

冷蔵庫用冷凍機油の低粘度化技術に関する研究



潤滑油カンパニー 潤滑油研究開発部 グリース・冷凍機油グループ しょうの ようへい 庄野 洋平

1. はじめに

地球温暖化対策等の要求から、省エネルギー化のため、自動車用を中心とした潤滑油の低粘度化が進められている。冷凍機油も同様に低粘度化による高効率化が求められており、特に家庭用冷蔵庫向け冷凍機油において低粘度化が進んでいる¹⁾。

冷凍機油は、エアコンや冷蔵庫、カーエアコンといった冷凍システムにおいて、冷媒ガスを圧縮するための装置であるコンプレッサーに充填される潤滑油である。そのうち、冷蔵庫用冷凍機油は冷蔵庫のレシプロコンプレッサー等を潤滑している。レシプロコンプレッサーは、モーターの回転をコンロッドで往復運動に変換し、ピストンの往復運動によって冷媒ガスを圧縮する。冷凍機油はコンプレッサー内部に冷媒とともに封入され、コンロッドやピストンを潤滑し、摩耗や焼付きを防止する役割を担う。一部の冷凍機油は圧縮された冷媒とともにコンプレッサーから系の配管に吐出されるため、配管の詰まり防止やコンプレッサー内の油量を一定に保つには、吐出された冷凍機油が冷凍サイクル内を循環して再びコンプレッサーに戻る必要がある。この油が戻る性質を確保するには、冷凍機油は冷媒に溶け合うこと（以下、相溶）が求められ、冷媒の種類に合わせて冷凍機油の化学構造を最適化しなければならない。(図 1)

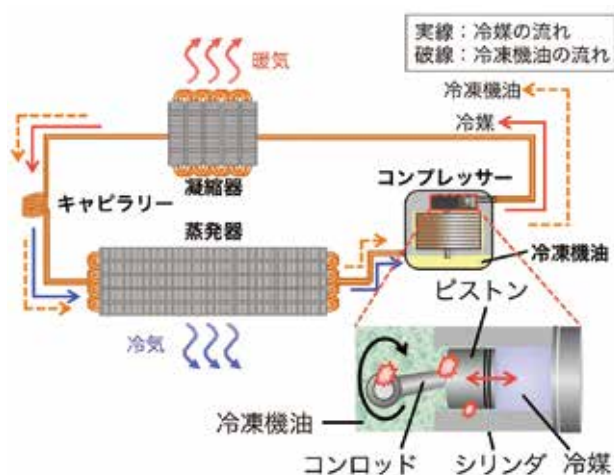


図 1 冷凍サイクルの概要図

家庭用冷蔵庫に使用される冷媒は、過去には R12 と呼ばれるハイドロクロロフルオロカーボン (HCFC) が使用されていた。しかし、この冷媒はオゾン層を破壊することから、ハイドロフルオロカーボン (HFC) である R134a への転換が進んだ。しかし、R134a でも依然として地球温暖化係数 (GWP) が高く、廃棄の際に大気に放出されると温室効果ガスとして地球温暖化を助長する恐れがある。そこで、地球温暖化を防止する観点から、2000 年以降は炭化水素冷媒の R600a (イソブタン) への転換が進んでいる。この R600a は GWP が低く、大気に放出されたとしても地球環境に対する影響が少ない。

家庭用冷蔵庫に使用される冷凍機油も冷媒の変遷とともに変化している。R12 に対しては、鉱油系冷凍機油が相溶しやすいため採用されていた。その後普及した R134a に鉱油は相溶しないことから、より極性の高いエステル油が冷凍機油として採用され、広く普及した。しかし、現在普及が拡大中である R600a に対しては鉱油でも相溶するため、鉱油系冷凍機油の採用が再び広まっている。(図 2)

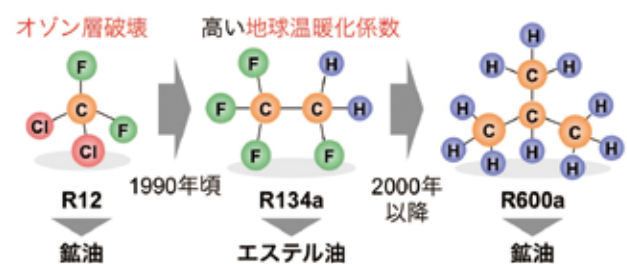


図 2 冷蔵庫用冷媒の変遷

冷蔵庫を含む冷凍空調機器の消費電力のうち、大部分はコンプレッサーにおいて消費されるといわれており、冷蔵庫のレシプロコンプレッサーにおいて消費電力を低減する手段として低粘度化が推進されてきた。低粘度化することにより、油の攪拌抵抗を抑制することができ、省エネルギー化が期待されるからである。潤滑油の粘度を表す指標として粘度グレード (VG) を用いることが多く、この VG は 40℃ における潤滑油の動粘度を表す。冷蔵庫用冷凍機油としては、過去には VG32 や VG22 のエステル油や鉱油

