

(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
2017年1月26日(26.01.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/014139 A1

- (51) 国際特許分類:
F16J 9/26 (2006.01) *F02F 5/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/070809
- (22) 国際出願日: 2016年7月14日(14.07.2016)
- (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 2015-142692 2015年7月17日(17.07.2015) 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: 島 祐司(SHIMA Yuji); 〒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 橋馬(TAKAISHI Kitsuma); 〒1620825 東京都新宿区神楽坂6丁目67 神楽坂F N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.

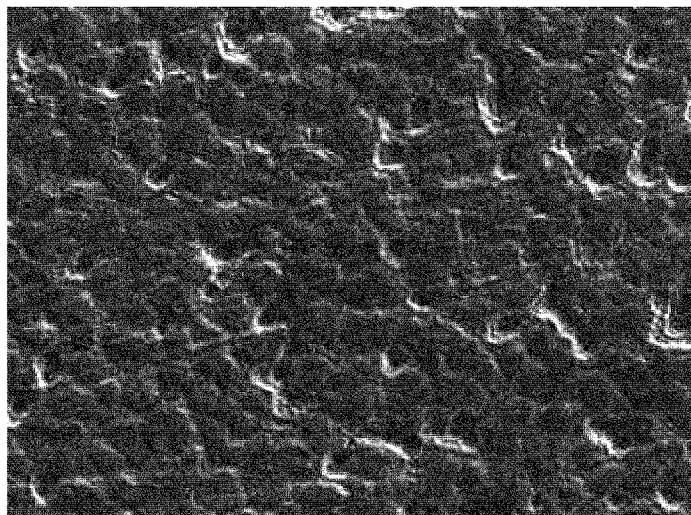
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), 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))

(54) Title: PISTON RING AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: ピストンリング及びその製造方法



10 µm

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide: a piston ring with which aluminum adhesion can be prevented over long periods even when used in a high temperature, high pressure environment and which exhibits excellent side surface abrasion resistance; and a manufacturing method therefor. By forming a nitride layer on the upper and/or lower side surface of the piston ring and then applying a phosphate chemical conversion treatment, the nitride layer is made to comprise granular and/or worm-shaped surface forms.

(57) 要約: 高温、高圧の環境下で使用されても、長期に亘ってアルミ凝着を防止でき、優れた側面耐摩耗性を示すピストンリング及びその製造方法を提供するため、ピストンリングの少なくとも上下側面の一方に窒化層を形成し、さらにリン酸塩化成処理を施すことによって、前記窒化層が粒状及び芋虫状表面形態の少なくとも一つを含むようにする。



WO 2017/014139 A1

明 細 書

発明の名称：ピストンリング及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、内燃機関用ピストンリングに関し、特に、ピストンリング側面の耐摩耗性に優れたピストンリング及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 内燃機関においては、高出力化、高耐久化、燃費向上等の技術的向上が求められている。高出力化の技術向上策は、結果的にエンジン内の温度及び圧力を上昇させる。特に高温、高圧の環境下で使用されるトップリングには、外周摺動面の耐摩耗性だけでなく、側面の耐摩耗性の向上も強く求められるようになってきている。

[0003] ピストンリング側面の耐摩耗性は、アルミピストンとの組合せによるアルミ凝着に密接に関係している。特許文献1は、ピストンリング側面へのアルミの付着を防止することを目的に、ピストンリングの少なくとも下面上に、下地皮膜としてのリン酸塩皮膜又は四三酸化鉄皮膜を施し、その上に固体潤滑剤を含有する耐熱・耐摩耗性樹脂皮膜を形成したピストンリングを開示している。上記下地皮膜は、樹脂皮膜の密着度を高めるために施されると教示されている。また、特許文献2は、特許文献1に教示されたリン酸塩皮膜又は四三酸化鉄皮膜の下地皮膜がピストンリングの疲労強度を低下させるという問題点を指摘し、リン酸塩皮膜又は四三酸化鉄皮膜の代わりに窒化層を形成し、その上に固体潤滑材を含有する耐熱・耐摩耗性樹脂皮膜を形成することを特徴とするピストンリングを開示している。

[0004] 固体潤滑材を含有する耐熱・耐摩耗性樹脂皮膜については、上記特許文献1及び2では、四フッ化エチレン樹脂、オキシベンゾイルポリエステル樹脂、ポリアミドイミド樹脂、特許文献3では、ポリアミドイミドー二酸化珪素ハイブリッド材料、ポリイミドー二酸化珪素ハイブリッド材料を用いることが開示されている。

