(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
2025年3月6日(06.03.2025)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2025/046758 A1

(51) 国際特許分類:
F02F 5/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2023/031339

(22) 国際出願日： 2023年8月29日(29.08.2023)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(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: 高橋 純也 (**TAKAHASHI Junya**); 〒9458555 新潟県柏崎市北斗町１番３７号 株式会社リケン柏崎事業所内 Niigata (JP). 本多 啓二(**HONDA Keiji**); 〒9458555 新潟県柏崎市北斗町１番３７号 株式会社リケン柏崎事業所内 Niigata (JP).

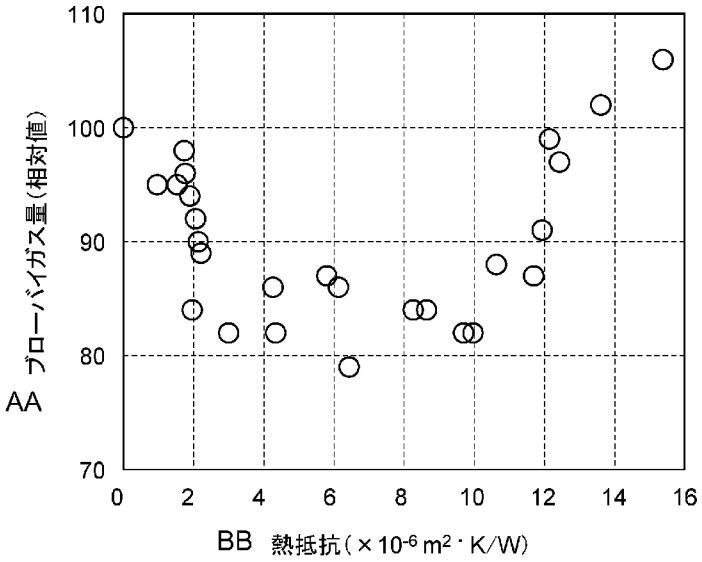
(74) 代理人:長谷川 芳樹，外(**HASEGAWA Yoshiki et al.**); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目１番１号丸の内 ＭＹ ＰＬＡＺＡ（明治安田生命ビル） ９階 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).

(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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY,

WO 2025/046758 A1

(54) **Title:** PISTON RING

(54) 発明の名称： ピストンリング



AA Blowby gas amount (relative value)
BB Thermal resistance

(57) **Abstract:** This piston ring includes: a piston ring base material having a joint part; and a film covering at least an outer peripheral surface of the piston ring base material. The thermal resistance value of the film is 2.0 × 10^{-6} to 12.0 × 10^{-6} m^2•K/W.

(57) 要約：合口部を有するピストンリング基材と、前記ピストンリング基材の少なくとも外周面を被覆する皮膜と、を備え、前記皮膜の熱抵抗値が２．０×１０$^{-6}$～１２．０×１０$^{-6}$ｍ^2・Ｋ／Ｗである、ピストンリング。

［続葉有］

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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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:

一　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]　本開示はピストンリングに関する。

背景技術

[0002]　近年、地球環境に対する意識がますます高まっており、エンジンにおいても低燃費及び低エミッションが強く求められている。燃焼効率を向上するため、エンジン仕様の高圧縮比及び高負荷化がトレンドとなっている。これに伴う焼室温度の高温化はピストンリングの熱へたりを招来し、その結果、ピストンリングの張力が低下してシール性能が低下する。これを解決する手段として、特許文献１はピストンリングを従来のばね鋼又は炭素鋼から、より耐熱性に優れたクロム系ステンレス鋼に置き換えることを開示している。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開昭５６－８１２４３号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004]　本発明者らの検討によると、クロム系ステンレス鋼で構成されたピストンリングは熱へたりが生じない条件下であってもエミッションの一種であるブローバイガス量が増加する場合があるとの知見を得た。本開示はブローバイガス量を十分に低減するのに有用なピストンリングを提供する。

課題を解決するための手段

[0005]　本発明者らは、ピストンリングの外周面を構成する材料によってブローバイガス量及び燃費が変動することに着目した。皮膜の材料及び厚さを変更して実験を繰り返した結果、皮膜の熱抵抗値が燃費及びブローバイガスに相関すること、すなわち、皮膜の熱抵抗値が所定の範囲内であるとき、ブローバイガス量を十分に低減できることを見出した。なお、熱抵抗値は下記式１で

