

環境配慮型商品への取り組み (カーエアコン用新冷媒HFO-1234yf)

はじめに

カーエアコンはエンジンから動力を得て作動させているため、高効率化は燃費向上・化石燃料消費抑制に繋がります。スリーボンドでは、カーエアコンの高効率化を目的とした「カーエアコン用高性能潤滑剤 ThreeBond 6905」を上市し、多くのお客様にご好評いただいております。

同商品中のHFC-134aは、モントリオール議定書でオゾン層保護のために規制すべき物質となったCFC系特定フロンの代替として採用された物質ですが、オゾン層破壊係数が低い一方、地球温暖化係数が高いことから、2016年のキガリ改正で「地球温暖化に影響を与える」として、2019年以降、生産量・消費量を段階的に削減する義務が課されております。

スリーボンドでは、2019年に地球温暖化係数が低いグリーン冷媒ガスHFO-1234yfを採用したカーエアコン用サービス缶「ソルスティス®yf カーエアコン用冷媒 ThreeBond 6905B」を上市しました。さらに、2021年にはThreeBond 6905の冷媒ガスをHFO-1234yfに置き替えた「ThreeBond 6905C」を発売する予定です。

本稿では、カーエアコンの仕組み、地球環境保全に関する世界的な取り組みの解説、潤滑剤の必要性についてご紹介いたします。

以下、ThreeBondをTBと略す

目	次
はじめに.....	1
1. カーエアコンについて.....	2
2. 冷媒ガスについて.....	2
3. フロンガス規制.....	3
4. HFO-1234yf.....	4
5. 潤滑剤.....	6
おわりに.....	8

1.カーエアコンについて

カーエアコンの冷媒ガスの経路図を図-1に示します。

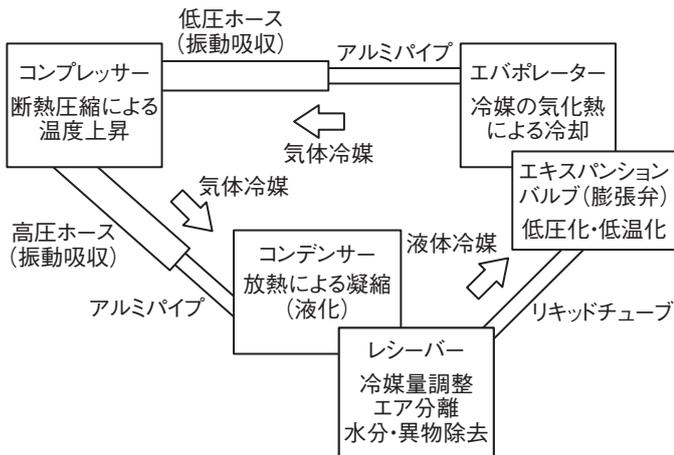


図-1 冷媒ガスの経路図

カーエアコンは主に

- ①コンプレッサー：ガス冷媒の吸入圧縮器
- ②コンデンサー：周囲空気（又は水）で冷却し高圧のガス冷媒を凝縮させる熱交換器
- ③エバポレーター：低温の液冷媒を蒸発させ、室内に送り込む空気を冷却する熱交換器
- ④エキスパンションバルブ（膨張弁）：冷媒の流量制御器
- ⑤それらをつなぐ配管で構成されています。

冷房は物質の状態変化による外部との熱の交換によって成立しています。図-2に冷房の原理を示します。

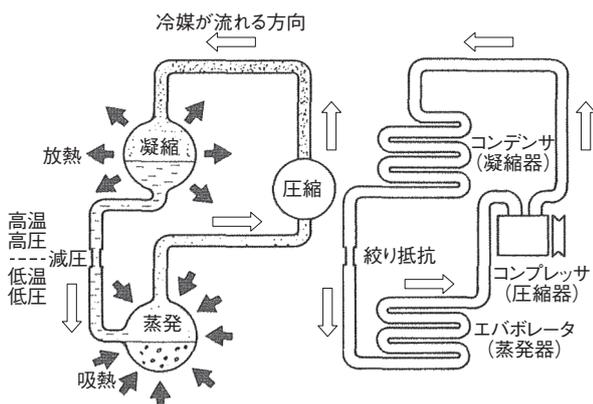


図-2 冷房の原理¹⁾

熱力学第一法則 (ΔU (内部エネルギーの変化) = Q (外部からの熱量) + W (外部からの仕事)) で、断熱圧縮する場合、 $Q=0$ なので $\Delta U=W$ となります。

n モルの単原子からなる理想気体の内部エネルギーは $U=3/2nRT$ (R :気体定数)なので、 $\Delta U=W$ の時、外部からの仕事は気体の熱エネルギーに変換さ

