

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

F16J 1/00 (2006.01)

F16J 1/08 (2006.01)

F03C 1/28 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410045355.9

[45] 授权公告日 2007 年 7 月 11 日

[11] 授权公告号 CN 1325822C

[22] 申请日 2004.5.21

[21] 申请号 200410045355.9

[30] 优先权

[32] 2003. 5. 23 [33] JP [31] 146076/2003

[32] 2003. 6. 12 [33] JP [31] 167440/2003

[32] 2003. 6. 12 [33] JP [31] 167441/2003

[32] 2003. 6. 12 [33] JP [31] 167442/2003

[73] 专利权人 日产自动车株式会社

地址 日本神奈川县

[72] 发明人 西村公男 马渊丰 浜田孝浩

加纳真 三宅秀典 太田智仁

[56] 参考文献

US5849675A 1998.12.15

CN1322797A 2001.11.21

US4842755A 1989.6.27

US6325285B1 2001.12.4

EP0759519A2 1997.2.26

US5843571A 1998.12.1

审查员 许亚靖

[74] 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事务所

代理人 刘新宇

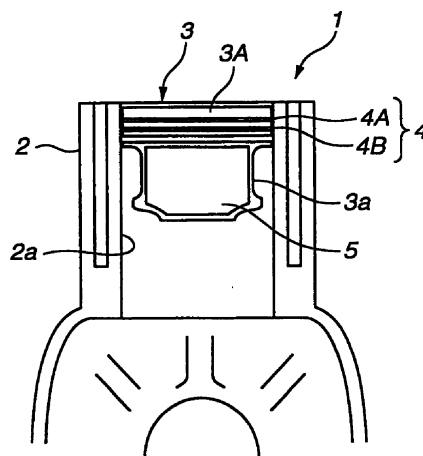
权利要求书 5 页 说明书 31 页 附图 4 页

[54] 发明名称

内燃机用活塞

[57] 摘要

汽车的内燃机的活塞。活塞具有活塞环和活塞裙部，它们中的每一种具有在润滑油存在下与气缸体的气缸内径部分实现滑动接触的滑动部分。气缸内径部分是由低共熔的或过低共熔的铝合金形成的。另外，硬碳薄膜被涂敷在活塞的滑动部分上并含有不超过 1 原子%的含量的氢原子。该润滑油含有下列物质的至少一种：无灰分的脂肪酸酯摩擦改进剂，无灰分的脂族胺摩擦改进剂，聚丁烯基琥珀酰亚胺，聚丁烯基琥珀酰亚胺衍生物，二硫代磷酸锌，和二硫代磷酸锌衍生物。



1. 内燃机用活塞，包括
滑动部件，该滑动部件具有在润滑油存在下与相对的元件实现滑动接触的滑动部分；和
被涂敷在滑动部件的滑动部分上的硬碳薄膜；
其中该润滑油含有下列物质的至少一种：无灰分的脂肪酸酯摩擦改进剂，无灰分的脂族胺摩擦改进剂，聚丁烯基琥珀酰亚胺，聚丁烯基琥珀酰亚胺衍生物，二硫代磷酸锌，和二硫代磷酸锌衍生物。
2. 根据权利要求1所要求的活塞，其中该相对的元件是由低共熔的或过低共熔的铝合金形成的气缸体的气缸内径部分。
3. 根据权利要求2所要求的活塞，其中该硬碳薄膜含有不超过1原子%的氢原子。
4. 根据权利要求2所要求的活塞，其中滑动部件是活塞环和具有活塞裙部的活塞主体部分的至少一种。
5. 根据权利要求3所要求的活塞，其中该硬碳薄膜含有不超过0.5原子%的氢原子。
6. 根据权利要求3所要求的活塞，其中该润滑油含有至少一种摩擦改进剂，后者选自无灰分的脂肪酸酯摩擦改进剂和无灰分的脂族胺摩擦改进剂，该至少一种摩擦改进剂具有 C_6-C_{30} 直链或支链烃链并且含量是基于润滑油总质量的0.05-3.0%质量。
7. 根据权利要求3所要求的活塞，其中该润滑油含有选自聚丁烯基琥珀酰亚胺和聚丁烯基琥珀酰亚胺的衍生物中的至少一种化合物，其含量是基于润滑油总质量的0.1-15%质量。
8. 根据权利要求2所要求的活塞，其中该润滑油含有基于润滑油的总质量的以磷元素计的0.1%或更少质量的二硫代磷酸锌。
9. 根据权利要求3所要求的活塞，其中硬碳薄膜是由 PVD 工艺形成的 DLC 薄膜。
10. 根据权利要求2所要求的活塞，其中滑动部件的滑动部分在滑动部分涂有硬碳薄膜之前的条件下具有不大于 $0.03\mu m$ 的表面粗糙度

(Ra)。

11. 根据权利要求1所要求的活塞，其中滑动部件是活塞环，其中滑动部分具有滑动表面，后者涂有含有不超过25原子%的氢原子的硬碳薄膜。

12. 根据权利要求11所要求的活塞，其中该硬碳薄膜含有不超过5原子%的氢原子。

13. 根据权利要求12所要求的活塞，其中该硬碳薄膜含有不超过0.5原子%的氢原子。

14. 根据权利要求11所要求的活塞，其中活塞环具有接触部分，该接触部分的接触表面与活塞的主体部分的一定部分接触，该接触部分涂有硬碳薄膜。

15. 根据权利要求11所要求的活塞，其中该硬碳薄膜基本上不含氢原子。

16. 根据权利要求11所要求的活塞，其中在滑动表面涂有硬碳薄膜之前，活塞环的滑动部分的滑动表面进行至少一种表面处理，该表面处理选自镀铬，氮化铬处理和硝化。

17. 根据权利要求11所要求的活塞，其中活塞环的滑动部分的滑动表面具有不大于0.1 μm 的表面粗糙度(Ra)。

18. 根据权利要求11所要求的活塞，其中该硬碳薄膜是由 PVD 工艺和 CVD 工艺中的至少一种形成的类金刚石碳薄膜。

19. 根据权利要求12所要求的活塞，其中硬碳薄膜是由 PVD 工艺形成的类金刚石碳薄膜。

20. 根据权利要求11所要求的活塞，其中该润滑油含有选自无灰分的脂肪酸酯摩擦改进剂和无灰分的脂族胺摩擦改进剂中的至少一种摩擦改进剂，该至少一种摩擦改进剂具有 $\text{C}_6\text{-C}_{30}$ 直链或支链烃链并且其含量是基于润滑油的总质量的0.05-3.0%质量。

21. 根据权利要求11所要求的活塞，其中该润滑油含有基于润滑油的总质量的0.1-15%质量的选自聚丁烯基琥珀酰亚胺和聚丁烯基琥珀酰亚胺的衍生物中的至少一种化合物。

22. 根据权利要求11所要求的活塞，其中该润滑油含有基于润滑油的总质量的以磷元素计的0.1%或更少质量的二硫代磷酸锌。

23. 根据权利要求1所要求的活塞，其中滑动部件是具有活塞裙部的活塞主体部分，该活塞裙部具有滑动表面，在该表面上形成了具有15-30 μm 的槽距和5-15 μm 的深度的延伸条纹状凹槽，其中该滑动表面涂敷了硬碳薄膜。

24. 根据权利要求23所要求的活塞，其中该条纹状凹槽并排地排列而在相邻的两个条纹状凹槽之间形成延伸的槽脊状部分，各槽脊状部分具有延伸的平顶表面，该平顶表面面对该相对的元件。

25. 根据权利要求23所要求的活塞，其中该条纹状凹槽并排地排列而在相邻的两个条纹状凹槽之间形成延伸的槽脊状部分，各槽脊状部分具有延伸的顶表面，该顶表面在与槽脊状部分的轴垂直的横截面内具有小于1 μm 的曲率半径(R1)，该顶表面面对该相对的元件。

26. 根据权利要求23所要求的活塞，其中该润滑油含有至少一种摩擦改进剂，后者选自无灰分的脂肪酸酯摩擦改进剂和无灰分的脂族胺摩擦改进剂，该至少一种摩擦改进剂具有 C₆-C₃₀直链或支链烃链并且含量是基于润滑油总质量的0.05-3.0%质量。

27. 根据权利要求23所要求的活塞，其中该润滑油含有基于润滑油总质量的0.1-15%质量的选自聚丁烯基琥珀酰亚胺和聚丁烯基琥珀酰亚胺的衍生物中的至少一种化合物。

28. 根据权利要求23所要求的活塞，其中该润滑油含有基于润滑油的总质量的以磷元素计的0.1%或更少质量的二硫代磷酸锌。

29. 根据权利要求23所要求的活塞，其中该硬碳薄膜含有不超过1原子%的氢原子。

30. 根据权利要求29所要求的活塞，其中该硬碳薄膜含有不超过0.5原子%的氢原子。

31. 根据权利要求23所要求的活塞，其中硬碳薄膜是由 PVD 工艺形成的 DLC 薄膜。

32. 根据权利要求23所要求的活塞，其中滑动部件的滑动部分在

滑动部分涂有硬碳薄膜之前的条件下具有不大于 $0.01\mu\text{m}$ 的表面粗糙度(Ra)。

33. 根据权利要求1所要求的活塞，其中滑动部件是由选自钢材或铝材合金的基础材料中的材料形成的，其中活塞进一步包括在滑动部件的滑动部分和硬碳薄膜之间形成的中间层，该中间层是由选自橡胶和合成树脂中的材料形成的。

34. 根据权利要求33所要求的活塞，其中该中间层含有颗粒状添加剂。

35. 根据权利要求34所要求的活塞，其中该颗粒状添加剂是选自二硫化钼(MoS_2)，四氟乙烯树脂(PTFE)和石墨中的至少一种。

36. 根据权利要求33所要求的活塞，其中硬碳薄膜具有最外层，该最外层含有不超过0.5原子%的氢原子。

37. 根据权利要求33所要求的活塞，其中该中间层包括选自聚酰胺-酰亚胺(PAI)，聚酰亚胺(PI)，橡胶，聚醚醚酮(PEEK)和聚酰胺(PA)中的至少一种材料。

38. 根据权利要求33所要求的活塞，其中硬碳薄膜是由类金刚石碳(DLC)形成的。

39. 根据权利要求33所要求的活塞，其中相对的元件是由铝材合金的基础材料形成的。

40. 根据权利要求33所要求的活塞，其中滑动部件是活塞的活塞主体部分，该活塞主体部分具有裙部，在该裙部的滑动部分上形成了条纹状凹槽，中间层和硬碳薄膜是在条纹状凹槽上形成的。

41. 内燃机，包括：

具有由低共熔的或过低共熔的铝合金形成的气缸内径部分的气缸体；

滑动部件，该滑动部件具有在润滑油存在下与气缸内径部分实现滑动接触的滑动部分；和

被涂敷在滑动部件的滑动部分上并含有不超过1原子%的含量的氢原子的硬碳薄膜。

42. 内燃机的活塞的活塞环，包括：

滑动部分，该滑动部分具有在润滑油存在下与相对的元件实现滑动接触的滑动表面；和

被涂敷在滑动部分的滑动表面上并含有不超过25原子%的含量的氢原子的硬碳薄膜。

43. 内燃机的活塞，包括：

具有活塞裙部的活塞主体部分，该活塞裙部具有滑动表面，在该滑动表面上形成了具有15-30 μm 的槽距和5-15 μm 的深度的条纹状凹槽，该滑动表面在润滑油存在下与气缸体的气缸内径部分实现滑动接触；和

