

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015年4月2日(02.04.2015)



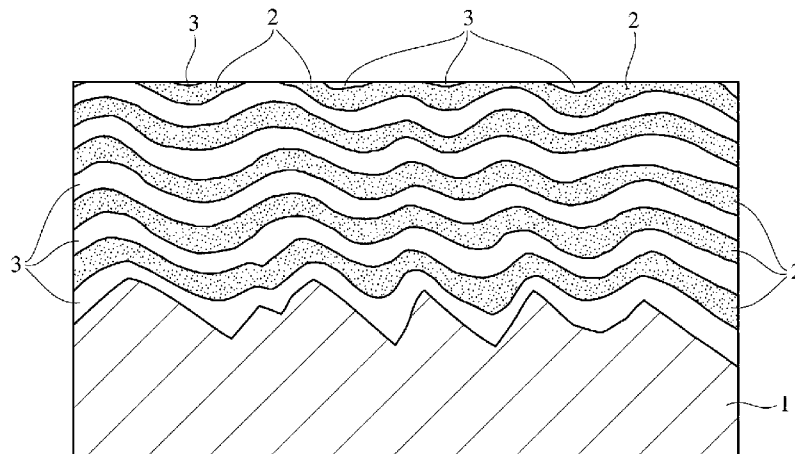
(10) 国際公開番号
WO 2015/046427 A1

- (51) 国際特許分類:
F16J 9/26 (2006.01) C23C 14/06 (2006.01)
B24B 5/00 (2006.01) F02F 5/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/075630
- (22) 国際出願日: 2014年9月26日(26.09.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-203425 2013年9月30日(30.09.2013) JP
- (71) 出願人: 株式会社リケン(KABUSHIKI KAISHA RIKEN) [JP/JP]; 〒1028202 東京都千代田区三番町8番地1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 佐藤 雅之(SATO Masayuki); 〒9458555 新潟県柏崎市北斗町1-37 株式会社リケン柏崎事業所内 Niigata (JP). 村山 祐一(MURAYAMA Yuuichi); 〒9458555 新潟県柏崎市北斗町1-37 株式会社リケン柏崎事業所内 Niigata (JP). 岩本陽平(IWAMOTO Youhei); 〒9458555 新潟県柏崎市北斗町1-37 株式会社リケン柏崎事業所内 Niigata (JP). 関矢 琢磨(SEKIYA Takuma); 〒9458555 新潟県柏崎市北斗町1-37 株式会社リケン柏崎事業所内 Niigata (JP).
- (74) 代理人: 高石 橘馬(TAKAISHI Kitsuma); 〒1620825 東京都新宿区神楽坂6丁目67 神楽坂FNビル5階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

[続葉有]

(54) Title: PISTON RING

(54) 発明の名称: ピストンリング



(57) Abstract: [Problem] In order to provide a hard laminate film-coated piston ring having excellent scuff resistance, abrasion resistance, and coating film separation resistance and which is capable of being used in an environment having a high mechanical and thermal load on an engine, 10-60 μm of a CrN-type hard coating is coated on an outer peripheral sliding surface of the piston ring, by ion plating, said CrN-type hard coating: including a CrN/CrCN laminated coating film having alternately laminated therein CrN layers and CrCN layers having C present in a solid solution in CrN; having a lamination unit, comprising one CrN layer and one CrCN layer, that is at least 30 nm thick; having a hardness of at least HV 1,000; and having a compressive residual stress of no more than 1,500 MPa.

(57) 要約: 【課題】 エンジンの機械的及び熱的負荷の高い環境で使用することが可能な、耐スカッフ性、耐摩耗性、さらには耐皮膜剥離性に優れた積層硬質皮膜を被覆したピストンリングを提供するため、CrN層とCrNにCを固溶したCrCN層を交互に積層したCrN/CrCN積層硬質皮膜を含み、CrN層1層とCrCN層1層からなる積層単位厚さが30nm以上、硬度がHv1000以上、圧縮残留応力が1500MPa以下のCrN型硬質皮膜を、イオンプレーティングによりピストンリングの外周摺動面に10~60μm被覆する。



WO 2015/046427 A1

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG). 添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：ピストンリング

技術分野

[0001] 本発明は、自動車エンジン用ピストンリングに関し、特に、耐スカッフ性、耐摩耗性、さらに耐皮膜剥離性に優れた積層硬質皮膜をイオンプレーティングにより被覆したピストンリングに関する。

背景技術

[0002] 近年、ピストンリングは、エンジンの高出力化や排気ガス規制対応に伴う燃焼温度の高温化や面圧負荷の増大、また、低粘度潤滑油の採用、バイオエタノール等の燃料の多様化、さらには高圧燃料噴射等により、その使用環境は年々過酷になってきている。耐スカッフ性及び耐摩耗性が最も優れるといわれているイオンプレーティングによる硬質窒化クロム (CrN) 被覆ピストンリングでも、クラックや欠けの発生を含む皮膜剥離の問題により、十分な性能を発揮できない状況が散見されるようになってきた。従って、従来になく、耐スカッフ性、耐摩耗性、さらに耐皮膜剥離性に優れたピストンリングが強く求められている。

[0003] 上記のイオンプレーティングによる窒化クロムは、一般的には、硬いが欠けやすいという課題があり、これまで、結晶方位、組織制御、空隙率 (空孔率) 制御、あるいは第三元素の添加、皮膜の積層化等、様々な改良がなされてきた。

[0004] 窒化クロムへの第三元素の添加については、CrNの靱性を向上させるため、特開平6-265023は酸素 (O) を、特開平6-300130は炭素 (C) を固溶させることを教示している。さらに国際公開第2008/059791は、窒化クロム皮膜が皮膜表面に向かって柱状の形態を有し、クロムと窒素と炭素からなる主成分の合計に対する炭素濃度が4~8重量%で、ピッカース硬度が1600以上、破壊靱性値が3 MPa \sqrt{m} 以上の耐摩耗性に優れ、欠けの発生しにくいCrCN皮膜を開示している。

[0005] また、皮膜の積層化については、例えば、ピストンリング外周皮膜表面のピッチング疲労に起因する欠け状剥離の問題を解決するため、特開平8-312779は、皮膜破断面のCrN結晶が基材表面から皮膜表面の方向に向かう柱状層と平滑状層を交互に積層させた皮膜、又は、空孔率0~0.5体積%の層と空孔率1.5~20体積%の層を交互に積層させた皮膜を開示している。さらに、特開2005-187859は、同様な観点で、例えば、CrSiNやTiSiNの複合窒化物皮膜について、柱状晶ができる高バイアス電圧条件と、柱状晶ができない低バイアス電圧条件を一定時間毎に交互に繰り返して、柱状晶の複合窒化物の硬質皮膜の中に、一定間隔毎に一定厚みの柱状晶ではない構造の該複合窒化物の応力緩和層を挟み込んで、内部応力を低減し、高い密着力をもった硬質厚膜皮膜を開示している。

