

## 高温高圧エタノール中における DLC 膜の摩耗に及ぼすシリコン含有の影響の解明

### Clarification of effect of Si content on wear of DLC in high temperature and pressurized ethanol

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

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

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

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

\*Nagoya university, \*\*DENSO corporation

#### 1. 緒言

機械産業の発展に伴い環境汚染やエネルギー資源の枯渇が問題視されており、環境負荷の小さい自動車として電気自動車や燃料電池車の生産・開発が行われている。しかし、2040年においても世界の自動車販売台数の約77%は内燃機関を持つ自動車であると予想されており<sup>1)</sup>、自動車の低燃費化を始めとする地球温暖化対策技術の開発は極めて重要である。内燃機関の高効率化のため、自動車エンジン部品において「燃料の高圧噴射」が最も有効とされている<sup>2)</sup>。そのため、エンジン部品は高温高圧といったかつてより過酷な環境で動作することが求められている。また、カーボンニュートラル(CN)な燃料として、バイオエタノールが注目されている。しかし、バイオエタノールには金属部品が腐食を起こす原因となるイオンが含まれるため<sup>3)</sup>、高酸化性を有する燃料中においても腐食が起らざる正常に稼働するエンジン部品の開発が望まれている。そこで高温高圧環境下での DLC(Diamond-Like Carbon)膜のしゅう動面への適用が期待されている。Rodyらは、高温高圧水中における水素含有 DLC 膜である a-C:H 膜の摩耗に及ぼす温度・圧力・溶存酸素の影響を調べた<sup>4)</sup>。その結果、a-C:H 膜の摩耗特性は温度と溶存酸素量には大きく影響を受けるが、圧力にはほとんど影響を受けないことが明らかとなった。また試験後の摩耗痕表面に対する AFM によるスクラッチ試験とオージェ電子分光法による摩耗痕の分析により、a-C:H 膜の摩耗量増加の原因は最表面の酸化による膜の軟質化であることが明らかとなった。しかしながらエタノールを始めとする CN 燃料の高温高圧環境下における DLC 膜の耐摩耗性は明らかとなっていない。本研究では耐熱性に優れるシリコン含有 a-C:H:Si 膜とシリコン非含有 a-C:H 膜の高温高圧エタノール中の摩擦試験を行い、試験後の摩擦界面のナノ機械特性を評価し、摩耗メカニズムを提案した。

#### 2. 実験装置・実験方法

##### 2.1 オートクレーブ摩擦試験機

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設置されたピンが往復しゅう動する機構である。この摩擦試験機は加熱及び加圧が可能で、乾燥中、水中及び油中で摩耗実験することが可能である。本研究では温度 120 °C、圧力 10 MPa、エタノール濃度 94, 100 vol.% (水分濃度 6, 0 vol.%) の高温高圧水含有エタノール環境において摩耗試験を行った。また精製水に窒素ガスによるバーリングを行うことで水中の大気を排気し、その後酸素ガス及び窒素ガスで 10 MPa まで加圧することで、水中に溶存させる酸素量を 2 水準用意した。試験片には、曲率半径 1 mm の SUS316 ポール先端に、a-C:H 膜および a-C:H:Si 膜がそれぞれ成膜されたピン試験片を用いた。膜特性を表 1 に示す。ピン試験片は 3 本のピンを 1 つの固定用治具に取り付け、3 点で相手材表面と接触する。3 本の DLC ピンの接触点荷重は 1 点あたり 0.143 N で、しゅう動時間は 60 分、しゅう動距離は 37.2 m とした。

