(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2020-3022
(P2020-3022A)
(43)公開日　令和2年1月9日(2020.1.9)

(51)Int.Cl.			F I			テーマコード（参考）
F16J	9/26	(2006.01)	F16J	9/26	C	3J044
F02F	5/00	(2006.01)	F02F	5/00	F	

審査請求 有　請求項の数 5　ＯＬ　（全 9 頁）

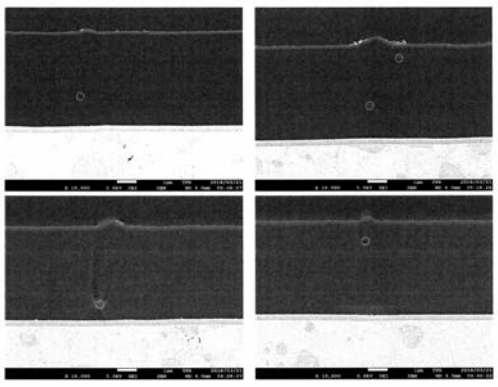
(21)出願番号　特願2018-123839 (P2018-123839)
(22)出願日　平成30年6月29日 (2018.6.29)

(71)出願人　000215785
ＴＰＲ株式会社
東京都千代田区丸の内一丁目６番２号
(74)代理人　100113608
弁理士　平川　明
(74)代理人　100123098
弁理士　今堀　克彦
(74)代理人　100151596
弁理士　下田　俊明
(72)発明者　岩下　誉二
東京都千代田区丸の内一丁目６番２号　ＴＰＲ株式会社内
(72)発明者　佐藤　智之
東京都千代田区丸の内一丁目６番２号　ＴＰＲ株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ピストンリング

(57)【要約】
【課題】耐摩耗性に加えシリンダボア摺動面攻撃性が低いＤＬＣ被膜によって被覆されたピストンリングを提供する。
【解決手段】　摺動面がＤＬＣ被膜によって被覆されたピストンリングであって、
　前記ＤＬＣ被膜は、その厚さ方向断面ＳＥＭ画像（×１０，０００）において観察されるピット数が、３μｍ×１０μｍ当たり１５個以下であり、且つその硬度が１０００ＨＶ以上２０００ＨＶ以下である、ピストンリング。
【選択図】図２