[0006] 上記の特開平8-312779及び特開2005-187859は、いずれも、同じ窒化物の範囲内で、異なる組織（柱状組織層／非柱状組織層、又は多孔質組織層／緻密質組織層）の窒化物層を積層したものであるが、特開2005-82822は、特開2005-187859でいう応力緩和層として金属層を積層する積層皮膜、すなわち、異なる組成を含む積層皮膜を開示している。しかし、金属層の存在が、応力緩和という観点では特開2005-187859の複合窒化物層より優れた効果をもたらすものの、耐スカッフ性という観点ではマイナスに作用してしまうという欠点も有していた。

[0007] 特開2007-278314は、チタン、炭素及び窒素から構成される化合物層と、クロム、炭素及び窒素から構成される化合物層が、交互に積層された積層皮膜を有するピストンリングを開示している。そこでは、ディーゼルエンジンのトップリングに使用しても欠けを生じず、耐摩耗性にも優れた皮膜とするため、その性能に密接に関係する硬質皮膜の破壊靱性値と硬度について、破壊靱性値が約3 MPa \sqrt{m} 以上、硬度がHv 1700以上となるように、炭素の固溶量や空孔率を決定している。

[0008] しかしながら、上述したような皮膜の積層化も、一部の非常に厳しい環境で使用されるピストンリングに対しては十分ではなく、硬質皮膜の疲労によ

るクラックや欠けの発生を含む皮膜剥離の問題を完全に解決できていないのが実情である。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、エンジンの機械的及び熱的負荷の高い環境で使用することが可能な、耐スカッフ性、耐摩耗性、さらには耐皮膜剥離性に優れた積層硬質皮膜をイオンプレーティングにより被覆したピストンリング及びその製造方法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

[0010] 本発明者らは、イオンプレーティングによりピストンリングに被覆した硬質皮膜に負荷される機械的応力及び熱応力に対し、破壊靱性及び硬度の改善に加え、成膜により導入された残留応力に注目して、鋭意研究した結果、CrNにCを固溶して破壊靱性と硬度を高めたCrCN層と、硬度が比較的低いCrN層とを積層することにより、さらには各層の厚さを各結晶子サイズに近い厚さに制御することにより、硬度や破壊靱性を改善し、残留応力を最適化した、耐スカッフ性、耐摩耗性及び耐皮膜剥離性に優れた積層硬質皮膜を被覆したピストンリングとすることができることに想到した。

[0011] すなわち、本発明のピストンリングは、外周摺動面にCrN型硬質皮膜が10～60 μ m被覆されたピストンリングであって、前記CrN型硬質皮膜がCrN層とCrNにCを固溶したCrCN層の交互に積層したCrN/CrCN積層皮膜を含み、前記CrN層1層と前記CrCN層1層からなる積層単位厚さが30 nm以上であり、前記CrN型硬質皮膜の硬度がHv 1000以上、圧縮残留応力が1500 MPa以下であることを特徴とする。前記CrCN層の炭素濃度は2～8質量%であることが好ましく、よって、CrN層とCrCN層をほぼ1:1に積層した前記CrN型硬質皮膜の炭素濃度は1～4質量%であることが好ましい。

[0012] 前記CrN層と前記CrCN層について剛性が高く強度的に強い皮膜とするためには、できるだけ結晶性の高い皮膜とすることが好ましく、そのためには、前記CrN型硬質皮膜の前記積層単位厚さが、30～100 nmであって、前記CrN型硬

質皮膜のX線回折データから得られる結晶子サイズの2~6倍の範囲内にあることが好ましい。

[0013] また、前記CrN型硬質皮膜の被覆面のX線回折強度が、CrN(200)面で最大となることが好ましい。

[0014] さらに、前記外周摺動面の最表面がCrN相とCrNにCを固溶したCrCN相からなる複合組織を有することが好ましい。

[0015] また、外周摺動面にCrN型硬質皮膜が10~60 μm 被覆された本発明のピストンリングの製造方法は、前記ピストンリングの基材外周表面の表面粗さをRzjis82で0.5~3 μm に調整し、アークイオンプレーティングによりCrN層とCrNにCを固溶したCrCN層の形成を交互に繰り返してCrN/CrCN積層皮膜を形成した後、前記CrN/CrCN積層皮膜を研磨加工することを特徴とする。

[0016] 前記CrN層の形成にはプロセスガスとして窒素ガスを用い、前記CrCN層の形成にはプロセスガスとして窒素ガス、炭化水素ガス及びアルゴンガスを用いることが好ましい。また、前記プロセスガスは流量により制御されるのが好ましく、さらに、前記CrN層を形成する際のプロセスガスと前記CrCN層を形成する際のプロセスガスの切り替えを、金属Cr陰極のアーク放電を維持したまま行うことが好ましい。

発明の効果

[0017] 本発明の耐スカッフ性、耐摩耗性及び耐皮膜剥離性に優れたCrN/CrCN積層硬質皮膜被覆ピストンリングは、相対的に硬度の低いCrN層と、破壊靱性と硬度を高めたCrCN層とを交互に積層しているので、CrN層が応力緩和層として機能し、クラックの発生及び／又は伝播を抑え、高い耐皮膜剥離性を示すことができる。また、クラックの伝播という観点では、ヤング率と硬度の高いCrCN層を積層することに加え、CrN層とCrCN層の積層単位厚さを各結晶の結晶子サイズの和に近い厚さとすることによって、高い結晶性、すなわち、高い剛性のCrN層及びCrCN層とし、クラックの伝播に高い耐性を示す皮膜とすることができる。このようにCrN層とCrCN層を積層した硬質皮膜を被覆したピストンリングは、結果的に、優れた耐スカッフ性、耐摩耗性、耐皮膜剥離性を発揮

するバランスのとれた圧縮残留応力を有し、それにより多様化した厳しい環境下でも使用することを可能とする。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]本発明のCrN/CrCN積層皮膜被覆ピストンリングの皮膜断面を模式的に示した図である。