被涂敷在活塞裙部的滑动表面上的硬碳薄膜。

44. 滑动元件，包括：

由选自钢材或铝材合金的基础材料的基础材料形成的主体部分，该主体部分在润滑油存在下与相对的元件实现滑动接触。

被涂敷在该主体部分的表面上的硬碳薄膜；和

在主体部分和硬碳薄膜之间形成的中间层，该中间层是由选自橡胶和合成树脂中的材料形成的。

45. 根据权利要求44所要求的滑动元件，其中滑动元件是轴承金属，它的主体部分在它的表面上形成了条纹状凹槽，该中间层和硬碳薄膜是在条纹状凹槽上形成的。

内燃机用活塞

相关申请的交叉引用

本申请具有如下相关申请：美国专利申请序列号09/545,181，基于日本专利申请平-11-102205(1999年4月9日提交)；10/468,713，其为基于日本专利申请2001-117680(2001年4月17日提交)的PCT申请JP02/10057的指定国(美国)编号；10/355,099，基于日本专利申请2002-45576(2002年2月22日提交)；10/682,559，基于日本专利申请2002-302205(2002年10月16日提交)；和10/692,853，基于日本专利申请2002-322322(2002年10月16日)。

技术领域

本发明涉及内燃机用活塞的改进，更具体地说涉及在滑动部分上涂有硬碳薄膜如类金刚石碳薄膜的活塞，该薄膜显示出高度优异的低摩擦特性，尤其在规定的润滑油(组合物)存在下。

背景技术

全球环境问题如全球变热和臭氧层破坏已经迫在眉睫。已经知道，全球变热主要由CO₂排放所引起，CO₂排放的减少，尤其CO₂排放标准的制定，已经变成了各国家的倍受关注的问题。减少CO₂排放的众多挑战中的一个改进车用燃料效率，该效率取决于发动机滑动元件的性能和所施加的润滑油。有下列途径可改进车用燃料效率：(1)降低润滑油的粘度，由此降低在液力润滑范围中的粘滞阻力和在发动机中的搅动阻力；和(2)向润滑油中添加合适的摩擦改进剂和其它添加剂以降低在混合润滑和边界润滑的条件下的摩擦损失。

鉴于上述情况，对于各种摩擦改进剂已经进行许多研究，其中包括有机钼化合物，如二硫代氨基甲酸钼(MoDTC)和二硫代磷酸钼(MoDTP)。作为研究的结果，已经发现含有有机钼化合物的润滑油在早期使用阶段中对于钢制滑动元件成功地产生了摩擦降低效果。

发明内容

在此以前，已经对硬涂敷材料在发动机滑动元件上的涂敷进行了考察，以使得滑动元件能够达到高的耐磨性和低的摩擦系数。尤其是，类金刚石碳(DLC)材料因为在空气中的低摩擦性能而为人们所知，因此希望用作滑动元件的涂料。

然而，该 DLC 材料在润滑油存在下无法提供低的摩擦系数，如在日本摩擦学会议(Japan Tribology Congress)1999.5，东京，会议录第11-12，KANO 等人中所公开的那些。即使当与含有有机钼化合物的润滑油联合使用时，DLC 材料不能提供足够低的摩擦系数，如在世界摩擦学会议(World Tribology Congress) 2001.9，维也纳，会议录第342，KANO 等人中所公开的那些。

因此本发明的目的是提供用于内燃机的改进活塞，据此在普通活塞中遇到的缺点能够有效地克服。

本发明的另一个目的是提供用于内燃机的改进活塞，它甚至在润滑油存在下显示出高度优异的低摩擦特性，和与在含有有机钼化合物的润滑油存在下使用的普通活塞相比而言的优异的燃料经济性效果。

本发明的又一个目的是提供用于内燃机的改进活塞，它在涂有规定的硬碳薄膜之后显示出高度优异的低摩擦特性，特别在规定的润滑油(组合物)或其结合物的存在下。

本发明的第一方面在于内燃机的活塞。活塞包括滑动部件(part)，后者具有在润滑油存在下与相对的元件实现滑动接触的滑动部分(section)。另外，硬碳薄膜被涂敷在滑动部分的滑动部分上。

本发明的第二方面在于包括气缸体的内燃机，该气缸体具有由低共熔的或过低共熔的铝合金形成的气缸内径部分(cylinder bore section)。滑动部件具有在润滑油存在下与气缸内径部分实现滑动接触的一个滑动部分。另外，硬碳薄膜被涂敷在滑动部件的滑动部分上并不含有不超过1原子%的含量的氢原子。

本发明的第三方面在于内燃机的活塞的活塞环。活塞环包括具有滑动表面的滑动部分，该滑动表面在润滑油存在下与相对的元件实现滑动接触。另外，硬碳薄膜被涂敷在滑动部分的滑动表面上并不含有不

超过25原子%的含量的氢原子。

本发明的第四个方面在于内燃机的活塞。活塞包括具有活塞裙部(piston skirt section)的活塞主体部分。活塞裙部具有滑动表面，在该表面上形成了具有15-30 μm 的槽距和5-15 μm 的深度的条纹状凹槽。滑动表面在润滑油存在下与气缸体的气缸内径部分实现滑动接触。另外，硬碳薄膜被涂敷在活塞裙部的滑动表面上。

本发明的第五个方面在于滑动元件，它包括由选自钢材或铝材合金的基础材料的基础材料形成的主体部分。主体部分在润滑油存在下与相对的元件实现滑动接触。硬碳薄膜被涂敷在该主体部分的表面上。另外，在主体部分和硬碳薄膜之间形成中间层。该中间层由选自橡胶和合成树脂中的材料形成。

附图说明

图1是内燃机的基本部件的部分示意性剖视图，包括根据本发明的活塞的第一个实施方案；

图2是供根据第一个实施方案的实施例的评价用的试验装置的基本部件的透视图；

图3A是根据本发明的第二个实施方案的活塞环的实施例的平面视图；

图3B是图3A的活塞环的部分剖视图，

图4A是根据本发明的第二个实施方案的活塞环的另一个实施例的平面视图；

图4B是图4A的活塞环的部分剖视图，

图5A是根据本发明的第三个实施方案的活塞的正视图，提供了部分放大的视图；

图5B是图5A的活塞的侧视图；

图6A是显示了在图5A和5B的活塞的活塞裙部的表面上形成的条纹状凹槽的形狀的部分剖视图；和

图6B是显示了在图5A和5B的活塞的活塞裙部的表面上形成的条纹状凹槽的另一个形狀的部分剖视图。

具体实施方式

下面详细讨论本发明。在下面的叙述中，全部的百分比(%)是按质量，除非另作说明。

第一实施方案

根据本发明，内燃机的活塞的第一个实施方案，将参考图1和2来讨论。

现在参见图1，汽车的内燃机是由附图标记1表示。内燃机1包括由低共熔的或过低共熔的铝合金形成的气缸体2。气缸体2上形成了气缸内径部分2a。根据本发明的活塞3是按照可使它往复运动的方式，可运动地位于气缸内径部分2a内。活塞3包括由基础材料如铁型材料(钢)或铝型材料(铝合金)形成的主体部分3A，并且在其上形成了两个活塞环槽(没有标识)。活塞环4(头道活塞环4A和油环4B)分别地装入主体部分3A的活塞环形槽中。活塞主体部分3A是包括活塞裙部3a的整体单件式元件。活塞环用作滑动部件或元件。每一个活塞环4具有滑动部分(未标识)，它与气缸内径部分2a(作为相对的元件)的壁面实现滑动接触并涂有硬碳薄膜5(虽然没有标识)。活塞裙部3a具有滑动部分(未标识)，它与气缸内径部分2a(作为相对的元件)的壁面实现滑动接触并涂有硬碳薄膜5。可以理解的是，润滑油存在于活塞环4的每一个的滑动部分或活塞裙部3a的滑动部分和气缸内径部分2a的壁面之间，因此各活塞环4的或活塞裙部3a的滑动部分与气缸内径部分2a的壁面实现滑动接触。

在这一实施方案中，硬碳薄膜5优选是 DLC(类金刚石碳)薄膜，该薄膜是由各种 PVD 工艺，更具体地说弧光离子电镀工艺所形成。这一 DLC 薄膜主要由碳原子形成并且是无定形的。更具体地说，该 DLC 薄膜是由不含氢的无定形碳(a-C)(它由碳组成)，含氢的无定形碳(a-C: H)，或含有作为其一部分的钛(Ti)或钼(Mo)的金属元素的金属碳化物或金属碳(MeC)形成的。为了明显减少摩擦，该 DLC 薄膜优选由含氢不超过1原子%，更优选不超过0.5原子%的无定型碳形成，并且优选由不含氢的无定形碳(a-C)形成。

活塞主体部分3A的滑动部分是由基础材料如铁型材料(钢)或铝型

材料(铝合金)形成的,并在滑动部分还没有涂敷硬碳薄膜的条件下优选具有不超过 $0.03\mu\text{m}$ 的表面粗糙度 R_a 。如果滑动部分的表面粗糙度超过 $0.03\mu\text{m}$,则由于硬碳薄膜的表面粗糙度所引起的凸出部分会增加对于相对的元件的局部 Hertz 氏接触压力,从而导致在硬碳薄膜中裂纹的形成。该表面粗糙度 R_a 在 JIS(日本工业标准)B 0601 (: 2001)中被解释为 R_{a75} 。

该润滑油(组合物)包括基础油和选自无灰分的脂肪酸酯(脂肪酸的酯)摩擦改进剂和无灰分的脂族胺摩擦改进剂中的至少一种。换句话说,无灰分的脂肪酸酯摩擦改进剂和/或脂族胺摩擦改进剂包含在该基础油中。该基础油没有特别限制并能够是通常用于润滑油的任何基础油(一种或多种化合物),如矿物油,合成油,油脂(化合物),或矿物油,合成油和油脂的任何结合物。

矿物油的特定例子包括链烷烃型或环烷烃型油,和正链烷烃,它们通过利用大气压或减压蒸馏从石油中提取润滑油馏分,然后通过使用下面处理方法中的至少一种方法提纯所获得的润滑油馏分来制得:溶剂脱沥青,溶剂萃取,氢解,溶剂脱蜡,氢化提纯,硫酸处理,粘土处理等,这些方法能以合适的联合来进行。一般使用氢化提纯或溶剂纯化来提纯所获得的润滑油馏分。另外,优选使用:通过使用能够大大地减少芳族组分的高温-氢解工艺提纯润滑油馏分所获得的矿物油,或通过 GTL(气体到液体)蜡的异构化工艺所生产的矿物油。

合成油的具体例子包括:聚 α -烯烃(如 1-辛烯低聚物, 1-癸烯低聚物和乙烯-丙烯低聚物),聚 α -烯烃的氢化物,异丁烯低聚物,异丁烯低聚物的氢化物,异链烷烃,烷基苯,烷基萘,二酯类(如戊二酸双十三烷基酯,己二酸二辛酯,己二酸二异癸基酯,己二酸双十三烷基酯和癸二酸二辛酯,多元醇酯(如三羟甲基丙烷辛酸酯;三羟甲基丙烷壬酸酯;三羟甲基丙烷酯类如三羟甲基丙烷异硬脂酸酯;季戊四醇酯如季戊四醇-2-乙基己酸酯和季戊四醇壬酸酯),聚氧化烯基二醇,二烷基二苯基醚,和聚苯醚。在这些合成油化合物之中,优选的是聚 α -烯烃,如 1-辛烯低聚物和 1-癸烯低聚物和它们的氢化物。

上述的矿物油和合成油(化合物)可以单独使用,或以对混合比没有限制的它们的任何两种或多种的混合物形式使用。

基础油的硫含量没有特别地限制。该硫含量优选是不超过0.2%,更优选不超过0.1%,更加优选不超过0.05%。另外,作为基础油,优选使用由氢化所提纯的矿物油或合成油,因为此类油具有不超过0.005%的硫含量或基本上没有硫含量(不超过5 ppm)。