【特許請求の範囲】
【請求項１】
摺動面がＤＬＣ被膜によって被覆されたピストンリングであって、
前記ＤＬＣ被膜は、その厚さ方向断面ＳＥＭ画像（×１０，０００）において観察されるピット数が、３μｍ×１０μｍ当たり１５個以下であり、且つその硬度が１０００ＨＶ以上２０００ＨＶ以下である、ピストンリング。
【請求項２】
前記ＤＬＣ被膜は、分光エリプソメータにより測定された屈折率が、波長５５０ｎｍにおいて２．３以上である、請求項１に記載のピストンリング。
【請求項３】
前記ＤＬＣ被膜は、その硬度が１０００ＨＶ以上１７００ＨＶ以下である、請求項１または２に記載のピストンリング。
【請求項４】
前記ＤＬＣ被膜は、摺動面表面の摩擦係数が０．１０以下である、請求項１～３のいずれか１項に記載のピストンリング。
【請求項５】
前記ＤＬＣ被膜は、往復動摩擦試験機による摩耗量測定試験において、相手材である鋳鉄製シリンダボアに相当する試験片の摩耗量が０．６μｍ以下である、請求項１～４のいずれか１項に記載のピストンリング。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、内燃機関用に用いられ得るピストンリングに関する。
【背景技術】
【０００２】
ピストンリングの摺動面は、低フリクション、耐摩耗性を向上させるため、硬質炭素被膜により被覆される。硬質炭素被膜はＤＬＣ（ダイアモンドライクカーボン）被膜とも称され、様々な開発が行われている。
【０００３】
特許文献１には、ＤＬＣ被膜が摺動面に被覆されたピストンリングにおいて、ＤＬＣ被膜が、硬度が異なる２種類の層が２層以上積層された積層被膜であり、２種類の層の硬度差が５００～１７００ＨＶであることが開示されている。
【０００４】
特許文献２には、ピストンリング基材の少なくとも外周摺動面上に形成される硬質炭素被膜であって、ＴＥＭ－ＥＥＬＳスペクトルで測定されたsp^2成分比が４０～８０％であり、硬質炭素被膜表面におけるマクロパーティクルの面積比が０．１％～１０％である、硬質炭素被膜が開示されている。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００５】
【特許文献１】特開２０１２－２０２５２２号公報
【特許文献２】国際公開第２０１４／１３３０９５号
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００６】
ＤＬＣ被膜に関してはさまざまな開発がされているところ、摺動に対してＤＬＣ被膜の摩耗を抑制する耐摩耗性に加え、シリンダボアの摺動面を摩耗させない、即ちシリンダボア摺動面攻撃性が低いことも要求される。
本発明は、耐摩耗性に加えシリンダボア摺動面攻撃性が低いＤＬＣ被膜によって被覆されたピストンリングを提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】
【０００７】
本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ね、内部構造において欠陥を低減させたＤＬＣ被膜が、耐摩耗性に優れ且つシリンダボア摺動面攻撃性が低い被膜であることに想到し、発明を完成させた。
【０００８】
本発明は、摺動面がＤＬＣ被膜によって被覆されたピストンリングであって、
前記ＤＬＣ被膜は、その厚さ方向断面ＳＥＭ画像（×１０，０００）において観察されるピット数が、３μｍ×１０μｍ当たり１５個以下であり、且つその硬度が１０００ＨＶ以上２０００ＨＶ以下であるピストンリングを含む。
【０００９】
また、前記ＤＬＣ被膜は、分光エリプソメータにより測定された屈折率が、波長５５０ｎｍにおいて２．３以上であることで、内部構造においてピットが存在しない傾向にあり、好ましい。
また、前記ＤＬＣ被膜は、その硬度が１０００ＨＶ以上１７００ＨＶ以下であることが好ましく、摺動面表面の摩擦係数が０．１０以下であることが好ましく、シリンダボア摺動面攻撃性の観点からは、往復動摩擦試験機による摩耗量測定試験において、相手材摩耗量が０．６μｍ以下であることが好ましい。
【発明の効果】
【００１０】
本発明により、耐摩耗性に加えシリンダボア摺動面攻撃性が低いＤＬＣ被膜によって被覆されたピストンリングを提供することができる。
【図面の簡単な説明】
【００１１】
【図１】往復動摩擦試験機の構成を示す模式図である。
【図２】実施例１で製造したＤＬＣ被膜の断面ＳＥＭ画像を示す（図面代用写真）
【図３】実施例２で製造したＤＬＣ被膜の断面ＳＥＭ画像を示す（図面代用写真）
【図４】比較例１で製造したＤＬＣ被膜の断面ＳＥＭ画像を示す（図面代用写真）
【図５】比較例２で製造したＤＬＣ被膜の断面ＳＥＭ画像を示す（図面代用写真）
【発明を実施するための形態】
【００１２】
本発明の一実施形態は、摺動面がＤＬＣ被膜によって被覆されたピストンリングであって、前記ＤＬＣ被膜は、その厚さ方向断面ＳＥＭ画像（×１０，０００）において観察されるピット数が、３μｍ×１０μｍ当たり１５個以下であり、且つその硬度が１０００ＨＶ以上２０００ＨＶ以下である。
【００１３】
本実施形態においてＤＬＣ被膜は、その内部構造において欠陥が低減されている。ＤＬＣ被膜の内部欠陥は、ＤＬＣ被膜の厚さ方向断面ＳＥＭ画像を観察することで確認できる。断面ＳＥＭ画像はその倍率が小さい場合には欠陥が観察できない場合があるため、本実施形態では、１０，０００倍の画像とした際に観察されるピット数により、ＤＬＣ被膜の内部欠陥を確認する。
ＤＬＣ被膜は、断面ＳＥＭ画像（×１０，０００）において、３μｍ×１０μｍの領域に、ピット数が１５以下であり、１０以下であってよく、５以下であってよく、３以下であってよく、２以下であってよく、１以下であってよい。ＤＬＣ被膜の断面観察においてピット数が低減されることで、ＤＬＣ被膜が、耐摩耗性に優れ且つシリンダボア摺動面攻撃性が低い被膜となる。
【００１４】
本実施形態においてピットとは、図２～図５に示すＳＥＭ画像において円で囲まれた箇所に存在する、Ｖ字型の欠陥をいう。ＤＬＣ被膜内部においてこのようなピットが多数存在することで、ＤＬＣ被膜表面において、摺動面形成時に凹凸が残存するため、相手材へ