[図2]本発明で使用するアーキオンプレーティング装置の概略図である。

[図3]実施例1のCrN/CrCN積層皮膜被覆ピストンリングの皮膜断面を示す走査電子顕微鏡写真である。

[図4]実施例1のX線回折パターンを示す図である。

[図5]転動すべり疲労試験機の概略図である。

発明を実施するための形態

[0019] 本発明のピストンリングは、外周摺動面にCrN型硬質皮膜が10~60 μ m被覆されたピストンリングであって、前記CrN型硬質皮膜がCrN層とCrNにCを固溶したCrCN層の交互に積層したCrN/CrCN積層皮膜を含み、前記CrN層1層と前記CrCN層1層からなる積層単位厚さが30 nm以上であり、前記CrN型硬質皮膜の硬度がHv 1000以上、圧縮残留応力が1500 MPa以下であることを特徴とする。すなわち、耐スカッフ性、耐摩耗性及び耐皮膜剥離性に優れたピストンリングを得るためにCrN/CrCN積層皮膜の積層構造及びその形成方法に特徴を有する。

[0020] CrN型の窒化クロムとは、Cr₂N型の窒化クロムを含んでもよいが、主たる窒化クロムがCrN型であることを意味する。CrCNも結晶構造はCrN型であり、CrNのNの格子位置の一部にCが置換型に固溶したものである。従って、X線回折チャート上では、CrNとCrCNのピークを区別することは難しいので、後述するCrN/CrCNの結晶子サイズは、重なった二つのピークから求めたものとする。また、CrN層1層とCrCN層1層からなる積層単位厚さ、すなわち、CrN層1層の厚さとCrCN層1層の厚さの和は、30 nm以上とする。積層単位厚さが30 nm未満では、皮膜の成長速度を抑えざるを得ないため、10~60 μ mの硬質皮膜を被覆する本発明のピストンリングとしては製造性が低下し好ましくない。一方、

積層単位厚さが100 nmを超えると、皮膜の成長速度の増加に起因して結晶粒界や気孔などの欠陥が導入されやすくなるため、積層単位厚さは100 nm以下が好ましい。より好ましくは80 nm以下とする。さらに、皮膜の硬度はHv 1000以上とする。皮膜の硬度がHv 1000未満では、被覆面に垂直なクラックが発生して好ましくない。高硬度側を考慮すると、好ましくはHv 1450以下とする。皮膜の残留応力は圧縮応力で1500 MPa以下とする。圧縮残留応力が1500 MPaを超えると、皮膜剥離が発生しピストンリングの皮膜としては使用できなくなる。逆に圧縮残留応力が低くなると皮膜の硬度も低下するため、少なくとも300 MPa以上の残留圧縮応力を有していることが好ましい。

[0021] CrCN層のCはCrNの一部のNの格子位置に置換型に固溶し、Cr及びN（又はC）の両方のイオン半径を歪ませ格子歪みを増加することによって硬度を増加する。一方、高硬度を維持しつつ結晶成長中に蓄積される内部エネルギーを低減して、マクロな残留応力を低く抑え、破壊靱性を高めているともいわれている。それらの特性を得るためには、CrCN層中の炭素濃度は2~8質量%が好ましい。CrN/CrCN積層皮膜の炭素濃度としては、CrN層とCrCN層の厚さが1:1とすれば1~4質量%が好ましい。

[0022] アークイオンプレーティングによりピストンリングに被覆した硬質皮膜にクラック又は欠けが発生する場合、皮膜表面又は内部に存在する欠陥を起点とし、摺動によって発生する皮膜最表面の引張応力又は皮膜内部の剪断応力によりクラックが伝播し、皮膜の欠けや脱落あるいは皮膜剥離という形態で破壊に至る。CrN/CrCN積層皮膜とすることにより得られたバランスのとれた皮膜の圧縮残留応力は、摩擦による引張応力や剪断応力を低減し、クラックの伝播を抑制する。また、積層した剛性（ヤング率及び硬度）の高いCrCN層は、被覆面に垂直なクラックを止める効果を有する。

[0023] さらに、異なる相を積層した積層皮膜は、一般には、その界面に歪みが残るため界面に沿ってクラックが伝播しやすい。しかし、CrNとCrCNは、基本的に同じ結晶構造を有し、格子常数も非常に近いため、CrN/CrCN積層皮膜では整合性の高い、強い界面が形成される。CrN層及びCrCN層の厚さが、それぞれ

CrN層及びCrCN層の結晶子サイズに近づけば、少なくとも膜厚方向には単結晶と見なすことができ、多結晶に比べ、剛性が格段に向上する。但し、前述したように、X線回折の測定ではCrN相とCrCN相のピークを区別できないため、両相とも同水準の結晶子サイズをもつものとして求めている。CrN層及びCrCN層は、被覆面に平行な方向には小傾角境界をもつ多結晶と考えられ、この構成は、積層皮膜の界面、層内の両方でのクラックの伝播を抑制する。CrN層1層とCrCN層1層からなる積層単位厚さは、CrN/CrCNの結晶子サイズの2~6倍の範囲内にあることが好ましく、2~4倍の範囲内であればより好ましい。

[0024] CrN層及びCrCN層の厚さの比率は、特に限定するものではないが、CrN層の応力緩和層としての機能を考慮すると、3:7~7:3の範囲とすることが好ましい。

[0025] 積層したCrN層とCrCN層の成長方位は、成膜条件によって異なる。これも特に限定するものではないが、CrN/CrCN積層膜はCrN(200)面で最大の回折強度となることが好ましい。

[0026] また、本発明のピストンリングは、その外周摺動面の最表面がCrNとCrCNからなる複合組織を有することが好ましい。CrN/CrCN積層皮膜は、完全な平面の基材面に平行に形成したとしても、外周摺動面を基材面に角度を付けて研磨すれば、その最表面はCrNとCrCNからなる複合組織となる。圧力リングで好ましく使用されるバレルフェイス摺動面では、最表面が基材面に平行でないため、基本的にCrNとCrCNからなる複合組織が得られる。また、図1に示すように、凹凸を形成した基材面(1)にCrN(3)/CrCN(2)積層皮膜を形成すれば、積層皮膜も波状に形成され、外周摺動面を平面に研磨すれば、CrN(3)とCrCN(2)からなる複合組織がその最表面に得られる。一般に、基材面に凹凸を形成し、その上にCrN(3)/CrCN(2)積層皮膜を形成することがより好ましい。最表面に現れるCrN(3)とCrCN(2)からなる複合組織は、積層厚さ、積層面と研磨面との角度、波状積層膜の波長、等に依存するが、等高線状の組織を含むことが好ましい。等高線状の組織を示す相の幅は平均で1 μ m以下であることが好ましく、0.4 μ m以下であることがより好ましい。

