

# 添加剤 MoDTC との反応性を改善した金属/a-C:H 積層膜の構造と摩擦特性

## Structure and friction properties of metal/a-C:H multilayer films with improved reactivity with additive MoDTC

宇大（学）\*田倉 雅士 宇大（正）馬淵 豊 宇大（学）鈴木 真白

日産自（非）平山 隼人 日産自（正）樋口 毅

Masashi Takura\*, Yutaka Mabuchi\*, Mashiro Suzuki\*, Hayato Hirayama\*\*, Tsuyoshi Higuchi\*\*

\*Utsunomiya University, \*\*Nissan Motor Company Ltd

### 1. 緒言

地球温暖化対策として CO<sub>2</sub> 排出量の軽減が求められており、自動車の燃費向上の方策として、エンジンの機械損失の低減が挙げられ、材料による Key 技術の一つに Diamond like carbon (DLC) 膜の適用がある。一方、省燃費性の向上のために、エンジン油の添加剤として摩擦調整剤 Molybdenum Dithiocarbamates (MoDTC) の添加が進んでいるが、主要部材の鋼と異なり DLC 膜とでは反応せず、摩擦低減効果の得られない点が挙げられる<sup>1)</sup>。先行研究において、MoDTC との反応性に優れた Ni を選定し、DLC 膜中との積層構造とすることで、低摩擦効果の得られることを明らかにし、積層数に依存性のあることが明らかになっている<sup>2)</sup>。一方で、摺動部周辺における膜の剥離が確認されており、膜の耐久性に問題のあることも顕在化している。崔らは、印加電圧を上昇することで蒸着温度の上昇が起こり、内部応力が低下することを明らかにしている<sup>3)</sup>。そこで本研究は Ni と DLC 膜を積層した膜に着目し、摩擦係数及び密着力に及ぼす影響因子として金属添加 DLC 膜の成膜条件の影響を調べた。その結果、Ni 層の層数、成膜温度を最適化することで、膜の密着力や MoDTC による異常摩擦を改善すると共に、約 50% の摩擦係数を低減する仕様を見出した。

### 2. 実験方法

イオン化蒸着装置による水素含有 DLC 膜 (a-C:H 膜) と Ni を交互に成膜した Ni 積層 DLC 膜を用いた。基材に SUJ2 鋼、硬さ HRC64, Ra0.01 μm の仕様を用いた。DLC 膜の原料にベンゼンを用い、フィラメントとアノード間でイオンに分解する。バイアス電圧を印加することでイオンが加速し a-C:H 層を成膜する。成膜条件はアノード電流 0.1A, バイアス電圧 2.8kV に固定し、基材温度のみを壁面のヒーターにより制御し 70℃, 100℃, 140℃, 200℃ の 4 条件とした。Ni 層は、Ni ターゲットに対し Ar でスパッタをすることで成膜した。この工程を繰り返し、総層数 4 層の DLC 膜を得た。膜の分析にレンショウ製ラマン分光分析装置を用い、G-peak の強度 I(G), 半値幅 FWHM(G), ベースラインの傾き m を取得し、水素含有量 H[at%] は式(1)より推定した<sup>4)</sup>。膜の密着力評価にロックウェル圧痕試験を用いた。摩擦評価は Pin on Disk 型摩擦試験機を用い、ピンに Φ5mm x 5mm のベアリングころ (SUJ2, 硬さ HRC64) を用いた。試験油に市販の GF-5 0W20 (含 MoDTC) を用い、油温 120℃, 荷重 10kgf (最大ヘルツ面圧 0.3GPa), 滑り速度 0.028m/s, 300 分間の試験を行った。試験後、日立製卓上 SEM (TM3000) を用いて摺動部の観察を行った。

$$H = 21.7 + 16.6 \left\{ \frac{m}{I(G)} \right\} \quad \dots \dots (1)$$

### 3. 結果および考察

Fig.1 にラマン分光分析による解析結果を、崔らの報告結果<sup>3)</sup> に追記して示す。DLC 膜の G-peak と FWHM(G) の関係は、単層 DLC 膜の報告例と同様の傾向を示した。成膜温度の上昇に伴い FWHM(G) は一旦増加した後、減少に転じ、それに伴い G-peak 位置はグラファイト構造よりにシフトしている。一方、100℃ で成膜した a-C:H 膜に対し、他の成膜温度での DLC 膜の G-peak 位置及び FWHM(G) は共に非グラファイト化の方向にシフトしている。Fig.2 にラマン分光分析による各成膜条件での水素量を示す。水素量は a-C:H 膜に対し、Ni を積層することで減少が認められた。しかしながら、成膜温度と水素含有量の間に様な関係は認められなかった。