れます。すなわち、断熱状態でピストンで外部から仕事(コンプレッサー)をすると、気体の温度が上がります。図-3にPV曲線を用いた断熱圧縮による温度上昇のイメージ図を示します。

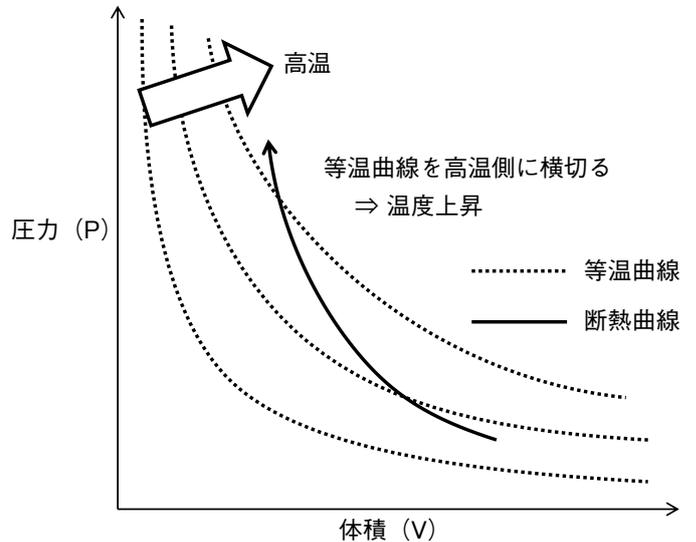


図-3 等温曲線と断熱曲線

高温になった気体(冷媒)は外部から空気や水などで冷却すると、凝縮(液化)します(コンデンサー)。液化した冷媒を絞り抵抗で減圧すると、低温低圧の液冷媒となり、連続的に液が戻され、冷房が可能になります。絞りでの冷媒挙動は高温の液冷媒が減圧により液の一部が気化して自分自身を冷却するため、冷たい液として蒸発器(エバポレーター)に送られ、ここで冷やされた空気が室内に供給されます。

2.冷媒ガスについて

表-1は主なカーエアコン用冷媒の特性をまとめたものです。

エキスパンションバルブを通過した後、エバポレーター内で急激に気化して周囲の熱を奪うことで車内の空気を冷却するためには、冷媒ガスは低沸点である必要があります。また、冷媒ガスを代替する際は、その前後で圧力に対する温度特性が近いほど既存の機構との変更点が少なくて済むため、機械設計が容易になります。

このように冷媒ガスはカーエアコンの冷房機能の根幹となる物質であるため、物理化学的性質に多くの制約があります。さらに、地球環境の保全という点からも非常に重要な物質でもあります。下記は冷媒を選択する上で重要な要件です。

表-1 主なカーエアコン用冷媒の特性

冷媒	沸点(1atm) °C	圧力(0°C) MPa	蒸発潜熱(0°C) kJ/kg	備考
CFC-12	-29.7	0.31	151.4	オゾン層を破壊
HFC-134a	-26.1	0.29	198.7	温室効果ガス
HFO-1234yf	-29.0	0.29	145.2	グリーン冷媒
水	100.0	0.0006	2502.8	参考

①安全性

今やエアコンは我々の生活に欠かせないものです。そのため、事故や災害等で漏洩するということを想定した場合、毒性・燃焼性が低いものでなければなりません。

②環境性

環境に直接的に与える影響として、オゾン層破壊係数(ODP:Ozone Depletion Potential)や地球温暖化係数(GWP:Global Warming Potential)があり、これらの値が低いことが求められます。また、回収が容易でリサイクルしやすいことも重要となります。