- [0027] なお、積層皮膜と基材との間に、その密着性を改善するための金属層を形成してもよい。
- [0028] 本発明のピストンリングの製造方法は、外周摺動面にCrN型硬質皮膜が10～60 μm 被覆されたピストンリングの製造方法であって、前記ピストンリングの基材外周表面の表面粗さをRzjis82で0.5～3 μm に調整し、アークイオンプレーティングによりCrN層とCrNにCを固溶したCrCN層の形成を交互に繰り返してCrN/CrCN積層皮膜を形成した後、前記CrN/CrCN積層皮膜を研磨加工することを特徴とする。ピストンリングの基材外周表面は、積層皮膜の基材への密着性確保と、外周摺動面の最表面がCrNとCrCNからなる複合組織となるよう、ショットブラスト処理のような表面粗さ調整手段により、Rzjis82で0.5～3 μm の表面粗さに調整する。また、アークイオンプレーティングによりCrN/CrCN積層皮膜を形成した後の研磨加工は、ラップ研磨や砥石による研削加工を含み、外周形状形成の目的も含めればプランジ研磨が好ましい。
- [0029] 本発明では、CrN/CrCN積層皮膜は、図2に示すような概略図（上から見た平面図）のアークイオンプレーティング装置を用いて形成する。この装置では、プロセスガスの導入口(11)と排出口(12)を有する真空容器(10)中に、被処理物(16)（ピストンリングを重ねたもの）をセットし、蒸発源の金属Cr陰極（ターゲット）(13, 14)を、回転テーブル(15)を挟んで対向した位置に配置している。被処理物(16)自体も回転テーブル(15)上で自転する。蒸発源(13, 14)はアーク電源の陽極（図示しない）に接続され、回転テーブル(15)はバイアス電源（図示しない）に接続されている。なお、ヒーター(17)が装置の壁面に設置されている。アークイオンプレーティング法は、CrN層を形成する場合、真空容器(10)中にプロセスガス（窒素（ N_2 ））を導入し、蒸発源の金属Cr陰極表面にアークを発生させ、金属Crを瞬時に溶解、窒素プラズマ中でイオン化し、被処理物(16)に印加した負のバイアス電圧によってクロムイオンあるいは窒素プラズマと反応したCrNとして被覆面に引き込むことで、CrN層として堆積する方法である。CrCN層を形成する場合は、プロセスガスとして窒素（ N_2 ）ガスと炭化水素（例えば、 CH_4 ）ガスに、さらにアルゴン（Ar）ガス

を加えることが好ましい。アークイオンプレーティングでは、高いエネルギー密度により、金属Crの高イオン化率を達成できる。また、金属Crは融点における蒸気圧が特に高いため、高い成膜速度が得られ、ピストンリングに要求される10~60 μ mの成膜が工業的に可能となる。

[0030] CrN/CrCN積層皮膜は、金属Cr陰極における放電によりCrを蒸発、イオン化させ、プロセスガスを切り替えることによって形成することができる。プロセスガスは、圧力により制御してもよいが、速く安定させるためには、流量により制御することが好ましい。また、プロセスガスの切り替えは、金属Cr陰極のアーク放電を維持したまま行うことが好ましい。CrN層とCrCN層を明確に区別できる積層皮膜を形成する上では、アーク放電を止めてプロセスガスの流量を安定させた後に再着火することが好ましいが、再着火の際にストライカーロッドに堆積した皮膜が飛散して一種のピット不良が増加するというデメリットがあるからである。さらに、窒化クロムの組成は、金属Cr陰極からのCrの蒸発量と窒素ガスの分圧によって決まるので、本発明では、CrN型窒化クロムが主体となるように蒸発源のアーク電流と窒素ガス分圧を調整する。CrCN層の炭素濃度は、もちろん炭化水素ガスの分圧によって調整する。CrN層とCrCN層の各層の厚さは、基本的に各層の形成時間により制御する。CrN層とCrCN層の厚さは、FE-SEM (Field Emission - Scanning Electron Microscope) 等を利用した直接観察により測定できるが、CrN層1層とCrCN層1層の和の積層単位厚さは、膜厚を積層単位繰り返し数で除した値、又は、成膜速度(μ m/min)にCrN層1層とCrCN層1層の成膜時間を乗じた値となる。成膜速度はアーク電流を上げると増加するので、アーク電流を下げるか又は各層の形成時間を短くすれば積層単位厚さは小さくなる。

[0031] アークイオンプレーティングによって形成した皮膜の結晶組織は、一般に、炉内圧とバイアス電圧により調整可能であり、炉内圧を高くし、バイアス電圧を低くすると柱状晶になり、逆に炉内圧を低くし、バイアス電圧を高くすると粒状組織が得られると言われている。しかし、特開2005-187859のようにバイアス電圧を高くすると柱状晶になるという教示もあり、一概にそうい

えないのが現実である。イオンプレーティングの成膜環境は非常に複雑であり、例えば、装置を変更すれば、同じアーク電流、炉内圧、バイアス電圧を選択したとしても、同じ組織が得られる保証が全くないのが実情である。もちろん、基材の材質、結晶構造、温度、表面状態等にも関係するが、炉内の構造（被処理物と蒸発源の配置等）も比較的大きな影響を及ぼしており、成膜条件は装置毎に設定されなければならない。

実施例

[0032] 実施例1

SWOSC-V相当材の線材から呼称径(d)96 mm、厚さ(a1)3.8 mm、幅(h1)2.5 mmの矩形断面で、外周面をバレルフェイス形状としたピストンリングを作製し、このピストンリングを50本重ね、外周面をショットブラストによりRzjis82で1.9 μ mの表面粗さに調整し、アークイオンプレーティング装置（神戸製鋼製AIP-S40）内にセットした。蒸発源のターゲットとしては純度99.9%の金属クロムを使用した。装置内を1.0 \times 10⁻² Paまで真空引きした後、Arガスを1.0 Paまで導入、-900 Vのバイアス電圧を印加してボンバードメント処理により基材となるピストンリング外周面を清浄化した。Arガスは99.99%の純度のものを用いた。金属クロム陰極のアーク電流を150A、バイアス電圧 0 V、テーブル回転速度3 rpmで、10分間イオンプレーティング処理を行うことにより、密着性改善を目的とした金属Cr層を成膜し、その後、純度99.999%のN₂ガスを4.5 Paまで導入してバイアス電圧-18VでCrN層の成膜を24秒間行った後、N₂ガスを0.87 Pa、上記Arガスを0.09 Pa、純度99.9%のCH₄ガスを0.54 Paとなるように流量調節してバイアス電圧-16VでCrCN層の成膜を30秒間行った。このCrN層とCrCN層の形成を400回繰り返して、CrN/CrCN積層皮膜を成膜した。得られたCrN/CrCN積層皮膜被覆ピストンリングは、次の各種測定に供した。