ロックウェル圧痕試験後の剥離形態を SEM にて観察し、a-C:H 膜及び各 DLC 膜を VDI 3198 規格を用いて剥離形態の評価をした。それらの結果を Table 1 にまとめた。積層化、および成膜温度を変更することで密着力の改善が認められ、70℃ と 100℃ で成膜した積層膜で密着力の向上が認められた。

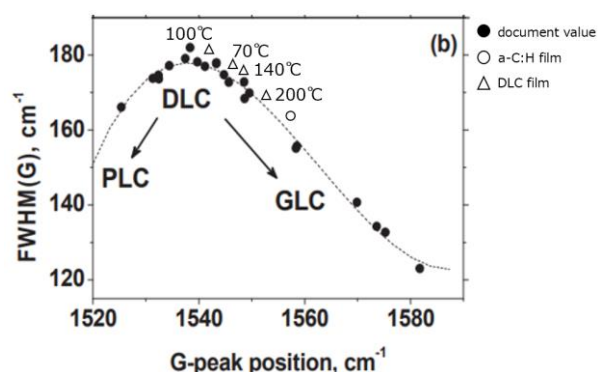


Fig. 1 G-peak and FWHM(G), additions to Ref. <sup>3)</sup>

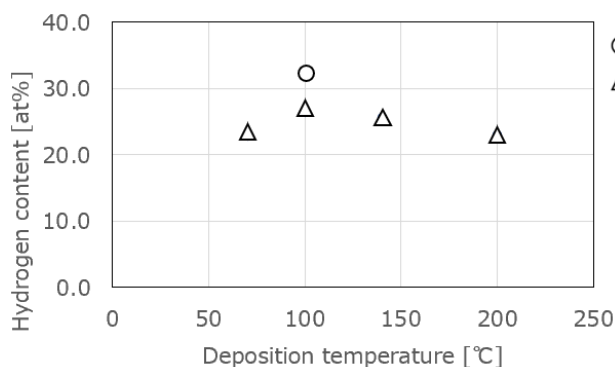


Fig. 2 DLC film and hydrogen content

Table 1 Deposition temperature and Rockwell indentation evaluation

| DLC Type         | VDI 3198 |
|------------------|----------|
| a-C:H film       | HF6      |
| DLC film (70°C)  | HF3      |
| DLC film (100°C) | HF3      |
| DLC film (140°C) | HF4      |
| DLC film (200°C) | HF5      |

Fig.3に摩擦試験後の摺動部のSEM像を示す。最も剥離の少なかった仕様は100°Cの条件で、次いで70°C, 140°C, 200°Cとなり、ロックウェル圧痕試験の結果と良い相関を示した。この序列とFWHM(G)の序列は一致しており、 $sp^3$ 結合比の多い点が膜強度を維持し、密着力を確保する上で有効と考えられる。