が使用されていた。2000年頃にはVG10程度の冷凍機油が使用されるようになり、その後VG8やVG7といった冷凍機油が主流となった。2010年代に入ると、VG5の冷凍機油も使用されるようになり、低粘度化が着実に進んでいる。更なる低粘度油としてVG3の冷凍機油が要求され、合成エステル油を用いることにより一部で成立したものの、鉱油での成立は、引火点や化学的安定性の低下、機械的信頼性の確保などに大きな技術的課題を抱えたため、実現できていなかった。

そこで、本稿では今後需要が高まると予想される鉱油系VG3冷凍機油の開発を目的として、技術課題の解決手法について述べる。

2. 基油配合の検討

冷蔵庫用冷凍機油の基油には鉱油または合成エステル油が主に使用されており、使用される冷媒によって異なる。本検討では、将来の需要拡大が見込まれるR600aを冷媒として適用している機種を対象とし、基油にはR600a用として使用されることの多い鉱油を使用した。

前章において述べたように、基油粘度を下げると引火点が低下する恐れがある。図3に鉱油系基油の粘度と引火点の関係を示す。一般に、低粘度化によって引火点は低下するが、パラフィン系鉱油の方がナフテン系鉱油よりも引火点が比較的高いことから、VG5以上の当社既存の冷凍機油製品はいずれもパラフィン系鉱油を採用している。しかし、本検討の対象となるVG3付近ではパラフィン系鉱油でも引火点が非常に低くなり、120℃を下回る。安全性の観点から、引火点を少しでも高くする必要があるので、基油配合を見直すこととした。

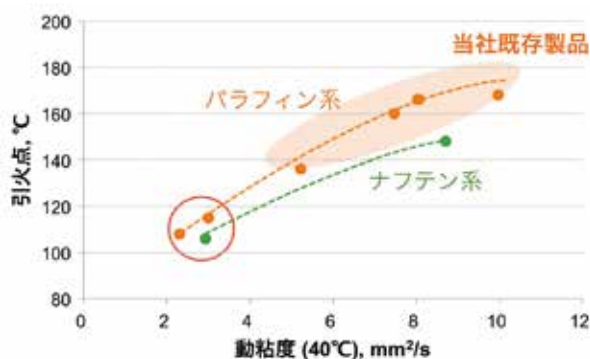


図3 基油粘度と引火点の関係

引火点は気化した基油が燃焼しはじめる温度を表すため、基油の軽い成分が強く影響する。そのため、基油中に含まれる軽い成分をできるだけ減らし、引火点の向上を検討した。図4に従来のナフテン系鉱油、パラフィン系鉱油ならびに、引火点向上を図った開発基油の蒸留性状を示す。従来のパラフィン系鉱油よりも重い留分の割合が増