の攻撃性、具体的にはシリンダボア摺動面への攻撃性が高くなっており、シリンダボア材摩耗量が増加すると、本発明者らは推定する。本実施形態のＤＬＣ被膜は、ＤＬＣ被膜内部に存在するピットの数が低減されており、よって凹凸の無い摺動面形成が可能となり、相手材への攻撃性を低くすることができる。

【００１５】

ピット数の測定は３μｍ×１０μｍで行うが、通常ピストンリング上に形成されるＤＬＣ被膜の厚みを勘案すると、３μｍの幅をＤＬＣ被膜の厚さ方向で、１０μｍの幅をピストンリング周方向に設定することが典型的である。しかしながら、この逆に測定幅を設定してもよく、斜方向に測定幅を設定してもよい。

本実施形態では、ＤＬＣ被膜において、少なくともその一部において３μｍ×１０μｍ当たりピット数が１５個以下の領域を有すればよいが、ＤＬＣ被膜のうち５０％以上の領域で３μｍ×１０μｍ当たりピット数が１５個以下の領域であることが好ましく、８０％以上の領域であることがより好ましく、９０％以上の領域であることが更に好ましい。

【００１６】

上記ピット数が低減されたＤＬＣ被膜は、その製造工程においてフィルタードアークイオンプレーティング法（ＦＣＶＡ）を用い、そのパルスバイアス電圧を高くすること、ＤＬＣ被膜の硬度を過度に高くしないこと、などにより形成することができる。

【００１７】

本実施形態においてＤＬＣ被膜の硬度は、１０００ＨＶ以上２０００ＨＶ以下であり、１７００ＨＶ以下であってよく、１５００ＨＶ以下であってよい。通常、耐摩耗性を考慮すると、被膜の硬度は高い方が好まれるが、被膜の硬度が高すぎる場合にはシリンダボア摺動面攻撃性が高くなる傾向にあること、及びＤＬＣ被膜はピストンリング外周面に形成する被膜のため、ピストンへの組み付け作業時等の変形を伴う場合の被膜破壊が発生することから、本実施形態では過度に硬すぎない上記範囲とすることが好ましい。

【００１８】

ＤＬＣ被膜は、分光エリプソメータにより測定された屈折率が、波長５５０ｎｍにおいて２．３以上であることが好ましい。屈折率がこの範囲以上であると、ＤＬＣ被膜中のピットが低減される傾向にある。屈折率は、２．３５以上であってよく、２．４０以上であってよい。屈折率を測定する分光エリプソメータとしては、例えば分光エリプソメータＵＶＩＳＥＬ（株式会社　堀場製作所製）を用いることができる。

【００１９】

本実施形態に係るＤＬＣ被膜は相手材攻撃性が低いことから、ＤＬＣ被膜の摺動面表面の摩擦係数が比較的低い数値であることが好ましい。具体的には、ピストンリングを被覆するＤＬＣ被膜の摺動面表面の摩擦係数μが０．１０以下であることが好ましい。摩擦係数μは、０．１０未満であってもよく、０．０９５以下であってよく、０．０９０以下であってよい。

【００２０】

本実施形態に係るＤＬＣ被膜は、主としてアモルファス状の炭素からなる被膜であるが、水素を含んでいてもよく、その他の不可避不純物を含んでいてもよい。ＤＬＣ被膜に含有される水素は、通常５ａｔ％以下であり、３ａｔ％以下であってよく、２ａｔ％以下であってよく、１ａｔ％以下であってよく、または０．５ａｔ％以下であってよい。

またＤＬＣ被膜は、電子エネルギー損失分光法（ＥＥＬＳ）により測定されるsp^2成分比が通常４０％以上であり、５０％以上であってよく、６０％以上であってよく、また通常８０％以下である。

【００２１】

本実施形態に係るＤＬＣ被膜の製造方法は、上記物性を有するＤＬＣ被膜を製造できる限り特段限定されない。一例としては、フィルタードアークイオンプレーティング法（ＦＣＶＡ）を用いて被膜を形成する方法があげられる。ＦＣＶＡ法は、一度の工程で全ＤＬＣ被膜を形成してもよく、印加するパルスバイアスを変化させて、またはパルスバイアスを変化させることなく、複数回成膜することでＤＬＣ被膜を形成してもよい。