③エネルギー効率

環境性にも関連しますが、冷媒ガスを製造するために莫大なエネルギーを消費し、化石燃料を大量に使用し、温室効果ガスである二酸化炭素を大量に発生させたのでは本末転倒です。低エネルギー

で生産でき、かつ使用時のエネルギー効率も高いガスが理想とされます。

④経済性

低価格、世界中で入手しやすい、メンテナンスが容易、過剰な安全対策が不要、低コストで再生できることなども重要な要件となります。

3.フロンガス規制

1974年にカリフォルニア大学 ローランド教授(Frank Sherwood Rowland)とモリーナ博士(Mario José Molina Henríquez)が特定フロンによるオゾン層破壊の影響を指摘した論文を科学雑誌Natureに発表しました。この論文は全米で大きな議論を呼び、フロンガスの使用を規制するまでに発展していきました。表-2に世界並びに日本における取組、規制強化、法整備の経緯を示します。

表-2 フロンガス規制の経緯^{1), 2), 3)}

年代	概要
1974年	アメリカ カリフォルニア大学のローランド教授とモリーナ博士がフロンによるオゾン層破壊問題を指摘
1977年	国連環境計画UNEPでフロン規制問題の検討を決定
1978年	アメリカでフロンを噴射剤とするエアゾール製品の製造を禁止
1979年	カナダ・北欧でエアゾール用フロンの使用禁止
1980年	ECでCFC-11、12の生産能力凍結、エアゾール用フロンの削減努力あり。日本もこれに追従。
1985年	UNEP「オゾン層の保護に関するウィーン条約」締結
1987年	オゾン層を減少させる物質に関するモントリオール議定書の採択、89年1月発効
1988年	日本「特定物質の規制等によるオゾン層の保護に関する法律(オゾン層保護法、フロン等規制法)」の可決・成立。ハロンの94年以降全廃、CFC及び1,1,1-トリクロロエタン、HBFCの96年以降全廃、プロモクロロメタンの2002年以降全廃、臭化メチルの一部特定用途を除く2005年以降全廃、HCFCの2020年までの段階的削減及び2020年以降全廃を決定。
1989年	環境省、通商産業省「特定フロンの排出抑制・使用合理化指針」の公布
1990年	フロン冷媒回収・浄化・再生装置の適用除外についての政令の改訂、告示を交付
1992年	モントリオール議定書第四回契約国会議(コペンハーゲン)開催。特定フロンの生産中止時期を1995年末までに前倒し、HCFCの生産規制と生産中止時期を原則2020年までとすることで合意
1994年	気候変動枠組条約発効
1996年	CFC全廃
1997年	京都議定書採択。温室効果係数が高い代替フロンの規制を採択。法的拘束力のある数値目標などを定めた。
1998年以降	日本：家電リサイクル法、地球温暖化対策推進法、フロン回収・破壊法、自動車リサイクル法 成立。京都議定書を批准
2000年	グリーン購入法制定
2006年	フロン回収・破壊法 改正
2009年	ほぼ全ての国(196ヵ国+EU)がモントリオール議定書に参加
2013年	フロン回収・破壊法改正(改正フロン法公布)。2015年4月施行
2015年	パリ協定採択。すべての国による国際的取り組みが実現。
2016年	モントリオール議定書 キガリ改正。代替フロンを規制対象として段階的な削減が決定。
2020年	改正フロン排出抑制法施行