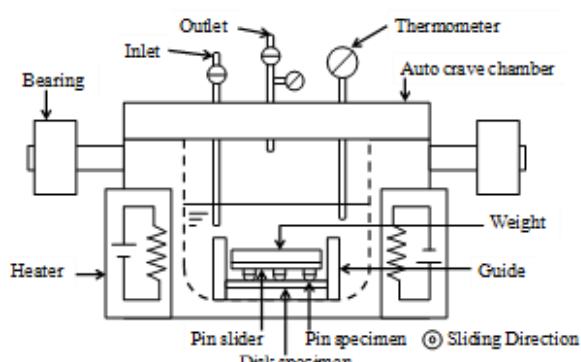


Fig. 1 Autoclave friction tester

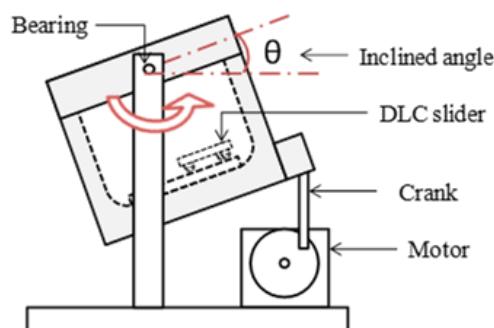


Fig. 2 Side view of friction tester

Table. 1 DLC film characteristics

DLC film	a-C:H	a-C:H:Si
Deposition method	CVD	CVD
Film thickness, $\mu\text{m}$	2	3
Hardness, GPa	23.5	20.5
Si concentration, at.%	0	4.5

## 2.2 オージェ電子分光法 (AES)

オージェ電子分光法は超高真空中に保持された固体試料に電子ビームを照射し、その際発生するオージェ電子を検出することで、極表面微小領域の元素分析を行う手法である。本研究では Perkin-Elmer 社製オージェ電子分光分析装置 (PHI-650) を使用し、DLC 膜表面の原子割合の変化測定を行った。得られたスペクトルを微分し、そのピーク高さを各元素の相対感度係数で割ったものをピーク強度とする微分法を用いることで、DLC 膜の酸化現象の定量評価の指標となる酸素のピーク強度を炭素のピーク強度で割った O/C 比を求めた<sup>5)</sup>。

## 2.3 AFM スクラッチ試験

Figure 3 にそれぞれ AFM によるスクラッチ試験の概略および試験条件を示す。実験には AFM (SPM9700HT, SHIMADZU 製) を使用し試験は大気中・室温で行った。先端材料には市販の多結晶ダイヤモンド探針 (nanoworld 製, CDT-NCHR-10, 先端曲率 150 nm) を用いた。図に示すように、観察時の探針の走査方向を x 軸方向、送り方向を y 軸方向とし、以下の手順で実験を行った。① 14  $\mu\text{N}$  の垂直荷重を負荷して y 軸方向に 2  $\mu\text{m}$  走査した。次に垂直荷重を負荷したまま同じ経路を戻り、x 軸方向に 7.8 nm 送った。上記を繰り返し 2  $\mu\text{m}$  四方の範囲に対してスクラッチ試験を行った。この時の走査速度は 2  $\mu\text{m/sec}$  とした。② 0.5  $\mu\text{N}$  の垂直荷重を負荷して x 軸方向に 6  $\mu\text{m}$  走査した。次に垂直荷重を負荷したまま同じ経路を戻り、y 軸方向に 24 nm 送った。上記を繰り返し 6  $\mu\text{m}$  四方の範囲に対して表面形状を測定した。上記①～②の手順を 1 サイクルとしてスクラッチ試験を繰り返し、5 サイクルまで行った。Fig. 4 のように得られた断面プロファイルから、スクラッチ部の平均値をスクラッチ深さとした。