基础油的芳烃含量也没有特别地限制。基础油的芳烃含量优选是15%或15%以下,更优选10%或10%以下,和最优选5%或5%以下,以使内燃机的润滑油长时间维持它的低摩擦特性。当芳烃含量超过15%时,该基础油会在氧化稳定性上不希望地变劣。如此,该芳烃含量被定义为根据ASTM D2549 “Standard Test Method for Separation of Representative Aromatics and Nonaromatics Fractions of High-Boiling Oils by Elution Chromatography”测定的芳族烃馏分的量。

基础油的运动粘度没有特别地限制。当该润滑油用于内燃机时,基础油于100℃下测得的运动粘度优选是2 mm²/s或2 mm²/s以上,更优选3 mm²/s和,同时,优选是20 mm²/s或20 mm²/s以下,更优选10 mm²/s或10 mm²/s以下,最优选8 mm²/s或8 mm²/s以下。当运动粘度在100℃下低于2 mm²/s时,该润滑油能够提供充分的耐磨性和在蒸发特性变劣。当运动粘度超过20 mm²/s时,该润滑油难以显示低摩擦特性并在蒸发特性上下降,这不是优选的。根据本发明,可以混合至少两种自由选择的基础油形成混合物,其中单种基础油的运动粘度可以偏出上述范围,只要混合物在100℃下的运动粘度落在上述优选的范围内就行。

基础油的粘度指数没有特别地限制,并且当该润滑油用于内燃机时,优选是80或更高,更优选100或更高,最优选120或更高。提高基础油的粘度指数能够获得在低温粘度特性和燃料经济性性能上优异的内燃机润滑油。

脂肪酸酯摩擦改进剂和脂族胺摩擦改进剂的例子是各具有C₆-C₃₀

直链或支链烃链或基团，优选 C_8 - C_{24} 直链或支链烃链，更优选 C_{10} - C_{20} 直链或支链烃链的脂肪酸酯和脂族胺。当烃链的碳数不在6到30范围内时，则有一种可能性即润滑油无法产生预期的足够的摩擦减低效果。可以理解的是，可以使用脂肪酸酯和脂族胺的合适混合物。

C_6 - C_{30} 直链或支链烃链的具体例子包括：烷基类，如己基，庚基，辛基，壬基，癸基，十一基，十二烷基，十三烷基，十四烷基，十五烷基，十六烷基，十七烷基，十八烷基，十九烷基，二十烷基，二十一烷基，二十二烷基，二十三烷基，二十四烷基，二十五烷基，二十六烷基，二十七烷基，二十八烷基，二十九烷基和三十烷基；和链烯基团类，如己烯基，庚烯基，辛烯基，壬烯基，癸烯基，十一碳烯基，十二碳烯基，十三碳烯基，十四碳烯基，十五碳烯基，十六碳烯基，十七碳烯基，十八碳烯基，十九碳烯基，二十碳烯基，二十一碳烯基，二十二碳烯基，二十三碳烯基，二十四碳烯基，二十五碳烯基，二十六碳烯基，二十七碳烯基，二十八碳烯基，二十九碳烯基和三十碳烯基。以上烷基和链烯基团包括全部可能的异构体。另外，链烯基团的位置是自由的。

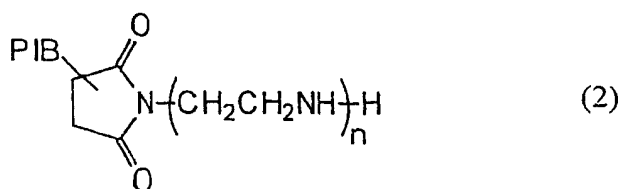
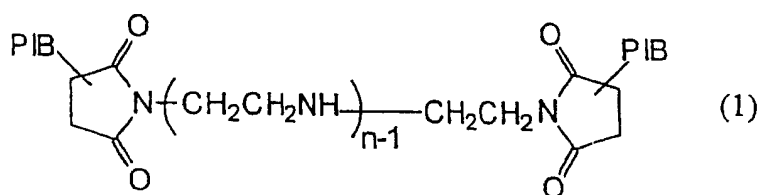
该脂肪酸酯能够例举具有以上 C_6 - C_{30} 烃基团或链的脂肪酸和单羟基或多羟基脂族醇的酯类。此类脂肪酸酯的具体例子包括甘油单油酸酯，甘油二油酸酯，脱水山梨糖醇单油酸酯和去水山梨糖醇二油酸酯。

该脂族胺能够例举脂肪单胺和它的烯化氧加合物，脂族多胺，咪唑啉化合物，和它的衍生物。此类脂族胺的具体例子包括：脂族胺化合物，如月桂基胺，月桂基二乙基胺，月桂基二乙醇胺，十二烷基二丙醇胺，棕榈基胺，硬脂基胺，硬脂基四亚乙基五胺，油基胺，油基丙二胺，油基二乙醇胺和N-羟乙基油基咪唑啉；以上脂族胺(C_6 - C_{28} 烷基或链烯基胺)与烯化氧的加合物，如N,N-二聚氧化烯-N-烷基胺；和由以上脂族胺与 C_2 - C_{30} 一元羧酸(如脂肪酸)或 C_2 - C_{30} 多羧酸(如草酸，邻苯二甲酸，偏苯三酸和苯均四酸)反应所制备的酸改性化合物，以便中和剩余氨基和/或亚氨基的全部或一部分或使它们酰胺化。根据本发明，N,N-二聚氧化烯-N-油基胺是优选使用的。

该脂肪酸酯摩擦改进剂和/或脂族胺摩擦改进剂在润滑油中添加的量没有特别地限制,优选是基于润滑油的总质量的0.05到3.0%,更优选0.1到2.0%,和最优选0.5到1.4%。

当脂肪酸酯摩擦改进剂和/或脂族胺摩擦改进剂的量低于0.05%时,则有一种可能性即润滑油无法产生预期的足够的摩擦减低效果。当脂肪酸酯摩擦改进剂和/或脂族胺摩擦改进剂的量超过3.0%时,该润滑油产生良好的摩擦减低效果但是会损害贮存稳定性和相容性而引起沉淀。

此外,该润滑油优选包括作为无灰分散剂的聚丁烯基琥珀酰亚胺和/或它的衍生物。根据本发明可使用的聚丁烯基琥珀酰亚胺的具体例子包括由下面通式(1)和(2)表示的化合物。



在通式(1)和(2)的每一个中, n 表示1到5, 优选2到4的整数, 从而获得良好的清净效果。此外, PIB表示从聚丁烯衍生的聚丁烯基基团。通过在氟化硼催化剂或氯化铝催化剂存在下聚合高纯度异丁烯或1-丁烯和异丁烯的混合物, 使得该聚丁烯达到900到3,500, 优选1,000到2,000的数均分子量, 来制备聚丁烯。当聚丁烯的数均分子量低于900时, 则有可能性无法获得足够的清净效果。当聚丁烯的数均分子量超过3,500时, 该聚丁烯会在低温流动性上不希望地受损。在聚丁烯基琥珀酰亚胺的生产中, 该聚丁烯可以在利用任何合适的处理(如吸附过程或洗涤过程)除去痕量的来自于上述聚丁烯生产催化剂的氟和氯残留

物被提纯之后供使用。氟和氯残留物的量优选被控制到50ppm 或50 ppm 以下,更优选10 ppm 或10 ppm 以下,最优选1 ppm 或1 ppm 以下。

聚丁烯基琥珀酰亚胺的生产方法没有特别地限制。例如,该聚丁烯基琥珀酰亚胺能够通过让上述聚丁烯的氯化物,或已从中除去了氟和氯残留物的聚丁烯,与马来酸酐在100-200℃下反应来形成聚丁烯基琥珀酸酯,然后,让如此形成的聚丁烯基琥珀酸酯与多胺(如二亚乙基三胺,三亚乙基四胺,四亚乙基五胺或五亚乙基六胺)反应,来制得。

该聚丁烯基琥珀酰亚胺衍生物能够例举由通式(1)和(2)的聚丁烯基琥珀酰亚胺与硼化合物或含氧的有机化合物反应所获得的硼-和酸-改性化合物,以便中和该剩余氨基和/或酰亚胺基团的全部或一部分或使它们酰胺化。在这些之中,含硼的聚丁烯基琥珀酰亚胺,尤其含硼的双(聚丁烯基)琥珀酰亚胺,是优选使用的。

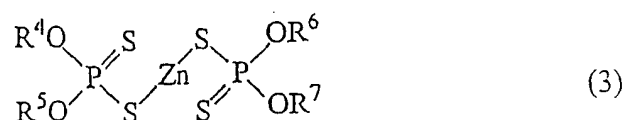
以上硼化合物可以是硼酸,硼酸盐或硼酸酯。硼酸的具体例子包括原硼酸,偏硼酸和仲硼酸。硼酸盐的具体例子包括:铵盐,其中包括硼酸铵,如偏硼酸铵,四硼酸铵,五硼酸铵和八硼酸铵。硼酸酯的具体例子包括:硼酸和烷基醇(优选 C_1-C_6 烷基醇)的酯,如硼酸单甲基酯,硼酸二甲基酯,硼酸三甲酯,硼酸单乙基酯,硼酸二乙基酯,硼酸三乙酯,硼酸单丙基酯,硼酸二丙基酯,硼酸三丙基酯,硼酸单丁基酯,硼酸二丁基酯和硼酸三丁酯。这里,在含硼的聚丁烯基琥珀酰亚胺中氮与硼(B/N)按质量计的含量比通常是0.1到3,优选0.2到1。

以上含氧的有机化合物能够例举: C_1-C_{30} 一元羧酸,如甲酸,乙酸,乙醇酸,丙酸,乳酸,丁酸,戊酸,己酸,庚酸,辛酸,壬酸,癸酸,十一烷酸,月桂酸,十三烷酸,肉豆蔻酸,十五烷酸,棕榈酸,十七烷酸,硬脂酸,油酸,十九烷酸和花生酸; C_2-C_{30} 多羧酸,如草酸,邻苯二甲酸,偏苯三酸和苯均四酸,和它们的酸酐和酯; C_2-C_6 烯化氧; 和羟基(聚)氧化烯基碳酸酯。

聚丁烯基琥珀酰亚胺和/或它的衍生物在润滑油中添加的量没有特别地限制,优选是基于润滑油的总质量的0.1-15%,更优选1.0-12%。当聚丁烯基琥珀酰亚胺和/或它的衍生物的量低于0.1%时,则有可

能无法获得足够的清净效果。当聚丁烯基琥珀酰亚胺和/或它的衍生物的量超过15%时,则变得不经济的。另外,如此大量的聚丁烯基琥珀酰亚胺和/或它的衍生物倾向于引起破乳能力的下降。

此外,该润滑油优选包括作为抗氧化剂和耐磨剂的由下面通式(3)表示的二硫代磷酸锌。



在通式(3)中, R^4 , R^5 , R^6 和 R^7 各自表示 C_1 - C_{24} 烃基团。该 C_1 - C_{24} 烃基团优选是 C_1 - C_{24} 直链或支链烷基, C_3 - C_{24} 直链或支链链烯基, C_5 - C_{13} 环烷基或直链或支链烷基环烷基, C_6 - C_{18} 芳基或直链或支链烷基芳基, 或 C_7 - C_{19} 芳基烷基。以上烷基或链烯基团能够是伯, 仲或叔属的。 R^4 , R^5 , R^6 和 R^7 的具体例子包括: 烷基, 如甲基, 乙基, 丙基, 丁基, 戊基, 己基, 庚基, 辛基, 壬基, 癸基, 十一烷基, 十二烷基, 十三烷基, 十四烷基, 十五烷基, 十六烷基, 十七烷基, 十八烷基, 十九烷基, 二十烷基, 二十一烷基, 二十二烷基, 二十三烷基和二十四烷基; 链烯基, 如丙烯基, 异丙烯基, 丁烯基, 丁间二烯基, 戊烯基, 己烯基, 庚烯基, 辛烯基, 壬烯基, 癸烯基, 十一碳烯基, 十二碳烯基, 十三碳烯基, 十四碳烯基, 十五碳烯基, 十六碳烯基, 十七碳烯基, 十八碳烯基(油烯基), 十九碳烯基, 二十碳烯基, 二十一碳烯基, 二十二碳烯基, 二十三碳烯基和二十四碳烯基; 环烷基基团, 如环戊基, 环己基和环庚基; 烷基环烷基团, 如甲基环戊基, 二甲基环戊基, 乙基环戊基, 丙基环戊基, 乙基甲基环戊基, 三甲基环戊基, 二乙基环戊基, 乙基二甲基环戊基, 丙基甲基环戊基, 丙基乙基环戊基, 二-丙基环戊基, 丙基乙基甲基环戊基, 甲基环己基, 二甲基环己基, 乙基环己基, 丙基环己基, 乙基甲基环己基, 三甲基环己基, 二乙基环己基, 乙基二甲基环己基, 丙基甲基环己基, 丙基乙基环己基,