- [0005] また、特許文献4は、潤滑剤を含有する耐熱・耐摩耗性樹脂皮膜に代えて優れた耐アルミ凝着性を発揮する皮膜として、特に、Si、Cr、Tiの群から選択された1種又は2種以上の元素を0.5原子%以上5.0原子%未満含有した硬質炭素皮膜を開示している。
- [0006] しかし、上記の樹脂皮膜は、初期のアルミ凝着防止には効果的であるものの、耐摩耗性が絶対的に低く、長期的に耐アルミ凝着性を発揮するまでには至っていない。また、硬質炭素皮膜も寿命の観点では樹脂皮膜より優れているものの、コストを考慮すると、どんな場面でも実用に供せる状況にないのが実情である。
- [0007] 上記のような技術的背景から、ピストンリング側面に窒化層を形成して耐摩耗性を確保することが一般的になってきている。その点、窒化層が容易に形成される窒化物形成元素の多いマルテンサイト系ステンレス鋼（例えば、SUS440B（17%Cr系）やSUS420J2（13%Cr系））は便利に使用されるが、シリコン・クロム鋼のような低合金鋼には、十分な窒化が入りにくいという付随する課題も存在する。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：実開昭60-82552号公報
特許文献2：特開平1-307568号公報
特許文献3：特開2004-68815号公報
特許文献4：特開2007-162574号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0009] 本発明は、高温、高圧の環境下で使用されても、長期に亘ってアルミ凝着を防止でき、優れた側面耐摩耗性を示す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] 本発明者は、ピストンリングにリン酸塩化成処理皮膜を形成するとき、リン酸イオンによる鋼材のエッチング反応でFeが局部的に溶出することに着目して鋭意研究した結果、リン酸塩化成処理皮膜の下にある母材が、ピストンリング側面摺動部のオイル溜まりに適したサイズと深さを有する表面形態となることを発見した。さらに、その表面を所定の硬度と圧縮残留応力を有する窒化層とすることによってピストンリングの疲労強度も改善し、長期に亘ってアルミ凝着を防止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、少なくとも上下側面の一方に窒化層を形成した鋼製のピストンリングであって、前記窒化層が粒状及び芋虫状表面形態の少なくとも一つを含むことを特徴とする。前記粒状表面形態の粒径及び前記芋虫状表面形態の短径の平均径は3~40 μm の範囲内にあることが好ましく、前記窒化層の表面粗さ曲線の最大高さRz (JIS B0601-2001) は2.5~6 μm であることが好ましい。
- [0012] もちろん、前記窒化層の上にリン酸塩化成処理皮膜が載っていてもよい。また、前記リン酸塩化成処理皮膜はリン酸亜鉛カルシウム皮膜であることが好ましい。
- [0013] 前記窒化層を形成するピストンリングの母材は、C、Si、Mn、Crを必須合金元素、Mo、V、Bを選択合金元素として含む鋼よりなり、前記必須合金元素の組成が、質量%で、C : 0.45~0.65%、Si : 0.15~0.35%、Mn : 0.65~1.00%、Cr : 0.60~1.10%であり、前記選択合金元素の組成が、質量%で、Mo : 0.35%未満、V : 0.25%未満、B : 0.001%未満であり、前記必須合金元素と前記選択合金元素の組成和が質量%で3.0%未満であることが好ましい。
- [0014] 前記窒化層は、最表面から30 μm の深さまで、硬度は700 HV0.05以上であることが好ましく、深さ方向の硬度減少率は3 HV0.05/ μm 以下であることが好ましい。
- [0015] 前記母材の硬度は窒化処理前の硬度の90~100%であることが好ましい。
- [0016] また、本発明のピストンリングの製造方法は、鋼製の線材からピストンリング成形後に、少なくとも上下側面の一方に窒化処理を行い、さらにリン酸

塩化成処理を行うことを特徴とする。前記リン酸塩化成処理は、リン酸亜鉛カルシウム処理であることが好ましく、前記リン酸亜鉛カルシウム処理は処理温度75～95℃及び全酸度30～55ポイントの条件で行われることが好ましい。

発明の効果

[0017] 本発明のピストンリングの側面は、硬質の窒化層が形成され、さらにリン酸塩化成処理が行われているので、リン酸塩化成処理皮膜が消失しても、ピストンリング側面摺動部のオイル溜まりに適したサイズと深さを有する表面形態を有するので、優れた潤滑機能によりアルミ凝着を防止することができる。この潤滑機能に優れた硬質の窒化層は優れた耐摩耗性を示し、また疲労強度を維持し、アルミ凝着に係る側面摩耗を長期に亘って抑制することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]エンジン試験後の実施例1のピストンリング側面の表面形態を示す写真である。

[図2]エンジン試験後の比較例1のピストンリング側面の表面形態を示す写真である。

[図3]エンジン試験後の比較例2のピストンリング側面の表面形態を示す写真である。

[図4]エンジン試験後の実施例5のピストンリング側面の表面形態を示す写真である。

[図5]エンジン試験後の比較例4のピストンリング側面の表面形態を示す写真である。

[図6]リング疲労試験機の動作機構を示す図である。

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、少なくとも上下側面の一方に窒化層を形成した鋼製のピストンリングであって、前記窒化層が粒状及び芋虫状表面形態の少なくとも一つを含むことを特徴とする。所定のサイズを有する粒状及び／

又は芋虫状表面形態は、リン酸塩化成処理における窒化拡散層からのエッチング反応によるFeの局部的溶出、及びリン酸塩結晶の核形成と結晶成長に関係し、結果として表面に形成されたリン酸塩結晶の形態及びサイズに依存して形成される。リン酸塩の種類や処理条件等により、結晶形態は、針状、葉状、柱状、板状、粒状等、様々な形態を取り得るが、リン酸塩化成皮膜直下の母材の窒化拡散層の表面形態は、粒状及び／又は芋虫状の表面形態となる。