印加するパルスバイアスは特段限定されないが、－５００Ｖ以下であってよく、－８００Ｖ以下であってよく、－１０００Ｖ以下であってよく、－１５００Ｖ以下であってよく、－２０００Ｖ以下であってよく、また－３０００Ｖ以上であってよい。

【００２２】

製造するＤＬＣ被膜の厚さは特段限定されないが、ピストンリングの摺動面に被膜を形成する場合には、通常１μｍ以上であり、３μｍ以上であってよく、５μｍ以上であってよく、また２０μｍ以下であってよく、１５μｍ以下であってよい。

【００２３】

製造したＤＬＣ被膜は、相手材攻撃性が非常に低減される。相手材攻撃性は、往復動摩擦試験機による摩耗量測定試験により評価できる。当該試験において、６０分摺動した際の、相手材である鋳鉄製シリンダボア材の摩耗量は０．６μｍ以下であることが好ましく、０．５μｍ以下であってよく、０．４μｍ以下であってよく、０．３μｍ以下であってよい。

【００２４】

往復動摩擦試験機による摩耗量測定試験は、以下のとおりである。

図１に概要を示すピンオンプレート式往復動摩擦試験機を用いて行う。往復動摩擦試験に際して用いた上試験片は、ピストンリングまたはピストンリングの外周部分に見立てた部材であり、ピンの材質にはピストンリング用母材を使用し、ピン全面には必要に応じてピストンリング母材と同様に窒化処理を行い、窒化層を形成する。そして、窒化層の表面に各種ＤＬＣ膜を形成する。

なお、この上試験片の作製に用いたピンは、直径が８ｍｍであり、ピンの先端部（摺動面）は、曲率半径が１８ｍｍとなるように鏡面仕上げされたものを用いる。また、下試験片は鋳鉄製シリンダボアを見立てたプレート（ＦＣ２５０相当材：ＨＲＢ１００、Ａタイプ黒鉛７５％、炭化物析出０．５％以下、Ｒｚ１．０μｍ、#６００エメリーペーパーによる研磨仕上げ）を用いる。

【００２５】

往復動摩擦試験に際しては、上試験片と下試験片との摺動界面にチュービングポンプやエアディスペンサーを用いて潤滑油を供給した。この際の試験条件を以下に示す。

＜試験条件＞

・ストローク：５０ｍｍ
・荷重：５０Ｎ
・速度：３００ｃｙｃｌｅ／ｍｉｎ
・下試験片の温度：８０℃
・潤滑油：０Ｗ－２０（１５０μｌ）
・試験時間：６０ｍｉｎ

【実施例】

【００２６】

以下の方法により、ＤＬＣ被膜を製造した。

（実施例１）

ピストンリング基材をフィルタードアークイオンプレーティング装置内にセットした状態で、装置内を真空排気して減圧した後、基材を加熱した。その後に基材に対してパルスバイアス電圧を－５００～－１５００Ｖの範囲で印加した状態で、アルゴンイオンでイオンボンバードを行った。

次にスパッタリング方式を用い、ピストンリング基材に対してバイアス電圧を－５０～－３００Ｖの範囲に設定した後、接着層としてＴｉ被膜をピストンリング基材上に成膜した。

次にＴｉ被膜上に第一のアモルファスカーボン層と、第二のアモルファスカーボン層とを交互に成膜して積層した。ここで第一のアモルファスカーボン層はスパッタリング方式を用い、ピストンリング基材に対してバイアス電圧を－５０～－３００Ｖの範囲内で印加した状態で、カーボンターゲットを用いてアルゴンガス雰囲気下にて成膜した。また、第

二のアモルファスカーボン層はフィルタードアーク方式を用い、基材に対してパルスバイアス電圧を－５００～－１５００Ｖの範囲内で印加した状態でカーボンターゲットを用いて成膜した。