表される値であり、熱抵抗値と熱伝導率は下記式２で表される関係にある。

熱抵抗値＝膜厚／（比重×比熱×熱拡散率）　（式１）

熱抵抗値＝膜厚／熱伝導率　（式２）

[0006] 本開示の一側面は皮膜を有するピストンリングに関する。すなわち、本開示に係るピストンリングは、合口部を有するピストンリング基材と、ピストンリング基材の少なくとも外周面を被覆する皮膜とを備え、皮膜の熱抵抗値が２．０×１０$^{-6}$～１２．０×１０$^{-6}$ｍ^{2}・Ｋ／Ｗである。

[0007] 上記ピストンリングによれば、ブローバイガス量を十分に低減することができる。この主因について、本発明者らは以下のように推察する。すなわち、エンジンの稼働に伴ってピストンリングの温度が上昇し、これに伴ってピストンリングが適度に膨張することでピストンリングの合口部の隙間が狭くなる。皮膜の熱抵抗値が２．０×１０$^{-6}$ｍ^{2}・Ｋ／Ｗ以上であると、ピストンからの熱によってピストンリング基材が加熱され、一方、シリンダライナーへの放熱が抑制されるため、熱膨張によってピストンリングの合口部の隙間が十分に狭くなり、ブローバイガス量を抑制できる。他方、皮膜の熱抵抗値が１２．０×１０$^{-6}$ｍ^{2}・Ｋ／Ｗ以下であると、ピストンリング基材の温度が過度に上昇することを抑制でき、ブローバイガス量増加の原因となるピストンリングの熱へたりを防止できる。

発明の効果

[0008] 本開示によれば、ブローバイガス量を十分に低減するのに有用なピストンリングが提供される。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]図１は本開示に係るピストンリングの一実施形態を模式的に示す平面図である。

[図2]図２は図１に示すＩＩ－ＩＩ線における断面図である。

[図3]図３は本開示に係るピストンリングの他の実施形態を模式的に示す断面図である。

[図4]図４は実施例及び比較例の結果を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、図面を参照しながら本開示の実施形態について詳細に説明する。なお、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。

[0011] ＜ピストンリング＞

図１は本実施形態に係るピストンリングを模式的に示す平面図である。図２は図１に示すＩＩ－ＩＩ線における断面図である。図１に示すように、ピストンリング１０は環状であり、合口部１１有する。ピストンリング１０は、一対の側面１２，１３と、内周面１４と、外周面１５とを有している。側面１２，１３は、内周面１４に交差しており、例えば、内周面１４に略直交している。ピストンリング１０の外径ｄ１は、例えば４０～３００ｍｍである。合口部１１の隙間Ｓ１は、例えば０．１５～０．６０ｍｍである。ピストンリング１０は、平面視で真円状でもよいし、楕円状でもよい。

[0012] 図２に示すように、ピストンリング１０は、合口部１１を有するピストンリング基材１と、ピストンリング１０の外周面１５を構成する皮膜５と、中間層３とを備える。中間層３は、ピストンリング基材１と皮膜５の間に設けられており、例えば、ピストンリング基材１に対する皮膜５の密着性を高める役割を果たしている。ピストンリング１０の断面は略矩形であり、ピストンリング１０の外周面１５は外側に膨らんだ丸みを帯びていてもよい。外周面１５はシリンダライナーの内面に対して摺動する面である。

[0013] ピストンリング１０は、内燃機関（例えば、高負荷ディーゼルエンジン又は自動車エンジン）用圧力リングである。圧力リングは、例えば、ピストンの側面に形成されたリング溝に装着される。圧力リングは、エンジンの熱負荷が高い環境に晒される。圧力リングの機能の一つはガスシール性である。圧力リングは燃焼室側からクランク室側に漏れるガス（ブローバイガス）を抑制する。ブローバイガスの増加は、エンジンオイルの劣化、燃費の低下及び環境負荷の増加等につながる。ピストンリングの合口部はブローバイガスの漏出経路の一つである。ブローバイガス抑制の観点から、エンジン駆動時において合口部の隙間がなるべく小さくなることが望ましい。

[0014] 圧力リングの他の機能に、放熱によるピストンの冷却がある。燃焼室の熱によってピストンが加熱され、ピストンの熱が圧力リングを介してシリンダライナーに放熱される。ピストンの温度が過度に上昇すると、ピストン材料が凝着し、エンジンの燃費が著しく低下する。一方で、ピストン及びピストンリングを経由する放熱が過剰な場合、エンジンの熱効率が悪化し、燃費の低下につながる。そのため、燃費の観点から、ピストンリングの熱抵抗は所定の範囲内であることが求められる。

