

高温高圧水含有エタノール環境におけるステンレス鋼の摩耗に及ぼす電解質の影響

Effect of Electrolytes on the Wear of Stainless Steel in High-Temperature and High-Pressure Water-Containing Ethanol Environment

名古屋大・工（正）*中浜 岳大 名古屋大・工（正）梅原 徳次 名古屋大・工（正）野老山 貴行
東京科学大・（正）張 鋭璽 デンソー（非）細川 征嗣 デンソー（非）中野 雅至
デンソー（非）林 裕也

Takehiro Nakahama*, Noritsugu Umehara *, Takayuki Tokoroyama *, Ruixi Zhang **,

Masashi Hosokawa ***, Masashi Nakano ***, Yuya Hayashi ***

*Nagoya University, **Institute of Science Tokyo, *** DENSO CORPORATION

1. 序論

バイオエタノールは、植物由来でカーボンニュートラルなガソリン代替燃料として、既存エンジンを活用できることから主に新興国で普及している⁽¹⁾。しかし製造過程で水分や塩類などの不純物を含みやすく、エンジン内部で腐食を引き起こす可能性があるため、耐食性を有する材料の選定が重要である。

また、燃焼効率の向上を目的として燃料を高圧で噴射するインジェクタも導入されており、これにより出力や排ガス清浄度の向上が期待される一方、高圧環境での耐焼付き・耐摩耗性が課題となる⁽²⁾。これらの要因から、バイオエタノール燃料エンジンには耐腐食性や耐摩耗性に優れた材料が必要とされるが、高温高圧・高腐食環境下におけるステンレス鋼の摩擦・摩耗特性は十分に解明されていない。

そこで本研究では腐食を引き起こす不純物の中から塩化物イオンに着目し、塩化物イオンがステンレス鋼の摩耗に及ぼす影響を明らかにするため、オートクレーブ摩耗試験機を用い高温高圧水含有エタノール環境中での摩耗試験を行った。その後、原子間力顕微鏡（AFM）を用いたスクラッチ試験およびX線光電子分光法（XPS）による元素分析を行い、摩耗メカニズムを解明した。

2. 試験片、実験装置及び実験方法

2.1 試験片

摩耗試験に用いる試験片として Fig. 1 に示すようなピン型試験片を用いた。φ2 mm の SUS304 ボールがボールホルダ圧入されている。相手材試験片として Cr メッキプレートを用いた。

2.2 オートクレーブ摩耗試験

Figure 2 にオートクレーブを用いた往復しゅう動摩耗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. 3 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。試験条件を Table 1 に示す。試験後のピン試験片に対してレーザ顕微鏡を用いて、比摩耗量を算出した。

2.3 原子間力顕微鏡（AFM）を用いたスクラッチ試験

Figure 4 に AFM によるスクラッチ試験の概略及び試験条件を示す。試験には SHIMADZU 製の SPM9700HT を使用し、探針には多結晶ダイヤモンド探針（nanoworld 製）を使用した。Fig. 5 に示すような断面プロファイルを取得し、0 サイクル目と各サイクルとの高さの平均値を算出した。

2.4 X線光電子分光法（XPS）

X線光電子分光法（XPS）は、試料にX線を照射し、放出された光電子を検出することで、試料表面の元素組成および化学状態を解析する手法である。本研究では、アルバック・ファイ株式会社製の PHI Quantes を使用し、SUS304 の摩耗痕の元素分析及び結合状態の分析を行った。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、X線スポット径は 20 μm、加速電圧を 15 kV とした。

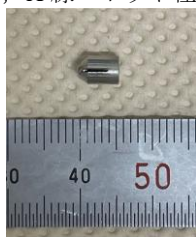


Fig. 1 SUS304 pin specimen

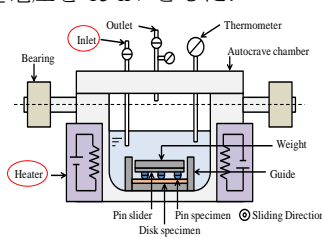


Fig. 2 Autoclave testing machine

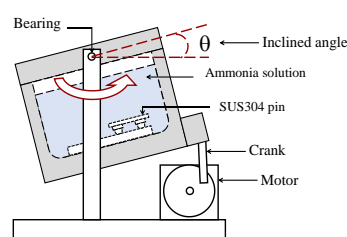


Fig. 3 Side view of testing machine

Table 1 Wear test condition

Mating material	Cr-plated plate
Water concentration c , vol. %	6
Ion concentration	Cl^- , 0, 2, 6.67, 10 ppm
Temperature T , °C	80
Atmosphere	O_2 , N_2
Pressure P , MPa	10
Sliding distance L , m	37.2
Normal Load F , N	0.143