[0020] 図1～図5は、後に説明する実施例及び比較例のエンジン試験後のピストンリング側面の表面形態を示す写真である。図2は窒化層のみでリン酸塩化成処理を施さなかったピストンリング側面の表面形態で、比較的平滑な表面を示している。一方、図1及び図3～5はリン酸塩化成処理を施したピストンリング側面の表面形態で、もともと存在したリン酸塩結晶皮膜がエンジン試験の初期段階で摩耗し、消失した状態を示している。図1、4及び5は窒化拡散層自体が粒状及び／又は芋虫状表面形態を含んでいる。ここで、図3では、窒化処理を施していないものの、リン酸塩化成処理を施すことによって、図1と類似の表面形態が得られている。図4及び図5は、図1又は図3の粒状及び／又は芋虫状表面形態が微細化したものである。

[0021] 芋虫状の表面形態は、粒状の表面形態が繋がったものと捉えることができ、その意味で、芋虫状表面形態の短径は粒状表面形態の粒径に対応する。粒状表面形態の粒径及び芋虫状表面形態の短径の平均径は3～40 μm の範囲内にあることが好ましい。5～35 μm の範囲内にあることがより好ましく、10～35 μm の範囲内にあることがさらに好ましい。また、粒状及び／又は芋虫状表面形態の凹凸の程度は、表面粗さ曲線のパラメーターで評価すれば、JIS B0601-2001の最大高さRzで2.5～6 μm であることが好ましい。Rzは2.5～5.5 μm であることがより好ましく、2.5～5.0 μm であることがさらに好ましい。

[0022] 本発明のピストンリングは、側面の窒化層の表面形態に特徴を有するものであるが、その表面形態を形成するための手段である化成処理により形成したリン酸塩化成処理皮膜は、ピストンリングが使用される際、窒化層の上に

載っていることが好ましい。リン酸塩化成処理皮膜はなじみ層として機能し、リン酸塩化成処理皮膜が存在することにより、初期の側面気密性が確保される。

[0023] また、ピストンリングに使用されているリン酸塩化成処理には、リン酸亜鉛系、リン酸亜鉛カルシウム系、リン酸マンガン系等がある。上記表面形態のサイズを考慮すると、本発明のリン酸塩化成処理皮膜は、リン酸塩カルシウム皮膜であることが好ましい。

[0024] 本発明のピストンリングは、経済的側面から、低合金鋼を用いて実施されることが好ましい。その点、本発明のピストンリングの母材は、C、Si、Mn、Crを必須合金元素、Mo、V、Bを選択合金元素として含む鋼よりなり、前記必須合金元素の組成が、質量%で、C：0.45～0.65%、Si：0.15～0.35%、Mn：0.65～1.00%、Cr：0.60～1.10%であり、前記選択合金元素の組成が、質量%で、Mo：0.35%未満、V：0.25%未満、B：0.001%未満であり、前記必須合金元素と前記選択合金元素の組成和が質量%で3.0%未満であることが好ましい。この鋼材は、本発明者が、特願2014-10493において提案した鋼材であって、合金元素の組成和を質量%で3.0%未満に制限しているので、良好な加工性と熱伝導に優れたピストンリングとすることができる。また、マトリックス中のSiを低減したことに加え、熱処理によりCを炭化物として析出し、さらには残った粒内のCを結晶粒界（旧オーステナイトの結晶粒界）に偏析させ、結晶粒内の窒素（N）の拡散係数を向上させている。このことにより、低合金鋼であるにもかかわらず、所定の硬度を有する窒化拡散層の深さが増加し、耐摩耗性に優れた窒化層を得ることを可能にしたものである。

[0025] 熱処理によりCが炭化物として析出すると、母材中の溶質としてのCが少なくなり、またCが結晶粒界（オーステナイト結晶粒界）に濃化すれば結晶粒内に固溶するCも少なくなる。Cを炭化物として析出するためには、焼鈍により球状セメンタイトとして析出させることが好ましく、焼鈍はFe-C状態図のAc1点以下の温度600～720℃で30～240分間行うのが好ましい。この焼鈍は、上記鋼材の熱間圧延後の線材の伸線・熱処理工程（パテンチング処理やオイルテ

ンパー処理を含む）の中で行うことが好ましい。球状化セメントを析出させる場合は、オイルテンパー処理は、炭化物が全て溶け込まないような温度と時間に設定する必要がある、焼入工程は820～980℃の温度で数十秒～数分（例えば、30秒～3分）の加熱をした後に行い、焼戻工程は440～500℃の温度で数十秒～数分（例えば、30秒～3分）程度行うのが好ましい。さらに、歪取り熱処理はピストンリングの成形加工により導入された歪みによる変形を回避するために行われるものであるが、この熱処理中にCが結晶粒界に濃化し、Bと同様に粒界凝集エネルギー（grain-boundary cohesive energy）が高くなって粒界を強化する。歪取り熱処理は、母材の硬度が大きく軟化しない限り高い熱処理温度で行うことが好ましい。具体的には、420～480℃で行うことが好ましい。なお、炭化物として固定されたCは、後の窒化中にNを吸収することにより（炭窒化物→窒化物と変化して）放出され、放出されたC原子が結晶粒界に濃化、凝集するので、窒化処理後には結晶粒界のCはより顕在化することになる。