二-丙基环己基, 丙基乙基甲基环己基, 甲基环庚基, 二甲基环庚基, 乙基环庚基, 丙基环庚基, 乙基甲基环庚基, 三甲基环庚基, 二乙基环庚基, 乙基二甲基环庚基, 丙基甲基环庚基, 丙基乙基环庚基, 二-丙基环庚基和丙基乙基甲基环庚基; 芳基基团, 如苯基和萘基; 烷基芳基基团, 如甲苯基, 二甲苯基, 乙基苯基, 丙基苯基, 乙基甲基苯基, 三甲基苯基, 丁基苯基, 丙基甲基苯基, 二乙基苯基, 乙基二甲基苯基, 四甲基苯基, 戊基苯基, 己基苯基, 庚基苯基, 辛基苯基, 壬基苯基, 癸基苯基, 十一烷基苯基和十二烷基苯基; 和芳基烷基基团, 如苄基, 甲基苄基, 二甲基苄基, 苄乙基, 甲基苄乙基和二甲基苄乙基。以上烃基团包括全部可能的异构体。

适合于 R^4 , R^5 , R^6 和 R^7 的上述烃基团包括全部值得考虑的直链或支链结构。链烯基的双键的位置, 烷基连接到环烷基上的键接位置和烷基连接到芳基上的键接位置是自由的。在以上烃基团之中, 尤其优选的是具有1到18的碳数的直链或支链烷基, 具有6到18的碳数的芳基, 和直链或支化烷基芳基。

根据本发明可用的二硫代磷酸盐的具体例子包括二异丙基二硫代磷酸锌, 二异丁基二硫代磷酸锌, 二仲丁基二硫代磷酸锌, 二仲戊基二硫代磷酸锌, 二正己基二硫代磷酸锌, 二仲己基二硫代磷酸锌, 二辛基二硫代磷酸锌, 二-2-乙基己基二硫代磷酸锌, 二正癸基二硫代磷酸锌, 二正十二烷基二硫代磷酸锌, 二异十三烷基二硫代磷酸锌和它们的混合物。

添加在润滑油中的二硫代磷酸盐的量没有特别地限制。二硫代磷酸锌的含量优选是基于润滑油的总质量的以磷元素计的0.1%或0.1%以下, 更优选0.06%或0.06%以下, 最优选是最低有效量, 以获得较高的摩擦减低效果。当二硫代磷酸锌的量超过0.1%时, 有可能抑制无灰分的脂肪酸酯摩擦改进剂和/或无灰分的脂族胺摩擦改进剂的作用, 特别在 DLC 薄膜和由铁类材料形成的相对的元件之间的滑动表面(平面)处。

二硫代磷酸锌能够通过任何已知的方法制备。例如, 通过让具有

以上 R^4 , R^5 , R^6 和 R^7 烃基团的醇类或酚类与五硫化磷反应形成二硫代磷酸, 然后用氧化锌中和如此形成的二硫代磷酸, 可以制备二硫代磷酸锌。这里, 二硫代磷酸锌的分子结构将根据用作二硫代磷酸锌生产的原料的醇类或酚类来变化。可以理解, 由通式 (3) 表示的至少两种类型的二硫代磷酸锌可以按照合适的比例混合后再使用。

正如以上所讨论, 根据本发明, 对于在活塞的滑件部分的滑动表面与相对的元件(如气缸内径部分的壁面)之间使用的情况, 该润滑油能够在汽车内燃机中显示出极其优异的低摩擦特性, 其中活塞的滑动部件的滑动部分涂有硬碳薄膜。为了提高内燃机的润滑油(组合物)所需的性能, 当用于内燃机时该润滑油含有其它添加剂, 如金属清净剂, 抗氧化剂, 粘度指数改进剂, 除以上脂肪酸酯摩擦改进剂和/或脂族胺摩擦改进剂之外的摩擦改进剂, 除以上聚丁烯基琥珀酰亚胺和/或它的衍生物之外的无灰分分散剂; 耐磨剂或极压添加剂, 防锈剂, 非离子表面活性剂, 破乳剂, 金属减活化剂和/或消泡剂。这些添加剂可以单独使用或它们的两种或多种的混合物形式使用, 以满足所要求的润滑油性能。

该金属清净剂能够是通常用于润滑油的任何金属清净剂化合物。根据本发明可用的金属清净剂的具体例子包括碱金属或碱土金属的磺酸盐, 酚盐和水杨酸盐; 和它们中的两种或多种的混合物。碱金属的例子包括钠(Na)和钾(K), 和碱土金属的例子包括钙(Ca)和镁(Mg)。根据本发明, 钠和钙磺酸盐, 钠和钙酚盐, 以及钠和钙水杨酸盐是适宜使用的。金属清净剂的总碱值和用量能够根据所需要的润滑油性能来选择。根据 ISO 3771 “碱值的测定-高氯酸电位滴定法(Determination of base number - Perchloric acid potentiometric titration method)”, 由高氯酸方法所测量的金属清净剂的总碱值通常是 0-500mg KOH/g, 优选 150-400mgKOH/g。金属清净剂的量通常是基于润滑油的总质量的 0.1-10%。

抗氧化剂是能够通常用于润滑油的任何抗氧化剂化合物。根据本发明可用的抗氧化剂的具体例子包括: 酚类抗氧化剂, 如 4, 4'-亚甲基双

(2, 6-二叔丁基苯酚)和3- (3, 5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸十八烷基酯; 氨基抗氧化剂, 如苯基- α -萘胺, 烷基苯基- α -萘胺和烷基二苯基胺; 和它们中的两种或多种的混合物。抗氧化剂的量通常是基于润滑油的总质量的0.01-5%。

该粘度指数改进剂能够例举: 非分散体型粘度指数改进剂, 如选自各种甲基丙烯酸类中的一种或两种单体的共聚物, 和该共聚物的氢化物; 和分散体型粘度指数改进剂, 如甲基丙烯酸酯的共聚物(包括氮化合物)。作为粘度指数改进剂, 还可以使用乙烯和 α -烯烃(如丙烯, 1-丁烯和1-戊烯)的共聚物和它的氢化物; 聚异丁烯和它的氢化物; 苯乙烯和二烯烃的氢化共聚物, 苯乙烯和马来酸酐的共聚物和聚烷基苯乙烯。粘度指数改进剂的分子量需要考虑剪切稳定性来选择。例如, 粘度指数改进剂的数均分子量, 对于非分散型聚甲基丙烯酸酯而言, 理想地是在5,000到1,000,000范围内, 更理想地在100,000到800,000范围内; 对于聚异丁烯和它的氢化物而言, 理想地是在800到5,000范围内; 和对于乙烯/ α -烯烃共聚物和它的氢化物而言, 在800到300,000范围内, 更理想地在10,000到200,000范围内。以上粘度指数改进化合物能够单独使用或以它们的两种或多种的混合物形式使用。粘度指数改进剂的量优选是基于润滑油的总质量的0.1-40.0%。

除以上脂肪酸酯摩擦改进剂和/或脂族胺摩擦改进剂之外的摩擦改进剂能够例举无灰分的摩擦改进剂, 如硼酸酯, 高级醇和脂族醚, 和金属摩擦改进剂, 如二硫代磷酸钼, 二硫代氨基甲酸钼和二硫化钼。

除以上聚丁烯基琥珀酰亚胺和/或它的衍生物之外的无灰分散剂能够例举: 聚丁烯基苄基胺和聚丁烯基胺, 各自具有900至3,500的数均分子量的聚丁烯基团, 具有低于900的数均分子量的聚丁烯基团的聚丁烯基琥珀酰亚胺, 和它们的衍生物。

减摩剂或极压添加剂能够例举: 二硫化物, 硫化的脂肪和油, 烯烃硫化物, 具有一个到三个 C_2 - C_{20} 烃基团的磷酸酯, 硫代磷酸酯, 亚磷酸酯, 硫代亚磷酸酯和这些酯的胺盐。

防锈剂能够例举: 烷基苯磺酸盐类, 二壬基萘磺酸盐类, 链烯基

琥珀酸的酯类和多元醇的酯类。

非离子表面活性剂和破乳剂能够例举：非离子聚(亚烷基)二醇表面活性剂，如聚氧化乙烯烷基醚，聚氧化乙烯烷基苯基醚和聚氧化乙烯烷基萘基醚。

金属钝化剂能够例举咪唑啉化合物，嘧啶衍生物，噻唑和苯并三唑。

消泡剂能够例举硅酮类，氟硅酮类和氟烷基醚类。

除脂肪酸酯摩擦改进剂和/或脂族胺摩擦改进剂之外的摩擦改进剂，除聚丁烯基琥珀酰亚胺和/或它的衍生物之外的无灰分分散剂；耐磨剂或极压添加剂，防锈剂和破乳剂中的每一种通常是以基于润滑油总质量的0.01 - 5%的量包含，而金属减活剂是以基于润滑油总质量的0.0005 - 1%的量包含。

实验1

通过与对比实施例进行对比，参阅下列实施例可以更容易地理解本发明；然而，这些实施例是为了说明本发明的目的，不应认为限制本发明的范围。

实施例1-1

作为具有8×12×40mm尺寸的基础材料的一般为半圆柱形的试件是从S45C钢（根据JIS G4051）的原料上切割下来的。通过弧光离子电镀工艺(PVD)在这一试件的半圆柱形表面上形成DLC膜，由此生产出与汽车内燃机中活塞的滑动部件对应的样品。该DLC薄膜具有不超过0.5原子%的氢原子含量，2170 kg/mm²的努普硬度Hk，0.03μm的最大高度Ry，和0.5μm的厚度h。最大高度Ry在JIS(日本工业标准)B 0601(:2001)中解释为Rz。然后，该样品进行摩耗试验，其中材料FC250（根据JIS G5501）用作与气缸内径部分对应的相对的样品(或相对的元件)，该试验是在不含添加剂的润滑油中进行的。

实施例1-2

作为具有8×12×40mm尺寸的基础材料的一般为半圆柱形的试件是从S45C钢的原料上切割下来的。通过弧光离子电镀工艺(PVD)在这

一试件的半圆柱形表面上形成DLC薄膜，由此生产出与汽车内燃机中活塞的滑动部件对应的样品。该DLC薄膜具有不超过0.5原子%的氢原子含量， 2170 kg/mm^2 的努普硬度Hk， $0.03 \mu\text{m}$ 的最大高度Ry，和 $0.5 \mu\text{m}$ 的厚度h。然后，该样品进行摩耗试验，其中材料FCA用作与气缸内径部分对应的相对的样品，该试验是在润滑油(其中无灰分的酯型摩擦改进剂被添加到基础油中)中进行的。