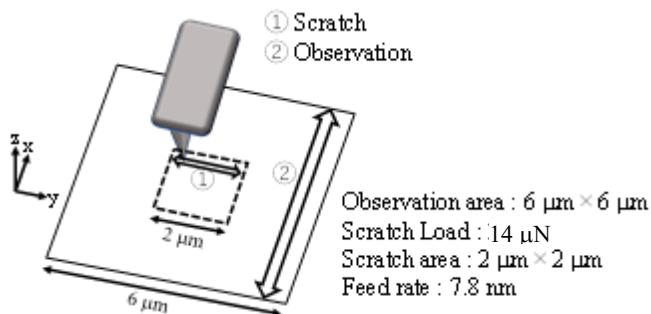


Fig. 3 Schematic diagram of the scratch test

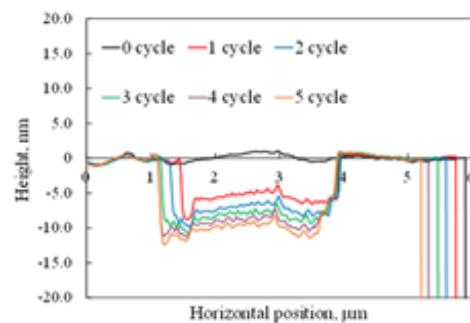


Fig. 4 Example of cross-sectional profile

## 3. 実験結果及び考察

Figure 5 に温度 120 °C, 酸素及び窒素バブリング 10 MPa 環境における a-C:H 膜及び a-C:H:Si 膜のエタノール濃度依存性を示す。溶存酸素の多い酸素バブリング 10 MPa 環境において、a-C:H 膜の比摩耗量は、エタノール濃度が 100 vol.% から 94 vol.%、すなわち水分濃度が 0 vol.% から 6 vol.% に増加すると 1.1 倍増加したのに対して、a-C:H:Si 膜の比摩耗量は、1.8 倍と大きく増加した。一方、溶存酸素の少ない窒素バブリング 10 MPa 環境において、a-C:H 膜の比摩耗量は、水分濃度が 0 vol.% から 6 vol.% に増加すると 1.06 倍増加したのに対して、a-C:H:Si 膜の比摩耗量は、2.44 倍と大きく増加した。また酸素バブリング 10 MPa 環境と窒素バブリング 10 MPa 環境を比較すると、酸素バブリング 10 MPa 環境の方がすべての条件で摩耗量が大きくなるという結果となった。

また摩擦試験後の a-C:H 膜及び a-C:H:Si 膜の摩耗痕に対してオージェ電子分光法による O/C 比の分析を行った。Figure 6 に温度 120 °C, 酸素及び窒素バブリング環境における a-C:H 膜及び a-C:H:Si 膜の摩耗痕最表面 O/C 比のエタノール濃度依存性を示す。水分濃度が 0 vol.% から 6 vol.% に増加すると、a-C:H 膜では酸素バブリングで 1.2 倍、窒素バブリングで 1.1 倍とほとんど変化しなかったのに対して、a-C:H:Si 膜では酸素バブリングで 2.6 倍、窒素バブリングで 3.2 倍と大きく増加した。

次に摩耗量、摩耗痕の O/C 比とともに変化の大きかった a-C:H:Si 膜について、AFM によるスクラッチ試験を行った。Figure 7 にその結果を示す。2 サイクル目以降 4 水準すべてで同じようなスクラッチ量となつたことから、1 サイクル目までの層を摩擦により構造変化した軟質層、2 サイクル目以降の層を成膜時と同じ硬さを持つ as-deposited 層とみなし。またこの結果から、木村らが報告している<sup>6)</sup>ように軟質層の硬さを算出した。Figure 8 に縦軸を比摩耗量、横軸を軟質層硬さで整理したグラフを示す。Fig. 8 より比摩耗量と軟質層硬さの逆数の関係は  $R^2 = 0.983$  と強い相関を示した。このことから a-C:H:Si 膜の摩耗量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。

以上の結果から、a-C:H 膜では水分子とは反応せず溶存酸素のみ反応していると考えられるのに対し、a-C:H:Si 膜では水と溶存酸素がともに反応することで軟質な構造変化層がしづう動面に生成し、摩擦によって除去されることで摩耗が増大すると考えられる。

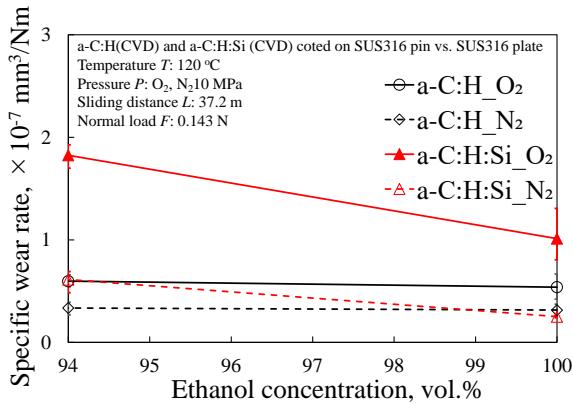


Fig. 5 Specific wear rate of DLC films for changes in ethanol concentration and dissolved oxygen

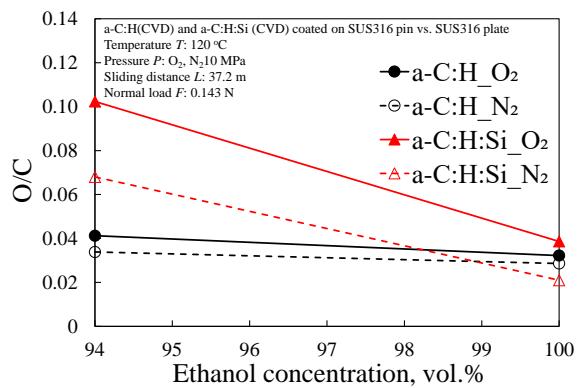


Fig. 6 O/C ratio of top surface in wear rate for changes in ethanol concentration and dissolved oxygen

