるため、基本特性を変えずに粘度調整が可能である。また、重合比を変更することで、各種H

表2 新規エーテルの特性

| | | |
|-----------------------------|-------------------------------------|------------------------|
| 粘度(40°C) mm ² /s | 68 ^{*1} | |
| 粘度指数 | >65 | |
| 流動点 °C | <-35.0 | |
| 体積抵抗率(R.T.) Ωcm | 10 ¹³ ~ 10 ¹⁴ | |
| R407c | 高温 | >+50 |
| 臨界溶解温度 °C | 低温 | <-50~+20 ^{*2} |

* 1) 粘度は重合物のため自由に調整可能である上記表はVG68の例である。

* 2) 臨界溶解温度は重合比を変更することで自由に調整可能である。

FC混合冷媒との相溶性を調整できる。

②エーテル系であるが、エステルと同等以上の電気絶縁性を有する。

③エーテル系で分子中にエステル基を含まない構造のため、加水分解による弊害がなく、キャビラリー詰まりを起こしにくい。

イ) 水分混入に伴う、加水分解によるスラッジの生成がない。

ロ) 加水分解を促進するコンタミ物質の影響が少ない。

④加水分解しないため、ドライヤー無しで使用できる可能性が高い。

⑤酸化安定性についてはエステルに劣るが、従来の鉛油と同等レベルである。空気雰囲気でないシステムのため、微量の残存空気が有っても酸化防止剤の添加で実用性能上問題ない。

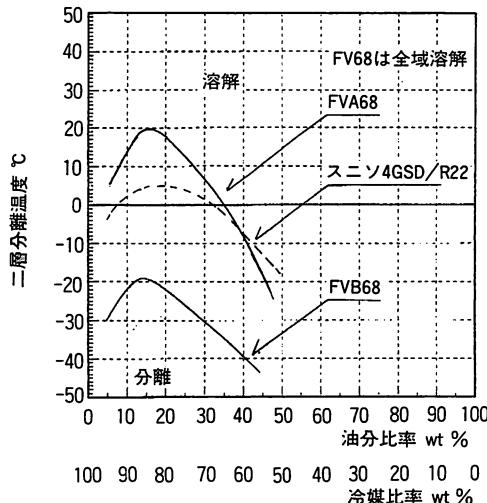


図1 新規エーテルとR407cとの臨界溶解度曲線

(1)HFC混合冷媒との相溶性

図-1に新規エーテルの重合比を変更した各種試作油とR407cとの臨界溶解度曲線を示す。各種試作油は同一粘度であるが、R407cとの相溶性(FVA68<FVB68<FV68の順で相溶性が良い)が異なっている。つまり、重合比を変更することで冷媒との相溶性を自由にコントロールできることを示している。

これらの試作油は、いずれも重合比が異なるだけで骨格構造が同一のため、基本特性は変わらない。この点が、重合物である新規エーテルの特長の一つである。エステルは単一物質であるため、冷媒との相溶性を変えるためには原料を変更する必要がある。従って、原料脂肪酸が変わるため、空調用冷凍機油の基本特性の一つである加水分解安定性が異なってくる。

(2)安定性

空調用冷凍機油の使用環境を鑑みて、空気及び水分混入下における安定性評価をオートクレーブ試験で行なった。その評価結果を表3に示す。

新規エーテルは、水分500ppm、空気200Torrの条件下でも全酸価の上昇は鉛油よりも少なく、油の劣化は殆ど認められない。また、体積抵抗率の低下傾向もエステルより少ないことが確認された。

一方、エステルの著しい全酸価の上昇は、基油の加水分解に起因しているものと考えられる。

(3)耐コンタミ性

HCFC22代替冷媒の空調用冷凍機油の候補としては、モーター内蔵による電気絶縁性の観点からエステルが主体に検討されてきたが、前述したように、キャピラリー内部に不溶性の析出物による閉塞の危険性がある。この析出物は、エステルの加水分解による金属石鹼、モータ巻線の滑材、有機材料からの抽出物や製造工程で使用される加工油剤等の残存に起因するものと推察される。エステルを使いこなすためには、加水分解の抑制対策として水分及び加工油剤の管理レベルの確認徹底が重要となる。しかし、空調用冷凍機は据付け・補修時において水分混入が避けられないことから、システムの見直しやアフター管理基準の徹底を含め、様々な条件での長期間の信頼性の検討が必要となる。