[0033] [1] 膜厚測定

膜厚測定は、被覆面に垂直な鏡面研磨したピストンリング断面について、走査電子顕微鏡（SEM）による写真から、皮膜の基材面から表面までの長さを測定し、試料の膜厚とした。図3にSEM写真を示す。実施例1の金属Cr中間層

を除いた積層皮膜の膜厚は23.3 μm であった。また、皮膜は（暗灰色）は、僅かではあるが金属Crのパーティクル（明白色）を含んでいた。積層単位厚さ（CrN層1層+CrCN層1層）は、上記膜厚23.3 μm と積層単位の繰り返し数（400回）から0.0583 μm （58.3 nm）と算出された。

[0034] [2] 炭素濃度測定

皮膜中の炭素濃度は、皮膜断面をEPMA（JEOL, JXA-8600S）にて定量分析を実施して求めた。実施例1の炭素濃度は2.7質量%であった。

[0035] [3] 硬度測定

硬度測定は、鏡面研磨した被覆面に平行な表面について、マイクロビッカース硬度計を使用し、試験力0.9807 Nで行った。実施例1のCrN/CrCN積層皮膜の硬度はHv 1266であった。

[0036] [4] 残留応力測定

皮膜の残留応力 σ は、次のStoneyの式により算出した。

$$\sigma = -\{E_s(1-\nu_s)h_s^2\}/6h_f\Delta R \dots\dots\dots(1)$$

ここで、 E_s は基材のヤング率（N/mm²）、 ν_s は基材のポアソン比、 h_s は基材の厚さ、 h_f は皮膜厚さ、 ΔR は曲率変化量である。なお、 E_s 及び ν_s は、それぞれ、200,000 N/mm²及び0.3とした。実施例1の残留応力は-1,122 MPa（圧縮で1,122 MPa）であった。

[0037] [5] X線回折測定

X線回折強度は、鏡面研磨した被覆面に平行な表面について、管電圧40 kV、管電流30mAのCu-K α 線を使用して $2\theta = 35\sim 70^\circ$ の範囲で測定した。図4に実施例1で得られたX線回折パターンを示すが、CrN(200)面で最大ピーク強度を示し、続いてCrN(111)面、CrN(220)面と続く回折ピークを示した。CrN相とCrCN相を区別することはできなかった。また、CrN(200)面にて、次のScherrerの式を用いて結晶子サイズ D_{hkl} を算出した。

$$D_{hkl} = K\lambda / \beta \cos \theta \dots\dots\dots(2)$$

ここで、KはScherrerの定数で0.94、 λ はX線の波長（Cu：1.5406 Å）、 β は半値全幅（FWHM）、 θ はBragg角である。実施例1のCrN型硬質皮膜の結晶子サ

イズは22.8 nmであった。膜厚から計算した積層単位厚さ58.3 nmは、窒化クロム結晶子サイズの2.6倍であった。

[0038] [6] 転動すべり疲労試験

実機試験での皮膜脱落を再現可能とする評価として、転動すべり疲労試験を行った。図5に試験機の概略を示すが、転動すべり疲労試験では、回転するドラム(19)と摺動する試験片(18)に、繰り返し荷重が加えられ、比較的短時間で皮膜の脱落が再現される。皮膜の脱落は、同一潤滑条件下においては、摩擦係数と荷重(最大ヘルツ応力)と繰り返し回数に依存する。試験条件は、次のとおりである。

試験片：CrC/CrCN積層皮膜被覆ピストンリング切断片、

荷重：98～196 N、サインカーブ 50 Hz、

相手材(ドラム)：直径80 mmのSUJ2材、

摺動速度：正転逆転パターン運転(±2 m/秒)、

速度±2 m/秒で10秒保持、加速度0.08 m/秒²、

潤滑剤：純水、4 cc/min、

温度：ドラム表面温度80℃、

試験時間：1時間。

なお、試験結果は、皮膜脱落の有無で判定した。実施例1の転動すべり疲労試験の結果、皮膜脱落は無かった。

[0039] 実施例2～8及び比較例1～3

実施例2～8及び比較例1～3について表1に示す成膜条件でイオンプレーティング処理を行った。表1には実施例1の成膜条件も併せて示す。実施例2はCrCN形成時のバイアス電圧を実施例1より低くし、実施例3はCrN形成時のガス分圧を実施例1より小さくした。実施例4は蒸発源のアーク電流を180 Aまで高くし、実施例5はCrN形成時のガス分圧を実施例1と実施例3の中間とし、また、CrN層及びCrCN層の1層の成膜時間を若干増加した。実施例6はCrN層及びCrCN層の成膜時間を実施例1の約1.6倍にし、実施例7及び8は、積層単位厚さを変えるため、実施例1より蒸発源のアーク電流を高くし、CrN層及びCrCN層の成

膜時間を増加した。さらに、比較例として、実施例1に対し、比較例1は成膜時のガス分圧を大きくし、比較例2はバイアス電圧を大きくし、比較例3は積層膜でなくCrCN単相として成膜した。

[0040] [表1]

	蒸発源 アーク電流 A	ガス分圧		バイアス電圧		1層の成膜時間		積層単位 繰返し数
		CrN Pa	CrCN Pa	CrN V	CrCN V	CrCN 分	CrN 分	
実施例 1	150	4.5	1.5	-18	-16	0.4	0.5	400
実施例 2	150	4.5	1.5	-18	-12	0.4	0.5	400
実施例 3	150	1.5	1.5	-18	-16	0.4	0.5	400
実施例 4	180	4.5	1.5	-18	-16	0.4	0.5	400
実施例 5	150	3.0	1.5	-18	-16	0.6	0.7	400
実施例 6	150	4.5	1.5	-18	-16	0.7	0.8	400
実施例 7	180	4.5	1.5	-18	-16	1.5	1.8	150
実施例 8	180	3.0	1.5	-18	-16	2.8	3.5	60
比較例 1	150	6.0	3.0	-18	-16	0.4	0.5	400
比較例 2	150	4.5	1.5	-100	-100	0.8	1	200
比較例 3*	150	-	1.5	-	-16	-	-	-