[0026] 上記鋼材に窒化処理を施すと最表面に化合物層が形成されるが、本発明のピストンリングでは、化合物層を除去して、窒化層の最表面が拡散層から構成されるようにする。後に説明するリン酸塩化成処理皮膜が残存する場合、本発明で定義する窒化層の最表面は窒化層とリン酸塩化成処理皮膜の界面を意味する。窒化拡散層が耐摩耗性に優れた摺動面として機能するためには、上記の粒状及び／又は芋虫状表面形態を持つことに加え、硬度がビッカース硬度で、700 HV0.05以上の拡散層、好ましくは700～900 HV0.05の拡散層が30 μm 以上あることが好ましい。40 μm 以上あればより好ましく、50 μm 以上であればさらに好ましい。また、窒化層は深さ方向にも均質であることが好ましく、最表面から30 μm の深さまで、深さ方向の硬度減少率は3 HV0.05/ μm 以下であることが好ましい。2 HV0.05/ μm 以下であればより好ましく、1 HV0.05/ μm 以下であればさらに好ましい。深さ方向の硬度減少率をできるだけ小さくするためには、結晶粒内の窒素の拡散係数を高くすることが必要である。

[0027] また、窒化処理を行うにあたっては、母材が軟化しないように注意する必

要がある。本発明のピストンリングにおいて、母材は所定の硬度（例えば、400～500 HV1）を持つ必要があるが、許容される軟化の程度は、母材の硬度が窒化処理前の硬度の90～100%であることが好ましい。92～100%であることがより好ましく、94～100%であることがさらに好ましい。母材の軟化を上記の程度に抑えるためには、窒化処理を焼戻温度の±30℃以内の温度で行うことが好ましい。

[0028] 本発明のピストンリングにおいて、窒化層は上下側面の少なくとも一つに形成される。もちろん、ピストンリング全面に形成されてもよいが、外周摺動面については、窒化層の上に、又は窒化層なしに、CrN、TiN、DLC等の用途に応じた硬質皮膜を形成することができる。

[0029] 本発明のピストンリングの製造方法は、鋼製の線材からピストンリングを成形後に、少なくとも上下側面の一方に窒化処理を行い、さらにリン酸塩化成処理を行うことを特徴とする。窒化処理は、ガス窒化に限らず、塩浴窒化やプラズマ窒化によっても形成することができる。最表面の化合物層の形成を回避するという観点では、プラズマ窒化が好ましく使用できる。窒化処理したピストンリング側面について、最表面に化合物層が存在すればそれを除去し、寸法、平行度、表面粗さを、微調整した後、リン酸塩化成処理を行う。リン酸塩化成処理としては、リン酸亜鉛処理、リン酸亜鉛カルシウム処理、リン酸マンガン処理のいずれも適用できるが、本発明のピストンリングに形成した窒化層が、所定のサイズの粒状及び／又は芋虫状表面形態を有するようになるには、リン酸亜鉛カルシウム処理が好ましい。また、所定のリン酸塩結晶の生成及び成長が得られるよう、リン酸塩化成処理条件として、処理温度、及び薬剤濃度を代表した全酸度を制御することが好ましい。リン酸亜鉛カルシウム処理の場合、処理温度75～95℃、及び全酸度30～55ポイントの条件とすることが好ましい。

実施例

[0030] 実施例1及び比較例1～2

材料組成が、質量%で、C : 0.52%、Si : 0.27%、Mn : 0.81%、Cr : 0.95%

、V：0.18%、残部がFe及び不可避免の不純物である鋼材を10 kg真空誘導溶解炉を用いて溶製した。熱間加工を経て直径10 mmφの線状素材にし、さらに伸線して最終的に厚さ2.3 mm、幅1.0 mmの断面形状が矩形の線材を準備した。ここで、伸線工程の途中に700℃、60分の焼鈍工程を挟んだ。また、オイルテンパー処理は、930℃、45秒の加熱から60℃へのオイル焼き入れと、470℃、60秒の焼き戻しからなる処理とした。上記の線材から呼称径73 mmφの圧力リングを150本成形し、450℃、60分の歪取り熱処理を行った。さらに、外周面にイオンプレーティングによるCrN皮膜を形成した。

[0031] 実施例1及び比較例1の圧力リング100本については、上下側面及び内周面にガス窒化による窒化層を形成した。窒化条件は、500℃、180分とし、また、窒化前の母材の硬度を測定しておいた。また、窒化層最表面の化合物層は研削により除去した。

[0032] 次に、実施例1の圧力リング50本、及び、窒化層を形成しなかった比較例2の圧力リング50本につき、リン酸亜鉛カルシウム系の化成処理を、処理温度85℃、処理時間5時間、全酸度35ポイントの条件で実施し、上下両側面及び内周面にリン酸亜鉛カルシウム系の皮膜を被覆した。