实施例1-3

重复在实施例1-2中的程序，不同的是样品进行摩耗试验，其中过低共熔的铝合金用作与气缸内径部分对应的相对的样品，该试验是在润滑油(其中酯型添加剂被添加到基础油中)中进行的。

对比实施例1-1

与实施例1-1中相同的半圆柱形的试件从S45C钢的原材料上切割下来。在这一试件的半圆柱形表面上形成Cr薄膜，由此生产出与汽车内燃机中的活塞的滑动部件对应的样品。然后，该样品进行摩耗试验，其中材料FCA用作与气缸内径部分对应的相对的样品，该试验是在不含添加剂的润滑油中进行。

对比实施例1-2

重复在对比实施例1-1中的程序，不同的是样品进行摩耗试验，其中过低共熔的铝合金用作与气缸内径部分对应的相对的样品，该试验是在润滑油(其中酯型添加剂被添加到基础油中)中进行的。

这里，用于摩耗试验中的润滑油的细节在表1中列出，其中润滑油A用于实施例1-2和1-3和对比实施例1-2中，而润滑油B用于实施例1-1和对比实施例1-1中。

表1

项目	润滑油A(质量%， 基于润滑油总量)	润滑油B(质量%，基 于润滑油总量)
基础油(矿物油)	87	100
添加剂		
a)酯摩擦改进剂(甘油单油酸酯)	1.0	-

b) 胺摩擦改进剂(N,N-二聚氧化 乙烯-N-油基胺)	-	-
c) 无灰分散剂(聚丁烯基琥珀 酰亚胺)	5.0	-
d) 其它的添加剂(抗氧化剂, 防 锈剂等)	7.0	-

[性能的评价]

实施例和对比实施例的样品中的每一种通过使用在图2中所示的试验装置来进行摩擦(往复)试验, 其中在区域A中以负荷P, 将实施例和对比实施例的样品(10)的尖部(具有半圆柱形表面的10a)压靠在板形的相对的样品(11)的表面上; 在该表面上样品(10)沿着Q和R方向在区域A内做它的往复运动。在使样品(10)往复运动中, 在区域A的转弯端测量摩擦系数。这一试验的结果列于表2中。按照下列试验条件进行摩擦(往复)试验:

样品: 半圆柱形, 具有8×12×40mm的尺寸和由S45C钢形成;

相对的样品: 板形的, 具有40×60×7mm的尺寸, 并且由FCA(过低共熔的铝合金)形成;

试验装置: 往复运动型, 由Kabushiki Kaisha Kyouwa Giken制造;

样品的往复运动: 600个循环(往复运动)/每分钟;

试验温度: 25℃;

加压的荷载(P): 10千克力(kgf);

测量时间: 在试验开始之后的60分钟。

表2

项目	摩擦系数
实施例1-1	0.08
实施例1-2	0.05
实施例1-3	0.03
对比实施例1-1	0.13
对比实施例1-2	0.11

表2揭示,与汽车内燃机的滑动元件或部件对应的实施例1-1到1-3的样品在摩擦系数上大大低于与汽车内燃机的滑动元件或部件对应的对比实施例1-1和1-2的样品。这证明,与对比实施例1-1和1-2的样品比较,实施例1-1到1-3的全部样品在抗擦痕性能上是优异的。实施例1-3的样品具有特别低的摩擦系数,因此证实,在滑动元件的硬碳薄膜,气缸内径部分的过低共熔的铝合金和含有酯型摩擦改进剂的润滑油的综合下,可以预期在抗擦痕性能和耐磨性上有进一步改进。结果证实,在汽车内燃机中能够实现摩擦的急剧降低。

从上面的叙述可以认识到,根据本发明的以上实施方案,有可能提供在抗擦痕性能和耐磨性上优异的,同时显示出高的摩擦降低效果的汽车发动机。

第二个实施方案

接着,参考图3A、3B、4A和4B来讨论根据本发明的内燃机活塞的第二实施方案。

这一实施方案的活塞属于汽车的内燃机的,并包括在图3A和3B或在图4A和4B中所示的活塞环。活塞环具有滑动部分,后者具有在润滑油存在下与相对的元件实现滑动接触的滑动表面。该滑动部分的滑动表面涂有含有不超过25原子%的氢原子的硬碳薄膜。

这里,硬碳薄膜主要地由碳(元素)形成的并且是无定形的,以及在碳之间的键接方式上采取金刚石结构(SP^3 键)或石墨结构(SP^2 键)。更具体地说,该硬碳薄膜是由以下物质形成:由碳组成的无氢的无定形碳(a-C),含氢的无定形碳(a-C:H),或含有作为其一部分的钛(Ti),钼(Mo)等的金属元素的金属无定形碳。

如在说明活塞环的实例的图3A和3B中所示,活塞环的侧面正常与作为相对元件的气缸内径部分实现滑动接触,据此在它们之间产生摩擦。活塞环的用作滑动表面的侧面涂有硬碳薄膜。

如在说明活塞环的另一个实例的图4A和4B中所示,与侧面一样,活塞环的上下表面也涂有硬碳薄膜。可以理解,活塞环的上下表面与界定(defining)活塞主体部分(活塞环配合在其中)的活塞环槽的上下壁面

实现滑动或运动接触。在该实施例中的硬碳薄膜提供摩擦降低效果，同时改进发动机的抗咬合性。

可以理解，活塞环的整个表面可以涂有硬碳薄膜。另外，气缸内径部分的滑动表面(与活塞环实现滑动接触)可以涂有硬碳薄膜，这是优选的实例。

在这一实施方案中，为了获得高度的摩擦降低效果，优选的是硬碳薄膜的氢含量被抑制到尽可能小。优选的是，硬碳薄膜的氢含量优选是不超过25原子%，更优选不超过5原子%，最优选不超过0.5原子%。

因为希望氢含量被抑制到尽可能小，所以，优选使用由不含氢的无定形碳形成的硬碳薄膜。不含氢的硬碳薄膜可以涂敷活塞环的侧面和/或上下表面，或整个表面。

优选的是，在滑动表面涂敷硬碳薄膜之前，活塞环的滑动部分的滑动表面进行表面处理，如镀铬，氮化铬处理或硝化，或这些处理的结合。此类表面处理可改进硬碳薄膜的粘合性和该硬碳薄膜的耐久性。

另外，也优选的是，为了获得滑动稳定性，在滑动表面涂敷硬碳薄膜之前，活塞环的滑动部分的滑动表面具有不大于 $0.1\mu\text{m}$ 的表面粗糙度 R_a 。如果该表面粗糙度超过 $0.1\mu\text{m}$ ，则形成局部的磨损，同时大大地提高摩擦系数。

该硬碳薄膜是由 PVD 工艺或 CVD (化学气相沉积) 工艺，或 PVD 和 CVD 工艺两者，来形成。该硬碳薄膜优选是 DLC 薄膜。该工艺不局限于具体的一种，只要能够以所希望的排列形成 DLC 薄膜就行，其中弧光离子电镀工艺是优选的。

由 PVD 工艺或 CVD 工艺形成的硬碳薄膜在膜本身的内应力上是高的并在膜硬度上是相当高的，与由例如镀覆或类似方法之类的表面处理所形成的膜相比。因此，有可能的是该膜从基础材料上剥离或发生开裂。通过进行上述的表面处理，考虑到在膜和基础材料之间的粘合性而在它们之间形成合适的中间层，或为膜采取多层结构而软化该膜的内应力，能够杜绝此类可能性。

如上所述,该润滑油(组合物)与本实施方案的活塞环相结合用于汽车内燃机。用于该实施方案中的润滑油(组合物)与以上讨论的第一个实施方案的相同。

实验2

通过与对比实施例进行对比,参阅下列实施例可以更容易地理解本发明;然而,这些实施例是为了说明本发明的目的,不应认为限制本发明的范围。

实施例2-1

作为具有 $8 \times 12 \times 40 \text{ mm}$ 尺寸的基础材料的一般为半圆柱形的试件是从S45C钢的原料上切割下来的。通过弧光离子电镀工艺(PVD)在这一试件的半圆柱形表面上形成DLC膜,由此生产出与汽车内燃机中活塞的滑动部件对应的样品。该DLC薄膜具有不超过0.5原子%的氢原子含量, 2170 kg/mm^2 的努普硬度Hk, $0.03 \mu\text{m}$ 的最大高度Ry, 和 $0.5 \mu\text{m}$ 的厚度h。最大高度Ry在JIS(日本工业标准)B 0601(: 2001)中解释为Rz。然后,该样品进行摩耗试验,其中材料FCA用作相对的样品,该试验使用不含添加剂的基础油(PAO=聚 α -烯烃)作为润滑油。

实施例2-2

作为具有 $8 \times 12 \times 40 \text{ mm}$ 尺寸的基础材料的一般为半圆柱形的试件是从S45C钢的原料上切割下来的。通过弧光离子电镀工艺(PVD)在这一试件的半圆柱形表面上形成DLC膜,由此生产出与汽车内燃机中活塞的滑动部件对应的样品。该DLC薄膜具有不超过0.5原子%的氢原子含量, 2170 kg/mm^2 的努普硬度Hk, $0.03 \mu\text{m}$ 的最大高度Ry, 和 $0.5 \mu\text{m}$ 的厚度h。最大高度Ry在JIS(日本工业标准)B 0601(: 2001)中解释为Rz。然后,该样品进行摩耗试验,其中材料FCA用作相对的样品,该试验使用含有无灰分的酯型摩擦改进剂的基础油(PAO)作为润滑油。

对比实施例2-1

作为具有 $8 \times 12 \times 40 \text{ mm}$ 尺寸的基础材料的一般为半圆柱形的试件是从S45C钢的原料上切割下来的。由镀铬处理在这一试件的半圆柱形表面上形成膜,由此生产出与汽车内燃机中的活塞的滑动部件对应的

样品。然后, 该样品进行摩耗试验, 其中材料FCA用作与气缸内径部分对应的相对的样品, 该试验通过使用不含添加剂的基础油(PAO)作为润滑油来进行。

对比实施例2-2

作为具有 $8 \times 12 \times 40 \text{ mm}$ 尺寸的基础材料的一般为半圆柱形的试件是从S45C钢的原料上切割下来的。由镀铬处理在这一试件的半圆柱形表面上形成膜, 由此生产出与汽车内燃机中的活塞的滑动部件对应的样品。然后, 该样品进行摩耗试验, 其中材料FCA用作与气缸内径部分对应的相对的样品, 该试验通过使用不含添加剂的基础油(PAO)作为润滑油来进行。

[性能的评价]

实施例和对比实施例的样品中的每一种通过使用在图2中所示的试验装置来进行摩耗(往复)试验, 其中在区域A中以负荷P, 将实施例和对比实施例的样品(10)的尖部(具有半圆柱形表面的10a)压靠在板形的相对的样品(11)的表面上; 在该表面上样品(10)沿着Q和R方向在区域A内做它的往复运动。在引起样品(10)的往复运动中, 在区域A的转弯端测量摩擦系数。这一试验的结果列于表3中。按照下列试验条件进行摩耗(往复)试验:

样品: 半圆柱形, 具有 $8 \times 12 \times 40 \text{ mm}$ 和的尺寸并由S45C钢形成;

相对的样品: 板形的, 具有 $40 \times 60 \times 7 \text{ mm}$ 的尺寸, 并且由FCA形成;

试验装置: 往复运动型;

样品的往复运动: 600个循环/每分钟;

试验温度: 25°C ;

加压的荷载(P): 98N;

测量时间: 在试验开始之后的60分钟。

表3

项目	摩擦系数
实施例2-1	0.08
实施例2-2	0.05

对比实施例2-1	0.13
对比实施例2-2	0.11

表3显示, 实施例2-1和2-2的样品具有比偏出第二个实施方案的范围的对比实施例2-1和2-2的样品更低的摩擦系数。另外, 目前似乎显示, 通过使用涂有硬碳薄膜的滑动部件或元件和润滑油(组合物)的结合, 实施例2-2的样品提供最佳结果。

