



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105683631 B

(45)授权公告日 2018.11.02

(21)申请号 201480059874.2

(22)申请日 2014.10.27

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 105683631 A

(43)申请公布日 2016.06.15

(30)优先权数据  
2013-226903 2013.10.31 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2016.04.29

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/JP2014/078496 2014.10.27

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02015/064538 JA 2015.05.07

(73)专利权人 株式会社理研  
地址 日本东京都

(72)发明人 佐藤雅之 村山祐一 岩本阳平  
关矢琢磨

(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限  
责任公司 11219

代理人 杨海荣 穆德骏

(51)Int.Cl.  
F16J 9/26(2006.01)  
G23C 14/06(2006.01)  
G23C 14/14(2006.01)  
F02F 5/00(2006.01)

(56)对比文件  
CN 102770584 A,2012.11.07,  
US 2010/0044968 A1,2010.02.25,  
CN 103261476 A,2013.08.21,  
CN 103032566 A,2013.04.10,  
CN 101208461 A,2008.06.25,  
CN 102666925 A,2012.09.12,  
US 2010/0210488 A1,2010.08.19,  
CN 102933748 A,2013.02.13,

审查员 张瑜

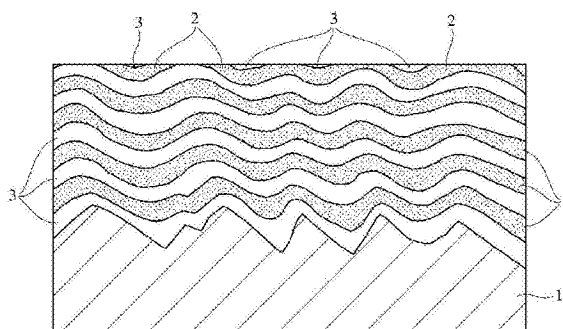
权利要求书1页 说明书15页 附图3页

(54)发明名称

活塞环及其制造方法

(57)摘要

为了提供一种具有低摩擦特性、耐磨性和耐膜剥离性优良的覆盖有非晶硬质碳膜的活塞环以降低汽车的耗油量,在包含钢的活塞环母材的外周面上,隔着基底层和中间层,覆盖厚度为0.4 μm~20 μm的非晶硬质碳膜;所述基底层包含交替层叠CrN型的氮化铬以及金属铬或TiN型的氮化钛而得到的厚度为10 μm~60 μm的CrN/Cr层叠膜或CrN/TiN层叠膜,所述中间层包含厚度为0.05 μm~1.0 μm的金属铬和/或金属钛。



1. 一种活塞环,其至少外周滑动面被厚度为 $0.4\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ 的非晶硬质碳膜覆盖,其特征在于,所述活塞环的母材包含钢,在所述母材与所述非晶硬质碳膜之间存在基层和中间层,所述基层包含交替层叠CrN型的氮化铬以及金属铬或TiN型的氮化钛而得到的厚度为 $10\mu\text{m}\sim 60\mu\text{m}$ 的CrN/Cr层叠膜或CrN/TiN层叠膜,所述中间层包含厚度为 $0.05\mu\text{m}\sim 1.0\mu\text{m}$ 的金属铬和/或金属钛,且其中各层叠膜的层叠单元厚度处于构成层叠膜的各晶体的微晶尺寸之和的1~3倍的范围内。

2. 如权利要求1所述的活塞环,其特征在于,所述CrN/Cr层叠膜中的包含一层CrN层和一层Cr层的CrN/Cr层叠单元厚度为 $30\text{nm}\sim 120\text{nm}$ ,处于所述氮化铬与所述金属铬的各微晶尺寸之和的1~3倍的范围内。

3. 如权利要求1所述的活塞环,其特征在于,所述CrN/TiN层叠膜中的包含一层CrN层和一层TiN层的CrN/TiN层叠单元厚度为 $20\text{nm}\sim 100\text{nm}$ ,处于所述氮化铬与所述氮化钛的各微晶尺寸之和的1~3倍的范围内。

4. 如权利要求1~3中任一项所述的活塞环,其特征在于,所述CrN型的氮化铬固溶有碳(C)。

5. 如权利要求1或2所述的活塞环,其特征在于,与所述中间层接触的基层界面包含:包含所述氮化铬与所述金属铬的复合组织。

6. 如权利要求1或3所述的活塞环,其特征在于,与所述中间层接触的基层界面包含:包含所述氮化铬与所述氮化钛的复合组织。

7. 如权利要求5所述的活塞环,其特征在于,所述复合组织包含等高线状的组织形态。

8. 如权利要求6所述的活塞环,其特征在于,所述复合组织包含等高线状的组织形态。

9. 如权利要求1~3中任一项所述的活塞环,其特征在于,所述非晶硬质碳膜的氢含量为5原子%以下。

10. 一种制造如权利要求1所述的活塞环的方法,其为至少外周滑动面被厚度为 $0.4\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ 的非晶硬质碳膜覆盖的活塞环的制造方法,其特征在于,

将所述活塞环的钢制母材的表面粗糙度调节至以Rz<sub>JIS</sub>计 $0.05\mu\text{m}\sim 3\mu\text{m}$ ,

形成厚度为 $15\mu\text{m}\sim 70\mu\text{m}$ 的交替层叠CrN型的氮化铬以及金属铬或TiN型的氮化钛而得到的CrN/Cr层叠膜或CrN/TiN层叠膜,

在对所述CrN/Cr层叠膜或所述CrN/TiN层叠膜进行研磨加工后,进一步形成金属中间层和非晶硬质碳膜。

## 活塞环及其制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及汽车发动机用活塞环,特别是涉及低摩擦、耐磨性和耐膜剥离性优良的覆盖有非晶硬质碳(以下也称为“DLC(类金刚石碳)”)膜的活塞环。

### 背景技术

[0002] 近年来,由于原油价格的攀升、环境问题的加深,强烈地要求汽车的低耗油量。对于活塞环而言,正在研究环张力的降低、期望低摩擦的非晶硬质碳膜的应用等。这些虽然实际上对低耗油量有贡献,但是环张力的降低从密封性的观点来看已经接近于极限,而且存在非晶硬质碳膜在成膜时会产生高压应力,与基材的粘附性差而容易剥离的问题。

[0003] 作为提高非晶硬质碳膜与基材的粘附性的技术,提出了:使非晶硬质碳膜本身的内部应力松弛的方法、在基材与非晶硬质碳膜之间形成具有中间物性的中间层的方法等各种各样的方法。

[0004] 作为使非晶硬质碳膜本身的内部应力松弛的方法,日本特开平11-172413公开了将选自Si、Ti、W、Cr、Mo、Nb、V的组的一种或两种以上的元素的碳化物分散在膜内的方法。该膜除了使内部应力松弛从而改善粘附性以外,还是比较软的物质,因此作为初期顺应性优良的非晶硬质碳膜具有预料不到的特征。

[0005] 日本特开2001-316800公开了,鉴于以往的中层厚度为50nm以上且在这样的厚度的中间层上形成非晶碳膜时,对于在非常高的面压下使用的机械部件等粘附性不足的情况,作为中间层,包含选自第IVa、Va、VIa、IIIb族元素和C以外的IVb族元素的元素组的至少一种的元素、或选自该元素组的至少一种的元素的碳化物,并设定厚度为0.5nm以上且小于10nm,由此显著提高粘附性。另外,日本特开2006-250348公开了,作为对于基材与DLC膜两者的粘附性均优良的中间层,利用能够还原基材表面的氧化物的金属(例如,100℃下的氧化物的标准生成自由能为-600kJ以下的金属,Si、Ti、Cr等),从表面侧朝中间层内部该中间层的氧浓度增加,同时在中间层表面上形成与DLC膜的亲和性高的碳化物或非晶碳层,从表面侧至中间层内部碳浓度减少的中间层。

[0006] 日本特开2007-169698公开了在 $sp^3$ 键(金刚石键)比率的高密度的膜与基材的界面处形成密度低的非晶硬质碳膜作为中间层,而不是金属等的中间层。该低密度的非晶硬质碳膜利用透射型电子显微镜可以清楚地观察到,通过降低残余应力并使内部应力松弛而提高粘附性。另外还记载了,如果连续地改变密度则是进一步优选的。

[0007] 日本特开2008-25728公开了,包含Cr、W、Ti和Si之中的至少一种金属的基底层作为非晶硬质碳膜的基底层,以及包含所述金属和碳且碳的比例从所述基底层侧至表面增加的中间层,而不是一层中间层。作为使中间层多层化的方式,日本特开2013-91853公开了从基材侧开始依次为第一Cr层、CrN层和第二Cr层的层叠结构的中间层。