[0033] [1] 窒化層の硬度の測定

実施例1及び比較例1の圧力リングを切断し、断面を鏡面研磨後、側面の窒化層について、窒化拡散層と化成処理皮膜の界面（比較例1では最表面）より20 μmの位置から20 μm毎に100 μmの深さまで、マイクロビッカース硬度（HV0.05）の測定を行った。また、得られた結果から、20～40 μmの間の硬度減少率と40～60 μmの間の硬度減少率を計算により求めた。結果を表1に示す。なお、実施例1及び比較例1の母材の硬度は、平均値で438 HV1であり、窒化前の硬度の平均値463 HV1に対し、94.6%であった。

[0034] [表1]

	窒化層の硬度、HV0.05(表面からの深さ)					硬度減少率、HV0.05/μm	
	20 μm	40 μm	60 μm	80 μm	100 μm	20～40 μm	40～60 μm
実施例 1	791	773	738	692	592	0.9	1.75
比較例 1	803	788	745	718	702	0.75	2.15

[0035] [2] 疲労強度試験

特許文献2で指摘されたリン酸塩皮膜がピストンリングの疲労強度を低下させるという問題点を考慮し、本発明の窒化拡散層の上に形成されたリン酸塩皮膜の疲労強度への影響を確認するため、図6のリング疲労試験機を用いて疲労試験を行った。疲労試験は、合口両端を切断して自由合口寸法を広げたピストンリングを、リング呼称径迄閉じた状態で試験機にセットし、この状態からさらに閉じ方向に、偏心カムによって負荷応力分のストロークを繰り返し与えることによってリングを折損させ、折損時の応力負荷回数を求めるものである。疲労強度は「S-N線図において繰り返し回数10⁷回まで折損しない最大応力」として定義され、呼称径迄閉じたときの応力 (f_2) と負荷応力の和となる。実施例1及び比較例1～2の圧力リングは、 f_2 が307 MPaであり、疲労強度は、実施例1が980 MPa、比較例1が985 MPa、比較例2が730 MPaであった。すなわち、窒化層の上にリン酸塩化成処理を施した圧力リング（実施例1）は、化成処理なしの圧力リング（比較例1）と疲労強度が同程度であるのに対し、窒化層を形成することなくリン酸塩化成処理を施した圧力リング（比較例2）は、疲労強度が約25%低下していることが分かった。

[0036] [3] エンジン試験

実施例1の圧力リングをトップリングとして、1.5リットル4気筒のガソリンエンジンを用いて、第1気筒及び第2気筒に実施例1の圧力リング、第3気筒に比較例1の圧力リング、第4気筒に比較例2の圧力リングを装着し、所定の運転条件で300時間のエンジン試験を行った。セカンドリング及びオイルリングは、当該エンジン用の既存のリングを使用した。トップリングの下側面摩耗量を測定した結果、実施例1が平均で1.7 μm 、比較例1が14 μm 、比較例2が1.0 μm であった。トップリング側面に窒化層が存在してもリン酸塩化成処理を行わなかった場合は、耐摩耗性が著しく低下したのに対し、ピストンリング側面に窒化層が存在しなくてもリン酸塩化成処理を施した場合は、優れた耐摩耗性を示した。

[0037] 図1～3は、エンジン試験終了後のトップリング下側面を走査電子顕微鏡（S

EM)で観察したもので、下側面の表面形態を示している。実施例1(図1)及び比較例2(図3)は、最表面にあったリン酸亜鉛カルシウム結晶が摩耗し、消失した後の表面形態であるが、表面の窒化拡散層は比較的粗い凹凸を有する粒状及び／又は芋虫状表面形態を呈している。一方、比較例1(図2)は窒化層のみ形成されていたもので、表面は平滑である。実施例1及び比較例2について、粒状表面形態の粒径及び芋虫状表面形態の短径を計測し平均すると、実施例1は $18\mu\text{m}$ 、比較例2は $20\mu\text{m}$ であった。また、表面粗さ曲線の最大高さ R_z は、実施例1が $3.4\mu\text{m}$ 、比較例2が $4.8\mu\text{m}$ であった。

[0038] 実施例2～3及び比較例3

リン酸亜鉛カルシウム系の化成処理を、それぞれ全酸度を40～60ポイントの間で変化させた以外は実施例1と同様にして、実施例2～3(全酸度は、それぞれ40ポイント、50ポイント)及び比較例3(全酸度60ポイント)の圧力リングを作製した。

[0039] 実施例4～5及び比較例4

化成処理をリン酸マンガン系に変更し、それぞれ全酸度を5～35ポイントの間で変化させた以外は実施例1と同様にして、実施例4～5(全酸度はそれぞれ35ポイント、20ポイント)及び比較例4(全酸度は10ポイント)の圧力リングを作製した。

[0040] 実施例6

材料組成が、質量％で、C : 0.60%、Si : 1.35%、Mn : 0.70%、Cr : 0.73%、残部がFe及び不可避免的不純物である鋼材からなり、厚さ2.3 mm、幅1.0 mmの断面形状が矩形の線材を使用した以外は実施例1と同様にして、実施例6の圧力リングを製作した。