えていることがわかる。この開発基油は図5に示すように、従来のパラフィン系鉱油より高い引火点を有し、VG3でも高い引火点を確保できる基油を見出した。



図4 従来基油と開発基油における留出温度の比較

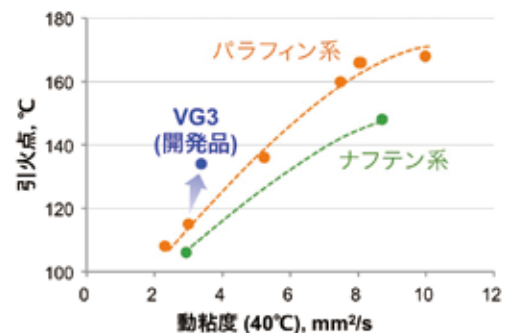


図5 開発基油の引火点

3. 基油の低粘度化による摩擦特性の変化

見出した高引火点VG3基油の摩擦特性を従来粘度の基油と比較するため、MTM (Mini traction machine) 試験にて摩擦特性を評価した。MTM試験では、ディスク試験片とボール試験片を接触させ、それぞれを同時に回転させることにより、転がり滑りの混合状態における摩擦係数を測定することができる。標準のディスク試験片(SUJ2)およびボール試験片(SUJ2)を用い、試験温度40℃、荷重10N、滑り率30%、周速0.02m/s～2m/sの条件で、各周速における摩擦係数を測定した。測定結果を図6に示す。VG8からVG3に基油の粘度が下がると、高周速側(0.2～2m/s)の摩擦係数は低減した。これは、低粘度化することにより流体の粘性抵抗が低下したことに起因するものと考えられる。一方、速度の低下に伴い油膜厚さも小さくなるため、金属と金属が直接接触する境界潤滑領域の割合が大きくなり、摩擦係数は上昇する傾向を示すことが知られている。この傾向は粘度が低いほど顕著であり、低周速側(0.02～0.2m/s)においてVG3基油はVG8基油より摩擦係数が高くなった。したがって、VG3基油適用時には、この低速側の混合～境界潤滑領域における摩耗の増大が懸念される。

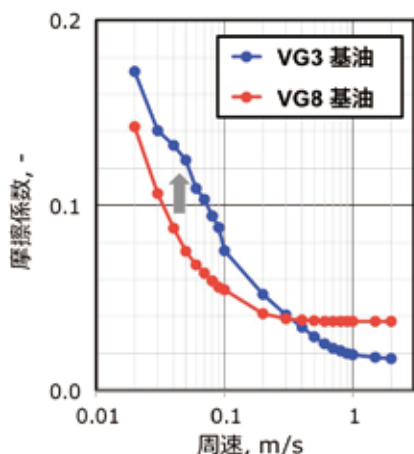


図6 VG8とVG3の摩擦特性比較

4. 摩耗防止剤による境界潤滑領域の耐摩耗性向上検討

一般的に、金属同士の接触が生じる境界潤滑領域の摩耗の抑制には添加剤が有効と考えられる。そこで、摩耗防止剤の配合により混合～境界潤滑領域における耐摩耗性の改善を検討した。摩耗防止剤は耐摩耗性を向上することを目的として使用される潤滑油添加剤を表す。低粘度油の境界潤滑領域での耐摩耗性改善のため、SRV (Schwingungs Reihung und Verschleiss) 試験による摩耗特性を評価した。SRV 試験では、ディスク試験片に上からボール試験片を押し付け、ボールを往復振動させることによって摺動させ、ディスク上に塗布された潤滑油の摩耗特性を評価できる。直径φ10mmのボール (SUJ2) と厚さ7.9mmのディスク (SUJ2) を用い、試験温度80℃、振幅1mm、振動数50Hz、荷重300Nの条件で30min間の往復摺動を実施し、試験終了後のボールの摩耗痕径を測定した。

一般に低粘度冷蔵庫用冷凍機油には耐摩耗性確保のため、摩耗防止剤を使用するケースが多い。従来使用されている摩耗防止剤として、リン系摩耗防止剤のTCP (Tricresyl phosphate) が挙げられる。本検討では、VG8基油とVG3基油にTCPを配合した試料油についてSRV試験を実施した。その結果、VG3油では試験後の摩耗痕径がVG8の場合と比較して大きくなること確認され、VG8からVG3に基油粘度を下げたことにより潤滑状態がより厳しくなり、従来のTCPを配合したのみでは耐摩耗性を十分に確保できないことが明らかとなった。

通常、TCPのようなリン系摩耗防止剤は金属表面の酸化膜上に吸着して反応し、耐摩耗性の反応被膜を形成することにより効果を発揮するが²⁾、低粘度油の場合、金属接触による酸化膜の破断が生じ、リン系摩耗防止剤が十分に効果を発揮できていないと考えられる。そこで、そのような厳しい潤滑状態においても耐摩耗性効果を発揮し得る摩耗防止剤として、硫黄とリンを含む摩耗防止剤であるSP系摩耗防止剤に着目した。図7にTCPを配合した

場合とSP系摩耗防止剤をTCPと併用して配合した場合のSRV試験後のボールの摩耗痕径を示す。VG3基油にTCPのみを配合した場合に比べ、TCPとSP系摩耗防止剤を併用した試料油では摩耗痕径が小さくなり、この摩耗痕径はVG8基油にTCPを配合した従来油と同等であった。したがって、VG3基油において摩耗防止剤を最適化することで従来のVG8油と同等の耐摩耗性を有する開発油を確立した。

