

## 高温高圧含水エタノール中における Si 含有 DLC の摩耗特性

### Wear Properties of Si-doped DLC in High Temperature and High Pressurized Ethanol Containing Water.

デンソー（非）\*細川 征嗣    デンソー（正）吉田 和仁    名大・工（正）梅原 徳次

名大・工（正）野老山 貴行    名大・工（正）張 鋭璽

Masashi Hosokawa\*, Kazuhito Yoshida\*, Noritsugu Umehara\*\*, Takayuki Tokoroyama\*\*, Ruixi Zhang\*\*

\* DENSO CORPORATION, \*\* Nagoya University

#### 1. 緒言

近年、自動車を取り巻く環境は、燃料多様化の傾向があり、化学的反応性の高いアルコール燃料が市場に拡大している。これら高反応性燃料下で使用される摺動部品では、摩擦による機械的ストレスと、燃料による化学的ストレスが複合し、摩耗が著しく加速される。この対策として、低摩擦且つ低摩耗を有する DLC(Diamond Like Carbon)を多くの摺動部品で適用している。本発表では、水含有エタノール中における一般的な a-C:H 膜と耐熱性に優れるシリコン含有 a-C:H 膜の高温高圧中の摩擦摩耗特性を紹介する。

#### 2. 実験装置・実験方法

##### 2.1 オートクレーブ摩擦試験機

Fig. 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で行われ、加圧は高圧な窒素、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。

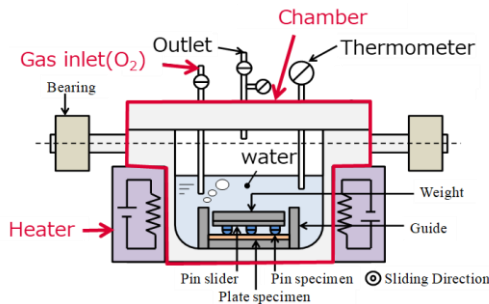


Fig. 1 Autoclave friction tester

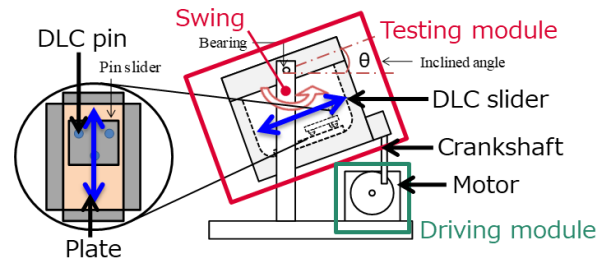


Fig. 2 Side view of friction tester

##### 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>1)</sup>。

##### 2.3 AFM スクラッチ試験による膜硬さの測定

AFM (Atomic Force Microscopy) スクラッチ試験における垂直荷重および摩擦力は光てこ方式によりカンチレバーのたわみを高精度に計測し、そのたわみ量とたわみ方向のバネ定数の積により得られる。スクラッチ試験は最初に 0.5μN の垂直荷重を負荷して 6μm×6μm の範囲を形状測定する。その後、形状測定範囲の中央部に 14μN の垂直荷重を負荷して 2μm×2μm の範囲を削る。このサイクルを繰り返すことにより、サイクル毎のスクラッチによる摩耗深さを算出し、木村らの報告と同様に最表層の軟質膜の硬さを算出した<sup>2)</sup>。実験には SHIMADZU 製 AFM (SPM9700HT) を使用し、先端材料には nanoworld 製の多結晶ダイヤモンド探針 (CDT-NCHR-10, 先端曲率 150 nm) を用いた。

#### 3. 結果と考察

##### 3.1 高温高圧含水エタノール中の a-C:H 膜の摩耗特性<sup>3)</sup>

Fig. 3 に温度 120°C、酸素バブリング 10MPa 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。水分濃度が 20vol.%より減少（エタノール濃度が 80vol.%より増加）すると、a-C:H 膜の比摩耗量は急激に減少した。

Fig. 4 に、Fig. 3 の試験後の摩耗痕に AFM スクラッチ試験を実施して得られた最表面硬さに与えるエタノール濃度の影響を示す。水分濃度が 20vol.%より増加すると最表面の硬さが 80%程度減少した。また、同様のサンプルを用いて、AES による元素分析から摩耗痕の最表層の O/C 比分析を実施し、水分濃度が 20%以上の領域では、20%以下に比べて O/C 比が高いことがわかった。この結果から酸化が進むことで a-C:H 膜の最表層が軟化することが明らかとなった。

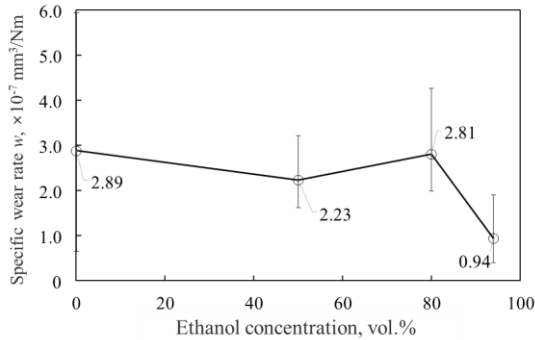


Fig. 3 Specific wear rate of a-C:H for changes in ethanol concentration under high dissolved oxygen at 120 °C