[0041] 実施例7

材料組成が、質量％で、C : 0.60%、Si : 1.90%、Mn : 0.70%、Cr : 0.85%、V : 0.10、Ni : 0.21%、残部がFe及び不可避免的不純物である鋼材からなり、厚さ2.3 mm、幅1.0 mmの断面形状が矩形の線材を使用した以外は実施例1と同様にして、実施例7の圧力リングを製作した。

[0042] 実施例2～7及び比較例3～4について、実施例1で使用した同じエンジンを使って、実施例1と同じ条件でエンジン試験を行った。各気筒に実施例2～5の圧力リングを装着したエンジン試験と、各気筒に実施例6～7及び比較例3～4の圧力リングを装着したエンジン試験を行った。試験後、各圧力リングの下側面の摩耗量、粒状及び／又は芋虫状表面形態の平均径、表面粗さ曲線の最大高さRzの値について計測した。その結果を、実施例1及び比較例1～2の結果も含めて表2に示す。

[0043] [表2]

	下側面の摩耗量	粒状及び芋虫状表面形態の平均径	最大高さ Rz
	μm	μm	μm
実施例 1	1.7	18	3.4
実施例 2	1.0	26	4.5
実施例 3	2.7	32	5.3
実施例 4	2.5	11	2.7
実施例 5	5	5	2.6
実施例 6	1.8	16	3.2
実施例 7	2.1	13	2.9
比較例 1	15	—	—
比較例 2	1.0	20	4.8
比較例 3	11	42	6.4
比較例 4	14	1.7	2.4

[0044] 上記の結果は、ピストンリングの上下側面に窒化層を形成し、さらにリン酸塩化成処理を施すことにより、リン酸塩化成処理皮膜がエンジン運転後の初期段階で消失しても、窒化拡散層に形成された粒状及び／又は芋虫状表面形態が適切なサイズ範囲にあれば、摩耗の進行を抑制できることを示している。比較例1の平滑な表面形態の場合に、たとえ表面硬度が高くても油膜切れによる摩耗が生じてしまうことを考慮すると、この粒状及び／又は芋虫状の表面形態は、オイル溜まりとして優れた潤滑機能を示していると考えられる。但し、窒化層がない場合には、粒状及び／又は芋虫状表面形態があっても優れた耐摩耗性を示したとしても、疲労強度が低下してしまうので、本発明の範囲には含まない。窒化層を有するピストンリングは表面に残留圧縮応力を

導入しているので、疲労強度が低下しなかったものと考えられる。

[0045] リン酸マンガン系化成処理を施した実施例5及び比較例4について、エンジン試験終了後のトップリング下側面の走査電子顕微鏡（SEM）写真を図4及び5に示す。リン酸亜鉛カルシウム系の化成処理を施したものに比べて、粒子状及び芋虫状表面形態のサイズがかなり微細化されていることが分かる。これらのサイズを考慮すると、リン酸塩化成処理はリン酸亜鉛カルシウム系が好ましい。

[0046] 実施例6及び7は、Siが質量%で1%台の鋼材であり窒化特性のやや劣ることが予測されたが、本発明の粒状及び／又は芋虫状表面形態の存在により十分に優れた耐摩耗性を示していた。

請求の範囲

- [請求項1] 少なくとも上下側面の一方に窒化層を形成した鋼製のピストンリングであって、前記窒化層が粒状及び芋虫状表面形態の少なくとも一つを含む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、前記粒状表面形態の粒径及び前記芋虫状表面形態の短径の平均径が $3\sim 40\mu\text{m}$ 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、前記窒化層の表面粗さ曲線の最大高さ R_z が $2.5\sim 6\mu\text{m}$ で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、前記窒化層の上にリン酸塩化成処理皮膜が載っていることを特徴とするピストンリング。
- [請求項5] 請求項4に記載のピストンリングにおいて、前記リン酸塩化成処理皮膜がリン酸亜鉛カルシウム皮膜であることを特徴とするピストンリング。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれかに記載のピストンリングにおいて、前記窒化層を形成するピストンリングの母材が、C、Si、Mn、Crを必須合金元素、Mo、V、Bを選択合金元素として含む鋼よりなり、前記必須合金元素の組成が、質量％で、C： $0.45\sim 0.65\%$ 、Si： $0.15\sim 0.35\%$ 、Mn： $0.65\sim 1.00\%$ 、Cr： $0.60\sim 1.10\%$ であり、前記選択合金元素の組成が、質量％で、Mo： 0.35% 未満、V： 0.25% 未満、B： 0.001% 未満であり、前記必須合金元素と前記選択合金元素の組成和が質量％で 3.0% 未満であることを特徴とするピストンリング。
- [請求項7] 請求項6に記載のピストンリングにおいて、前記窒化層の最表面から $30\mu\text{m}$ の深さまで、硬度が $700\text{HV}0.05$ 以上であることを特徴とするピストンリング。
- [請求項8] 請求項7に記載のピストンリングにおいて、前記窒化層の最表面か