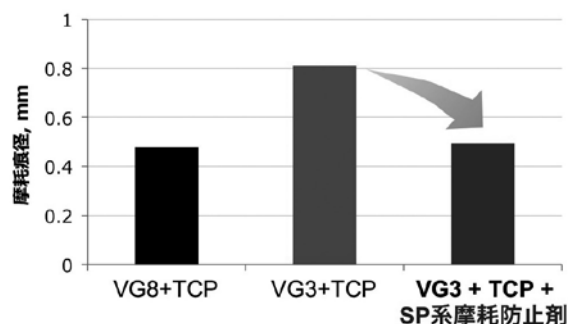


図7 SRV 試験後摩耗痕径

5. 摩耗防止剤配合油における摩擦特性評価

実際に家庭で使用される冷蔵庫においては、低速から高速まで様々な条件で運転されるため、冷蔵庫の高効率化を目指すうえでは、幅広い潤滑領域において低摩擦性を維持することが有効であると考えられる。そこで、開発油が冷蔵庫の高効率化に寄与できるかを評価するため、摩擦特性をMTM試験にて評価した。その結果を図8に示す。VG8油においてはTCP配合の有無で摩擦特性はほとんど変化しない。一方、VG3油においてTCPのみを配合した場合でも低速域においてわずかではあるが摩擦係数が下がる傾向を示した。VG8油では、低速条件においても油膜が形成され、ある程度の潤滑性を保つことができるが、VG3油では油膜が薄くなるため、摩耗防止剤の影響が大きくなったためと推察される。さらに、TCPとSP系摩耗防止剤を併用して配合した場合の摩擦特性は、TCPのみを配合した場合と比べて0.1m/s以下の低速域において、より低い摩擦係数となった。このことは、低速の油膜が切れやすい摺動条件下においてSP系摩耗防止剤が有効に作用し、良好な潤滑状態に保つことを示唆している。このVG3基油にTCPとSP系摩耗防止剤を併用した本開発油は、低周速領域においても既存のVG8油と同等の摩擦特性を確保し、低速から高速までの幅広い速度範囲で優れた潤滑状態を確保でき、冷蔵庫の高効率化に寄与できるものと考えられる。

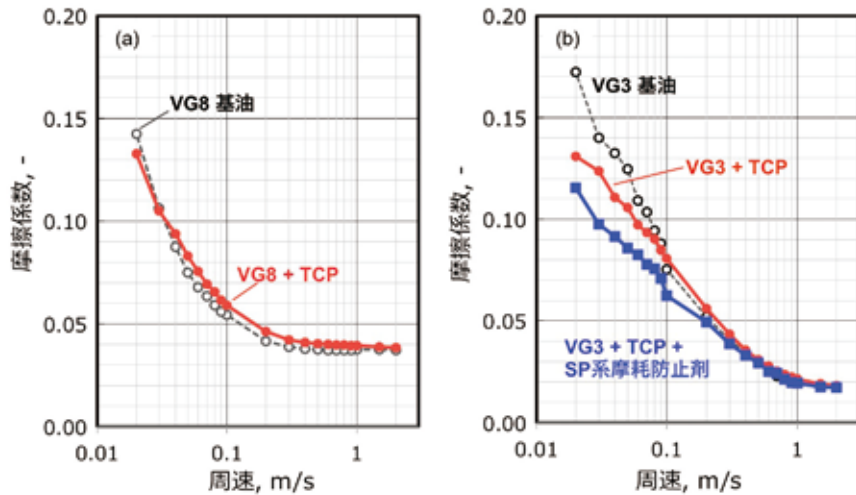


図8 添加剤処方時の摩擦特性の比較 (a) VG8, (b) VG3

6. 摺動面の表面分析と摩耗防止剤効果のメカニズム推定

前述のように、TCPとSP系摩耗防止剤を併用することで、境界潤滑域においても良好な潤滑状態を保つことができることが明らかとなったが、これらの摩耗防止剤の作用機構について推定するため、SRV試験後のボールの摺動部について表面分析を実施した。表面分析にはEPMA分析（電子線マイクロアナライザ）を用い、加速電圧15kV、照射電流 $1 \times 10^{-7}A$ 、観測倍率100倍の条件とした。リン、酸素、硫黄について摺動部から検出された元素マッピングを図9に示す。VG3油において、TCPのみを配合した場合でも、摺動部にリンと酸素が多量に検出され、摺動部にリン酸鉄の皮膜が形成されている可能性が示唆された。一方、TCPとSP系摩耗防止剤を併用した場合の摺動部において、TCPのみの場合と同様にリンと酸素が検出され、摺動部の一部に硫黄も検出された。硫黄の検出量はリンや酸素と比べると少ないが、最も摺動が厳しくなる摩耗痕の端において主に検出されている。