* 成膜は6時間行った。

[0041] EPMAによる皮膜中の炭素濃度測定とX線回折測定の結果を表2に示す。皮膜の炭素濃度は、比較例3以外は、2.4~2.8質量%であった。なお、皮膜全体がCrCNで構成される比較例3の炭素濃度は、5.8質量%であった。また、全ての実施例及び比較例において、皮膜はCrN型窒化クロム構成され、CrN(200)面で最大ピークが得られた。CrCN層はX線回折チャート上ではCrN層型と区別できなかった。また、結晶子サイズは、18.5~33.1 nmであった。なお、CrN/CrCN積層膜におけるCrN層とCrCN層の厚さの比は、ほぼ1:1であった。

[0042]

[表2]

	皮膜の炭素濃度 質量%	皮膜構造		結晶子サイズ nm
		結晶相	最大ピーク面	
実施例 1	2.7	CrN**	CrN(200)	22.8
実施例 2	2.8	CrN	CrN(200)	27.5
実施例 3	2.7	CrN	CrN(200)	18.5
実施例 4	2.7	CrN	CrN(200)	26.5
実施例 5	2.5	CrN	CrN(200)	33.1
実施例 6	2.4	CrN	CrN(200)	26.3
実施例 7	2.7	CrN	CrN(200)	25.5
実施例 8	2.7	CrN	CrN(200)	24.2
比較例 1	2.5	CrN	CrN(200)	22.5
比較例 2	2.8	CrN	CrN(200)	31.1
比較例 3	5.8	CrN	CrN(200)	29.3

** CrCN層は、X線回折チャート上ではCrN層と区別できなかった。

[0043] 膜厚、皮膜硬度、圧縮残留応力、転動すべり疲労試験の結果を表3に示す。実施例1~8、及び比較例1~2では、膜厚は18.9~39.5 μ mであった。この値を使って積層単位繰り返し数から積層単位厚さを計算すると47.3~463 nmとなり、さらに、X線回折測定から求めた表2に示すCrN型硬質皮膜の結晶子サイズとの比を取ると、2.0~19.1であった。また、皮膜硬度は実施例1~8で、Hv 1240~1482、残留応力は-1025~-1383 MPa（負の記号は圧縮を示す）であった。比較例1の皮膜硬度は957、残留応力は-623 MPa、比較例2の皮膜硬度は1611、残留応力は-1530 MPa、比較例3の皮膜硬度は1900、残留応力は-1740 MPaであった。転動すべり疲労試験結果としては、実施例7で微小脱落、実施例8で微小クラックが有ったものの、実施例1~6では皮膜脱落も表面クラックも無かった。一方、比較例1~3では皮膜脱落が観察された。

[0044]

[表3]

	膜厚 μm	積層単位 厚さ(T) nm	T/S***	皮膜硬度 Hv	残留応力 MPa	転動すべり疲労試験 (皮膜脱落・表面クラック の有無)
実施例 1	23.3	58.3	2.6	1266	-1122	無し
実施例 2	22.4	56	2.0	1293	-1029	無し
実施例 3	18.9	47.3	2.6	1425	-1357	無し
実施例 4	29.3	73.3	2.8	1259	-1150	無し
実施例 5	31.3	78.3	2.4	1310	-1209	無し
実施例 6	39.5	98.8	3.8	1335	-1280	無し
実施例 7	32.4	216	8.5	1240	-1025	微小脱落有り
実施例 8	27.8	463	19.1	1482	-1383	微小クラック有り
比較例 1	25.8	64.5	2.9	957	-623	皮膜脱落有り
比較例 2	21.4	107	3.4	1611	-1530	皮膜脱落有り
比較例 3	18.4	-	-	1900	-1740	皮膜脱落有り

*** T/Sは（積層単位厚さ/GrN型積層膜の結晶子サイズ）を示す。

請求の範囲

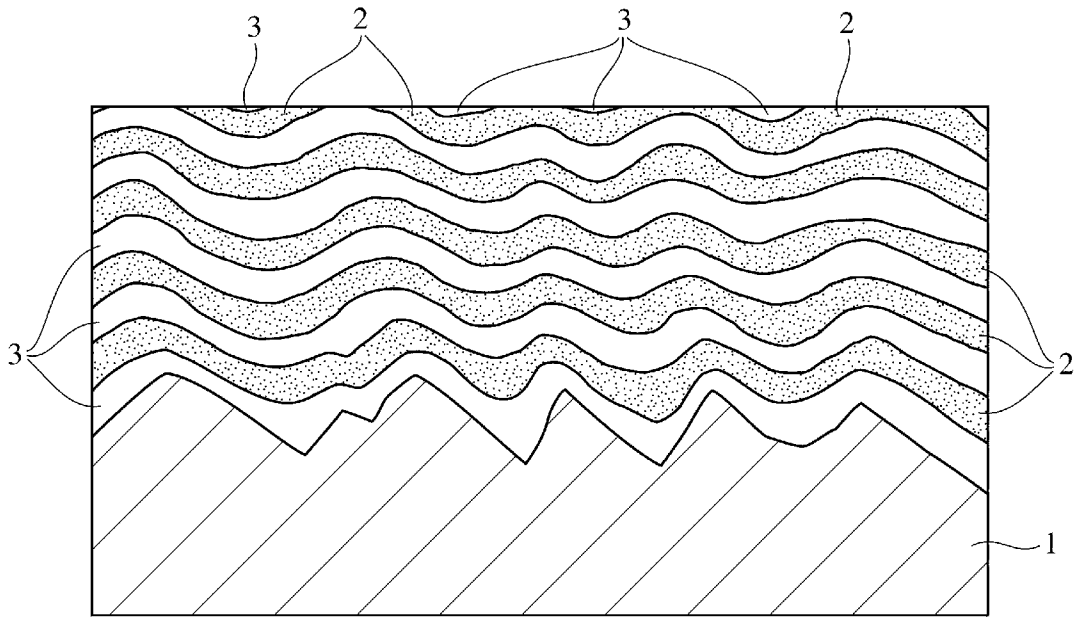
- [請求項1] 外周摺動面にCrN型硬質皮膜が10～60 μm 被覆されたピストンリングであって、前記CrN型硬質皮膜がCrN層とCrNにCを固溶したCrCN層の交互に積層したCrN/CrCN積層皮膜を含み、前記CrN層1層と前記CrCN層1層からなる積層単位厚さが30 nm以上であり、前記CrN型硬質皮膜の硬度がHv 1000以上、圧縮残留応力が1500 MPa以下であることを特徴とするピストンリング。
- [請求項2] 請求項1に記載のピストンリングにおいて、前記CrN型硬質皮膜の炭素濃度が1～4質量%であることを特徴とするピストンリング。
- [請求項3] 請求項1又は2に記載のピストンリングにおいて、前記CrN/CrCN積層皮膜の前記積層単位厚さが、30～100 nmであって、前記CrN型硬質皮膜のX線回折データから得られるCrNの結晶子サイズの2～6倍の範囲内にあることを特徴とするピストンリング。
- [請求項4] 請求項1～3のいずれかに記載のピストンリングにおいて、前記CrN型硬質皮膜の被覆面のX線回折強度が、CrN(200)面で最大となることを特徴とするピストンリング。
- [請求項5] 請求項1～4いずれかに記載のピストンリングにおいて、前記外周摺動面の最表面がCrN相とCrNにCを固溶したCrCN相からなる複合組織を有することを特徴とするピストンリング。
- [請求項6] 外周摺動面にCrN型硬質皮膜が10～60 μm 被覆されたピストンリングの製造方法であって、前記ピストンリングの基材外周面の表面粗さをRzjis82で0.5～3 μm に調整し、アークイオンプレーティングによりCrN層とCrNにCを固溶したCrCN層の形成を交互に繰り返してCrN/CrCN積層皮膜を形成した後、前記CrN/CrCN積層皮膜を研磨加工することを特徴とするピストンリングの製造方法。
- [請求項7] 請求項6に記載のピストンリングの製造方法において、前記CrN層の形成はプロセスガスとして窒素ガスを用い、前記CrCN層の形成はプロセスガスとして窒素ガス、炭化水素ガス及びアルゴンガスを用いるこ