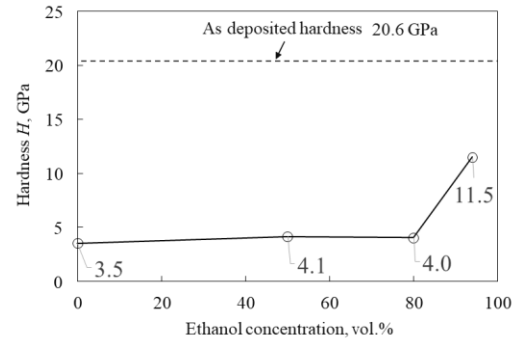


Fig. 4 Effect of ethanol concentration on scratch hardness of a-C:H wear scar under high dissolved oxygen at 120 °C

### 3.2 Si 含有 DLC の摩耗特性<sup>4)</sup>

Fig. 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。a-C:H 膜の比摩耗量は、エタノール濃度が 100 vol.%から 94 vol.%(水分濃度が 0 vol.%から 6 vol.%)に増加すると 1.1 倍増加し、a-C:H:Si 膜の比摩耗量は、1.8 倍と大きく増加した。a-C:H 膜及び a-C:H:Si 膜の比摩耗量は共に溶存酸素の少ない窒素バブリング 10 MPa 環境より溶存酸素の多い酸素バブリング 10 MPa 環境の方が大きかった。Fig. 6 に、Fig. 5 の試験後の摩耗痕に AFM スクラッチ試験を実施して得られた最表面硬さに与えるエタノール濃度の影響を示す。エタノール濃度が 94 vol.%の環境において、a-C:H:Si 膜の最表面硬さは a-C:H 膜に比べて低い傾向があった。また、同様のサンプルを用いて、AES による元素分析から摩耗痕の最表層の O/C 比分析を実施した。a-C:H:Si 膜の O/C 比は溶存酸素量よりエタノール中の水分量に依存して高くなることが分かった。以上の結果から、a-C:H 膜では水分子より、溶存酸素の酸素と反応し易いことが推察される。一方で、a-C:H:Si 膜では水分子の酸素とも反応し易いため、軟質な構造変化層が摺動面に生成し、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。

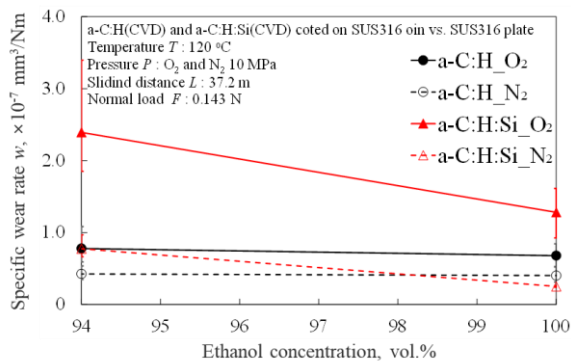


Fig. 5 Specific wear rate of DLC films for changes in ethanol concentration and dissolved oxygen

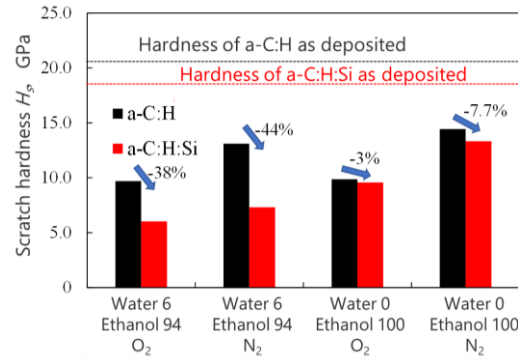


Fig. 6 Scratch hardness of DLC films for changes in ethanol concentration and dissolved oxygen

## 4 結言

水含有エタノール中における a-C:H 膜と a-C:H:Si 膜の水分濃度や溶存酸素量が与える摩耗特性への影響を調査し、最表面の組成と硬さの分析を行った。以下に、得られた主な結論を示す。

- ① a-C:H 膜は、水分濃度が 20%を超えると比摩耗量が 2 倍以上に増加する。
- ② a-C:H:Si 膜は、水分の影響を受け、酸化が進み、表面硬度が軟化することで a-C:H 膜より比摩耗量が増加する。

## 文献

- 1) 日本表面科学学会(2001), オージェ電子分光法(表面技術選書), 丸善出版。
- 2) 木村徳博, et al., 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。
- 3) 梅原徳次, et al., 含水高温高圧エタノール中における DLC 膜の摩耗, トライボロジー会議 2022 秋福井予稿集, A14。
- 4) 三又潤也, et al., 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, トライボロジー会議 2022 秋福井予稿集, E3。