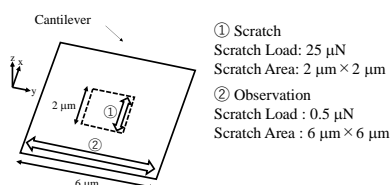


Fig. 4 Schematic diagram of the scratch test

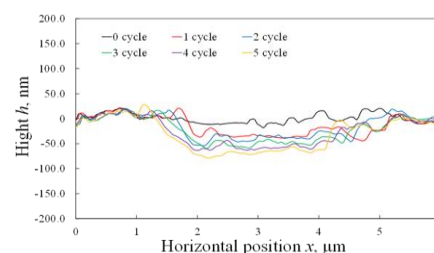


Fig. 5 Example of cross-sectional profile

3. 試験結果

Figure 6 に摩耗試験後のピン試験片の比摩耗量の結果を示す。SUS304 の比摩耗量は O_2 バブリングにおいて NaCl 濃度 0 ppm で $10.4 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$, 2 ppm で $9.9 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$, 6.67 ppm で $13.4 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$, 10 ppm で $11.2 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ となり, N_2 バブリングにおいて 0 ppm で $5.6 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$, 2 ppm で $4.6 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$, 6.67 ppm で $9.5 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$, 10 ppm で $28.7 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ となった。 N_2 バブリング下においては NaCl 濃度増加に伴い比摩耗量が増加したが, O_2 バブリング下においては NaCl 濃度増加に伴う比摩耗量の増加は見られなかった。

Figure 7 に AFM スクラッチ試験の結果を示す。最表面の硬さを表す 1 サイクル目のスクラッチ深さに着目すると, O_2 バブリングにおいて NaCl 濃度 0 ppm で 6.39 nm, 10 ppm で 0 nm (負の値を示したため 0 とした) となり, N_2 バブリングにおいて 0 ppm で 4.34 nm, 10 ppm で 12.79 nm となった。 N_2 バブリング下では NaCl 濃度が 0 ppm から 10 ppm に増加したとき, スクラッチ深さが増加, すなわち最表面が軟化した。一方で O_2 バブリング下では NaCl 濃度が 0 ppm から 10 ppm に増加したとき, スクラッチ深さが減少, すなわち最表面が硬化した。

Figure 8 に XPS 深さ方向分析により取得した O_2 バブリング, 10 ppm における Cr 化合物割合を示す。最表面では CrOH の割合が最も大きく, 72.4 %であった。またスパッタ深さ 9 nm 付近では Cr_2O_3 が最も多く, 64.4 %であった。すなわち, O_2 バブリング, 10 ppm における試験後の摩耗痕表面は最表面に水酸化物層が形成され, その下に酸化物層が形成されることが明らかとなった。

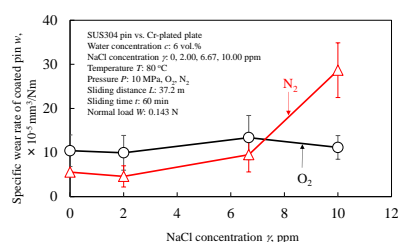


Fig. 6 Effect of NaCl concentration on specific wear rate of SUS304

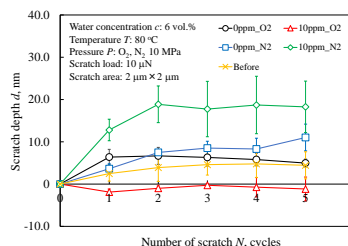
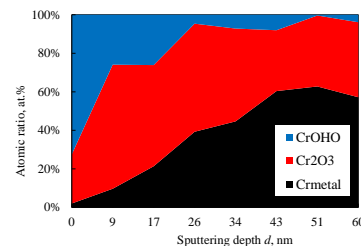


Fig. 7 Scratch depth by AFM scratch test

Fig. 8 Cr compound ratios under O_2 bubbling and 10 ppm conditions

4. 考察

O_2 バブリング環境では試験開始前に存在していた自然酸化膜が摩耗し失われたとしても豊富な溶存酸素により再生される。この破壊と再生のサイクルが繰り返されることでより強固な酸化膜が形成されることが考えられる。NaCl 濃度 10 ppm の方が, スクラッチ深さが小さいことから, 塩化物イオンが存在することで破壊と再生のサイクルが速く繰り返され, より硬い膜になると考えられる。

一方で, N_2 バブリング環境では試験開始前に存在していた自然酸化膜が摩耗し失われると溶存酸素がないため膜が再生されにくい。そのため, 塩化物イオンの影響を受けやすく, 10 ppm で摩耗が増加したと考えられる。

5. 結論

本研究では, 高温高压水含有エタノール環境中における塩化物イオンがステンレス鋼の摩耗に及ぼす影響を明らかにすることを目的として, オートクレープ型高温高压摩耗試験機を用いた SUS304 の摩耗試験を行った。その結果, O_2 バブリングでは NaCl 濃度が増加しても比摩耗量が約 $10 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ でほぼ一定であり, N_2 バブリングでは NaCl 濃度増加に伴い比摩耗量は $5.6 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ から $28.7 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ まで増加することが明らかとなった。以上のように, バブリング気体によって塩化物イオンが SUS304 に与える影響が異なることが明らかとなった。

文献

- 1) 環境省：輸送用エコ燃料の普及拡大について, (2006)
https://www.env.go.jp/earth/ondanka/biofuel/materials/rep_h1805/full.pdf
- 2) 菅原：自動車部品へのドライコーティング技術の展開, 表面技術, 68, 12 (2017) 671–674