何れにしろ、キャピラリー詰まりはシステムの寿命を決める最大の要因であるため、このキャピラリー詰まりの問題を対策することが最も大切なことである。ところが、現状ではキャピラリー詰まりを再現評価する試験方法がなく、長時間の実機耐久試験に頼らざるを得ないのが実態である。そこで、短時間でキャピラリー詰まりを再現評価できる試験機を開発し、耐コンタミ性の評価を行った。キャピラリー詰まり試験機の概略図を図-2に示す。実験は、1日1回10から12時間の連続運転を行ない、キャピラリー詰まりが発生する

表3 オートクレーブ試験による安定性評価結果

<条件>@175°C×30日、油/HFC-134a=200cc/40g、触媒: Fe板、Cu板

| 供 試 油 | 水分量 ppm | 空気 Torr | 動粘度 (40°C)cSt | 全酸価 mgKOH/g | 体積抵抗率 (R.T.)Ω・cm |
|-------------------------------|------------|------------|------------------|----------------|----------------------|
| 新規エーテル /HFC134a | 10 | 200 | 56.35 | 0.025 | 6.1×10^{12} |
| | 500 | 10 | 56.65 | 0.042 | 2.2×10^{12} |
| | 500 | 200 | 56.77 | 0.045 | 1.8×10^{12} |
| | 新油値 | | 56.78 | 0.012 | 6.9×10^{13} |
| 市場検討 ポリオールエステル /HFC134a | 10 | 200 | 48.44 | 0.031 | 4.5×10^{12} |
| | 500 | 10 | 48.92 | 1.178 | 5.3×10^{11} |
| | 500 | 200 | 49.18 | 1.423 | 4.2×10^{11} |
| | 新油値 | | 49.29 | 0.014 | 7.5×10^{13} |
| 鉛 油 /HCFC22 | 10 | 200 | 54.93 | 0.036 | 3.6×10^{13} |
| | 500 | 10 | 54.44 | 0.129 | 2.6×10^{13} |
| | 500 | 200 | 54.40 | 0.142 | 1.9×10^{13} |
| | 新油値 | | 55.21 | 0.005 | 4.2×10^{14} |

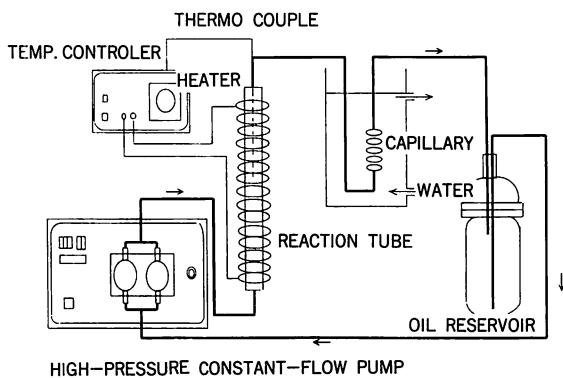


図-2 キャピラリー試験機の概略図

までのポンプの圧力を測定した。運転終了後から次の運転開始まで室温に保持されるため、試験開始時10分程度は反応管を加熱せず、圧力のみを測定し、その時の最大圧力を始動時の最大圧力とした。また、定常状態である運転終了前100分間の平均圧力を運転時の平均圧力とした。ポンプの最大吐出圧力である25MPaを越えた時点まで試験を継続した。