とを特徴とするピストンリングの製造方法。

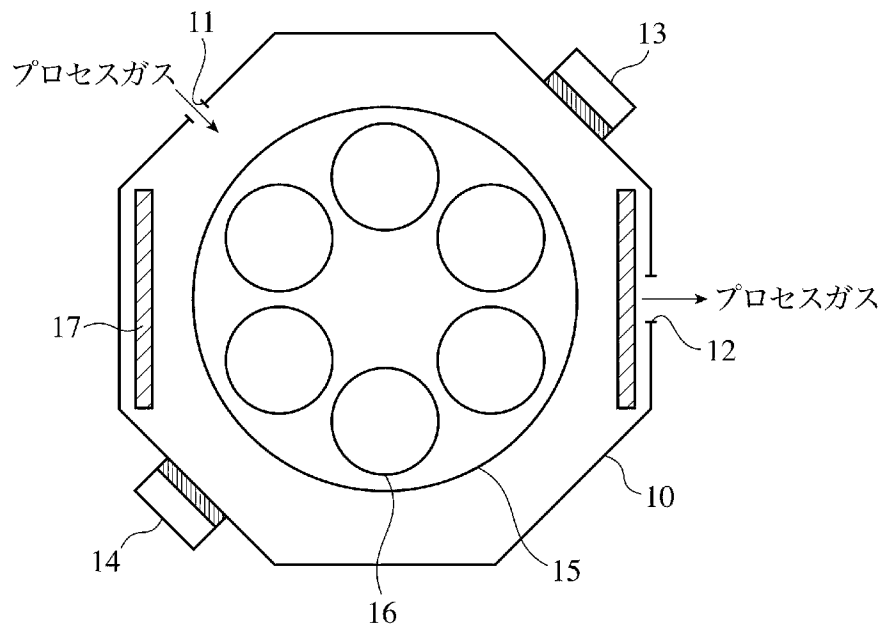
[請求項8] 請求項7に記載のピストンリングの製造方法において、前記プロセスガスが流量により制御されることを特徴とするピストンリングの製造方法。

[請求項9] 請求項6～8のいずれかに記載のピストンリングの製造方法において、前記CrN層を形成する際のプロセスガスと前記CrCN層を形成する際のプロセスガスの切り替えを、金属Cr陰極のアーク放電を維持したまま行うことを特徴とするピストンリングの製造方法。

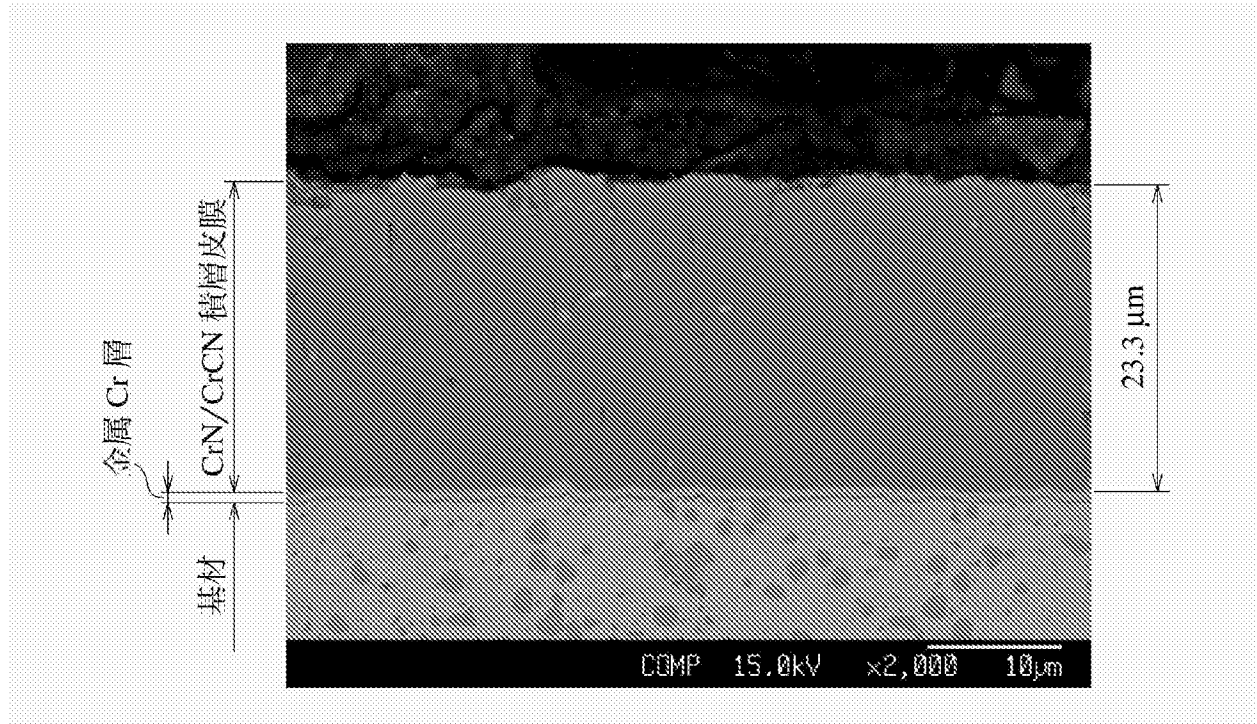
[図1]