[0008] 但是实际情况是,上述之类的中间层也还不够充分,还不能完全解决包含产生非晶硬质碳膜的裂纹、碎片在内的膜剥离的问题。

## 发明内容

[0009] 发明所要解决的课题

[0010] 本发明的课题是提供一种具有低摩擦特性且耐磨性和耐膜剥离性优良的覆盖有非晶硬质碳膜的活塞环及其制造方法以降低汽车的耗油量。

[0011] 用于解决课题的手段

[0012] 在覆盖有对降低摩擦有效的非晶硬质碳膜的活塞环中,为了保持杨氏模量高的非晶硬质碳膜且提高粘附性,本发明人等关注中间层、其基底层的杨氏模量、热导率等物性等并进行了深入研究,结果想到:通过形成包含比较厚的硬质且热导率优良的层叠膜的基底层以及与非晶硬质碳膜的粘附性良好的中间层,进一步形成与中间层接触的基底层界面包含与中间层相同种类的金属或其氮化物的构成,能够提高耐磨性和耐膜剥离性。

[0013] 另外,还想到了包含层叠膜的基底层通过将各层的厚度控制为与各晶体的微晶尺寸接近的厚度,能够改善硬度、热导率并且抑制裂纹扩展。

[0014] 即,本发明的活塞环至少外周滑动面被厚度为 $0.4\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ 的非晶硬质碳膜覆盖,其特征在于,所述活塞环的母材包含钢,在所述母材与所述非晶硬质碳膜之间存在基底层和中间层,所述基底层包含交替层叠CrN型的氮化铬以及金属铬或TiN型的氮化钛而得到的厚度为 $10\mu\text{m}\sim 60\mu\text{m}$ 的CrN/Cr层叠膜或CrN/TiN层叠膜,所述中间层包含厚度为 $0.05\mu\text{m}\sim 1.0\mu\text{m}$ 的金属铬和/或金属钛。

[0015] 关于构成所述基底层的层叠膜,优选所述CrN/Cr层叠膜中的包含一层CrN层和一层Cr层的CrN/Cr层叠单元厚度为 $30\text{nm}\sim 120\text{nm}$ ,处于所述氮化铬与所述金属铬的各微晶尺寸之和的 $1\sim 3$ 倍的范围内。而且优选所述CrN/TiN层叠膜中的包含一层CrN层和一层TiN层的CrN/TiN层叠单元厚度为 $20\text{nm}\sim 100\text{nm}$ ,处于所述氮化铬与所述氮化钛的各微晶尺寸之和的 $1\sim 3$ 倍的范围内。

[0016] 另外,优选所述CrN型的氮化铬固溶有碳(C)。

[0017] 进一步优选与所述中间层接触的基底层界面包含包含所述氮化铬与所述金属铬的复合组织或包含所述氮化铬与所述氮化钛的复合组织。所述复合组织优选包含等高线状的组织形态。

[0018] 在本发明的活塞环中,所述非晶硬质碳膜的氢含量优选为5原子%以下。

[0019] 本发明的活塞环的制造方法为至少外周滑动面被厚度为 $0.4\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ 的非晶硬质碳膜覆盖的活塞环的制造方法,其特征在于,将所述活塞环的钢制母材的表面粗糙度调节至以Rz<sub>JIS</sub>计 $0.05\mu\text{m}\sim 3\mu\text{m}$ ,形成厚度为 $15\mu\text{m}\sim 70\mu\text{m}$ 的交替层叠CrN型的氮化铬以及金属铬或TiN型的氮化钛而得到的CrN/Cr层叠膜或CrN/TiN层叠膜,在对所述CrN/Cr层叠膜或所述CrN/TiN层叠膜进行研磨加工后,进一步形成金属中间层和非晶硬质碳膜。

[0020] 发明效果

[0021] 本发明的具有低摩擦且耐磨性和耐膜剥离性优良的覆盖有非晶硬质碳膜的活塞环中,厚度为 $10\mu\text{m}\sim 60\mu\text{m}$ 的比较厚的硬的基底层能够抑制母材的变形,因此能够避免起因于母材变形的非晶硬质碳膜的剥离。另外,基底层层叠有高硬度且耐磨性优良的CrN型的氮化铬与热导率高的金属铬或TiN型的氮化钛,因此即使将热导率并没有那么高的非晶硬质碳膜用于最外表面,也能够发挥活塞环所要求的高传热功能。该传热功能不仅能够效率良

好地使活塞头的热量逸散至已冷却的气缸壁,而且还会降低所产生的热应力,有助于抑制产生裂纹、碎片。此外,在所述基底层与非晶硬质碳膜之间,形成与非晶硬质碳膜的粘附性优良的金属铬和/或金属钛中间层,特别是与该中间层接触的基底层界面为包含所述氮化铬与所述金属铬的复合组织或包含所述氮化铬与所述氮化钛的复合组织,包含与中间层相同的金属铬或其氮化物和/或金属钛的氮化物提高了粘附性。从裂纹扩展的观点出发,除了层叠断裂韧性高的金属铬、杨氏模量高的氮化钛以外,还将各层叠膜的层叠单元厚度设定为与构成各层叠膜的晶体(CrN和Cr、或CrN和TiN)的微晶尺寸之和接近的厚度,由此能够得到高结晶性、即高刚性的结晶层,并得到显示出对裂纹扩展具有高耐性的膜。当然,结晶性越高,热导率越高。这样以CrN/Cr层叠膜或CrN/TiN层叠膜为基底层,且夹着作为中间层的金属Cr层和/或金属Ti层而覆盖有非晶硬质碳膜的活塞环,其结果是耐磨性和耐膜剥离性优良,具有平衡的压缩残余应力,由此,即使是氢含量少且 $sp^3$ 键比率高的非晶硬质碳膜,也能够抑制膜剥离的发生,且有助于通过降低摩擦而提高汽车的燃油经济性。

### 附图说明

- [0022] 图1是示意性地表示本发明的基底层的截面的图。
- [0023] 图2是表示本发明的包含CrN/Cr层叠膜的基底层的截面的扫描电子显微镜照片。
- [0024] 图3是表示本发明的包含CrCN/Cr层叠膜的基底层的最外表面的组织的激光显微镜照片。
- [0025] 图4是本发明中使用的电弧离子镀装置的概略图。
- [0026] 图5是表示浮动衬套式摩擦测定用发动机的结构的概略图。

### 具体实施方式

[0027] 本发明的活塞环为至少外周滑动面被厚度为 $0.4\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ 的非晶硬质碳膜覆盖的活塞环,其特征在于,所述活塞环的母材包含钢,在所述母材与所述非晶硬质碳膜之间存在基底层和中间层,所述基底层包含交替层叠CrN型的氮化铬以及金属铬或TiN型的氮化钛而得到的厚度为 $10\mu\text{m}\sim 60\mu\text{m}$ 的CrN/Cr层叠膜或CrN/TiN层叠膜,所述中间层包含厚度为 $0.05\mu\text{m}\sim 1.0\mu\text{m}$ 的金属铬和/或金属钛。即,作为用于得到与钢制的活塞环母材的粘附性优良的非晶硬质碳膜的结构在母材与非晶硬质碳膜之间的基底层与中间层以及其形成方法具有特征。

#### [0028] [1]基底层

[0029] 根据A.C.Ferrari等人(Mat.Res.Soc.Symp.Proc.,第593卷,第311~316页,2000)的报告,利用电弧离子镀(以下也称为“AIP(Arc Ion Plating)”)的非晶硬质碳膜的杨氏模量为 $757.5\text{GPa}$ ,为钢的杨氏模量(约 $210\text{GPa}$ )的约3.6倍。因此,即使将非晶硬质碳膜直接覆盖在钢上或者以夹着薄中间层的方式覆盖,在活塞环的滑动时产生局部的高应力时,不能跟随钢的变形而引起膜剥离。因此,在本发明中,利用AIP,形成作为基底层的交替层叠CrN型的氮化铬以及金属铬或TiN型的氮化钛而得到的层叠膜,即,CrN/Cr层叠膜或CrN/TiN层叠膜。CrN与TiN的杨氏模量根据市村等人(表面技术、第52卷,第1期,第110~115页,2001)的报告分别为 $430\text{GPa}$ 与 $550\text{GPa}$ ,是钢与非晶硬质碳膜的大致中间的值。因此,通过形成利用中间杨氏模量的CrN、TiN的高硬度且厚度为 $10\mu\text{m}\sim 60\mu\text{m}$ 的基底层来抑制母材(钢)的变形,

能够避免非晶硬质碳膜的剥离。需要说明的是,含有氢的非晶硬质碳膜、含有金属的非晶硬质碳膜的杨氏模量为与CrN、TiN的杨氏模量相等或其以下,因此当然上述基底层就足够了。另外,就利用AIP成膜的这些氮化物而言,膜厚越厚内部应力越高,但是通过层叠化能够使内部应力松弛。在CrN/Cr层叠膜中的金属Cr层的情况下,金属Cr层本身也作为吸收应变的应力松弛层而发挥作用。这样的基底层的厚度小于10 $\mu\text{m}$ 时,母材的变形抑制不充分,基底层的厚度超过60 $\mu\text{m}$ 时,会增加原材料的使用量并且降低生产率,因此成本增加,并不优选。基底层的厚度优选为15 $\mu\text{m}$ ~35 $\mu\text{m}$ 。