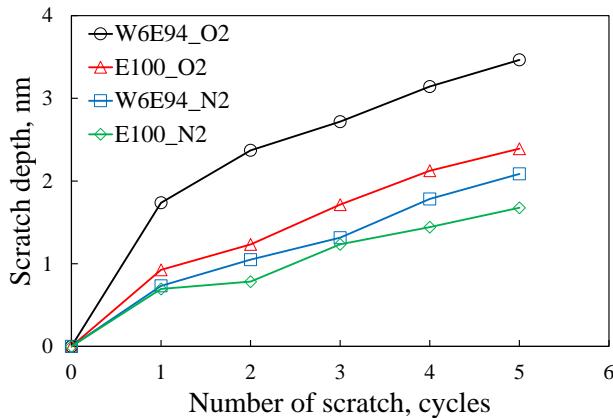


Fig. 7 Scratch results of a-C:H:Si film after friction test

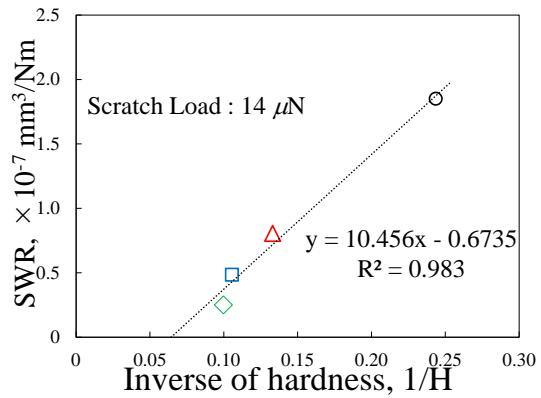


Fig. 8 Relationship between inverse of hardness and specific wear

#### 4. 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で a-C:H 膜及び a-C:H:Si 膜の摩擦試験を行い、試験後の試験片に対して種々の表面分析を行った。得られた主な結論を以下に示す。

- ① O<sub>2</sub> バブリングにおいて、水分濃度が 0 vol.% から 6 vol.% に減少すると、a-C:H 膜の比摩耗量は 1.1 倍とほとんど一定だったが、a-C:H:Si 膜では 1.8 倍に増加した。一方 N<sub>2</sub> バブリングにおいて、水分濃度が 0 vol.% から 6 vol.% に増加すると、a-C:H 膜では 1.1 倍とほとんど一定だったが、a-C:H:Si 膜では 2.4 倍に増加した。
- ② 水分濃度が 0 vol.% から 6 vol.% に増加すると、N<sub>2</sub> バブリングの a-C:H 膜の最表面 O/C 比は 1.1 倍とほとんど一定であったが、a-C:H:Si 膜の最表面 O/C 比は 3.2 倍に増加した。このことから、a-C:H:Si 膜の酸化は水により促進されることが明らかとなった。
- ③ a-C:H:Si 膜について、AFM スクラッチ試験から求めた軟質層の硬さと比摩耗量が強い相関を示した。このことから a-C:H:Si の比摩耗量は最表面が軟質になることで増加することが明らかとなった。

#### 文献

- 1) 経済産業省 製造産業局 自動車課、自動車産業をめぐる構造変化とその対応について、(2015) pp.17.
- 2) 山下幸宏. ガソリンエンジン用燃料噴射装置の現状と将来. ENGINE Rev. 7, 7-10 (2017)
- 3) Seri, O. & Tanno, S. エタノール混合ガソリン中のアルミニウム合金 6063 の腐食挙動. 日本国金属学会誌 73, 878-883 (2009)
- 4) Zin, M. R. B. M. et al. 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, 48–57 (2017)

- 5) 日本表面科学学会. オージェ電子分光法（表面技術選書）.(2001).
- 6) 木村徳博, et al. "窒素中で超低摩擦を発現する CN<sub>x</sub> 膜の極表面層の機械的特性の評価 (機械要素, 潤滑, 設計, 生産加工, 生産システムなど)." 日本機械学会論文集 C 編 76.772 (2010): 3794-3799.