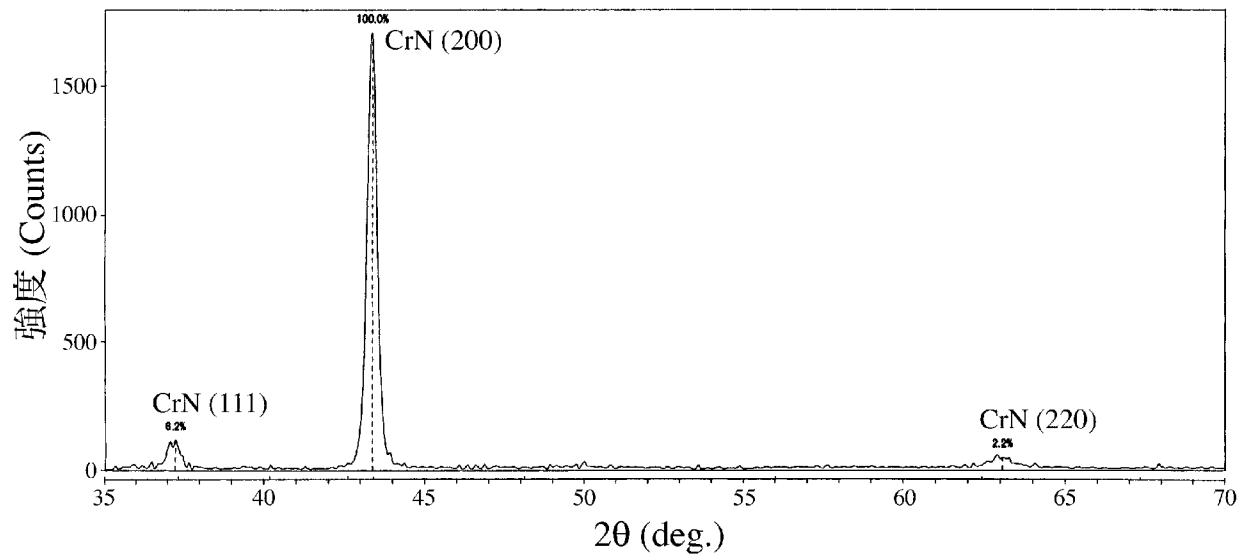
[図2]



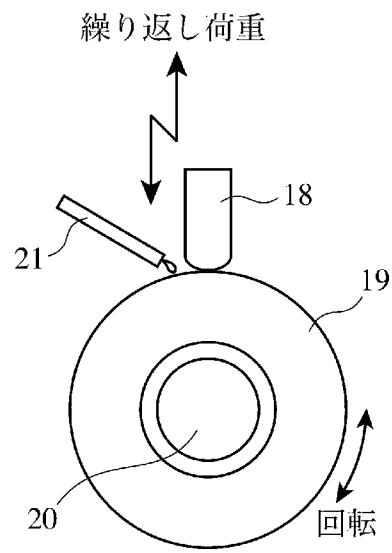
[图3]



[图4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/075630

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
F16J9/26(2006.01)i, B24B5/00(2006.01)i, C23C14/06(2006.01)i, F02F5/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
F16J9/26, B24B5/00, C23C14/06, F02F5/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 4839120 B2 (Riken Corp.), 21 December 2011 (21.12.2011), paragraphs [0016], [0021], [0022], [0024], [0028], [0033], [0034], [0039] to [0043] (Family: none)	1-9
Y	JP 2011-45970 A (OSG Corp.), 10 March 2011 (10.03.2011), claims 1, 3; paragraphs [0002], [0017] (Family: none)	1-9
Y	JP 2005-60810 A (Riken Corp.), 10 March 2005 (10.03.2005), claim 4; paragraphs [0013], [0015], [0020], [0023], [0025] (Family: none)	1-9

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 02 December, 2014 (02.12.14)	Date of mailing of the international search report 16 December, 2014 (16.12.14)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/075630

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 11-335813 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 07 December 1999 (07.12.1999), claims 1, 2, 10, 11; paragraph [0039] (Family: none)	1-5
Y	JP 6-10454 B2 (Riken Corp.), 09 February 1994 (09.02.1994), page 2, table 1 (Family: none)	1-5
Y	WO 2008/059791 A1 (Riken Corp.), 22 May 2008 (22.05.2008), paragraphs [0034], [0035] & JP 5319295 B2 & US 2010/0295251 A1 & EP 2119807 A1	7-9
Y	JP 2007-290067 A (Mitsubishi Materials Corp.), 08 November 2007 (08.11.2007), paragraph [0013], (d) (Family: none)	9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. F16J9/26(2006.01)i, B24B5/00(2006.01)i, C23C14/06(2006.01)i, F02F5/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. F16J9/26, B24B5/00, C23C14/06, F02F5/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2014年
 日本国実用新案登録公報 1996-2014年
 日本国登録実用新案公報 1994-2014年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 4839120 B2 (株式会社リケン) 2011.12.21, 段落【0016】【0021】【0022】【0024】【0028】【0033】【0034】【0039】-【0043】（ファミリーなし）	1-9
Y	JP 2011-45970 A (オーエスジー株式会社) 2011.03.10, 【請求項1】【請求項3】、段落【0002】【0017】（ファミリーなし）	1-9
Y	JP 2005-60810 A (株式会社リケン) 2005.03.10, 【請求項4】、段落【0013】【0015】【0020】【0023】【0025】（ファミリーなし）	1-9

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 02.12.2014	国際調査報告の発送日 16.12.2014
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 稲村 正義 電話番号 03-3581-1101 内線 3355	3G	9141
--	---	----	------

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 11-335813 A (住友電気工業株式会社) 1999. 12. 07, 【請求項1】 【請求項2】【請求項10】【請求項11】、段落【0039】 (ファミリーなし)	1-5
Y	JP 6-10454 B2 (株式会社リケン) 1994. 02. 09, 第2ページ第1表 (ファミリーなし)	1-5
Y	WO 2008/059791 A1 (株式会社リケン) 2008. 05. 22, 段落 [0034][0035] & JP 5319295 B2 & US 2010/0295251 A1 & EP 2119807 A1	7-9
Y	JP 2007-290067 A (三菱マテリアル株式会社) 2007. 11. 08, 段落【0 013】(d) (ファミリーなし)	9