从上可认识到, 根据第二个实施方案, 已经发现, 所规定的硬碳薄膜在润滑油(组合物), 尤其含有所规定的无灰分的摩擦改进剂的润滑油存在下, 显示出优异的低摩擦特性。因此, 通过将滑动表面涂有某种硬碳薄膜的滑动元件或部件的材料(基础材料)与某种润滑油(组合物)相结合, 有可能提供一种汽车内燃机的活塞环, 活塞环显示极其优异的低摩擦特性而同时显示出比钢材料和有机钼化合物的常规结合更大的燃料经济性效果。

第三个实施方案

接着, 参考图5A、5B、6A和6B来讨论根据本发明的内燃机活塞的第三个实施方案。

如图5A和5B中所示, 这一实施方案的活塞21属于汽车的内燃机并包括活塞主体21A。活塞主体21A具有活塞裙部22, 后者的外圆周表面形成有延伸的条纹状凹槽G, 这些凹槽彼此平行排列而具有15到30 μm 的槽距。换句话说, 各条纹状凹槽G位于与活塞轴垂直的想象平面上。各条纹状凹槽G具有5-15 μm 的深度。在活塞21中, 与气缸体(未显示)的气缸内径部分的壁面实现滑动接触的裙部22的外圆周表面的一部分涂有硬碳薄膜25。裙部22的这一外圆周表面对应于形成了条纹状凹槽G的外圆周表面。各条纹状凹槽G形成为环形和位于与活塞21的轴垂直的想象的垂直面上, 这样条纹状凹槽G彼此平行地形成。

这里, 各条纹状凹槽G可采取各种形状, 如在图6A和6B中所示的形状。如在图6A中所示, 在相邻的两个条纹状凹槽G之间形成了延伸的槽脊状(land-like)部分(未标识), 后者具有延伸的平顶表面F。该槽脊状部分具有两个延伸的倾斜的壁面(未标识), 它们通过平顶表面F彼

此连接而形成了两个延伸的边缘(未标识)。两个延伸的边缘可以呈圆形或斜面(由 R^1 表示), 其中该圆形边缘优选在与槽脊状部分的轴垂直的横截面内具有曲率半径(R^1) $<1\mu\text{m}$ 。另外, 如图6B 中所示, 延伸的槽脊状部分(未标识)是在相邻的两个条纹状凹槽 G 之间形成并具有延伸的圆形顶表面 M。该槽脊状部分具有两个延伸的倾斜的壁面(未标识), 它们彼此通过圆形顶表面 M 来连接。该圆形顶表面在与槽脊状部分的轴垂直的横截面内具有某种曲率半径(R^2), 其中曲率半径(R^2)可以小于 $1\mu\text{m}$ 。以上讨论的条纹状凹槽 G 可以通过, 例如, 切割或研磨(lapping)来形成。这些条纹状凹槽 G 有助于促使在条纹状脊 S 的形成之后所形成的硬碳薄膜的表面大大地变光滑, 同时维持均匀的油膜。

在这一实施方案中, 硬碳薄膜25优选是 DLC(类金刚石碳)薄膜, 该薄膜是由各种 PVD 工艺, 优选弧光离子电镀工艺所形成。这一 DLC 薄膜主要由碳原子形成并且是无定形的。更具体地说, 该 DLC 薄膜是由不含氢的无定形碳(a-C)(它由碳组成), 含氢的无定形碳(a-C:H), 或含有作为其一部分的钛(Ti)或钼(Mo)的金属元素的金属碳化物或金属碳(MeC)形成的。为了明显减少摩擦, 该 DLC 薄膜优选由含氢不超过1原子%, 更优选不超过0.5原子%的无定形碳形成, 并且优选由不含氢的无定形碳(a-C)形成。不含氢的无定形碳(a-C)是优选使用的。

活塞主体部分21A 是由基础材料如铁型材料(钢)或铝型材料(铝合金)形成并具有与相对的元件如气缸内径部分实现滑动接触的滑动部分(未标识)。活塞主体部分21A 优选具有不超过 $0.01\mu\text{m}$ 的表面粗糙度 R_a , 该表面粗糙度是未涂有硬碳薄膜的滑动部分所具有的。如果滑动部分的表面粗糙度超过 $0.01\mu\text{m}$, 则由于硬碳薄膜的表面粗糙度所引起的凸出部分会增加对于相对的元件的局部 Hertz 氏接触压力, 从而导致在硬碳薄膜中裂纹的形成。该表面粗糙度 R_a 在 JIS(日本工业标准)B 0601(2001)中被解释为 R_{a75} 。

活塞主体部分21A 的活塞裙部22与在润滑油(组合物)(它与第一个实施方案中的相同)存在下实现气缸体的气缸内径部分的壁面实现滑动接触。

实验3

通过与对比实施例进行对比, 参阅下列实施例可以更容易地理解本发明; 然而, 这些实施例是为了说明本发明的目的, 不应认为限制本发明的范围。

实施例3-1

从铝合金(AC8A, 根据 JIS H5202)的原材料上切割具有 $12 \times 18 \times 5$ mm 的尺寸的作为基础材料的试件。在该试件的表面上形成了具有 $20\mu\text{m}$ 的槽距和 $10\mu\text{m}$ 的深度的条纹状凹槽。其后, 通过弧光离子电镀工艺(PVD)在试件的表面(形成了条纹状凹槽)上形成 DLC 膜, 由此生产出与汽车内燃机的活塞的活塞主体部分对应的样品。该 DLC 薄膜具有不超过0.5原子%的氢原子含量, $2170\text{kg}/\text{mm}^2$ 的努普硬度 Hk, $0.03\mu\text{m}$ 的最大高度 Ry, 和 $0.5\mu\text{m}$ 的厚度 h。最大高度 Ry 在 JIS(日本工业标准)B 0601(: 2001)中解释为 Rz。然后, 该样品进行摩耗试验, 其中材料 FCA 用作与气缸内径部分对应的相对的样品, 该试验是通过使用不含添加剂的基础油(PAO)作为润滑油来进行的。

实施例3-2

从铝合金(AC8A)的原材料上切割具有 $12 \times 18 \times 5\text{mm}$ 的尺寸的作为基础材料的试件。在该试件的表面上形成了具有 $20\mu\text{m}$ 的槽距和 $10\mu\text{m}$ 的深度的延伸条纹状凹槽。然后, 形成了条纹状凹槽的表面进行打磨(lapping)以使位于相邻的条纹状凹槽之间的每一个延伸的槽脊状部分的顶部变平整化, 这样在每一个延伸的槽脊状部分的顶部上形成了平整表面。其后, 通过弧光离子电镀工艺(PVD)在试件的表面(形成了条纹状凹槽)上形成 DLC 膜, 由此生产出与汽车内燃机的活塞的活塞主体部分对应的样品。该 DLC 薄膜具有不超过0.5原子%的氢原子含量, $2170\text{kg}/\text{mm}^2$ 的努普硬度 Hk, $0.03\mu\text{m}$ 的最大高度 Ry, 和 $0.5\mu\text{m}$ 的厚度 h。最大高度 Ry 在 JIS(日本工业标准)B 0601(: 2001)中解释为 Rz。然后, 该样品进行摩耗试验, 其中材料 FCA 用作与气缸内径部分对应的相对的样品, 该试验是通过使用不含添加剂的基础油(PAO)作为润滑油来进行的。

实施例3-3

重复实施例3-2的程序，不同的是样品进行摩耗试验，其中材料 FCA 用作与气缸内径部分对应的相对的样品，该试验通过使用含有无灰分的酯型摩擦改进剂的基础油(PAO)作为润滑油来进行。

对比实施例3-1

从铝合金(AC8A)的原材料上切割与实施例3-1中相同的试件。在这一试件的表面上形成具有5 μ m 厚度的 MoS₂树脂涂膜，由此生产与汽车内燃机的活塞的活塞主体部分对应的样品。然后，该样品进行摩耗试验，其中材料 FCA 用作与气缸内径部分对应的相对的样品，该试验是通过使用不含添加剂的基础油(PAO)作为润滑油来进行的。

对比实施例3-2

从铝合金(AC8A)的原材料上切割与实施例3-1中相同的试件。在这一试件的表面上形成 TiN 涂膜，由此生产出与汽车内燃机的活塞的活塞主体部分对应的样品。然后，该样品进行摩耗试验，其中材料 FCA 用作与气缸内径部分对应的相对的样品，该试验是通过使用不含添加剂的基础油(PAO)作为润滑油来进行的。

[性能评价]

实施例和对比实施例的各样品进行摩耗试验，以测量摩擦系数和发生卡咬时的卡咬荷载。在该摩耗试验中，该润滑油是以变化的载荷压靠在相对的样品上，后者发生旋转，同时将润滑油滴落在该相对的样品的表面上，要求该润滑油提供在样品和该相对的样品之间。按照下面所列的条件进行摩耗试验。试验的结果列于表4中。

<试验条件>

样品(滑动元件): 具有12×12×40mm 的尺寸(由铝合金形成);

相对的样品(相对的元件): 具有139mm 的外径, 105mm 的内径和6mm 的厚度, 中空的和圆盘形, 并由 FCA 形成;

试验装置: 摩耗试验装置(属于 block-on-ring 板型), 由 Takachiho Seiki Co., Ltd 制造;

相对的样品的转速: 2m/sec;

试验温度：25℃；和

施加于样品上的荷载：逐步从0 kgf 变化到200 kgf。

表4

项目	摩擦系数	卡咬荷载(kgf)
实施例3-1	0.07	152
实施例3-2	0.06	180
实施例3-3	0.045	200 (不发生卡咬)
对比实施例3-1	0.12	95
对比实施例3-2	0.10	110

表4显示，实施例3-1到3-3的样品(与内燃机的活塞对应)与对比实施例3-1和3-2的样品对比具有低得多的摩擦系数和高的卡咬荷载。这能够证明，实施例3-1到3-3的全部样品在抗擦痕性能上是优异的。特别在实施例3-3的样品中，该摩擦系数急剧地降低，同时避免卡咬的发生。因此得到证实，在硬碳薄膜和含有无灰分的酯型摩擦改进剂的润滑油的结合下，能够预期在抗擦痕性能和耐磨性上的改进。结果证实，依据这一实施方案，能够在内燃机的活塞中实现更大程度的摩擦降低。

从以上可认识到，依据这一实施方案，能够获得内燃机的活塞，它在抗擦痕性能和耐磨性两方面都是优异的，同时显示出大的摩擦降低效果。

第四个实施方案

接着，讨论根据本发明的内燃机活塞的第四个实施方案。

在这一实施方案中，滑动部件或元件(如活塞的活塞裙部)具有滑动部分，后者在润滑油存在下与相对的元件(如气缸内径部分)实现滑动接触。滑动元件是由属于钢，铝材合金的基础材料(材料)等的基础材料形成。基础材料的表面通过中间层而涂有硬碳薄膜。换句话说，在该基础材料(在滑动部分上)的表面和该硬碳薄膜之间形成中间层。该中间层是由橡胶，合成树脂等形成。由于弹性优异的中间层的存在，该硬碳薄膜在它的滑动部分上会提高对于该相对的元件的随动能力。这增加了在硬碳薄膜和相对的元件之间的接触面积，因此将 Hertz 氏接触压力维