[0030] 非晶硬质碳膜表现出高硬度、高杨氏模量,然而关于导热特性,由于由非晶结构引起的声子散射,因而并没有显示出那么高的热导率。根据J. Robertson (Mater. Sci. Eng., R 37, 第129~281页, 2002),其为 $\text{sp}^3$ 键比率高的物质且热导率为约6~约10W/(m·K)。因此,如果将中间层和基底层的热导率设定为这以上的构成,则会降低膜整体的热应力,会抑制产生裂纹、碎片。根据冲(表面技术、第41卷,第5卷,第462~470页,1990)所述,利用AIP形成的CrN与TiN的热导率分别为0.0261~0.0307cal/cm·sec·deg(如果换算为SI单位则为10.9~12.9W/(m·K))和0.07cal/cm·sec·deg(如果换算为SI单位则为29.3W/(m·K)),比非晶硬质碳膜的热导率高,另外根据物理化学百科全书(理化学事典)已知,金属Cr的热导率在室温下为90.3W/(m·K)。即,CrN/Cr层叠膜或CrN/TiN层叠膜的基底层的存在会提高包含非晶硬质碳膜的膜整体的导热特性。

[0031] CrN型的氮化铬可以包含Cr<sub>2</sub>N型的氮化铬,但是意味着主要的氮化铬为CrN型;TiN型的氮化钛可以包含Ti<sub>2</sub>N型的氮化钛,但是意味着主要的氮化钛为TiN型。从高硬度和耐磨性的观点出发,即使稍稍牺牲热导率,也优选将CrN制成固溶有碳C的CrCN。CrCN的C以置换的形式固溶于一部分的N的晶格位置,通过使Cr和N两者的离子半径畸变、增加微晶内的局部应力,从而增加CrCN的硬度。另一方面,据说在维持高硬度的同时降低晶体生长中所蓄积的内部能量,从而将大的残余应力抑制为较低且提高断裂韧性。为了得到这些特性,CrCN层的碳浓度优选为2~8质量%。

[0032] 在CrN/Cr层叠膜的情况下,构成基底层的层叠膜的层叠单元厚度从裂纹扩展的观点出发优选为30nm~120nm,更优选为30nm~80nm。另外,在CrN/TiN层叠膜的情况下,优选为20nm~100nm,更优选为20nm~80nm。一般而言,层叠有不同相的层叠膜在其界面处会残留应变,因此裂纹容易沿着界面扩展。但是,就CrN/Cr层叠膜而言,金属Cr层会吸收应变;另外就CrN/TiN层叠膜而言,CrN与TiN的晶格常数非常接近,因此匹配性高,能够形成强的界面。如果层叠膜的层叠单元厚度接近构成层叠膜的晶体(CrN和Cr、或CrN和TiN)的微晶尺寸的和,则至少在膜厚方向能够视为单晶,与多晶相比刚性显著提高。认为这样的层叠膜是在平行于覆盖面的方向上具有小倾角边界的多晶,会抑制层叠膜的界面和层内这两者中的裂纹扩展。各层叠膜的层叠单元厚度优选处于构成层叠膜的各晶体的微晶尺寸之和的1~3倍的范围内。

[0033] CrN层、Cr层和TiN层的厚度分别接近CrN、Cr和TiN的微晶尺寸,特别是对于CrN层与TiN层而言,会减少由晶界引起的声子散射,从而提高热导率。因此,不仅从强度的观点出发,而且从热导率的观点出发,各层叠膜的层叠单元厚度优选处于各微晶尺寸之和的1~3倍的范围内。如果在1~2倍的范围内则更优选,如果在1~1.5倍的范围内则进一步优选。CrCN层由于固溶C而降低了热导率,但是通过将一层的膜厚设定为接近微晶尺寸的厚度,则

在抵消因C的固溶而导致的导热率降低的那部分的方向上起作用。

[0034] 金属Cr的热导率(90.3W/(m·K))比CrN的热导率(10.9~12.9W/(m·K))高约8倍,而且TiN的热导率(29.3W/(m·K))也如前所述比CrN高约2.5倍,因此金属Cr、TiN的层叠会提高膜整体的热导率。另一方面,还具有的问题是,金属Cr与CrN相比硬度、耐磨性较差,TiN与CrN相比耐腐蚀性较差。因此优选地,如果考虑热导率则增加金属Cr、TiN的比率,如果考虑硬度、耐磨性或耐腐蚀性则增加CrN的比率。如果考虑两者的平衡,则以CrN层与Cr层的厚度(体积比率)计优选设定为9:1~5:5的范围,以Cr与Ti原子比率计优选设定为3:7~7:3的范围。

[0035] 层叠后的CrN层、Cr层和TiN层的生长取向根据成膜条件而不同。虽然并没有特别限定,但是CrN层与TiN层优选在(200)面、Cr层优选在(110)面成为最大的衍射强度。

[0036] 需要说明的是,在基底层与母材之间,还可以形成用于改善其粘附性的金属层。

[0037] [2]中间层

[0038] 在本发明中,在非晶硬质碳膜与基底层之间形成中间层。中间层包含金属铬和/或金属钛,将其厚度设定为0.05 $\mu\text{m}$ ~1.0 $\mu\text{m}$ 。金属铬和金属钛易于与碳(C)键合而形成碳化物,对于非晶硬质碳膜具有亲和性,显示出优良的粘附性。在形成非晶硬质碳膜时,如果利用碳轰击形成Cr与C、Ti与C、或Cr、Ti与C的混合层,则显示出进一步优良的粘附性。当中间层的厚度小于0.05 $\mu\text{m}$ 时,在基底层的小倾角边界部形成有微细的孔的情况下,不能得到充分的粘附性,当中间层的厚度超过1.0 $\mu\text{m}$ 时,从利用高硬度的基底层保持非晶硬质碳膜的观点出发是不优选的。

[0039] [3]基底层与中间层的界面的组织

[0040] 另外,在本发明中,与金属铬中间层接触的基底层的界面优选包含:CrN/Cr层叠膜的包含CrN与Cr的复合组织,或者CrN/TiN层叠膜的包含CrN与TiN的复合组织。CrN/Cr层叠膜的Cr层与中间层的金属铬为相同材质,从粘附性的观点出发当然是优选的,而由于CrN也是相同的Cr基物质,因此也是优选的。因此,CrN/TiN复合组织也显示出与金属铬中间层优良的粘附性。当然,在CrN/TiN复合组织的情况下,也显示出与金属钛中间层优良的粘附性。CrN/Cr层叠膜、CrN/TiN层叠膜即使平行于完全平面的母材面而形成,如果以相对于母材面带有角度的方式研磨外周滑动面,则其最外表面会成为CrN与Cr的复合组织或CrN与TiN的复合组织。另外,如图1所示,在形成有凹凸的母材面(1)上,例如如果形成CrN(2)/Cr(3)层叠膜、CrN(2)/TiN(3)层叠膜,则得到的层叠膜也以波状(以凹凸状)形成,如果对外周滑动面进行平面研磨,则在其最外表面得到CrN(2)与Cr(3)的复合组织或CrN(2)与TiN(3)的复合组织。一般而言,更优选在母材面上形成凹凸,且在其上形成CrN(2)/Cr(3)层叠膜或CrN(2)/TiN(3)层叠膜。图2是在形成有凹凸的母材面上形成的CrN/Cr层叠膜(为了使组织观察变得容易而较厚地形成一层厚度,且在母材与层叠膜之间形成比较厚的Cr层与CrN层)的扫描电子显微镜照片,可以看出形成的层叠膜继承母材的凹凸形状而生长。

[0041] 在与中间层的界面处出现的基底层的CrN、Cr和TiN依赖于层叠膜的层叠单元厚度、层叠面与研磨面的角度、波状层叠膜的波长等,优选包含等高线状的组织形态。如果调节条件,则得到层状的环状形态。图3是对CrCN/Cr层叠膜的中间层形成前的基底层最外表面进行镜面研磨后的面的激光显微镜照片,示出了在灰色的CrCN基体中分散有白色Cr的包含CrCN与Cr的复合组织。例如如果观察Cr,则呈现层状的环状形态或等高线状形态。如果考

考虑层叠膜的层叠间隔,则Cr相或CrN相的宽度以平均值计优选为 $1\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $0.4\mu\text{m}$ 以下。

#### [0042] [4]非晶硬质碳膜

[0043] 非晶硬质碳膜通过以烃类气体为原料的等离子体CVD法、或以石墨为蒸发源的溅射、AIP进行制造,就活塞环而言,根据滑动对象材料的材质等而灵活使用。例如,对于铝孔,应用含有氢、钨等金属的非晶硬质碳膜,对于铸铁孔,应用无氢的非晶硬质碳膜。虽然没有特别的限定,但是对于本发明的非晶硬质碳膜而言,也可以优选应用利用AIP成膜、基本上不含氢的 $\text{sp}^3$ 键比率高的非晶硬质碳膜。非晶硬质碳膜的氢含量优选为5原子%以下,更优选为1原子%以下。氢含量少的非晶硬质碳膜非常硬,不磨损,因此具有表现出以下效果的优点:长期维持活塞环的特殊外周形状并抑制摩擦增加,由于不含氢因而通过润滑油中的油性试剂吸附会大幅降低摩擦。