この規制強化により、1986年のフロン消費実績を基準として、1994年1月より25%以下に規制し、1996年には特定フロンを全廃することになりました。

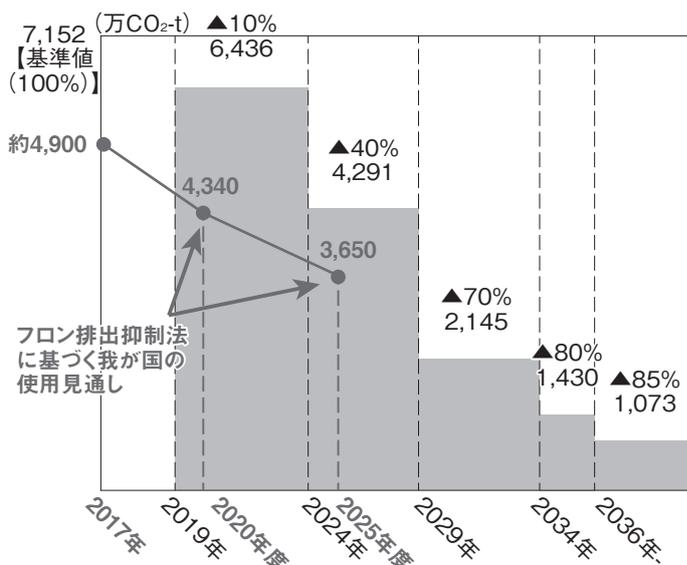
表-3に主な特定フロン、代替フロン、グリーン冷媒の種類を示します。現在カーエアコン用冷媒の主力であるHFC-134aを始めとする代替フロンは、ODPは低いのですが、GWPが非常に高いことが指摘されています。それを受け、2000年代から全世界的にカーエアコン用冷媒をHFO-1234yfへ変更する動きが加速しています。国産車でも2018年頃からモデルチェンジに合わせて徐々に移行が進んでおり、2020年9月末時点で各自動車メーカーでは1~4割程度置き換えが完了しています。図-4は経済産業省・環境省が掲げている代替フロン削減スケジュールを示したものです。2020年度には2019年比で10%削減、2025年度には2019年比で40%削減することを目標にしています。

表-3 主な特定フロン、代替フロン、グリーン冷媒のODPとGWP³⁾

分類	名称	ODP	GWP IPCC第4次 報告書
特定フロン	CFC-11	1	4,750
	CFC-12	1	10,900
	CFC-113	0.8	6,130
	CFC-114	1	10,000
	CFC-115	0.5	7,370
代替フロン	HCFC-22	0.055	1,810
	HCFC-141b	0.11	725
	HCFC-142b	0.065	2,310
	HFC-23	0	14,800
	HFC-32	0	675
	HFC-125	0	3,500
	HFC-134a	0	1,430
	HFC-143a	0	4,470
	PFC-14	0	7,390
	PFC-116	0	12,200
グリーン冷媒	SF6	0	22,800
	HFO-1234yf	0	1
	HFO-1234ze(E)	0	1

4.HFO-1234yf

HFO-1234yf(ハイドロフルオロオレフィン1234yf、 $CF_3CF=CH_2$)は2,3,3,3-テトラフルオロ-1-プロペンのことで、分子量114の無色透明な液化ガスで、沸点が-29.0℃と低く、やや可燃性のあるガスです。構造を図-5に示します。



※基準値:2011-2013年実績の平均値から計算

図-4 日本の代替フロン削減スケジュール⁴⁾

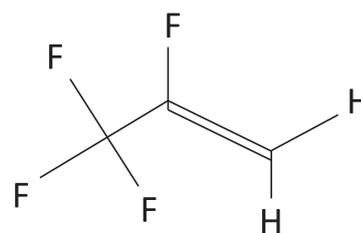


図-5 2,3,3,3-テトラフルオロ-1-プロペンの構造式

HFO-1234yfは主にカーエアコン用冷媒として使用され、以下の特徴¹⁾を持ちます。

- ・毒性が低い
- ・熱的安定性が良い
- ・ODP=0、GWP=1(GWP=4という報告もありますが、いずれにしてもCO₂と同等程度)
- ・HFC-134aと性質が似ており、冷却性能、エネルギー効率の違いが5%以内
- ・直接膨張方式への対応が可能で、二次冷媒が不要
- ・従来のカーエアコン標準機器の構成や材質で使用が可能