持在较低水平。因此，与用作最外(表面)层的硬碳薄膜的耐磨性和低摩擦特性相结合，滑动元件的摩擦系数和磨损量能够大大地减低。

这里，该硬碳薄膜由主要由碳(元素)构成的 DLC(类金刚石碳)形成。这一 DLC 是无定形的并在碳之间的键接模式上采取金刚石结构(SP^3 键)或石墨结构(SP^2 键)。更具体地说，硬碳(DLC)薄膜是由不含氢的无定形碳(a-C)(它由碳组成)，含氢的无定形碳(a-C:H)，或含有作为其一部分的钛(Ti)或钼(Mo)的金属元素的金属碳化物或金属碳(MeC)形成的。为了使摩擦明显减少，DLC 薄膜在氢含量上优选尽可能低和因此具有不超过1原子%的氢含量，更优选不超过0.5原子%的氢含量，并且优选由不含氢的无定形碳(a-C)形成。为了特别地降低硬碳薄膜的最外表面层部分的氢含量，该硬碳薄膜可能采取多个(两个或多个)层状结构，其中该最外表面层部分具有不超过0.5原子%的氢含量。

该硬碳薄膜是由已知的薄膜成形技术如 PVD 工艺，CVD 工艺，溅射工艺等等形成的。特别地通过使用 PVD 工艺，能够形成具有低的氢含量的硬碳薄膜。因此，当形成多层结构的硬碳薄膜时，内侧层部分可以由 CVD 工艺形成而最外表面层部分可由 PVD 工艺形成，因此在最外表面层部分中的氢含量能够抑制在低水平如0.5原子%。

该硬碳薄膜(涂层)优选具有0.3-2.0 μm 的厚度。如果该厚度小于0.3 μm ，则倾向于容易在硬碳薄膜中发生磨损。如果该厚度超过2.0 μm ，则硬碳薄膜因为它的脆性而倾向于剥离。

作为中间层的材料，可使用具有不低于150 $^{\circ}\text{C}$ 的熔点的橡胶或合成树脂。使用熔点不低于150 $^{\circ}\text{C}$ 的合成树脂的理由是用于汽车内燃机中的发动机油(润滑油)的温度会达到150 $^{\circ}\text{C}$ 。中间层的材料的例子是聚酰胺-酰亚胺(PAI)，聚酰亚胺(PI)，橡胶，聚醚醚酮(PEEK)，聚酰胺(PA)等，其中这些可以单独使用或以两种或多种的结合物使用。另外，颗粒状添加剂如二硫化钼(MoS_2)，四氟乙烯(PTFE)，石墨等可以加入到该中间层中，其中这些添加剂单独使用或以任何结合物使用。该颗粒状添加剂用于在硬碳薄膜的剥离过程中维持良好的 μ (摩擦系数)特性。为了降低在硬碳薄膜和相对的元件的表面之间的接触部分上的 Hertz

接触压力，该中间层优选具有约5 μm 到约20 μm 的厚度。

滑动元件(它的滑动部分涂有硬碳薄膜)在对铝的抗擦痕性能上是优异的和因此提供附加的效果：对于相对的元件是由铝材合金的基础材料形成的情况，获得低的摩擦。在这方面，在为了改进抗擦痕性能而希望避免在活塞裙部和该相对的元件两者的铝材合金的基础材料之间的滑动接触的普通技术中，有一个例子，其中活塞是铁镀覆的或涂有树脂膜(有不锈钢的碎屑分散在其中)；然而，与涂有 DLC 薄膜的活塞相比，这一普通的活塞在摩擦上是低劣的。

滑动元件(它的滑动部分涂有根据这一实施方案的硬碳薄膜)能够应用于，例如，汽车内燃机的活塞。在这种情况下，优选的是在活塞裙部上形成的中间层和硬碳薄膜，该活塞裙部的表面已经预先形成了条纹状凹槽，这些条纹状凹槽的每一个一般位于与活塞的轴垂直(或滑动方向)的想象平面上。各条纹状凹槽是环形的，因此条纹状凹槽彼此平行地形成。该条纹状凹槽为活塞裙部的表面提供不均匀性，从而提供润滑油携带功能。也优选的是，中间层和硬碳薄膜在形成时不具有极大的厚度，从而防止由于条纹状凹槽所引起的不均匀性在活塞裙部的表面上受损失(甚至在中间层和硬碳薄膜已经形成之后)，由此维持良好的润滑油携带功能。

另外，滑动元件(它的滑动部分涂有根据这一实施方案的硬碳薄膜)可应用于内燃机的轴承金属。也在这种情况下，优选的是，在轴承金属的表面上形成该中间层和硬碳薄膜，使得可以防止由于条纹状凹槽所引起的不均匀性在轴承金属的表面上受损失。

正如以上所讨论，根据这一实施方案的滑动部分(如活塞的活塞裙部)是在与第一个实施方案中相同的润滑油(组合物)存在下与相对的元件(如气缸内径部分)的壁面实现滑动接触。

实验4

通过与对比实施例进行对比，参阅下列实施例可以更容易地理解本发明；然而，这些实施例是为了说明本发明的目的，不应认为限制本发明的范围。

[气缸体(滑动元件)的制造]

具有10mm(长度或冲程方向)×10mm(宽度)×5mm(厚度)的尺寸的基础材料是从 AC8A 的 T6-处理材料的原材料或用于机器结构钢的碳钢 S45C 的硬化的和回火的材料上切割下来。在基础材料的表面上形成具有10 μ m 深度和200 μ m 槽距的环状延伸的条纹状凹槽, 该环形的条纹状凹槽位于与冲程方向垂直的平面上。然后, 溶于溶剂中的合成树脂或橡胶(在表5中的“材料”)通过喷涂方法被涂敷在基础材料的表面(形成了条纹状凹槽)上, 从而形成具有7到10 μ m 的厚度的中间层。其后, 由等离子体 CVD 在基础材料的中间层上形成具有1 μ m 厚度的 DLC 薄膜, 由此生产出与这一实施方案的滑动元件或部件对应的气缸体(样品)。在一些实施例和对比实施例中, 该中间层含有添加剂(在表5中中间层的一栏中指定为“添加剂”)。考虑到添加剂, 在单独用作添加剂的情况, MoS₂ 的量是20wt%, 而在 MoS₂和 PTFE 两者用作添加剂的情况, MoS₂和 PTFE 的量分别是20wt%和10wt%。在一些实施例中, 为了减少在 DLC 薄膜的附加层中的氢含量, 利用在磁控溅射下的 PVD 工艺在以上 DLC 薄膜(由等离子体 CVD 形成)上形成具有0.3 μ m 厚度的 DLC 薄膜的附加(外部或上面的)层(在表5中指定为“CVD+PVD”)。以上 T6-处理的材料是指对于 AC8A 的情况已经在510℃下进行溶液处理达4小时和在170℃下进行老化处理达10小时的一种材料。

在其中氟橡胶或 PEEK 的薄膜用作中间层的实施例和对比实施例中, 该薄膜直接施涂在从原材料上切割下来的试件的表面上, 没有具有10 μ m 深度的条纹状凹槽上让喷涂层直接在该薄膜的表面上形成。

[板(相对的元件)的制造]

具有60mm(长度或在冲程方向上)×40mm(宽度)×10mm(厚度)的尺寸的基础材料是从铸铁 FC25 上切割下来。然后, 该基础材料经过抛光而具有0.3 μ m 的表面粗糙度 Ra, 从而生产出作为以上气缸体(滑动元件)的相对的元件的板(在表5中指定为“FC25”)。在一些实施例中(在表5中指定为“A390”), 具有60mm(长度或在冲程方向)×40mm(宽度)×10mm(厚度)的尺寸的基础材料是从铝材合金的基础材料 A390 上切割下来的。

然后,该基础材料经过抛光而具有不大于 $0.1\mu\text{m}$ 的表面粗糙度 R_a 和之后进行蚀刻处理,在该处理中初生晶体Si从铝的 α 相中突出了约 $5\mu\text{m}$ 。

[性能的评价]

为了评价以上气缸体(滑动元件)的性能,该气缸体进行一种类型的摩耗试验,在该类型中气缸体与以上板(相对的元件)实现滑动接触并在加压荷载下被加压之后在上述的冲程方向和它的相反方向上做它的垂直往复运动。该摩耗试验采取这样一种润滑方式:通过为了使润滑油处于在气缸体的往复运动(垂直滑动)的下死点之前(之上)的 3mm 的位置处而设定油浴的油面,当气缸体在往复运动的下死点处做它的返回冲程时,让润滑油向上提升。在这一摩耗试验中,测量每一气缸体(样品)的摩擦系数和磨损量。该摩耗试验是按照下面所列的条件来进行并且作为润滑油使用商购的汽车发动机油5W30SH(在表5中指定为“商品”),或实验用发动机油(在表5中指定为“实验”),后者通过将添加剂(在表5的润滑油一栏中指定为“添加剂”)加入到发动机油5W30SH来制备。考虑到添加剂,对于脂肪酸酯单独用作添加剂的情况,脂肪酸酯的量是 $0.5\text{wt}\%$,而对于脂肪酸酯和脂肪酸胺两者用作添加剂的情况,脂肪酸酯和脂肪酸胺的量分别是 $0.25\text{wt}\%$ 和 $0.25\text{wt}\%$ 。这一评价的结果在表5中作为“评价结果”列出。

〈试验条件〉

试验装置:垂直往复运动型摩耗试验装置,由 Ohtomakkusu Kabushiki Kaisha 制造;

往复运动的冲程: 40mm ;

加压的荷载: 100kgf ;

测试时间: 60 分钟;

循环(二个冲程): 1500 个循环/每分钟;

润滑油的温度: 80°C ; 和

摩擦系数(作为评价结果):

在一个循环中的平均值。

表 5

项目	气缸体(滑动元件)					板的材料	润滑油			评价结果		
	基础材料	中间层		形成硬碳薄层的方法	基础材料		类型	添加剂	摩擦系数	磨损量 (μm)	备注	
		材料	添加剂									
实施例	4-1	AC8A	聚酰胺酰亚胺	-	CVD	FC250	5W30SH	商品		0.06	0	
	4-2	AC8A	聚酰胺胺	-	CVD	FC250	5W30SH	实验室	脂肪酸酯	0.05	0	
	4-3	AC8A	PEEK	-	CVD	FC250	5W30SH	商品		0.06	0	
	4-4	AC8A	氟橡胶	-	CVD	FC250	5W30SH	商品		0.06	0	
	4-5	AC8A	聚酰胺酰亚胺	MoS ₂	CVD+PVD	FC250	5W30SH	实验室	脂肪酸酯 脂肪酰胺	0.03	0	
4-6	S45C	聚酰胺酰亚胺	PTFE, MoS ₂	CVD+PVD	A390	5W30SH	商品			0.05	0	
4-1	AC8A	聚酰胺酰亚胺	MoS ₂	-		FC250	5W30SH	商品		0.07	3	
4-2	AC8A	聚酰胺胺	-	-		FC250	5W30SH	商品		0.12	5	
对比例	4-3	AC8A	PEEK	-	-	FC250	5W30SH	商品		0.14	>10	发生条纹状磨损
	4-4	AC8A	聚酰胺酰亚胺	-	-	FC250	5W30SH	实验室	脂肪酸酯	0.10	5	
	4-5	AC8A	无	-	-	FC250	5W30SH	商品		0.14	3	
	4-6	S45C	聚酰胺酰亚胺	PTFE, MoS ₂	-	FC250	5W30SH	商品		0.08	3	

表5显示,在根据这一实施方案(其中硬碳薄膜涂敷在由合成树脂或类似物形成的中间层上)的实施例的气缸体中几乎没有发现磨损,因此,甚至在该摩耗测验完成之后发现了条纹状凹槽的存在。另外也得到证实,通过向润滑油中添加油性添加剂如酯能够获得摩擦降低效果,和通过使用 PVD 工艺形成低的氢含量的硬碳薄膜能够获得进一步的摩擦降低效果。

相反,润滑特性的下降被发现归因于在对比实施例的气缸体中的条纹状凹槽的磨损,在对比实施例中在由合成树脂或类似物形成的中间层上没有形成硬碳薄膜。即使通过向树脂膜(中间层)中添加固体润滑剂发现了在润滑特性上的轻微的改进效果,但是这一改进效果不能达到其中在中间层上形成硬碳薄膜的那些实施例的气缸体的所述效果。