[0044] 非晶硬质碳膜的膜厚在含有氢的非晶硬质碳膜的情况下优选为 $1\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ ,在含有金属的非晶硬质碳膜的情况下优选为 $1\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ 。在无氢非晶硬质碳膜的情况下,优选为 $0.5\mu\text{m}\sim 1.5\mu\text{m}$ ,进一步优选为 $0.6\mu\text{m}\sim 1.0\mu\text{m}$ 。另外,为了发挥摩擦降低效果,表面粗糙度以Ra计优选为 $0.01\mu\text{m}\sim 0.1\mu\text{m}$ ,更优选为 $0.01\mu\text{m}\sim 0.07\mu\text{m}$ 。

#### [0045] [5]制造方法

##### [0046] (1)母材的表面粗糙度调节

[0047] 就本发明的活塞环而言,为了将基底层形成为截面为波状的层叠膜,在形成基底层之前,将钢制母材的外周滑动面调节为以 $\text{Rz}_{\text{JIS}}$ (十点平均粗糙度、JIS B0601 2001)计为 $0.05\mu\text{m}\sim 3\mu\text{m}$ 的表面粗糙度。当 $\text{Rz}$ 小于 $0.05\mu\text{m}$ 时,层叠膜的各层成为基本平行的层叠膜,包含CrN与Cr的复合组织或者包含CrN与TiN的复合组织变粗,因此与中间层的粘附力变得不均匀。另外,当 $\text{Rz}$ 超过 $3\mu\text{m}$ 时,凹凸会变得过大而容易在膜中引入缺陷,因此是不优选的。 $\text{Rz}_{\text{JIS}}$ 优选为 $0.1\mu\text{m}\sim 2\mu\text{m}$ ,更优选为 $0.2\mu\text{m}\sim 1.5\mu\text{m}$ 。

##### [0048] (2)基底层的形成

[0049] 在本发明中,基底层的CrN/Cr层叠膜使用如图4所示的概略图(从上方看的俯视图)的AIP装置来形成。在该AIP装置中,在具有气体导入口(11)与气体排出口(12)的真空容器(10)中,设置被处理物(18)(与活塞环重叠),将作为蒸发源的金属Cr阴极(靶)(13、14)以夹持旋转台(17)的方式配置在相对的位置上。在这种情况下,不使用蒸发源(15、16)。被处理物(18)本身也在旋转台(17)上自转。蒸发源(13、14)连接至电弧电源的阳极(未图示),旋转台(17)连接至偏置电源(未图示)。需要说明的是,加热器(19)设置在装置的壁面上。电弧离子镀法是如下方法,在形成CrN层时,将工艺气体(氮气( $\text{N}_2$ ))导入至真空容器(10)中,在作为蒸发源的金属Cr阴极(13、14)表面上产生电弧,瞬时将金属Cr熔解并在氮气等离子体中离子化,通过施加在被处理物(18)上的负的偏压而与铬离子或氮气等离子体反应以形成CrN,并以CrN的形式引入覆盖面,从而沉积形成CrN层。当形成Cr层时,停止氮气( $\text{N}_2$ )的导入。此时,也可以导入氩(Ar)气等惰性气体。另外,在形成CrCN层时,作为工艺气体,优选在氮( $\text{N}_2$ )气与烃(例如, $\text{CH}_4$ )气体中进一步加入氩(Ar)气。氮化铬的组成由来自于金属Cr阴极的蒸发量与氮气分压决定,因此通过控制蒸发源的电弧电流与氮气分压,调节使得CrN型氮化铬成为主体,工艺气体的切换优选在维持金属Cr阴极的电弧放电的状态下进行。CrN层(或CrCN层)与Cr层的各层的厚度能够通过电弧电流与工艺气体的导入/停止时间进行控

制。虽然这些能够通过利用FE-SEM(场发射-扫描电子显微镜)等的直接观察进行测定,但是至少一层CrN层(或CrCN层)与一层Cr层之和,即层叠单元厚度,是膜厚除以工艺气体的导入/停止重复数而得到的值,或成膜速度( $\mu\text{m}/\text{分钟}$ )乘以一层CrN层(或CrCN层)与一层Cr层的成膜时间(即,工艺气体的导入/停止周期时间(分钟))而得到的值。此处,成膜速度在提高电弧电流时会增加,因此如果减小电弧电流或缩短工艺气体的导入/停止时间,则层叠单元厚度会变小。

[0050] 在将基底层设定为CrN/TiN层叠膜的情况下,将一个蒸发源(图4的例如(14))变更为金属Ti阴极(靶),即,将金属Cr阴极(13)与金属Ti阴极(14)以夹持旋转台(17)的方式配置在相对的位置上,将工艺气体设定为氮( $\text{N}_2$ )气并进行离子镀处理。对于CrN/TiN层叠膜的形成而言,可以通过以错开时间的方式进行金属Cr阴极的放电与金属Ti阴极的放电,从而交替进行CrN的形成与TiN的形成,然而为了提高成膜速度、提高生产率,优选同时进行金属Cr阴极与金属Ti阴极的放电。氮化铬与氮化钛的组成通过控制各蒸发源的电弧电流与氮气分压,从而调节使得CrN型氮化铬与TiN型氮化钛成为主体。另外,来自于蒸发源的金属的蒸发量依赖于金属固有熔点下的蒸气压与电弧电流(温度),因此在组成不变(例如,CrN主体的组成不成为 $\text{Cr}_2\text{N}$ 主体的组成)范围内改变电弧电流,能够改变Cr与Ti的比率。因此,CrN层与TiN层的各层的厚度能够通过电弧电流与旋转台(17)的旋转速度进行控制,旋转台在旋转一圈期间所形成的层叠单元厚度是成膜速度( $\mu\text{m}/\text{分钟}$ )除以台的旋转速度(rpm)而得到的值。当然,也可以通过利用FE-SEM(场发射-扫描电子显微镜)等的直接观察而进行测定。此处,成膜速度在提高电弧电流时会增加,因此如果减小电弧电流或提高台的旋转速度则各层的厚度会变小。

[0051] 据说,利用电弧离子镀而形成的膜的晶体组织通常能够通过炉内压与偏压进行调节,如果升高炉内压、降低偏压,则形成柱状晶,相反地如果降低炉内压、提高偏压,则得到粒状组织。但是,也有教导说,如果升高偏压会形成柱状晶,实际上不能一概而论。离子镀的成膜环境非常复杂,实际情况是,例如如果变更装置,即使选择了相同的电弧电流、炉内压、偏压,也不能完全保证得到相同的组织。当然,虽然也跟基材的材质、晶体结构、温度、表面状态等有关系,但是炉内的结构(被处理物与蒸发源的配置等)有比较大的影响,成膜条件必须根据每个装置进行设定。

[0052] (3) 基底层的研磨加工

[0053] 在本发明中,就CrN/Cr层叠膜或CrN/TiN层叠膜而言,由于要将其最外表面形成为包含CrN和Cr的复合组织或包含CrN和TiN的复合组织,而且由于在直接成膜时AIP中也附着有特有的粒子等,作为形成薄的非晶硬质碳膜的基底是不合适的,因此实施研磨加工。研磨加工包含磨光、利用磨石的磨削加工,如果也包含形成外周形状的目的则优选切入式(plunge)研磨。另外,表面粗糙度优选调节至以Ra(算术平均粗糙度、JIS B0601 2001)计为 $0.01\mu\text{m}\sim 0.05\mu\text{m}$ 。

[0054] (4) 中间层和非晶硬质碳膜的形成

[0055] 中间层与非晶硬质碳膜的形成优选在相同的膜形成批次内进行。例如在使用金属Cr阴极(13、14)和/或金属Ti阴极与碳阴极(15、16)作为蒸发源的AIP装置中,首先仅使金属Cr阴极(13、14)和/或金属Ti阴极放电而形成金属Cr和/或金属Ti中间层,接着,使碳阴极(15、16)放电并使产生的碳离子沉积在被处理物(18)上进行成膜。非晶硬质碳膜在成膜

开始时优选设定偏压为-500V~-1000V,然后优选连续地降低至0V~-200V并进行成膜。需要说明的是,就膜表面而言,为了将粒子等突起物控制在一定量内,优选进行磨光处理,进一步优选将表面粗糙度调节至以Ra计为0.02μm~0.06μm。

[0056] 另外,如果使用UMS(非平衡磁控溅射)装置,则将金属Cr阴极、金属Ti阴极、WC等金属碳化物阴极等用于UMS源,将Ar、烃气体(例如,CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>等直链烃气体,C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>等芳烃气体)用于气氛气体,在同一批次内,能够形成金属中间层与含有氢的非晶硬质碳膜、含有金属的非晶硬质碳膜。

