

水含有高温高圧エタノール中における DLC 膜の摩耗

Wear of DLC at high temperature and pressurized ethanol including water

名大・工（正）*梅原 徳次 名大・工（学）三又 潤也 名大・工（学）堀川 優太郎

名大・工（正）野老山 貴行 デンソー（非）細川征嗣 デンソー（非）犬飼恭司 デンソー（非）野須敬弘

Noritsugu Umehara*, Junya Mimata*, Sintaro Horikawa*, Takayuki Tokoroyama*

Masashi Hosokawa**, Kyoji Inukai**, Takahiro Nozu**

*Nagoya University, **DENSO corporation

1. 緒言

現代社会では産業の発展によるエネルギー資源の枯渋や温室効果ガスの排出による地球温暖化等の問題に直面している。自動車業界においてはバイオエタノール使用エンジンの開発が行われている。内燃機関の高効率化は重要な課題となっており、それに伴い燃料噴射装置は高面圧となりより過酷な環境で動作することが求められている。そこでしゅう動面への DLC(Diamond-Like Carbon)膜のコーティングが期待されている。しかし、エタノール中及び水を含むエタノールの高温高圧環境下における DLC 膜の摩擦摩耗特性は不明である。

本発表では、水含有高温高圧エタノール中における摩擦摩耗特性の前に、エタノールを含まない高温高圧水中での DLC 膜の摩擦摩耗特性を紹介し、その後、水含有高温高圧エタノールにおける摩擦摩耗特性を紹介する。

2. 実験装置・実験方法

Figure 1 にオートクレーブ摩擦試験機の概略図を示す。試験片はオートクレーブ内に設置されており、Fig. 2 に示すように、これをモータとクランク機構で振り子のように傾けることによってスライダーに取り付けられた 3 本の DLC 成膜ピンがステンレス鋼プレートに対し重力により往復しゅう動する機構である。オートクレーブ型摩擦試験機は、内部を 300°C, 100MPa まで加熱加圧することが可能である。加熱はオートクレーブ周囲の電熱ヒーターで行われ、加圧は高压な窒素、酸素あるいは空気を供給した後、所定の温度に加熱することで設定される。

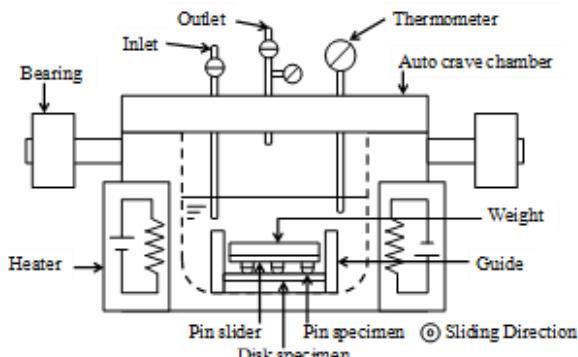


Fig. 1 Reciprocating friction tester in an autoclave device

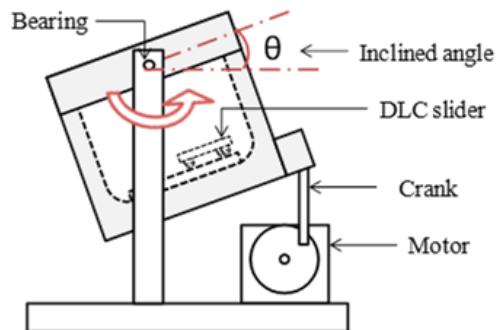


Fig. 2 Side view of reciprocating friction tester

3. 高温高圧水中における a-C:H の摩耗特性^{1,2)}

Figure 3 に高温高圧水中の摩擦試験における DLC の比摩耗量を示す。図に示すように 23°C, 0.1 MPa 環境から雰囲気圧力が 100 倍の 10 MPa かつ 100°C まで加圧及び加熱を行った結果、a-C:H の比摩耗量は約 5 倍に増加していた。加圧及び加熱のいずれが比摩耗量に及ぼす影響が大きいかを明らかにするため、10 MPa 一定のまま加熱を行い 300°C にて摩擦試験を行った結果、a-C:H の比摩耗量は約 13.4 倍に増加することが明らかとなった。一方、300°C 一定の条件のまま圧力を 30 MPa まで増加させた場合、a-C:H の比摩耗量は約 1.2 倍であった。以上のことから、a-C:H の比摩耗量に及ぼす雰囲気温度及び圧力の影響として、温度の影響が大きいことが明らかとなった。