ら30 μm の深さまで、深さ方向の硬度減少率が3 HV0.05/ μm 以下であることを特徴とするピストンリング。

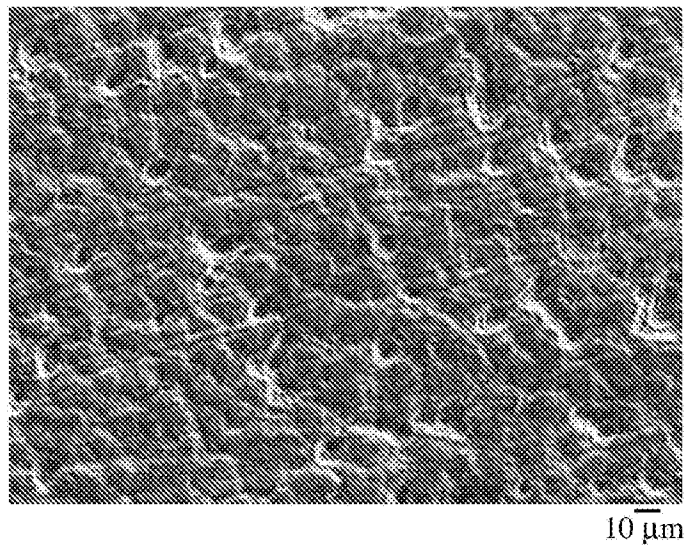
[請求項9] 請求項6～8のいずれかに記載のピストンリングにおいて、前記母材の硬度が窒化処理前の硬度の90～100%であることを特徴とするピストンリング。

[請求項10] 請求項1～9のいずれかに記載のピストンリングを製造する方法であって、鋼製の線材からピストンリング成形後に、少なくとも上下側面の一方に窒化処理を行い、さらにリン酸塩化成処理を行うことを特徴とするピストンリングの製造方法。

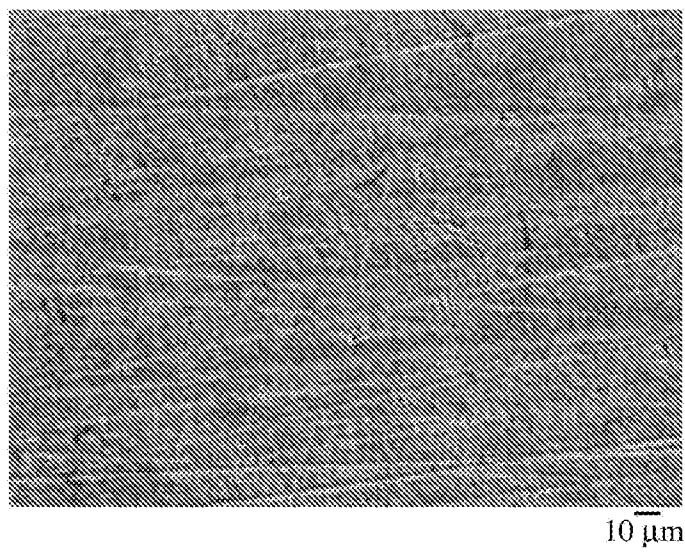
[請求項11] 請求項10に記載のピストンリングの製造方法において、前記リン酸塩化成処理がリン酸亜鉛カルシウム処理であることを特徴とするピストンリングの製造方法。

[請求項12] 請求項11に記載のピストンリングの製造方法において、前記リン酸亜鉛カルシウム処理が処理温度75～95℃及び全酸度30～55ポイントの条件で行われることを特徴とするピストンリングの製造方法。

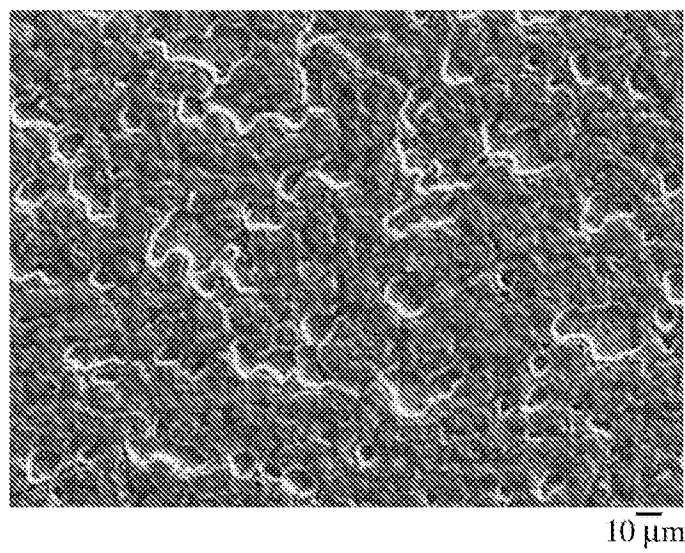
[図1]