从前面的叙述可以认识到,根据这一实施方案-其中硬碳薄膜如 DLC 材料的薄膜通过由橡胶或合成树脂形成的中间层而被涂敷在由钢材或铝材合金的基础材料形成的(滑动元件的)基础材料的滑动表面上,借助于在弹性优异的中间层上所形成的具有优异的耐磨性和具有低摩擦特性的硬碳薄膜的存在,滑动元件能够在摩擦系数和磨损量上大大地降低。

日本专利申请 P2003-167442(2003年6月12日申请), P2003-167440(2003年6月12日), P2003-167441(2003年6月12日), P2003-146076(2003年5月23日)的全部内容被引入这里供参考。

虽然本发明已经在以上参考本发明的某些实施方案和实施例进行了描述,但是本发明不局限于如上所述的实施方案和实施例。在阅读以上教导之后,本领域中的技术人员将可以对如上所述的实施方案和实施例作改进和变化。本发明的范围是由权利要求来定义。

图1

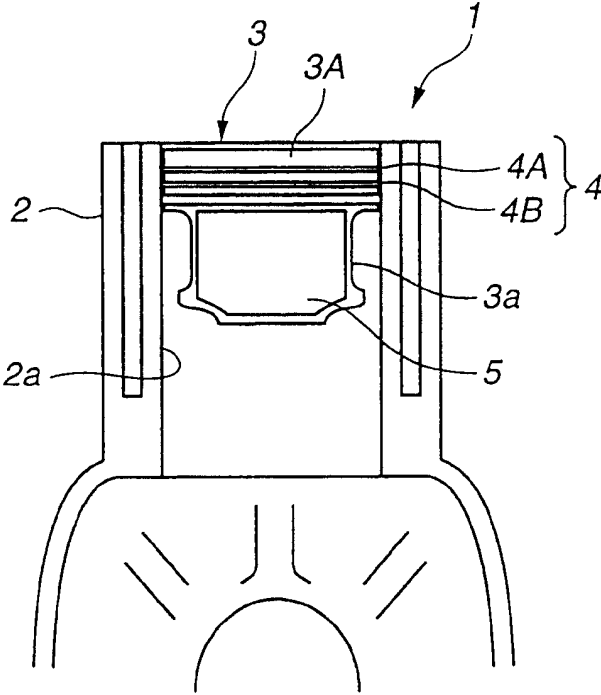


图2

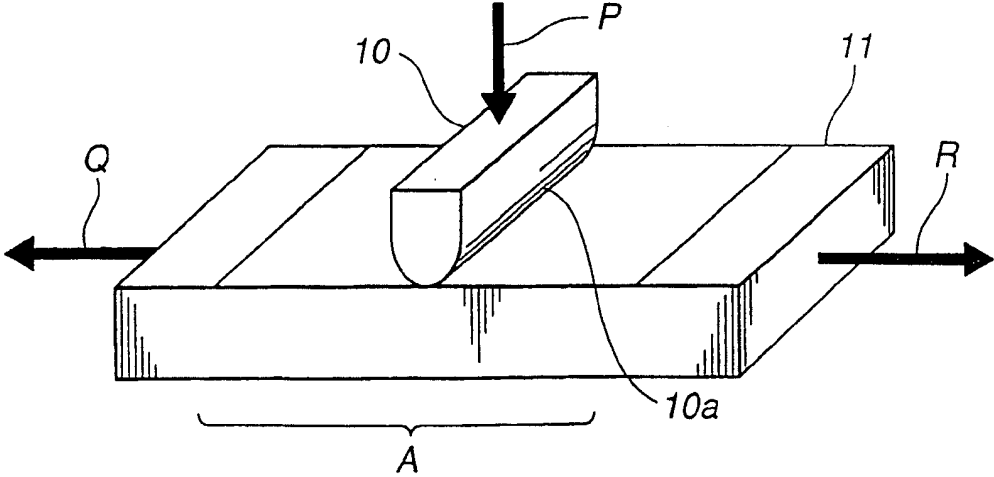


图 3A

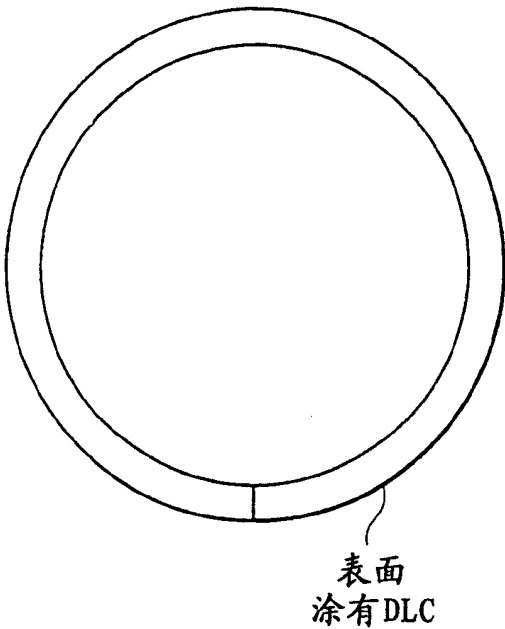


图 3B

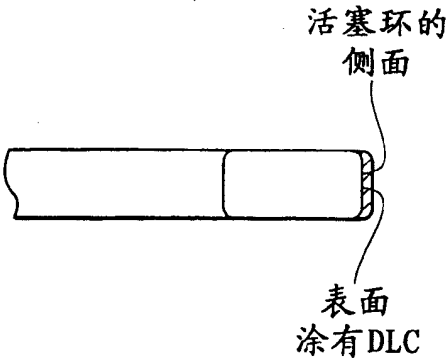


图 4A

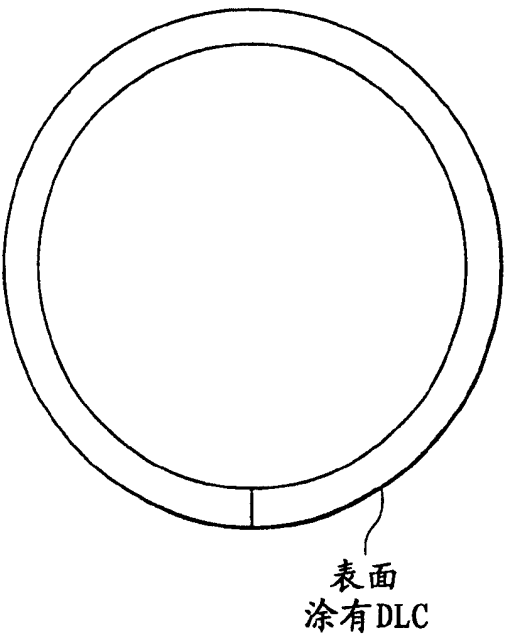


图 4B

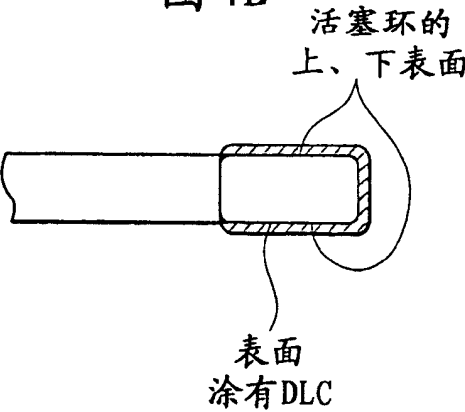


图 5A

图 5B

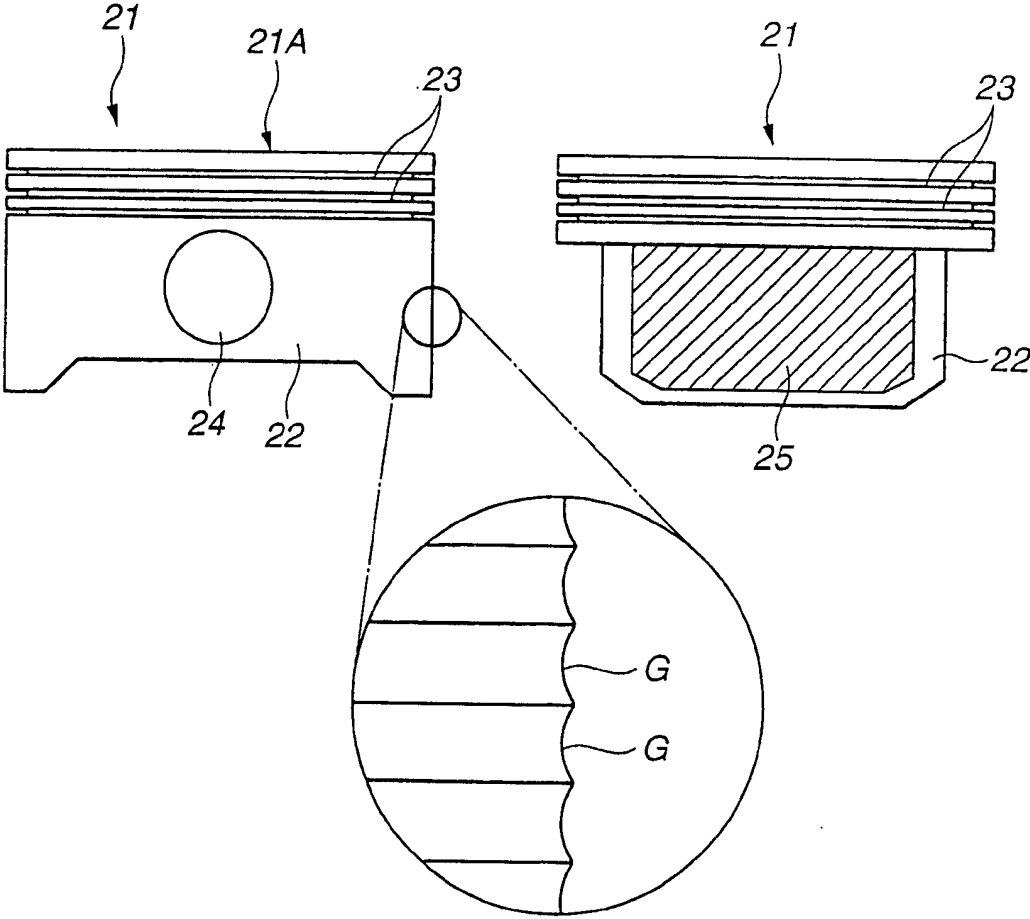


图 6A

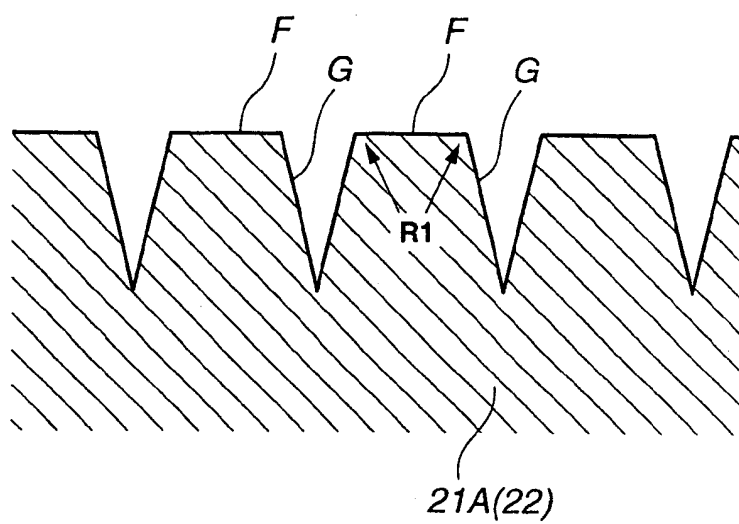


图 6B