次に水中における a-C:H の摩耗に及ぼす溶存酸素量の影響を明らかにするため、300°C, 10 MPa で異なる 3 水準の環境にて摩擦試験を行った結果を Fig. 4 に示す。溶存酸素量が最も少ない $0.73 \times 10^{-6} \text{ mg/mm}^3$ に比べ $47.5 \times 10^{-6} \text{ mg/mm}^3$ では約 2.8 倍まで増加していたことが明らかとなった。次に、溶存酸素による摩耗特性の違いを明らかにするために、a-C:H ピン先端の摩耗痕をダイヤモンド探針によるスクラッチ試験を行いその深さから摩耗痕表面層の硬さを算出した³⁾。その結果、比摩耗量と軟質層硬さの逆数が比例関係であることが明らかになった。このことから高温高圧水中における a-C:H 膜の摩耗は最表面の硬さに支配されていることが明らかとなった。また、AES による元素の深さ分布から O/C 比が測定され、酸化が進むことで軟化することが明らかになった⁴⁾。

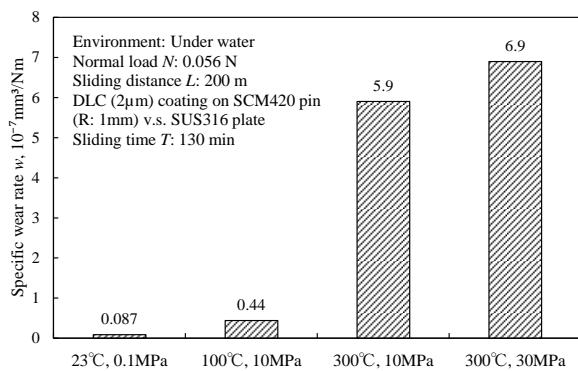


Fig. 3 Specific wear rate of a-C:H under water

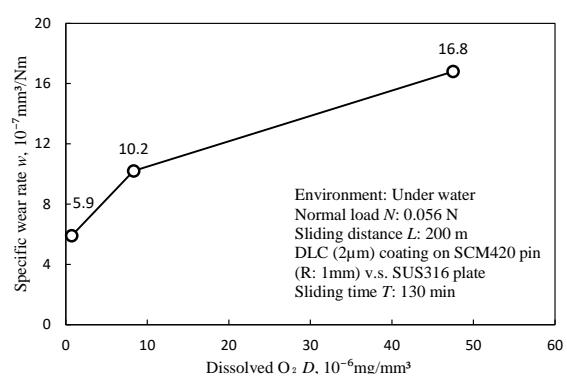


Fig.4 Effect of dissolved oxygen on specific wear rate of a-C:H at 300°C, 10 MPa water

4. 水含有高温高圧エタノール中における a-C:H の摩耗特性

Figure 5 に温度 120 °C, 酸素バブリング 10 MPa 環境における a-C:H 膜の比摩耗量のエタノール濃度依存性を示す。図より、水の含有率が 20%より減少（エタノール濃度が 80%より増加）すると、a-C:H の比摩耗量は急激に減少することがわかる。Figure 6 に、Fig. 5 で得られた a-C:H の摩耗痕において行われたダイヤモンド探針によるスクラッチ試験で得られた最表面硬さに及ぼすエタノール濃度の影響を示す。図より、水の含有率が 20%より增加（エタノール濃度が 20%より増加）すると最表面の硬さが 80%程度減少することがわかる。