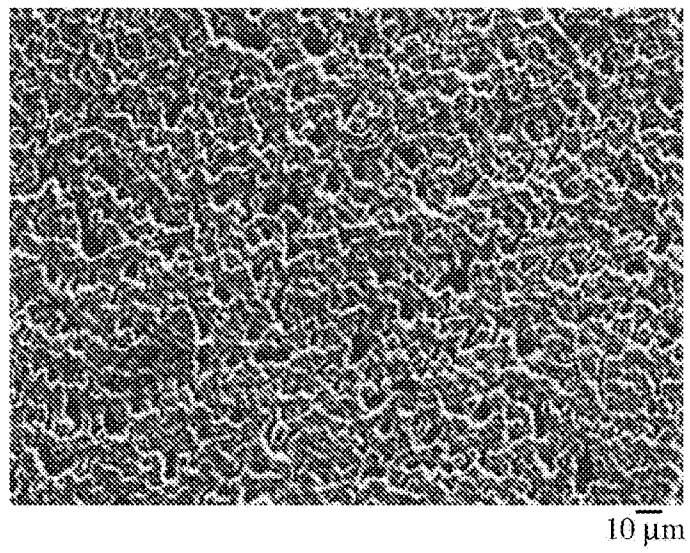
[図2]



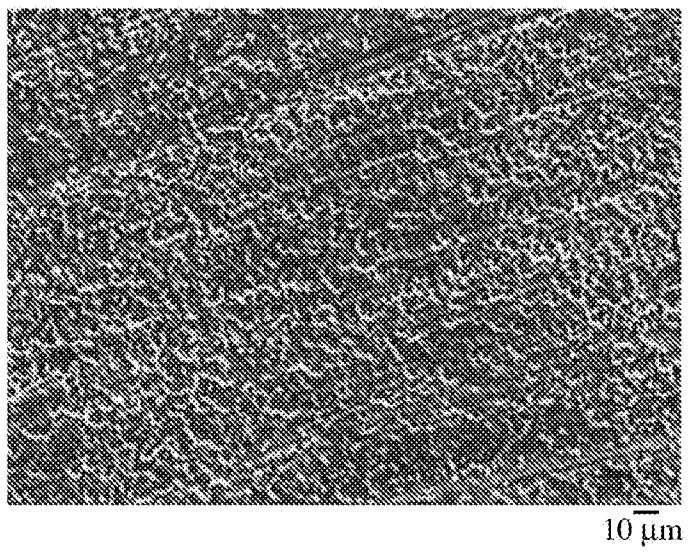
[図3]



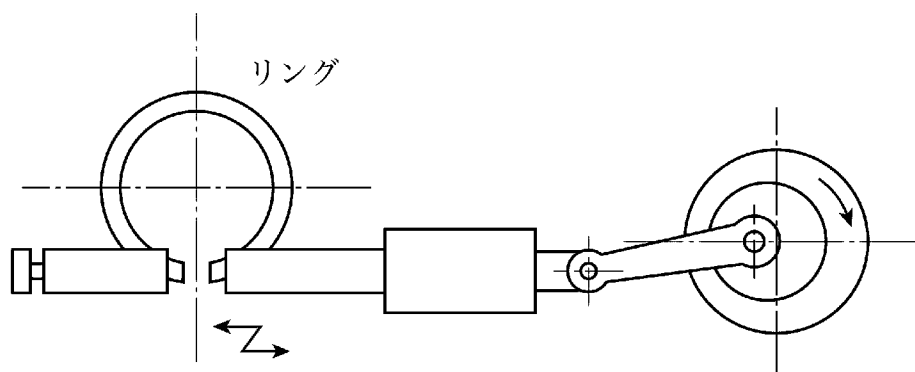
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/070809

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

F16J9/26(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, 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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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.
A	JP 10-339370 A (AE Goetze GmbH), 22 December 1998 (22.12.1998), claims; paragraph [0008]; fig. 1 to 2 & US 6209881 B1 & EP 878647 A2 & DE 19720779 C1	1-12
A	JP 2008-241032 A (Nippon Piston Ring Co., Ltd.), 09 October 2008 (09.10.2008), claims; fig. 1 to 13 (Family: none)	1-12
A	JP 2000-2333 A (Teikoku Piston Ring Co., Ltd.), 07 January 2000 (07.01.2000), claims; paragraphs [0011] to [0012]; fig. 1 to 3 (Family: none)	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"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

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05 August 2016 (05.08.16)

Date of mailing of the international search report
16 August 2016 (16.08.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/070809

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-144376 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 26 May 2000 (26.05.2000), claims; fig. 1 to 2 (Family: none)	1-12

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, 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, 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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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
A	JP 10-339370 A（アーエー ゲッツェ ゲーエムペーハー） 1998. 12. 22, [特許請求の範囲], [0008], 図1-2 & US 6209881 B1 & EP 878647 A2 & DE 19720779 C1	1-12

☒ 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

「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
「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
「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）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「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
「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
「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
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05.08.2016

国際調査報告の発送日

16.08.2016

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）

長谷井 雅昭

3W

3940

電話番号 03-3581-1101 内線 3367

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
A	JP 2008-241032 A (日本ピストンリング株式会社) 2008.10.09, [特許請求の範囲], 図1-13 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2000-2333 A (帝国ピストンリング株式会社) 2000.01.07, [特許請求の範囲], [0011]-[0012], 図1-3 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2000-144376 A (住友電気工業株式会社) 2000.05.26, [特許請求の範囲], 図1-2 (ファミリーなし)	1-12