

## 高温高圧水含有エタノール環境下における ステンレス鋼の摩耗に及ぼす水と溶存酸素の影響

Effect of Water and Dissolved Oxygen on the Wear of Stainless Steel in a High-Temperature,  
High-Pressure Water-Containing Ethanol Environment

名大・工（非）堀川 慎太郎 名大・工（学）\*西山 暁登 名大・工（正）梅原 徳次

名大・工（正）野老山 貴行 名大・工（正）張 鋭瑩

デンソー（非）細川 征嗣 デンソー（非）犬飼 恭司 デンソー（非）中野 雅至 デンソー（正）吉田 和仁

Shintaro Horikawa\*, Akito Nishiyama\*, Noritsugu Umehara\*, Takayuki Tokoroyama\*, Ruixi Zhang\*,

Masashi Hosokawa\*\*, Kyoji Inukai\*\*, Masashi Nakano\*\*, Kazuhito Yoshida\*\*

\* Nagoya University, \*\* DENSO CORPORATION

### 1. 結論

機械産業の発展により温室効果ガス排出が増加し、地球温暖化が問題となっている。パリ協定により排出ゼロが目指される中、自動車は次世代車へ移行中であり、特にバイオ燃料の使用が進んでいる。<sup>1)</sup> しかし、バイオエタノールは水分を含みやすく、腐食の原因となる。本研究では、SUS304 鋼に対して、高温高圧水含有エタノール環境下でのステンレス鋼の摩耗に及ぼす水分と溶存酸素の影響を明らかにする。オートクレーブ型摩擦摩耗試験機を使用し、摩擦試験後の摩耗面を分析することで、摩耗メカニズムを明らかにすることを目的とする。

### 2. 実験方法

#### 2.1 オートクレーブ型摩擦試験機

本研究では、高温高圧水含有エタノール中における SUS304 の摩擦摩耗試験をオートクレーブ型摩擦試験機(Fig. 1)を用いて実施した。直径 80 mm、高さ 130 mm、容量 0.6 L、最大温度 300°C、最大圧力 30 MPa のオートクレーブを使用した。摩擦試験機は 3 本のピン型試験片とプレート試験片を接触させ、観察窓を通じて確認。揺動機構(Fig. 2)によりオートクレーブチャンバを振り子運動させることで摩擦試験を行い、モータの回転速度で周期を調整した。

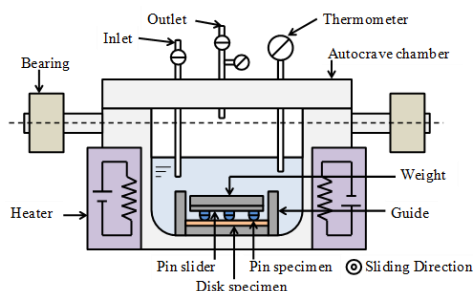


Fig. 1 Autoclave friction tester

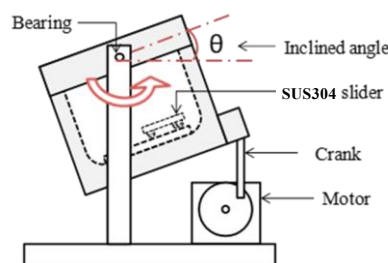


Fig. 2 Side view of friction tester

#### 2.2 オージェ電子分光法 (AES) <sup>2)</sup>

オージェ電子分光法 (AES) は、超高真空中で固体試料に電子ビームを照射し、発生するオージェ電子を検出して極表面微小領域の元素を分析する手法である。電子ビーム照射により励起状態になった原子から放出されるオージェ電子のエネルギー分布を測定し、表面数 nm の元素を解析する。本研究では Perkin-Elmer 製 PHI-650 を用い、SUS304 表面の原子割合の変化を測定した。1 次入射電子線幅は約 5 μm 以下で摩擦面の分析が可能である。得られたスペクトルは微分してバックグラウンドを除去し、各元素のピーク強度を相対感度係数で割る微分法を使用した。

#### 2.3 AFM スクラッチ試験

摩擦摩耗試験後の SUS304 の機械的特性を明らかにするため、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いた。島津製作所製 SPM-9700HT を使用し、ダイヤモンドコートされた Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 製 AFM 探針でスクラッチ試験を実施した。探針は高い硬度を持ち、先端の曲率半径は 150 nm、ばね定数は 60~140 N/m。コンタクトモードを用い、カンチレバーのたわみとねじれを光でこ方式で計測した。これにより、試料表面の微細形状を高分解能で取得し、スクラッチ深さから薄膜の硬さを推定した。

#### 2.4 X 線光電子分光法 <sup>3)</sup>

摩擦摩耗試験を行った後の SUS304 の摩耗痕の元素分析及び結合状態の分析を行うために X 線光電子分光装置、ルバック・ファイ株式会社製の PHI Quantera II を用いた。XPS は試験片表面に軟 X 線を照射し、励起されて表面から放出される光電子を検出する手法である。XPS の深さ方向の検出感度は数 nm 程度であり、最表面に存在する原子の

電子状態及び化学結合状態を高感度で分析することができる。本研究では高い分解能で電子状態の解析が可能な単色化 X 線源 (Al K $\alpha$  線) を用いた。また測定前に Ar イオンによるスパッタリングを行い表面の汚染層を除去した。測定においては X 線スポット径が 20 nm, 加速電圧を 15 kV とした。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 高温高压含水エタノール中の SUS304 の摩耗特性