表-4はHFC-134aとHFO-1234yfの基本物性を比較したものです。各項目で大きな差は見られませんが、GWPのみ大幅に減少していることが分かります。

図-6にHFO-1234yfとHFC-134aの圧力温度曲線を示します。温度に対する圧力応答が各温度域で近い値を示しており、機器に対する互換性が高いこ

表-4 HFC-134aとHFO-1234yfの基本物性比較⁵⁾

項目	単位	HFC-134a	HFO-1234yf
分子構造	—	CF ₃ CH ₂ F	CF ₃ CF=CH ₂
分子量	g/mol	102.0	114.0
臨界温度	°C	101.1	94.7
臨界圧力	MPa	4.1	3.4
凝固点	°C	-101.0	N.D.
標準沸点	°C	-26.1	-29.0
蒸気圧(25°C)	kPa	665.0	685.0
蒸気密度(25°C)	kg/m ³	32.4	38.1
液密度(25°C)	kg/m ³	1207.0	1091.0
蒸発潜熱(25°C)	kJ/kg	177.8	145.2
比熱比(25°C, 1atm)	-	1.1	1.1
水の溶解度(25°C)	ppm	0.1	N.D.
燃焼範囲 (高压ガス保安法A法)	vol%	不燃	6.3-14.0
燃焼速度	cm/s	不燃	1.5
O D P	-	0.0	0.0
GWP(IPCC AR5)	-	1430.0	1.0
大気寿命	日	14.6	11.0
ASHRAE 区分	-	A1	A2L

とが分かります。

HFO-1234yfはHFC-134aと物性が似ている一方、可燃性があることから取り扱い時の安全性に課題がありました。米国では米国暖房冷凍空調学会(ASHRAE)がHFO-1234yfを念頭に、可燃性のあるガスの中でも爆発限界下限が0.1kg/m³より高く、かつ発熱量が19,000kJ/kg未満であって、最大燃焼速度が10cm/s以下のガスを新たに微燃性ガス(Class 2L)に分類しています。表-5にISO817(2014)の冷媒の燃焼性等級と代表的な冷媒を示します。

日本では日本冷凍空調学会、日本冷凍空調工業会、新エネルギー産業技術総合開発機構(NEDO)等を中心に燃焼性リスクの評価を行っています。日本の高压ガス保安法では元々「微燃性」という概念がありませんでしたが、日本冷凍空調工業会の要請により、微燃性冷媒の取り扱いが明確になり、HFO-1234yfは2016年の法改正以降「燃焼性があるが危険性が著しく低い」という意味の「特定不活性ガス」に分類さ

表-5 ISO817(2014)の冷媒の燃焼性等級と代表的な冷媒⁶⁾

Flammability class	Definition	Representative refrigerant
Class 3 (強燃)	LFL ≤ 3.5 vol% or H _c ≤ 19 MJ/kg	R-290, R-600a
Class 2 (弱燃)	LFL > 3.5 vol% and H _c < 19 MJ/kg	R-152a
Class 2L (微燃)	In Class 2, S _{u,max} ≤ 10 cm/s	R-717, R-32, R-143a, R-1234yf, R-1234ze (E)
Class 1 (不燃)	No flame propagation	R-134a, R-410A, R-22