供試油及び試験条件は、次のとおりである。

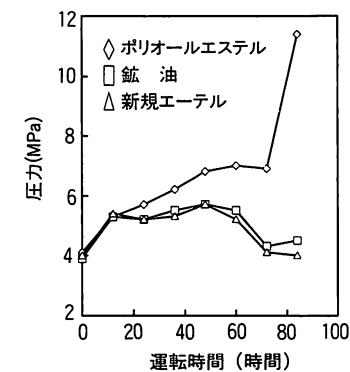
①供試油

- a) 当社新規エーテル+コンタミ物質(2%)
- b) 市場検討ポリオールエステル+コンタミ物質(2%)
- c) HCFC22用鉱油+コンタミ物質(2%)

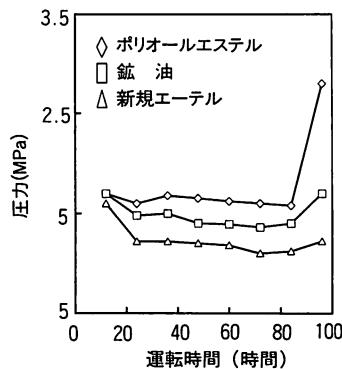
②コンタミ物質；切削油、防錆油、絞り油、組付油

③試験条件

- a) 使用キャピラリー；長さ2mの銅製キャピラリー(内径0.65mmΦ、外形2mmΦ)
- b) 供試油量；400g
- c) 流速；5mL/分
- d) 反応管温度；250°C
- e) 反応管内充填触媒；FC20切粉(20g)



(1) 始動時の最大圧力



(2) 運転時の平均圧力

試験条件：油400g、流速5mL/分、反応管温度250°C、触媒FC20

図-3 キャピラリー詰まり試験結果

f) 油タンクは空気中に開放、キャピラリーは水で冷却

図-3にキャピラリー詰まり試験機での各供試油における始動時の最大圧力、運転時の平均圧力の変化を示す。エステルは96時間目で運転時の平均圧力が急上昇し、その後始動時の最大圧力が25MPaを越えたため、試験を中止した。但し、鉱油と新規エーテルにおいては、このような圧力上昇は認められなかった。エステ

表4 キャピラリー詰まり試験後の油剤の性状分析結果

| 供 試 油 | 試験項目 | 新 油 | コンタミ混入油 | 48時間後 | 84時間後 |
|-------------------|-------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 新規エーテル | 動粘度(@40°C) mm ² /s | 66.87 | 63.89 | 64.19 | 60.17 |
| | 全酸価 mgKOH/g | 0.005 | 0.021 | 0.055 | 0.101 |
| | 電気絶縁性(R.T.) Ωcm | 5.3×10^{13} | 1.1×10^{12} | 3.9×10^{12} | 1.4×10^{13} |
| 市場検討 ポリオールエステル | 動粘度(@40°C) mm ² /s | 76.34 | 71.65 | 71.86 | 71.37 |
| | 全酸価 mgKOH/g | 0.038 | 0.022 | 0.066 | 0.121 |
| | 電気絶縁性(R.T.) Ωcm | 5.4×10^{12} | 4.4×10^{11} | 7.1×10^{11} | 4.5×10^{12} |
| 鉱 油 | 動粘度(@40°C) mm ² /s | 55.14 | 52.19 | 64.19 | 60.17 |
| | 全酸価 mgKOH/g | 0.010 | 0.027 | 0.032 | 0.030 |
| | 電気絶縁性(R.T.) Ωcm | 6.0×10^{14} | 7.2×10^{12} | 7.9×10^{12} | 6.8×10^{12} |

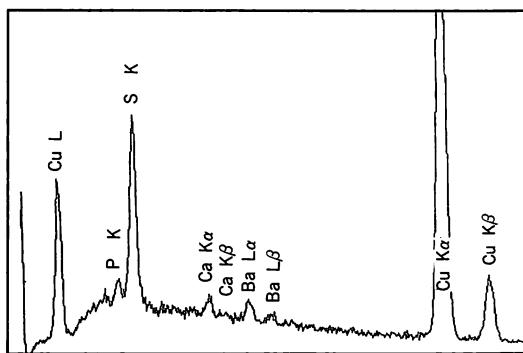


図-4 キャピラリー内面の元素分析結果
(ポリオールエステル)