[0015] （ピストンリング基材）

ピストンリング基材１は、耐熱性を有する合金で構成されている。合金の具体例として、クロム系ステンレス鋼に代表されるマルテンサイト系ステンレス鋼又は工具鋼又は耐熱鋼等が挙げられる。ピストンリング基材がマルテンサイト系ステンレス鋼で構成されることで、ピストンリング基材の熱へたりが抑制され、高温で使用される場合であっても、良好なガスシール性を維持できるピストンリングが実現される。

[0016] （中間層）

中間層３は、上述のとおり、ピストンリング基材１と皮膜５の密着性を高める役割を果たす。中間層３の厚さは、好ましくは０．１～３．０μｍであり、より好ましくは０．５～２．５μｍである。中間層３の厚さが０．１μｍ以上であることで、ピストンリング基材１と皮膜５がおのおの有する内部応力の緩和による密着性の向上という効果が奏され、他方、中間層３が過剰に厚すぎると、内部応力の緩和効果が飽和する一方で、成膜コストが上昇する傾向にある。したがって中間層３の厚さは３．０μｍ以下が望ましい。

[0017] 中間層３は、例えば、クロムで構成されもよく、Ｓｉ、ＡｌＩ等が含有されたクロムで構成されてもよい。Ｓｉが含有されたクロムで中間層３が構成されている場合、中間層３におけるＳｉ含有量は２．０～１０．０ａｔ％であることが好ましい。Ｓｉ含有量が２．０ａｔ％以上であることで、中間層３の熱抵抗率が高くなり、中間層３と皮膜５の総和の熱抵抗率が高くなることでブローバイガス量の抑制にさらに寄与するという効果が奏され、他方、１

０．０ａｔ％以下であることで、中間層３による内部応力の緩和効果を保つ、という効果が奏される。Ｓｉ含有量の下限値は２．５ａｔ％又は３．０ａｔ％であってもよい。Ｓｉ含有量の上限値は８．５ａｔ％又は６．０ａｔ％であってもよい。ＡｌがＣｒに含有されて中間層３が構成されている場合、中間層３におけるＡｌ含有量は１０．０～５０．０ａｔ％であることが好ましい。Ａｌ含有量が１０．０ａｔ％以上であることで、中間層３の熱抵抗率が高くなり、中間層３と皮膜５の総和の熱抵抗率が高くなることでブローバイガス量の抑制にさらに寄与するという効果が奏され、他方、５０．０ａｔ％以下であることで、中間層３による内部応力の緩和効果を保つという効果が奏される。Ａｌ含有量の下限値は１３ａｔ％又は１５ａｔ％であってもよい。Ａｌ含有量の上限値は２５ａｔ％又は２０ａｔ％であってもよい。

[0018] ＳｉがＣｒに含有されて中間層３が構成されている場合、皮膜５はＳｉがＣｒに含有された窒化クロムで構成されていることが好ましい。これらの材料によって中間層３及び皮膜５が構成されていることで、中間層３と皮膜５の界面で相互拡散が生じ、中間層３と皮膜５の密着性が向上する。これにより、ピストンリング１０が過酷な環境下で使用されても、燃費の向上及びブローバイガス量の抑制という効果を十分に長期にわたって維持することができる。

[0019] ＡｌがＣｒに含有されて中間層３が構成されている場合、皮膜５はＡｌがＣｒに含有された窒化クロムで構成されていることが好ましい。これらの材料によって中間層３及び皮膜５が構成されていることで、中間層３と皮膜５の界面で相互拡散が生じ、中間層３と皮膜５の密着性が向上する。これにより、ピストンリング１０が過酷な環境下で使用されても、燃費の向上及びブローバイガス量の抑制という効果を十分に長期にわたって維持することができる。

[0020]（皮膜）

皮膜５は、上述のとおり、ピストンリング１０の外周面１５を構成している。皮膜５の厚さは、好ましくは３～１００μｍであり、より好ましくは５

～７０μｍである。皮膜５の厚さが３μｍ以上であることで、ピストンリング１０の外周面１５とシリンダライナーとの摺接による皮膜５の耐久性を高くできる効果を得るだけでなく、ピストンリング１０の熱抵抗率増大による燃費の向上やブローバイガス量の抑制という効果が奏され、他方、１００μｍ以下であることで、ピストンリング基材１の温度が過度に上昇することを抑制でき、ブローバイガス量増加の原因となるピストンリング１０の熱へたりを防止できるのみならず、高い生産性を確保できるという効果が奏される。