※R: refrigerant(冷媒)の意

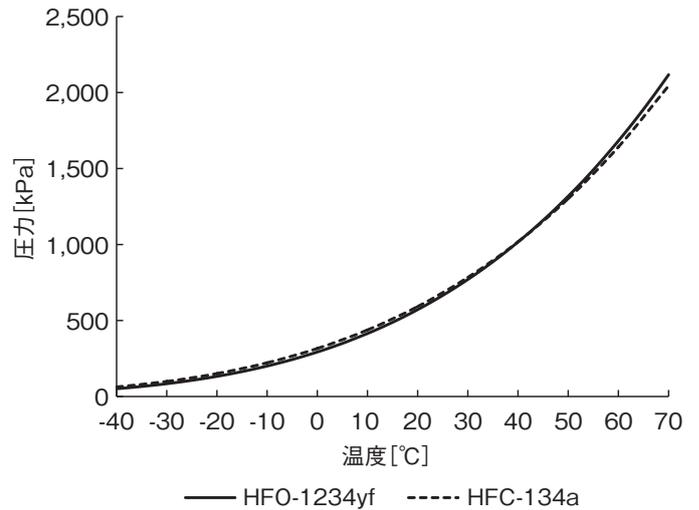


図-6 HFC-134aとHFO-1234yfのPT曲線⁵⁾

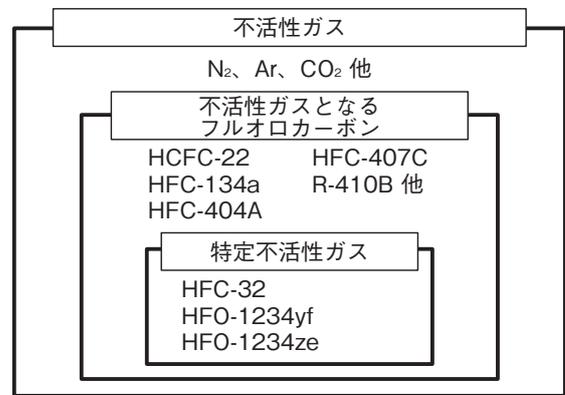


図-7 不活性ガス、不活性ガスとなるフルオロカーボン、特定不活性ガスの概念

れています。図-7に不活性ガス、不活性ガスとなるフルオロカーボン、特定不活性ガスの概念を示します。

HFO-1234yfは2006年にEUが発令した自動車用エアコンの冷媒に関する指令(MAC指令: Mobile Air conditioning directive)において、乗用車及び軽トラックのエアコンに使用される冷媒の地球温暖化係数が150以下であり、HFC-134aの使用が規制されたのを契機にデュポン社とハネウェル社によって開発が進められ実用化されました。AGC社は2014年に製造方法を確立させ、ハネウェル社へ供給を始めています。

欧州では2011年1月以降全ての新型車からHFC-134aの段階的廃止が始まっており、2017年1月からは全ての新車への使用が禁止されています。

米国でも同様にHFC-134aの使用規制に関する法案が提出され、カーエアコンのほか工業界全般での削減が始まりました。米国環境保護局 (EPA) は自動車メーカーがHFO-1234yfを採用することにより温室効果ガス削減のクレジットを得られることを認めています。(CAFÉ: Corporate Average Fuel Economy)

日本でも産業構造審議会化学バイオ部会地球温暖化防止対策小委員会で検討されており、2018年頃からHFO-1234yfの実用化が進んでいます。

5. 潤滑剤

カーエアコンの冷媒流路には、コンプレッサー内を始めとする摺動部があります。そのため、流路内には機械効率アップのための潤滑用オイルが用いられます。オイルは摺動部の潤滑だけでなく、作動室内の隙間、配管等の接続部のシールの役目も果たします。図-8に往復式コンプレッサーの圧縮線図を示します。

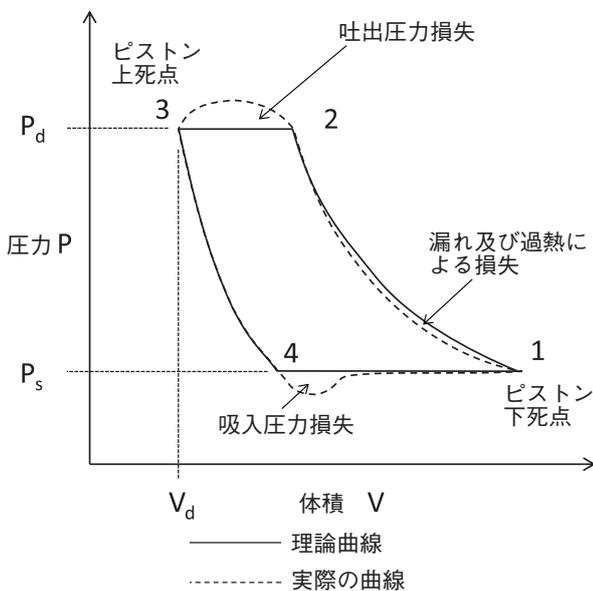


図-8 コンプレッサー内の圧力線図

1→2は吸入圧力 P_s のガスを吐出圧力 P_d まで圧縮した状態を示しています。

2→3は圧力 P_d に保ったまま、このガスを高压側に吐出しながらピストン上死点に至ることを示しています。

3→4はピストン上死点3で隙間に残った体積 V_d のガスを4の吸入圧力 P_s まで膨張する過程を示していま

す。(再膨張行程)