[0057] 实施例

[0058] 实施例1

[0059] 由与SWOSC-V相当的材料的线材制作公称直径(d)为96mm、厚度(a1)为3.8mm、宽度(h1)为2.5mm的矩形截面、且外周面为桶面形状的活塞环,将50个该活塞环重叠,通过喷砂处理将外周面调节至以Rz<sub>JIS</sub>计为1.6μm的表面粗糙度,并设置到AIP装置内。作为蒸发源,将纯度为99.9%的金属铬用于相对的全部的蒸发源靶。首先,在纯度99.99%的Ar气体1.0Pa的气氛中,施加-900V的偏压,通过轰击处理对作为母材的活塞环外周面进行清洁,然后为了改善母材与基底层的粘附性,仅成膜金属Cr层。

[0060] (基底层的形成)

[0061] 作为实施例1的基底层,在金属铬电极的电弧电流为150A、工艺气体为纯度99.999%的N<sub>2</sub>气体1.5Pa、偏压为-25V、台转速为3rpm的条件下,进行36秒的CrN层的形成,然后将工艺气体切换为纯度99.99%的Ar气体1.0Pa、偏压-10V,进行54秒的Cr层的形成,重复这样的循环400次,从而成膜CrN/Cr层叠膜。从得到的覆盖有CrN/Cr层叠膜的活塞环中抽出样品供于以下的测定。

[0062] (膜厚测定)

[0063] 关于上述样品,对于与覆盖面垂直的活塞环截面进行镜面研磨,根据利用扫描电子显微镜(SEM)进行观察、拍摄得到的照片对CrN/Cr层叠膜的膜厚进行测定。实施例1的膜厚为25.5μm。另外,膜包含很少的金属Cr的粒子。包含一层CrN层与一层Cr层的CrN/Cr层叠单元厚度从上述膜厚25.5μm和层叠循环的重复次数(400回)算出为0.0638μm(63.8nm)。

[0064] (X射线衍射测定)

[0065] 就X射线衍射强度而言,对于平行于镜面研磨后的覆盖面的表面,使用管电压40kV、管电流30mA的Cu-Kα线在2θ=35~70°的范围内进行测定。测定的结果是在CrN(200)面处显示出最大峰强度,接着显示出Cr(110)面、CrN(111)面的连续的衍射峰。另外,在CrN(200)面与Cr(110)面处,使用以下的Scherrer式算出微晶尺寸D<sub>hkl</sub>。

[0066]  $D_{hkl} = K\lambda / \beta \cos\theta \dots\dots\dots (1)$

[0067] 此处,K为Scherrer常数0.94,λ为X射线的波长(Cu:1.54046Å),β为半峰宽(FWHM),θ为布拉格角。实施例1的CrN层的微晶尺寸为24.2nm、Cr层的微晶尺寸为21.1nm,因此,CrN层与Cr层的微晶尺寸之和为45.3nm。从膜厚计算得到的层叠单元厚度63.8nm是CrN与Cr的各微晶尺寸之和的1.4倍。

[0068] (基底层的研磨)

[0069] 对实施例1的作为基底层形成的CrN/Cr层叠膜进行磨光,使最外表面的表面粗糙度以Ra计为0.029μm。需要说明的是,对最外表面进行镜面研磨的结果是,确认得到了包含

CrN和Cr的复合组织。

[0070] (中间层与非晶硬质碳膜的形成)

[0071] 对研磨处理后的活塞环进行清洗处理后,将形成有基底层的AIP装置设置在另外的AIP装置内。作为蒸发源,使用中间层用的纯度99.9%的金属铬阴极(13、14)和非晶硬质碳膜用的纯度99.9%的碳阴极(15、16)。首先,通过与气体排出口(12)连接的真空泵(未图示),将真空容器(10)内调节为规定的真空度后,在纯度99.99%的Ar气体1.0Pa的气氛中,施加-900V的偏压,通过轰击处理对形成有基底层的活塞环外周面进行清洗后,形成Cr中间层与非晶硬质碳膜。设定台转速为5rpm,实施例1的Cr中间层在金属铬阴极(13、14)的电弧电流为50A、作为工艺气体的Ar与H<sub>2</sub>的混合气体为1.8Pa、偏压为0V的条件下进行30分钟的成膜。就非晶硬质碳膜而言,在碳阴极(15、16)的电弧电流为80A、真空中、偏压为-100V(其中,将成膜开始时的偏压设定为-800V,然后连续地降低至-100V)的条件下进行50分钟的成膜。对于得到的覆盖有非晶硬质碳膜的活塞环,为了将膜表面的粒子等突起物控制在一定量内而进行磨光处理,然后进行以下的测定和评价。

[0072] (中间层的厚度)

[0073] 中间层的厚度通过Calotest(简易膜厚测定法)求出。实施例1的中间层的厚度为0.24 $\mu$ m。

[0074] (非晶硬质碳膜的厚度)

[0075] 非晶硬质碳膜的厚度通过Calotest(简易膜厚测定法)求出。实施例1的非晶硬质碳膜的厚度为0.8 $\mu$ m。

[0076] (非晶硬质碳膜中的氢含量的测定)

[0077] 非晶硬质碳膜中的氢含量通过HFS(氢前向散射光谱法)分析来测定。实施例1的氢含量为0.6原子%。

[0078] (粘附性的评价)

[0079] 关于非晶硬质碳膜,进行5处洛氏压痕试验(压头:尖端半径为0.2mm且尖端角为120°的金刚石圆锥,按压载荷:1470N(150kgf),根据压痕周边部的膜的状态按照以下的基准来评价粘附性。评价如果为◎、○、△则判定为使用上没问题。

[0080] ◎:在全部试验位置的压痕周边部均没有确认有缺陷

[0081] ○:在试验位置的任一处发现有微细的缺陷

[0082] △:在试验位置的两处以上发现有微细的缺陷

[0083] ×:膜产生剥离等缺陷

[0084] 实施例1的评价为◎。

[0085] 实施例2~6

[0086] 实施2~6与实施例1同样,通过表1所示的成膜条件的离子镀形成包含CrN/Cr层叠膜的基底层。表1中还合并示出了实施例1的成膜条件。需要说明的是,表1中未记载的成膜条件设定为与实施例1相同。设定实施例2的CrN层与Cr层的形成时间比实施例1短,实施例3提高CrN层形成时的N<sub>2</sub>分压且减小偏压,从而制成比较多孔的CrN层。另外,实施例4、5和6延长CrN层与Cr层的形成时间,制成较厚的层叠单元厚度。在实施例4中将CrN层的形成时间延长至比Cr层的形成时间长,减小Cr层的比率。

[0087] [表1]

[0088]

	母材表面粗糙度 $Rz_{0.05}(\mu m)$	Cr阴极 电弧电流 A	工艺气体压力				偏压		层叠单元 重复数
			CrN层		Cr层		CrN层	Cr层	
			$N_2$ Pa	时间 分钟	Ar Pa	时间 分钟	V	V	
实施例1	1.6	150	1.5	0.8	1.0	0.9	-25	-10	400
实施例2	0.8	150	1.5	0.4	1.0	0.6	-25	-10	400
实施例3	1.6	150	4.5	0.6	1.0	0.9	-10	-10	400
实施例4	0.9	150	1.5	1.5	1.0	1.0	-25	-10	200
实施例5	1.2	150	1.5	1.2	1.0	1.8	-25	-10	150
实施例6	1.5	150	1.5	3	1.0	4.5	-25	-10	80

[0089] 对于实施例2~6的包含CrN/Cr层叠膜的基底层,从一部分的活塞环中抽出样品并进行膜厚测定和X射线衍射测定。将结果也包含实施例1的结果示于表2。基底层的膜厚为 $17.6\mu m \sim 28.8\mu m$ ,CrN的微晶尺寸为 $22.5nm \sim 35.4nm$ ,Cr的微晶尺寸为 $19.6nm \sim 28.3nm$ ,层叠单元厚度为 $44.0nm \sim 360.0nm$ 。T/S处于 $1.0 \sim 5.8$ 的范围内,特别是实施例1~3中,CrN层的膜厚与Cr层的膜厚为接近于各微晶尺寸的值。另外,在实施例3中,不仅形成有CrN与Cr,而且还形成有少量 $Cr_2N$ 。

[0090] [表2]

[0091]

	基底层膜厚 $\mu m$	基底层覆膜结构		微晶尺寸、nm			层叠单元 厚度 (T)、nm	T/S*
		结晶相	最大峰面	CrN	Cr	和(S)		
实施例1	25.5	CrN, Cr	CrN(200)	24.2	21.1	45.3	63.8	1.4
实施例2	17.6	CrN, Cr	CrN(200)	22.5	19.6	42.1	44.0	1.0
实施例3	27.3	CrN, $Cr_2N$ , Cr	CrN(200)	33.5	22.0	55.5	66.3	1.2
实施例4	19.9	CrN, Cr	CrN(200)	26.8	25.5	52.1	99.5	1.9
实施例5	18.6	CrN, Cr	CrN(200)	31.2	28.3	59.5	124.0	2.1
实施例6	28.8	CrN, Cr	CrN(200)	35.4	26.9	62.3	360.0	5.8