80°Cにおける水分濃度 3 水準 (0, 3, 6 vol.%) のエタノール水溶液中で SUS304 の摩擦摩耗試験を行い, 温度が摩耗に及ぼす影響を評価した。溶存酸素環境では, 水分濃度の増加に伴い摩耗量が増加し, 水分濃度 0 から 3 vol.%で 2.31 倍, 3 から 6 vol.%で 1.74 倍に増加した(Fig. 3)。N<sub>2</sub> 環境では, 水分濃度の変化による摩耗量の変化は少なかった。結果として, SUS304 の摩耗は溶存酸素濃度が高い条件で水分の影響を受けやすいことが示された。

#### 3.2 摩耗痕の分析

摩耗痕の元素分析と深さ方向分析を行った。AES 分析では, 水分濃度 0 vol.%かつ O<sub>2</sub> バブリング環境で厚い酸化膜が生成される一方, 水分濃度 6 vol.%では酸素の割合が深さ方向で一定であり, 水の存在が酸化膜を減少させ摩耗を増加させることが示唆された。AFM スクラッチ試験では, O<sub>2</sub> バブリング環境での最表面硬さが N<sub>2</sub> 環境よりも大きく, 最表面スクラッチ硬さの逆数と比摩耗量の関係に高い相関が見られた ( $R^2=0.91$ )。水分含有時, O<sub>2</sub> 環境では摩耗痕の硬さが 44%低下し, 水がステンレスの摩耗痕硬さに影響を与えることが示唆された(Fig. 4)。EPMA 分析により, 黒色部が酸化物であることが判明し, 水分濃度 6 vol.%の O<sub>2</sub> 環境で酸化物が除去されることが示された(Fig. 5)。N<sub>2</sub> 環境の摩耗痕にはピットが多く見られ, O<sub>2</sub> 環境では皺状の摩耗痕が観察された。

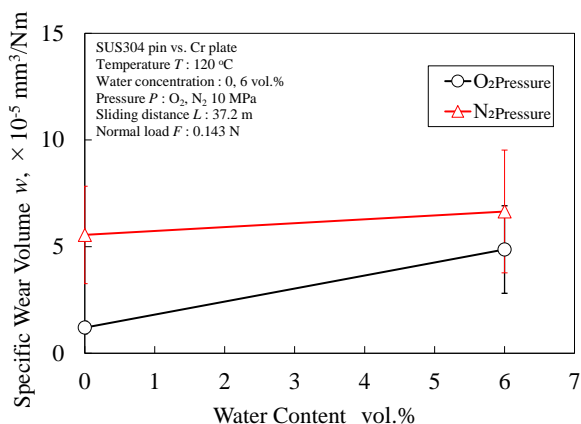


Fig. 3 Relationship between Wear and Water Content

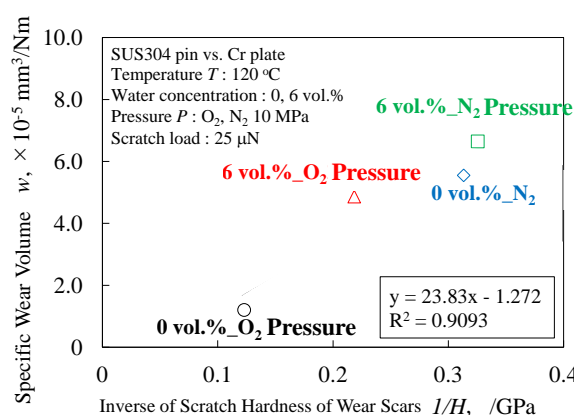


Fig. 4 Relationship between the Inverse of Scratch Hardness and Wear Volume

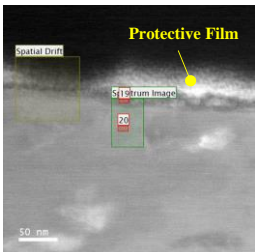
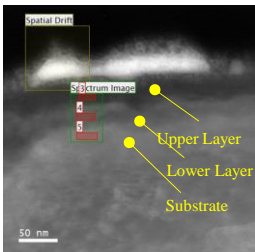
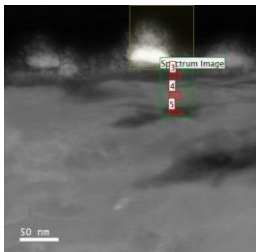
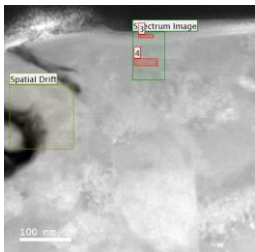
Ethanol 94 %_120 °C_O <sub>2</sub>	Ethanol 100 %_120 °C_O <sub>2</sub>	Ethanol 94 %_120 °C_N <sub>2</sub>	Ethanol 100 %_120 °C_N <sub>2</sub>
Fe	Up : FeO Low : Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe, FeO	Fe, FeO
			

Fig. 5 TEM Analysis

### 4. 結論

高温高压水含有エタノール環境において SUS304 は, 溶存酸素濃度の高い条件 (O<sub>2</sub>Pressure) において摩耗面に硬い酸化膜を生成することで摩耗を抑制する。しかしながら, 水を含有する環境では酸化膜が軟質化し除去される。したがって, O<sub>2</sub> バブリング環境において水分濃度増加に伴って SUS304 の摩耗が増大することが示唆された。

### 文献

- 1) Dudley, B.: BP Statistical Review of World Energy. (2019)
- 2) 日本表面科学学会, オージェ電子分光法 (表面技術選書) . (2001)
- 3) 表面分析-XPS : X 線電子分光, 吉田 能英, (2011), p463