ルの圧力上昇原因を究明すると共に試験後の油剤の特性を確認するために、性状分析とキャピラリー内面の元素分析を実施した。(表4及び図-4参照)

結果の内容は、次のとおりである。

①試験後の分析結果で大きな粘度上昇が観測されなかったことから、この圧力上昇はキャピラリー詰まりによるものと結論付けられる。尚、始動時の最大圧力の上昇が大きいことから、運転休止中室温に放置されている間にキャピラリー内に反応物が堆積したものと推定される。

②いずれの油剤もコンタミ物質が混入すると電気絶縁性の低下が認められた。これは、コンタミ物質中の金属分に起因しているものと推察される。

③全酸価の上昇は、エステルは加水分解によるものが主体と考えられる。また、鉛油及び新規エーテルは酸化劣化によるものと考えられる。ここで、油剤の酸化劣化であるか、コンタミ物質の酸化劣化であるかは不明であるが、安定性を考えるとコンタミ物質の酸化劣化による全酸価の上昇が大きいものと推察される。

④エステルのEDXによるキャピラリー内面の元素分析の結果から、コンタミ物質中の硫黄、Ba, Caが検出された。しかし、鉛油及び新規エーテルは、硫黄は検出されたがBa, Caは検出されなかった。

更に、キャピラリー詰まり原因物質を明確にするため、コンタミ物質を10%混入させた油剤でオートクレーブ試験を実施した。試験はHFC134a霧囲気、温度200°C、時間7日の条件で行なった。その結果、エステルにおいては白色沈殿物を生じることが分かった。沈殿物の赤外線分光分析を実施したところ、Ba, Caのカルボン酸塩及び炭酸塩と推定される吸収が認められた。これらのことから、金属カルボン酸塩がキャピ

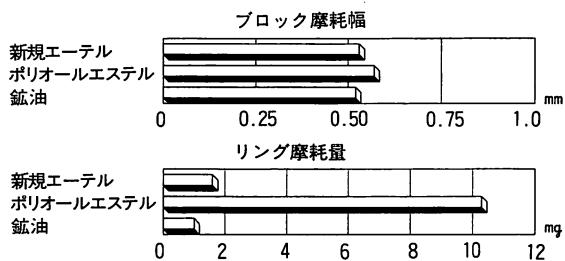
ラリー詰まりの原因物質の一つであることが確認できた。尚、新規エーテルでも沈殿物は認められず、油分の赤外線分光分析では異常な吸収は確認されなかった。

以上の結果から、エステルは加水分解によって生成したカルボン酸の分子量が大きいため、コンタミ物質中の金属分との反応によって構造粘性を有する金属石鹼を生成する。そのために、油中に溶解できず低温部のキャピラリーで析出したものと推定できる。冷媒霧囲気でも、前述の結果と同様の挙動を示すことを確認している。また、実機システム耐久試験においても、キャピラリー詰まりに対して、新規エーテルの方が耐コンタミ性に優れることが確認されている。

これらのことから、空調用冷凍機の使用環境を踏まえると、エステルでの使用は加水分解抑制が不可欠であり、システム内にドライヤーの設置が必要である。その反面、新規エーテルは充填時に水分管理することで、ドライヤーの設置をしなくても信頼性を確保できる可能性が十分にある。機種にもよるが、ドライヤーは冷媒の流れによる振動等によって粉碎する可能性があり、粉碎すると潤滑性不良やキャピラリー詰まりにも影響を与えることが予測されるため出来るだけ使用しないことが好ましい。

(5)潤滑特性

R407cのようなHFC混合冷媒は塩素を含有していないため、従来のHCFC22/鉛油の系と比較して潤滑性が劣ると見なされている。特に、すべり摩擦の多いロータリーコンプレッサーでは、摺動部の材料見直しが必要不可欠となってきている。そこで、それら潤滑部分を実験室的に再現し、冷媒/冷凍機油系の潤滑性評価試験を行なった。最も過酷と見なされているベーン/ローラー間の潤滑を密閉式ブロックオンリング摩