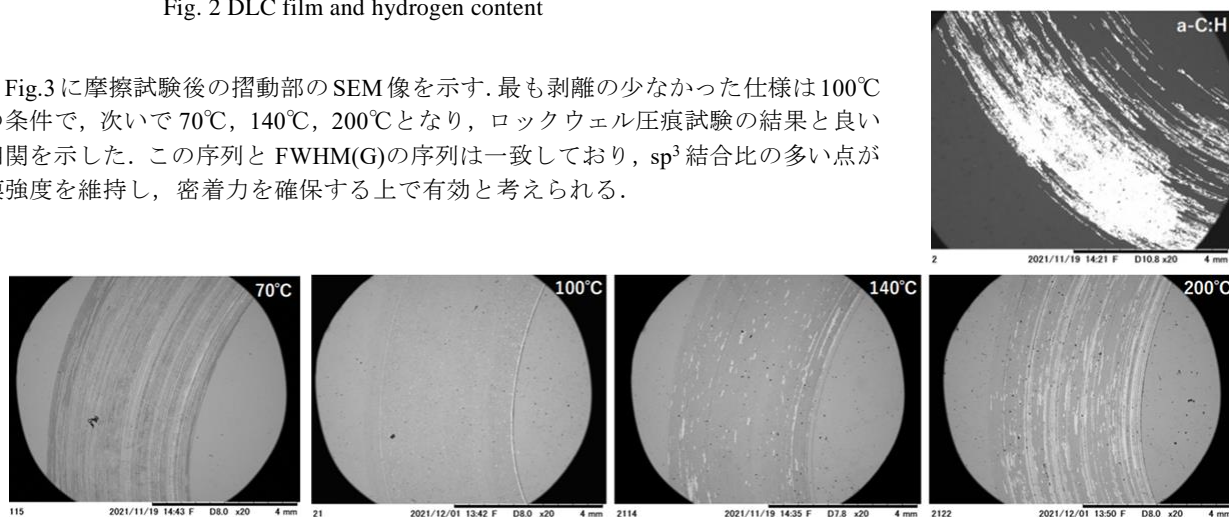


Fig.3 SEM images of sliding parts of a-C:H film and DLC film with different deposition temperature conditions after testing

Fig.4に試験末期10分間の平均摩擦係数を示す。a-C:H膜に対し、Ni積層DLC膜の摩擦係数はいずれも低い値を示し、特に成膜温度140°Cでa-C:Hの約半分となる0.04を示した。

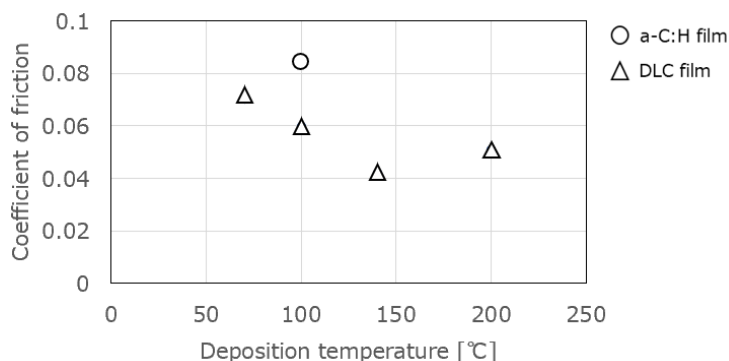


Fig. 4 DLC film and Coefficient of friction

#### 4. 結言

成膜温度を変えたNi積層DLC膜の構造と密着力および摩擦特性を評価し以下の知見を得た。

- [1] 成膜温度を変えたNi積層DLC膜のG-peak位置,FWHM(G)の関係はDLC単層膜の報告例と同様の傾向を示した。
- [2] a-C:H単層膜に対し、Niを積層状に添加することで水素量は減少した。しかし成膜温度と水素含有量の間に様な関係は認めなかった。
- [3] ロックウェル圧痕評価では成膜温度70°C及び100°Cが、摩擦試験後のSEM観察では100°Cの成膜条件の密着力が良好であり、ロックウェル圧痕試験の結果と摩擦試験後の剥離状況は良い相関を示した。
- [4] a-C:H単層膜に対し、Ni積層DLC膜の摩擦係数はいずれも低下し、成膜温度140°Cの膜の摩擦係数は半減した。

#### 文献

- 1) M. KANO, Y. YASUDA, J. YE, Lubrication Science 17(1), (2004) p95~103.
- 2) 田倉雅士ら, 日本機械学会, 第29回茨城講演大会, (2021) No.403.
- 3) 崔竣豪ら, トライボロジスト, 第58巻第8号, (2013) p596~602.
- 4) C. Casiraghi, A. C. Ferrari, and J. Robertson, Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons, PHYSICAL REVIEW B 72, 085401, (2005).