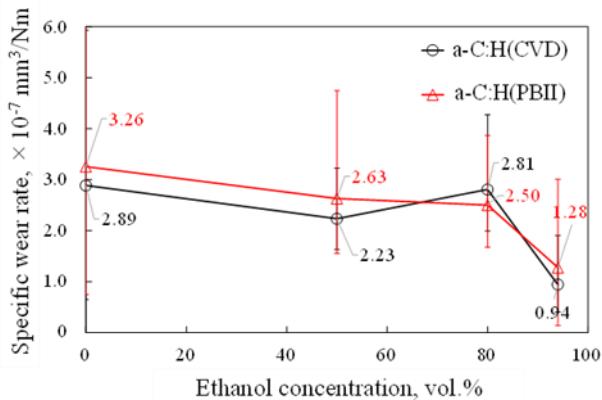


Fig. 5 Specific wear rate of a-C:H for changes in ethanol concentration under high dissolved oxygen at 120 °C

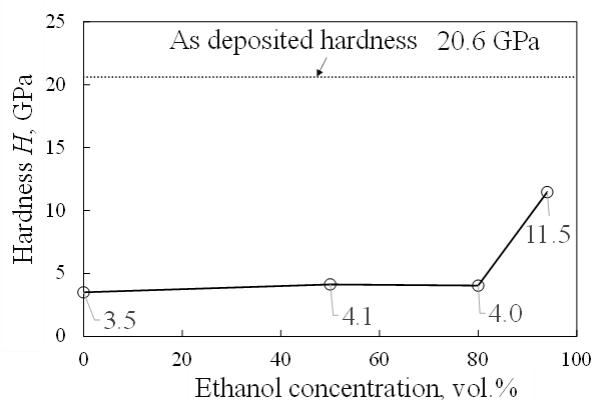


Fig. 6 Effect of ethanol concentration on scratch hardness of a-C:H wear scar under high dissolved oxygen at 120 °C

5. 結言

本研究では、高温高圧水含有エタノール中における DLC の摩耗特性を解明することを目的として、オートクレーブ摩擦試験機中での、高温高圧水中での a-C:H 膜の摩耗特性と水含有高温高圧エタノール中の摩耗特性を明らかにした。得られた主な結論を以下に示す。

- ① 高温高圧水中での a-C:H 膜のステンレス鋼との摩擦試験において、a-C:H の比摩耗量は、20°C～300°Cの温度に強く依存し、圧力に依存しないことが明らかになった。一方、溶存酸素には強く依存し、溶存酸素の増加と共に摩耗痕が軟質となり比摩耗量が増加することが明らかになった。
- ② 水含有高温高圧エタノール中の a-C:H 膜のステンレス鋼との摩擦試験において、a-C:H 膜の比摩耗量は、水の含有率が 20%より減少（エタノール濃度が 80%より増加）すると、a-C:H の比摩耗量は急激に減少することが明らかになった。また、摩耗痕の AFM スクラッチ試験から得られた最表面硬さの推定値より、この条件下で a-C:H 膜の軟化が生じ、比摩耗量が変化したことが明らかになった。

文献

- 1) 八木, 野老山, Zin, 梅原, 佐々木, 稲吉, 高温高圧水中における DLC 膜の摩耗メカニズムの解明, トライボロジー会議 2013 秋福岡予稿集, (2013)
- 2) Zin, Yagi, Sasaki, Inayoshi, Tokoroyama, Umehara, The effects of temperature, pressure and dissolved oxygen concentration (DO) in water on the wear of the hydrogenated diamond-like carbon (HDLC) at high temperature and pressurized water. Tribol. Int. 109, (2017)48-57.
- 3) 木村,月山,野老山, 梅原, 窒素中で超低摩擦を発現する CNx 膜の極表面層の機械的特性の評価, 日本機械学会論文集 C 編, 76,772 (2010) 3794-3799.
- 4) Zin, Okuno, Umehara, Inayoshi, Sasaki, Kousaka, Kawara, Depth Profile of Oxygen of Diamond-Like Carbon Sliding Under Pressurized Hot Water, Tribology Online, 12, 1(2017)8-17.