4→1は作動室内が吸入圧力に達すると、新しい冷媒ガスが吸入弁を押し広げて作動室内に吸入される過程を示しています。

理想的なサイクルを実線で示していますが、実際には圧力損失・冷媒ガスの漏れ・摩擦・熱損失によって点線のような過程を経ます。潤滑剤はこれらの摺動部の摩擦による効率低下を軽減するために使用されます。

また、冷媒流路は主にアルミ製の配管で各部を接続していますが、コンプレッサーとコンデンサーの配管のように使用される振動系が異なる部位には振動吸収の目的でホースが使用されます。各接続部はOリング等を用いてシールされていますが、微小な隙間は避けられません。その隙間に潤滑油が浸透することで、ガスの流出を防ぐ役目もあります。

潤滑のためにはオイルは多い方が良いのですが、冷媒とともに循環するオイルは冷房性能にマイナスの影響を及ぼすので適切な循環オイルを適切な量封入する必要があります。カーエアコンに使用されるオイルには、一般的に次の基本性能が要求されます。

- ①適切な粘度
- ②引火点が高いこと
- ③流動点が低いこと
- ④酸化安定性に優れること
- ⑤Oリング、ゴムホースなどの有機材への影響が少ないこと。
- ⑥油膜強さの大きいこと
- ⑦水分の少ないこと
- ⑧冷媒と化学反応を起こさないこと
- ⑨冷媒との相溶性に優れること
- ⑩消泡性に優れること

表-6はTB6905Cの基本性能を示したものです。TB6905Cは適切な粘度範囲にあるため、摺動部に留まりつつも摩擦抵抗を下げることができ、コンプレッサーの機械効率を新車に近い状態まで回復させることができます。基油であるPAG(Polyalkylene glycol) オイルやPOE(Polyol ester) オイルの引火点が約220~300℃であるのに対し、それらと同等かそれ以上の引火点を持つため、コンプレッサーにより高温になった場合でも事故のリスクを高めることはありません。また、流動点が低く、寒冷地での凍結・結晶化等の心配がありません。

表-7はTB6905Cの水分混入時における絶縁安定性を示したものです。TB6905Cは少量の水分が混入しても高い絶縁破壊電圧と体積抵抗率を保持します。

表-8はTB6905Cに対して水分が混入した際の経時による加水分解安定性（酸価の変化）を示したものです。初期値と比較して酸価の変化は見られず、優れた加水分解性を示すことが確認されております。

※表-7及び表-8は、少量の水分混入に対する製品の安定性を示すものであり、水分混入時の異常を防ぐことを保証するものではありません。

図-9はASTM D6425に準拠したSRV振動摩擦摩耗試験（Schwingungs Reihungund Verschleiss）の結果です。POEオイルに対しTB6905Cを添加することで、各温度領域での摩擦係数が低く安定することが確認されました。

表-9はファレックテスト（HFO-1234yfで液をバブリングしながら摩耗試験機を運転する）に準拠して実施した摩耗防止性を示した結果です。POEオイルに対してTB6905Cを添加することで、耐荷重性が向上し摩耗量を減少させることが確認されました。

表-6 TB6905C 基本性能

項目	単位	一般要求値	TB6905C
動粘度 (40℃)	mm ² /s	90~110	95.38
動粘度 (100℃)	mm ² /s	—	10.53
引火点	℃	180以上	276
流動点	℃	-10.0以下	-30
酸価	mgKOH/g	—	0.01
冷媒との化学的安定性	色 (ASTM)	5.0以下	1
絶縁破壊電圧 (2.5mm)	kV	24以上	70
体積抵抗率 (80℃)	Ω·m	—	45×10 ¹²

表-7 TB6905C の水分混入時の絶縁安定性

項目	単位	水混入なし	水500ppm混入の場合	水1000ppm混入の場合
絶縁破壊電圧 (2.5mm)	kV	70	68	65
体積抵抗率 (80℃)	Ω·m	45×10 ¹²	34×10 ¹²	23×10 ¹²