なお、第一のアモルファスカーボン層及び第二のアモルファスカーボン層の成膜に際しては、膜中に水素が取り込まれることないように、成膜室に水素を含むガスを導入せずに実施した。また、第一のアモルファスカーボン層の厚みは２～８ｎｍとし、第二のアモルファスカーボン層の厚みは３５０～４００ｎｍとした。そして１層の第一のアモルファスカーボン層と１層の第二のアモルファスカーボン層とを１組２層とし、この１組２層単位で繰り返し積層し、厚さ５．０μｍのＤＬＣ被膜を得た。

【００２７】

（実施例２）

ピストンリング基材をフィルタードアークイオンプレーティング装置内にセットした状態で、装置内を真空排気して減圧した後、基材を加熱した。その後に基材に対してパルスバイアス電圧を－５００～－１５００Ｖの範囲で印加した状態で、アルゴンイオンでイオンボンバードを行った。

次にスパッタリング方式を用い、ピストンリング基材に対してバイアス電圧を－５０～－３００Ｖの範囲に設定した後、接着層としてＴｉ被膜をピストンリング基材上に成膜した。

次にＴｉ被膜上にアモルファスカーボン層を成膜した。アモルファスカーボン層は基材に対してパルスバイアス電圧を－２０００～－３０００Ｖの範囲内で印加した状態でカーボンターゲットを用いて成膜した。なお、アモルファスカーボン層の成膜に際しては、膜中に水素が取り込まれることないように、成膜室に水素を含むガスを導入せずに実施した。また、アモルファスカーボン層１層の厚みは３５０～４００ｎｍとし、１３回繰り返すことで、厚さ５．０μｍのＤＬＣ被膜を得た。

【００２８】

（比較例１）

ピストンリング基材を用意し、アーク式ＰＶＤ装置を用いて厚み１０μｍのＣｒＮ層を被覆した。その後、厚み０．２μｍのＣｒ中間層を被覆した。２４５℃までヒータ加熱を行いながら、バイアス電圧－７００Ｖ、アーク電流４０Ａで１０分間アーク放電を行った後、バイアス電圧－１７０Ｖ、アーク電流４０Ａでアーク放電を行って合計膜厚０．５μｍの黒色の硬質層と白色の硬質層を成膜した後に、一旦１２５℃まで冷却した。

その後、バイアス電圧を－１０００Ｖ、アーク電流４０Ａで９０秒間、アーク放電を行って白色の硬質炭素からなる密着層を成膜後、再びバイアス電圧－１７０Ｖ、アーク電流４０Ａでアーク放電を行って、２４５℃までヒータ加熱を行い、合計膜厚０．５μｍの黒色の硬質層と白色の硬質層を成膜するという昇温と冷却の繰り返しサイクルを８回行い、総膜厚５．０μｍのＤＬＣ被膜を成膜した。

【００２９】

（比較例２）

ピストンリング基材をアークイオンプレーティング装置内にセットした状態で、装置内を真空排気して減圧した後、基材を加熱した。その後に基材に対してバイアス電圧を－５００～－１０００Ｖの範囲で印加した状態で、Ｃｒターゲットを用いて、アーク電流５０～１００Ａで放電し、Ｃｒイオンボンバードを行った。

次にアークイオンプレーティングにて、ピストンリング基材に対してバイアス電圧を－１０～－１００Ｖの範囲で印加した状態で、Ｃｒターゲットを用いて、アーク電流５０～１００Ａで放電し、接着層としてＣｒ被膜をピストンリング基材上に成膜した。

次にＣｒ被膜上にアモルファスカーボン層を成膜した。アモルファスカーボン層は基材に対してバイアス電圧を０～－１００Ｖの範囲内で印加した状態でカーボンターゲットを用いて、アーク電流５０～１００Ａで放電し、成膜することで、アモルファスカーボン層厚みが５．０μｍのＤＬＣ被膜を得た。

【００３０】

実施例１及び２、比較例１及び２で得られたＤＬＣ被膜に対し、断面ＳＥＭによるピット数（個／３×１０μｍ^2）、分光エリプソメータによる屈折率、硬度（Ｈｖ）、ｓｐ^{2}成分比（％）、往復動摩擦試験による摩擦係数（μ）、ＤＬＣ被膜摩耗量（μｍ）、相手材摩耗量（μｍ）、の各数値の測定を行った。なお、往復動摩擦試験開始１分後の摩擦係数を摩擦係数とした。結果を表１に示す。