[0092] \*T/S表示(层叠单元厚度/CrN与Cr的微晶尺寸之和)。

[0093] 对实施例2~6的剩余的活塞环的基底层进行磨光。对于一部分的活塞环对最外表面进行镜面研磨并进行组织观察,结果全部显示为包含CrN与Cr的复合组织。对于剩余的活塞环进行清洗处理后,在表3所示的成膜条件下在相同的AIP批次内形成中间层与非晶硬质碳膜。将电弧电流和偏压设定为与实施例1基本相同,通过改变成膜时间而得到不同的膜厚。在表3中除了成膜条件以外还示出了基底层的磨光后的表面粗糙度Ra的测定结果,其在 $0.019\mu m \sim 0.042\mu m$ 的范围内。

[0094] [表3]

	基底层的 表面粗糙度 Ra( $\mu\text{m}$ )	中间层 (Cr)			非晶硬质碳膜			
		电弧电流 A	偏压 V	时间 分钟	电弧电流 A	偏压, V		时间 分钟
						起始时	成膜	
[0095] 实施例1	0.029	50	0	30	80	-900	-100	50
实施例2	0.031	50	0	15	80	-900	-100	70
实施例3	0.042	50	0	45	80	-900	-100	45
实施例4	0.019	50	0	35	80	-900	-100	50
实施例5	0.025	50	0	30	80	-900	-100	75
实施例6	0.038	50	0	50	80	-900	-100	60

[0096] 对于得到的实施例2~6的覆盖有非晶硬质碳膜的活塞环,为了将膜表面的粒子等突起物控制在一定量内而进行磨光处理后,对于中间层的厚度、非晶硬质碳膜的厚度、非晶硬质碳膜中的氢含量以及粘附性,以与实施例1同样的方式进行测定和评价。将结果示于表4。中间层的厚度为 $0.11\mu\text{m}\sim 0.42\mu\text{m}$ ,非晶硬质碳膜的厚度为 $0.7\mu\text{m}\sim 1.2\mu\text{m}$ ,氢含量为 $0.4\sim 1.2$ 原子%,粘附性在实施例1~4中也极其良好。

[0097] [表4]

	中间层	非晶硬质碳膜			粘附性
	厚度 $\mu\text{m}$	厚度 $\mu\text{m}$	氢含量 原子%	表面粗糙度 Ra, $\mu\text{m}$	
[0098] 实施例1	0.24	0.8	0.6	0.04	◎
实施例2	0.11	1.1	0.4	0.02	◎
实施例3	0.36	0.7	0.9	0.06	◎
实施例4	0.29	0.8	1.2	0.07	◎
实施例5	0.22	1.2	0.5	0.10	○
实施例6	0.42	1.0	0.7	0.13	△

[0099] 实施例7和8

[0100] 实施例7除了采用CrCN层代替CrN层以外,以与实施例1同样的方式,形成包含CrCN/Cr层叠膜的基底层。此处,用于CrCN层的形成的工艺气体为 $\text{N}_2$ 气体 $0.87\text{Pa}$ 、 $\text{CH}_4$ 气体 $0.54\text{Pa}$ 以及Ar气体 $0.09\text{Pa}$ 。实施例8中,使实施例7的CrCN层的形成时间比Cr层的形成时间长,即,将形成时间分别设定为 $0.9$ 分钟和 $0.6$ 分钟,减小Cr层的比率。而且还变更成膜时间使得中间层与非晶硬质碳膜的厚度减小。表5中示出基底层的成膜条件,表6中示出基底层的膜厚测定和X射线衍射测定的结果,表7中示出中间层与非晶硬质碳膜的成膜条件,表8中示出关于中间层的厚度、非晶硬质碳膜的厚度、非晶硬质碳膜中的氢含量以及粘附性的测定和评价的结果。

[0101] [表5]

[0102]

	母材表面粗糙度 Rz <sub>3s</sub> (μm)	Cr阴极 电弧电流 A	工艺气体压力						偏压	
			CrCN层				Cr层		CrCN层 V	Cr层 V
			N <sub>2</sub> Pa	CH <sub>4</sub> Pa	Ar Pa	时间 分钟	Ar Pa	时间 分钟		
实施例7	1.7	150	0.87	0.54	0.09	0.6	1.0	0.9	-25	-10
实施例8	1.3	150	0.87	0.54	0.09	0.9	1.0	0.6	-25	-10

[0103] 此处,实施例7和实施例8的层叠单元重复数均设定为400。

[0104] [表6]

[0105]

	基底层 膜厚 μm	基底层覆膜结构 **		微晶尺寸、nm			层叠单元 厚度 nm	T/S
		结晶相	最大峰面	CrN	Cr	和(S)		
实施例7	26.9	CrN, Cr	CrN(200)	20.0	18.9	38.9	67.25	1.7
实施例8	23.4	CrN, Cr	CrN(200)	24.6	29.2	53.8	58.5	1.1

[0106] \*\*在X射线衍射图上,不能够区分CrCN与CrN的峰。此处,设定为CrN。

[0107] [表7]

	基底层的 表面粗糙度 Ra(μm)	中间层 (Cr)			非晶硬质碳膜			
		电弧电流 A	偏压 V	时间 分钟	电弧电流 A	偏压、V		时间 分钟
						起始时	成膜	
实施例1	0.022	50	0	30	80	-800	-100	50
实施例2	0.035	50	0	10	80	-800	-100	40

[0109] [表8]

	中间层		非晶硬质碳膜		粘附性
	厚度 μm	厚度 μm	氢含量 原子%	表面粗糙度 Ra, μm	
实施例7	0.25	0.9	0.5	0.03	◎
实施例8	0.08	0.7	0.8	0.04	◎

[0111] 实施例7和8的以CrCN/Cr层叠膜为基底层的覆盖有非晶硬质碳膜的活塞环如图3所示,基底层最外表面的组织呈现为包含CrCN与Cr的复合组织,另外,其为氢含量为0.5原子%和0.8原子%的非晶硬质碳膜,且显示出极其优良的粘附性。

[0112] 实施例9~12

[0113] 实施例9~12以CrN/TiN层叠膜代替CrN/Cr层叠膜作为基底层而形成。关于AIP,将纯度99.9%的金属铬阴极(13)与纯度99.9%的金属钛用于靶,利用轰击处理对活塞环外周面进行清洗后,导入纯度99.999%的N<sub>2</sub>气体,在各阴极(13、14)的电弧电流、施加于被处理物的偏压、台旋转速度等表9所示的成膜条件下进行。

[0114] [表9]

[0115]

	母材表面粗糙度 Rz, $\mu\text{m}$	电弧电流, A		N <sub>2</sub> 气体分压 Pa	偏压 V	台转速 rpm	成膜时间 分钟
		Cr 阴极	Ti 阴极				
实施例9	1.3	120	130	2.7	-9	2	360
实施例10	0.9	160	130	4	-12	2	340
实施例11	1.8	160	170	4	-12	1	270
实施例12	0.7	120	170	4	-9	0.5	400

[0116] 关于实施例9~12的CrN/TiN层叠膜的基底层,从一部分的活塞环中抽出样品进行膜厚测定和X射线衍射测定。结果示于表10。基底层的膜厚为20.9 $\mu\text{m}$ ~29.8 $\mu\text{m}$ 、CrN的微晶尺寸为13.3nm~24.3nm、TiN的微晶尺寸为15.2nm~28.5nm、层叠单元厚度为29.0nm~149.0nm。T/S处于1.0~3.4的范围,特别是实施例9~11的CrN层的膜厚与TiN层的膜厚是接近于各微晶尺寸的值。

[0117] [表10]

[0118]

	基底层膜厚 $\mu\text{m}$	基底层叠膜结构 **		微晶尺寸, nm			层叠单元厚度 (T), nm	T/S
		结晶相	最大峰面	CrN	TiN	和(S)		
实施例9	20.9	CrN, TiN	TiN(200)	13.3	15.2	28.5	29.0	1.0
实施例10	27.7	CrN, TiN	CrN(200)	20.1	15.5	35.6	40.7	1.1
实施例11	25.9	CrN, TiN	CrN(200)	24.3	26.5	50.8	95.9	1.9
实施例12	29.8	CrN, TiN	TiN(200)	15.9	28.5	44.4	149.0	3.4

[0119] 对于基底层形成后的磨光、中间层和非晶硬质碳膜的形成,也以与实施例1同样的方式进行。表11中示出了中间层和非晶硬质碳膜的成膜条件,表12中示出了关于中间层的厚度、非晶硬质碳膜的厚度、非晶硬质碳膜中的氢含量以及粘附性的测定结果。中间层的厚度为0.18 $\mu\text{m}$ ~0.33 $\mu\text{m}$ ,非晶硬质碳膜的厚度为0.8 $\mu\text{m}$ ~1.2 $\mu\text{m}$ ,氢含量为0.7~1.2原子%,粘附性在实施例9~11中也极其良好。

[0120] [表11]

[0121]