試験条件：荷重；300N, 温度；100°C,
時間；240min, 回転速度；1.0m/sec,
試験材；ブロック/リング＝SKS3/SNCM220H,
新規エーテル、ポリオールエステル/HFC134a,
鉛油/HCFC22

図-5 密閉式ブロックオンリング摩擦試験結果

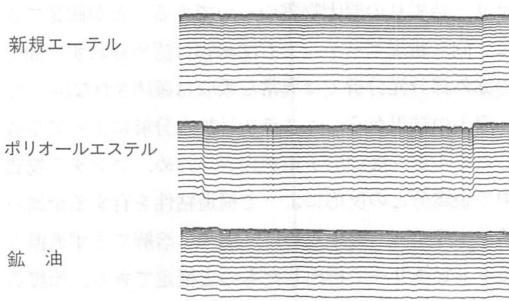


図-6 リング摩擦面の形状

擦試験機にて評価した。図-5に試験後のブロック摩耗幅及びリング摩耗量を示す。また、図-6にリング摩耗面の形状を示す。

HCFC22/鉱油系は摩耗も少なく、摩耗面の形状も良好であるが、HFC系冷媒/エスチルの系においてはリング摩耗量が極端に多くなっており、摩耗面に微小なかじりが生じていることが分かる。一方、HFC系冷媒/新規エーテルの系では、摩耗も少なく、摩耗面の形状もHCFC22/鉱油系に近い形態を示しており、合成冷凍機油間においても、その化学構造により潤滑性に大きな差があることが確認できた。

5. おわりに

代替冷媒としてHFC系冷媒が最有力候補として検

討されているが、従来の炭化水素系冷凍機油と相溶しないため新しいタイプの合成油の開発が必要不可欠となっている。そのため、従来の冷媒との組合せでは経験のない特有の問題が生じる可能性がある。そうなると、ラボ評価では実機シミュレーションの確認が困難となり、実機評価でないと冷凍機油としての特性や問題点を把握できないケースが出てくる。

従って、この様な冷媒変更による新しい冷凍機油の開発は、代替冷媒に伴うシステムの開発と必要不可欠の関係で進められなければならない。そして、油剤選定においては、冷媒の種類、コンプレッサー型式や冷凍サイクルの潤滑条件、モーター内蔵の有無、且つ、据付け・施工時やアフターサービス時の取扱い方法等々の使用環境を十分に踏まえて、各々の冷凍空調機器に最適な油剤を選定することが重要であると共にこれらをサポートすることが潤滑油メーカーの使命と考える。

文献

- 森川喜之；冷凍，70(808)106(1995).
- 松浦和彦；PETROTECH, 18(2)160(1995).
- 高木実、金子正人；出光トライボレビュー19, 1136(1992).
- 特開平2-281098、特開平2-305893
- 隅田嘉裕、小西広繁、川口進、増田昇；冷凍，69(800)640(1994).
- 日本冷凍協会編、冷凍空調便覧；VOL. 3(1993).

他団体ニュース

「地球環境研究総合推進費研究成果発表会」について

＜日 時＞ 平成7年10月2日(月)～6日(金)
 〈場 所〉 中央大学駿河台記念館
 (東京都千代田区神田駿河台3-11-5)
 〈内 容〉 オゾン層の破壊、地球の温暖化(I. 現象解明)、総合化研究、その他の地球環境問題、人間・社会的側面から見た地球環境問題、地球の温暖化(II. 影響・対策)、酸性雨、海洋汚染、熱帯林の減少、生物多様性の減少、砂漠化

＜参加費＞

研究発表・パネルディスカッション：無料

＜お申し込み・お問い合わせ＞

締切：平成7年9月15日

(社)環境情報科学センター

〒102 千代田区九段南4-7-24

Tel 03-3265-3916 Fax 03-3234-5407