【００３１】

【表１】

表１

	SEMのピット数	屈折率	ｓｐ^{2}成分比	硬度	摩擦係数	ＤＬＣ摩耗量	相手材摩耗量
実施例１	0.7	2.472	62	1850	0.086	0.6	0.25
実施例２	0.9	2.551	69	1450	0.085	0.25	0.27
比較例１	24.0	2.281	-	1300	0.100	0.57	0.68
比較例２	16.1	2.238	30	2500	0.103	0.66	0.67

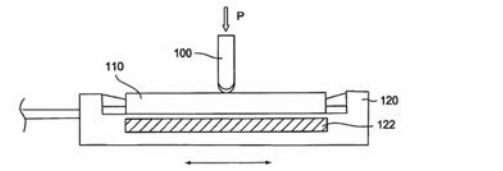
※往復動摩擦試験の数値は３回試験を行った平均値である。

【符号の説明】

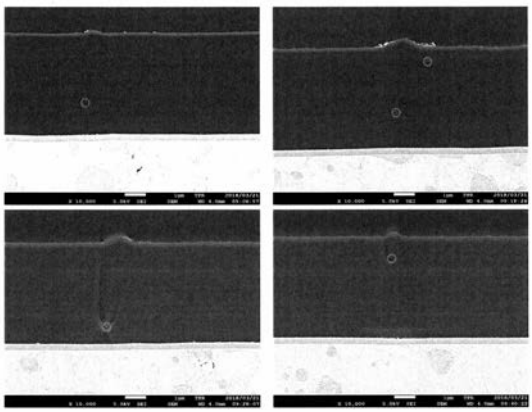
【００３２】

１００　上試験片
１１０　下試験片
１２０　可動ブロック
１２２　ヒータ

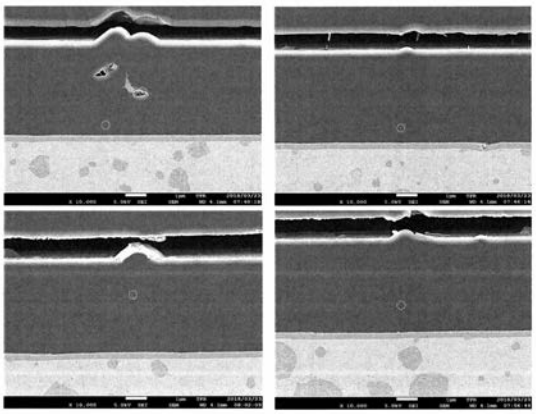
【図１】



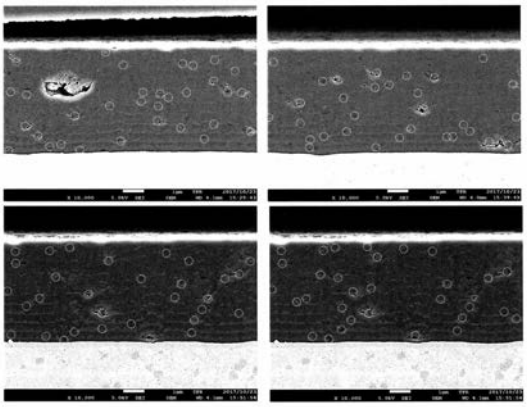
【図２】



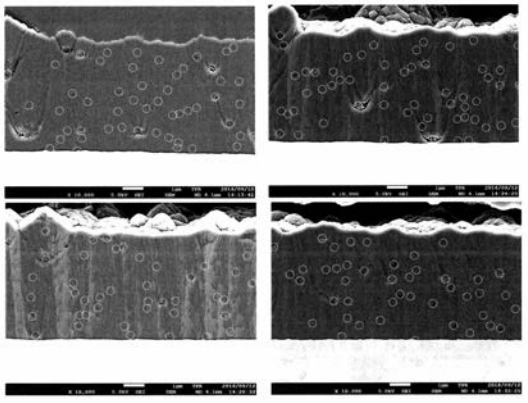
【図３】



【図４】



【図５】



フロントページの続き

(72)発明者　北詰　豊
東京都千代田区丸の内一丁目６番２号　ＴＰＲ株式会社内

Ｆターム(参考) 3J044 AA02　AA20　BB14　BB18　BB35　BB40　BC07　DA09