	基底层的表面粗糙度 Ra( $\mu\text{m}$ )	中间层 (Cr)			非晶硬质碳膜			
		电弧电流 A	偏压 V	时间 分钟	电弧电流 A	偏压, V		时间 分钟
						起始时	成膜	
实施例9	0.037	50	0	25	80	-800	-100	60
实施例10	0.028	50	0	40	80	-800	-100	75
实施例11	0.044	50	0	30	80	-800	-100	70
实施例12	0.020	50	0	20	80	-800	-100	50

[0122] [表12]

	中间层	非晶硬质碳膜			粘附性
	厚度 μm	厚度 μm	氢含量 原子%	表面粗糙度 Ra、μm	
[0123] 实施例9	0.21	1.0	1.2	0.06	◎
实施例10	0.33	1.2	0.9	0.04	◎
实施例11	0.25	1.1	1.1	0.05	◎
实施例12	0.18	0.8	0.7	0.03	○

[0124] 实施例13~16

[0125] 就实施例13~16而言,在实施例9~12的剩余的活塞环中,除了形成金属Ti中间层代替金属Cr中间层以外,以与实施例9~12同样的方式,进行中间层和非晶硬质碳膜的形成。表13中示出了成膜条件,表14中示出了关于中间层的厚度、非晶硬质碳膜的厚度、非晶硬质碳膜中的氢含量以及粘附性的测定结果。中间层的厚度为0.13μm~0.23μm,非晶硬质碳膜的厚度为0.8μm~1.2μm,氢含量为0.8~1.2原子%,粘附性在实施例13~15中也极其良好。

[0126] [表13]

	基底的表面粗糙度 Ra(μm)	中间层 (Ti)			非晶硬质碳膜			
		电弧电流 A	偏压 V	时间 分钟	电弧电流 A	偏压, V		时间 分钟
						起始时	成膜	
[0127] 实施例13	0.035	60	0	25	80	-800	-100	60
实施例14	0.029	60	0	40	80	-800	-100	75
实施例15	0.040	60	0	30	80	-800	-100	70
实施例16	0.023	60	0	20	80	-800	-100	50

[0128] [表14]

	中间层	非晶硬质碳膜			粘附性
	厚度 μm	厚度 μm	氢含量 原子%	表面粗糙度 Ra、μm	
[0129] 实施例13	0.16	1.0	1.1	0.04	◎
实施例14	0.23	1.2	0.8	0.05	◎
实施例15	0.19	1.1	1.2	0.03	◎
实施例16	0.13	0.8	0.9	0.04	○

[0130] 实施例17和18

[0131] 就实施例17和18而言,在实施例1的剩余的活塞环中,使用UMS装置代替AIP装置进行金属中间层与非晶硬质碳膜的形成。UMS装置安装有4源溅射靶,并且具有DC脉冲偏置电源作为偏置电源。实施例17使用在UMS装置内安装的2个Cr溅射靶在0.1Pa的Ar气氛中形成金属Cr中间层后,导入C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>气体(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>+Ar)比:30%)并通过CVD形成含有氢的非晶硬质碳膜。此处,成膜时间为4小时,UBM线圈电流为1A,靶功率为5kW、(Ar+C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)的气体压力为

0.3Pa, 偏压为-1000V, 脉冲频率为1kHz, 一个脉冲周期中的偏压的开关比为30%。另外, 实施例18在UMS装置内安装2个Cr溅射靶、2个W-C溅射靶, 形成含有钨的非晶硬质碳膜来代替实施例17的含有氢的非晶硬质碳膜。除了设定实施例18中的成膜时间为18小时以外, 成膜条件设定为与实施例17相同。表15中示出关于中间层的厚度、非晶硬质碳膜的厚度、非晶硬质碳膜中的氢含量以及粘附性的测定结果。中间层的厚度为0.8 $\mu\text{m}$ ~0.9 $\mu\text{m}$ , 非晶硬质碳膜的厚度在实施例17中为4.3 $\mu\text{m}$ 、在实施例18中为16.2 $\mu\text{m}$ , 氢含量在实施例17中为31.2原子%, 在实施例18中为20.8原子%, 表面粗糙度均为0.01 $\mu\text{m}$ 且极其良好, 粘附性也极其良好。

[0132] [表15]

[0133]	中间层	非晶硬质碳膜				粘附性
	厚度 $\mu\text{m}$	厚度 $\mu\text{m}$	氢含量 原子%	W含量 原子%	表面粗糙度 Ra, $\mu\text{m}$	
实施例17	0.8	4.3	31.2	-	0.01	◎
实施例18	0.9	16.2	20.8	14.1	0.01	◎

[0134] 比较例1

[0135] 省略实施例1的形成基层的工序, 在与SWOSC-V相当的材料实施例1中使用的活塞环上, 以与实施例1同样的方式, 直接覆盖中间层和非晶硬质碳膜。但是, 活塞环母材的表面粗糙度调节至以Ra计为0.03 $\mu\text{m}$ 。中间层的厚度为0.26 $\mu\text{m}$ 、非晶硬质碳膜的厚度为0.8 $\mu\text{m}$ 、氢含量为0.8原子%、粘附性评价为膜产生显著剥离的×评价。

[0136] 比较例2

[0137] 除了使用包含单层CrN的基层代替实施例1的包含CrN/Cr层叠膜的基层以外, 以与实施例1同样的方式, 制作覆盖有非晶硬质碳膜的活塞环。基层的厚度为23 $\mu\text{m}$ , 中间层的厚度为0.25 $\mu\text{m}$ , 非晶硬质碳膜的厚度为0.8 $\mu\text{m}$ , 氢含量为0.7原子%, 粘附性评价为△。

[0138] 比较例3

[0139] 作为摩擦损耗评价用的比较例, 以上述比较例2的包含CrN单层的基层为最外表面, 制作未覆盖中间层和非晶硬质碳膜的活塞环。

[0140] (摩擦损耗的评价)

[0141] 关于实施例1、7、9和比较例3, 安装至浮动衬套式摩擦测定用发动机中, 通过测定摩擦平均有效压力(Friction Mean Effective Pressure:FMEP)评价摩擦损耗。作为对象材料的气缸衬套设定为铸铁, 面粗糙度设定为以Ra计0.2 $\mu\text{m}$ 。另外, 第二道环和油环使用现有的环。图5为表示用于评价的浮动衬套式摩擦测定用发动机的结构的图。利用与气缸(23)结合的载荷测定用传感器(24), 测定安装在活塞(22)上的活塞环(21)在上下方向上滑动时施加在气缸衬套上的摩擦力。试验条件设定为发动机转数:1500rpm、负载:15N·m、润滑油温度:90℃、冷却水温度:100℃。将仅具有CrN膜的比较例3的FMEP设为100时, 实施例1、7和9中测定的FMEP分别为91、89、93, 通过非晶硬质碳膜, FMEP减少了7~11%。需要说明的是, 顶环、第二道环和油环的张力设定为6N、5N和20N。