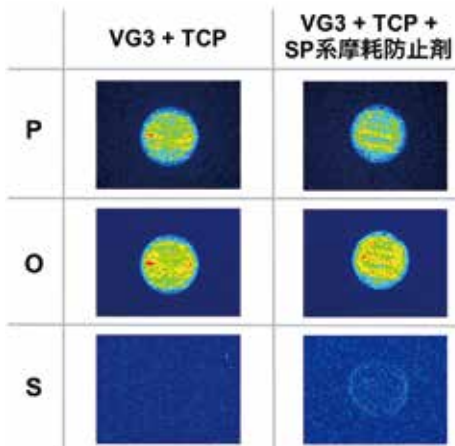


図9 摺動部の表面分析結果

以上のことから、SP系摩耗防止剤は硫黄を含有することで、摺動の厳しい条件において局所的に作用し、摩耗の進行を防ぐ役割を担っていることが示唆された。

前述の表面分析の結果から推定されるメカニズムについて述べる。図10(a)に示すように、従来粘度の冷凍機油では油膜で耐摩耗性をカバーすることができ、摩耗防止剤の耐摩耗性への寄与はそれほど必要としない。しかし、VG3油のような低粘度冷凍機油になると図10(b)のように、油膜が切れる境界潤滑となる状況が多くなるため金属同士が直接接触するようになり、金属表面の酸化膜やTCPによって形成されたリン酸鉄被膜が破断され、摺動面の面荒れあるいは金属新生面の露出が増え、摩擦特性が悪化していると考えられる。このような厳しい潤滑状態においても図10(c)に示すように、SP系摩耗防止剤が存在すると被膜が破断して金属新生面が露出しても硫化鉄の被膜を形成することで、面荒れや金属同士の直接接触を防ぐことができる。

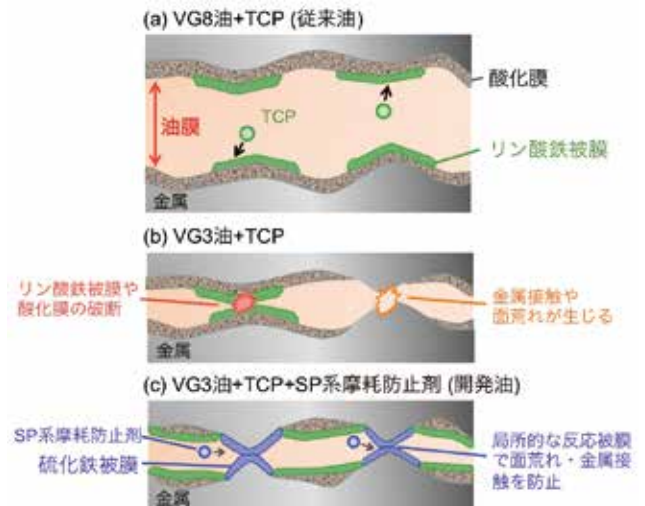


図10 摩耗防止剤効果の推定メカニズム

以上のように、SP系摩耗防止剤は境界潤滑領域の厳しい摺動条件下において露出した金属表面に硫化鉄の反応膜を形成することで摩擦特性悪化の防止に寄与している。

7. まとめと今後の展望

冷蔵庫の省エネルギー化のため、冷蔵庫用冷凍機油の低粘度化を検討した。低粘度化すると引火点は低下するが、軽い留分を減らすことによりVG3まで低粘度化しても高い引火点を確保することができた。VG3油は従来のVG8の冷凍機油と比べて流体～弾性流体潤滑域では粘性抵抗の低減により摩擦係数を低減させるものの、境界～混合潤滑領域では油膜を十分に形成できないため潤滑状態を悪化させてしまう。そこで、摩耗防止剤を検討した結果、VG3油にTCPとSP系摩耗防止剤を併用することで境界潤滑領域における耐摩耗性の確保と優れた摩擦特性を達成することができた。開発油は厳しい摺動条件下においても硫化鉄被膜を形成し、摩耗や摩擦特性の悪化を防いでいると推測される。

低粘度化が進むと境界潤滑や混合潤滑の領域が多くなり、摩耗防止剤の寄与度が大きくなることが明らかとなった。したがって、地球温暖化対策に貢献するため更なる摩耗防止剤の改良を図り、より高い省エネルギー化を達成できる冷蔵庫用冷凍機油の開発を継続する。

－ 参考文献 －

- 1) T. Matsumoto and T. Kaimai: New Demands for Refrigeration Oil Extreme Low Viscosity Oil, Proceedings of the 13th International Refrigeration and Air Conditioning Conference at Purdue, July 12-15, 2010, 2195.
- 2) 森 誠之: 「表面化学から見た境界潤滑 - 潤滑油添加剤のトライボケミカル反応に対する新生面の役割 -」, JTEKT Engineering Journal, No. 1008 (2010).