表-8 TB6905C の加水分解安定性（酸価の変化）

水分添加後の日数	単位	TB6905C	POEオイル
0日	mgKOH/g	0.01	0.02
7日	mgKOH/g	0.01	0.04
14日	mgKOH/g	0.01	0.17
30日	mgKOH/g	0.01	4.5

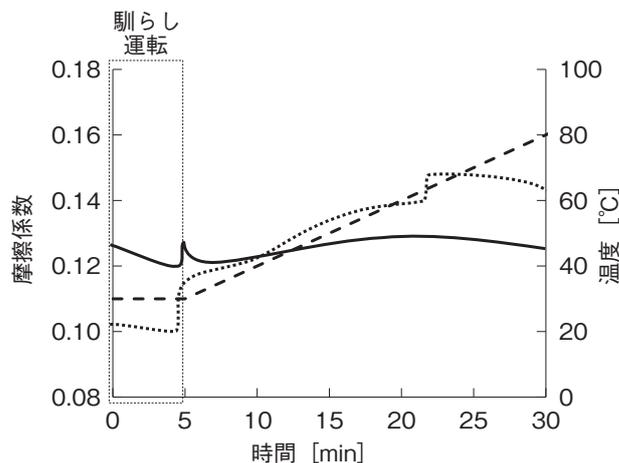
試験条件：冷凍機油（JIS K 2211）の冷媒との化学的安定性試験（シールドチューブテスト）に準拠

試験液：基油 7mg + HFO-1234yf 3mg

温度：175℃

水分量：1,000ppm

触媒：Fe, Al, Cu



--- 温度 POEオイル — TB6905Cを添加した場合

荷重 200N(馴らし50N)
 振幅 1.5mm
 周波数 50Hz
 温度 10℃/5min(馴らし30℃)
 時間 30min(馴らし5min)
 試験片 シリンダー、プレート

表-9 摩耗防止性試験結果

項目	単位	POEオイル	TB6905Cを添加した場合
耐荷重性 ^{※1}	Lbf	1010	1260
摩耗量 ^{※2}	mg	5.8	4

※1 試験条件

温度：60℃

回転数：300rpm

ガス注入量速度：70mL/min

※2 試験条件

温度：40℃

回転数：300rpm

ガス注入量速度：70mL/min

図-9 TB6905C 添加前後での SRV 試験結果

おわりに

今回は、自動車を取り巻く地球環境の保全に対するスリーボンドの取り組みとその関連商品についてご紹介いたしました。このほか、弊社ではGWPが低く、より安全性の高い洗浄溶剤や、それらを用いたコーティング剤など幅広い分野での商品開発を進めており、近年中の上市を予定しております。

スリーボンドでは今後も市場動向に合わせた商品開発、技術開発に注力し、世界の産業界の技術革新と地球環境の保全に貢献致します。また、皆様に安全と安心をお届けすることを必須要件として活動を継続して参ります。

<参考文献>

- 1) 自動車工学シリーズ カーエアコン 藤原健一監修 カーエアコン研究会 編著 (株) 山海堂(2001年発行 2004年第2刷)
- 2) フッ素製品市場の動向と展望シーエムシー出版 (2015)
- 3) 環境省・経済産業省ホームページより
- 4) IPCC第4次報告(2007)、日本フルオロカーボン協会HP (<http://jfma.org/database/table.html>) を基に作成
- 5) フロン対策の現状について (令和2年1月経済産業省製造産業局 オゾン層保護党推進室)
- 6) AGC ホームページ、製品カタログより
- 7) 微燃性冷媒リスク評価研究会 最終報告 平成28年8月 公益社団法人 日本冷凍空調学会

株式会社スリーボンド 研究開発本部

開発三部 オートアフターマーケット開発課

久保山 俊史

桐野 学



企画 株式会社 URC 編集室
編集 東京都渋谷区恵比寿1-18-15
スリーボンドビル2F
電話 03(5447)5333
発行 株式会社スリーボンド
東京都八王子市南大沢4-3-3
電話 042(670)5333 代