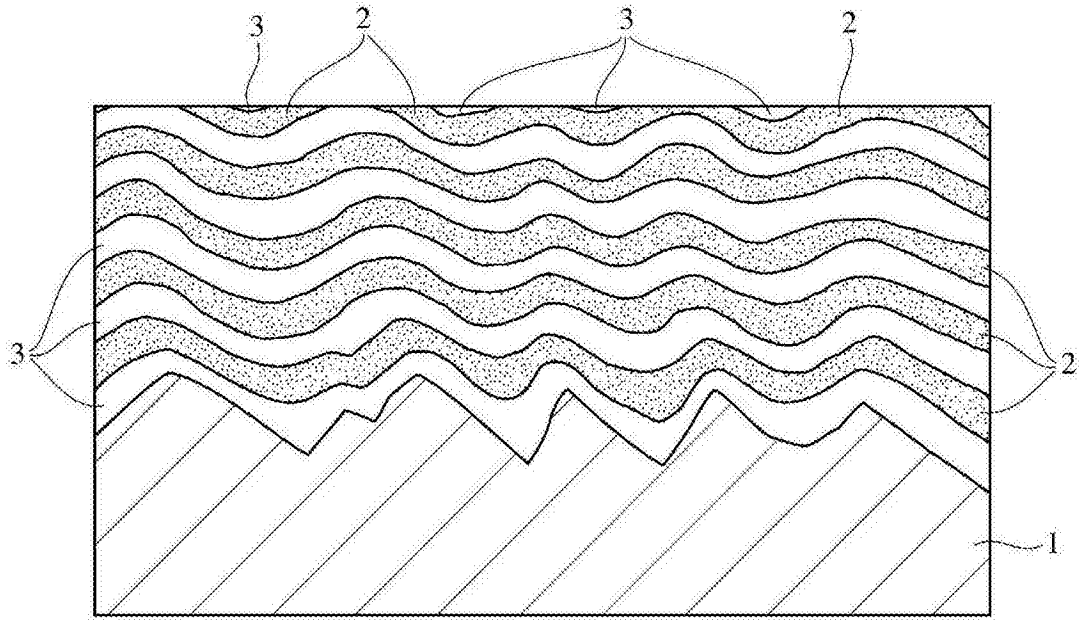


图1

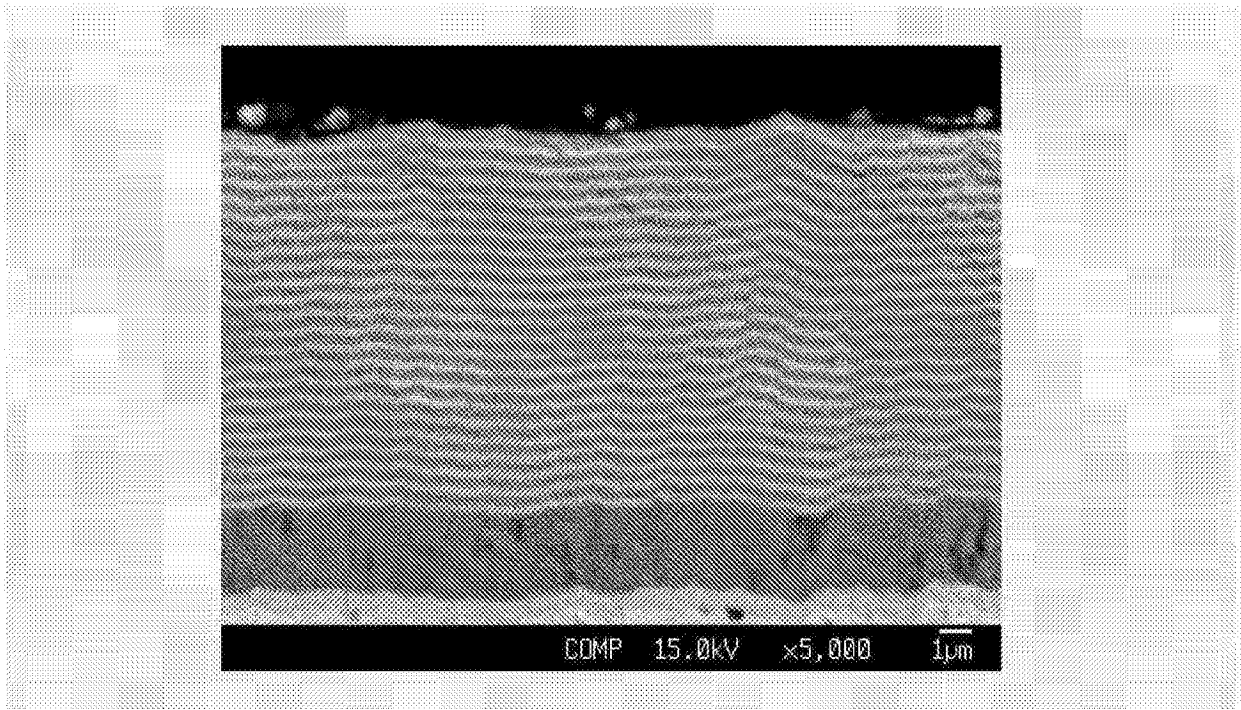


图2

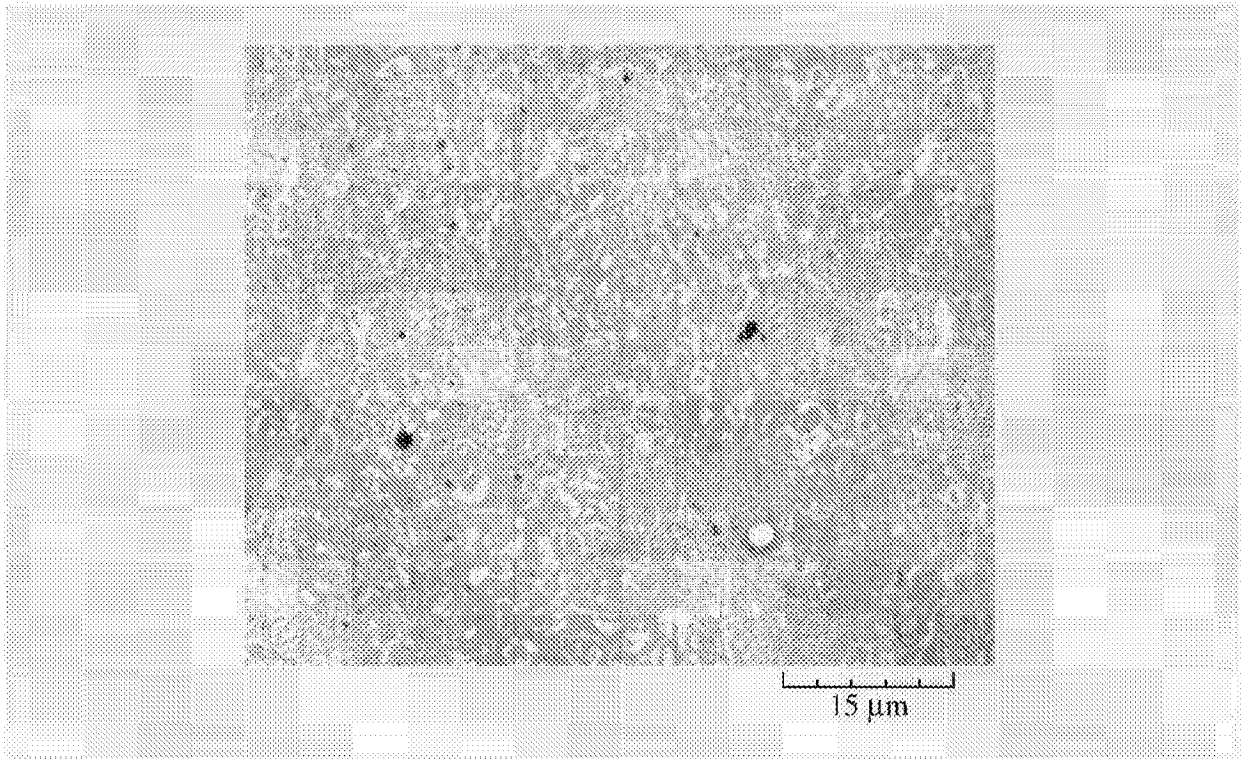


图3

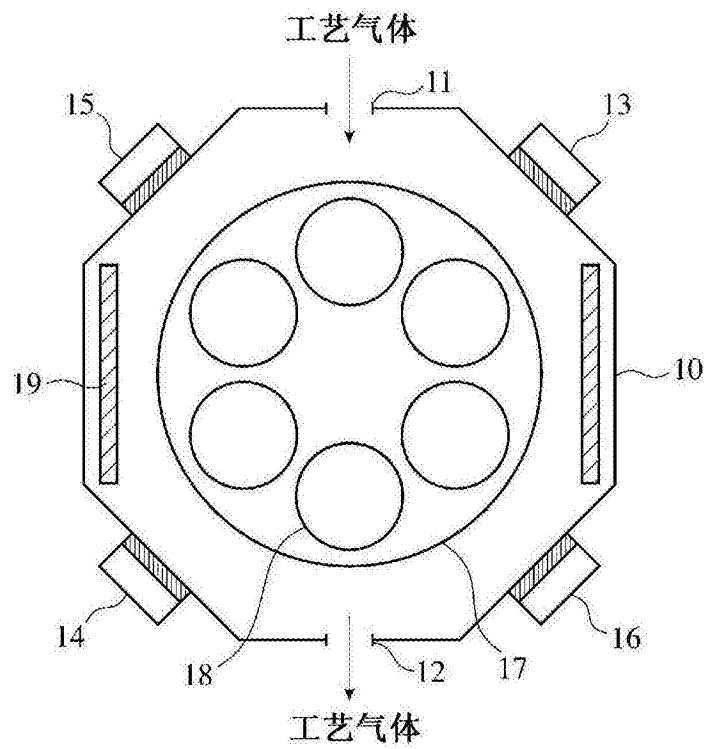


图4

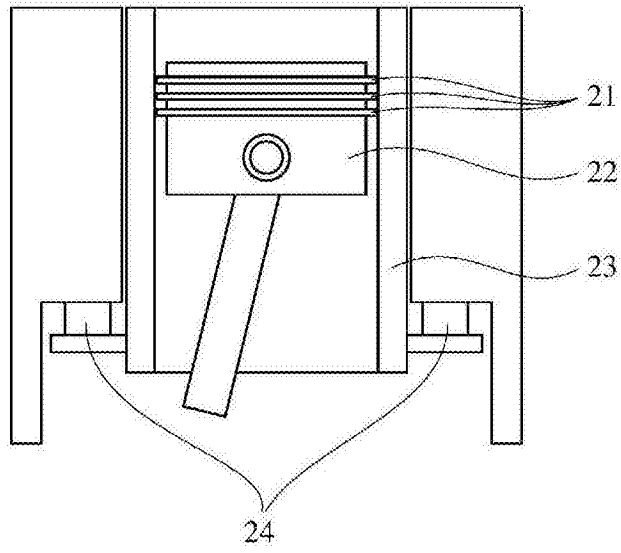


图5