[0021] 皮膜５は、例えば、窒化クロムもしくは窒化チタン等の金属窒化物、又は非晶質炭素膜で構成されている。皮膜５は、全体として所定の熱抵抗値を有するものであれば、単一の層でもよく、２種以上の層を積層したものであってもよい。２種以上の層の積層体としては、例えば、窒化クロムの層と、炭素が含有された窒化クロムの層との積層体が挙げられる。

[0022] 皮膜５の表面（外周面１５）が金属窒化物又は非晶質炭素で構成されていることで、皮膜５の摩耗の進行を抑制でき、皮膜５の機能を十分に長期にわたって維持することができる。皮膜５はＳｉ、Ａｌ、Ｃ、Ｈ等を更に含んでいてもよい。皮膜５がＳｉ又はＡｌを含むことで、ブローバイガスをより効果的に抑制することができる。

[0023] Ｓｉが含有された窒化クロムで皮膜５が構成されている場合、皮膜５におけるＳｉ含有量は、１．０～１０．０ａｔ％であることが好ましい。Ｓｉ含有量が１．０ａｔ％以上の窒化クロムは、微細化した結晶粒で構成され、耐クラック性や耐剥離性が良好である。他方、Ｓｉ含有量が１０．０ａｔ％以下の窒化クロムは適度なアモルファス相が形成されやすく、良好な耐クラック性を有する。このため、上記範囲内のＳｉを含有する窒化クロムで構成された皮膜５は、より過酷な使用環境であっても、燃費の向上及びブローバイガス量の抑制という効果を保つことができる。また、上記範囲内のＳｉを含有する窒化クロムは優れた耐摩耗性を有する。このため、当該窒化クロムで摺動面が構成されていることで、燃費の向上及びブローバイガス量の抑制と

いう効果をより長い期間保つことができる。Ｓｉ含有量の下限値は１．５ａｔ％又は２．０ａｔ％であってもよい。Ｓｉ含有量の上限値は８．０ａｔ％又は６．０ａｔ％であってもよい。

[0024] ＡｌがＣｒＮで皮膜５が構成されている場合、皮膜５におけるＡｌ含有量は、１０～５０ａｔ％であることが好ましい。Ａｌ含有量が１０ａｔ％以上であることで、皮膜５を構成する材料の熱伝導率を十分に低下させることができ、皮膜５に遮熱性能を付与することができる。これに加え、皮膜５の耐摩耗性を高めることができ、燃費の向上及びブローバイガス量の抑制という効果をより長い期間保つことができる。他方、Ａｌ含有量が５０ａｔ％以下であることで、Ａｌが窒化クロムに十分に固溶し、均一な皮膜５を得ることができる。また、上記範囲内のＡｌを含有する窒化クロムは優れた耐摩耗性を有する。このため、当該窒化クロムで摺動面が構成されていることで、燃費の向上及びブローバイガス量の抑制という効果をより長い期間保つことができる。Ａｌ含有量の下限値は１３ａｔ％又は１５ａｔ％であってもよい。Ａｌ含有量の上限値は２５ａｔ％又は２０ａｔ％であってもよい。

[0025] 皮膜５の熱抵抗値は、２．０×１０$^{-6}$ｍ^{2}・Ｋ／Ｗ以上であり、好ましくは２．５×１０$^{-6}$ｍ^{2}・Ｋ／Ｗ以上であり、より好ましくは４．０×１０$^{-6}$ｍ^{2}・Ｋ／Ｗ以上であり、更に好ましくは５．０×１０$^{-6}$ｍ^{2}・Ｋ／Ｗ以上であり、最も好ましくは７．０×１０$^{-6}$ｍ^{2}・Ｋ／Ｗ以上である。皮膜５の熱抵抗値が２．０×１０$^{-6}$ｍ^{2}・Ｋ／Ｗ以上であることで、ピストンリング１０に適度な遮熱性能を付与することが可能であり、エンジンの駆動時にピストンリング基材１の温度を十分に高めることができる。これにより、合口部１１の隙間が小さくなり、ブローバイガス量を抑制できる。これに加え、ピストンリング１０が遮熱性能を有することで、燃焼室の温度低下を抑制できる。つまり、ピストンリング１０が適度な遮熱性能を有することで、ブローバイガス量を抑制できるとともに良好な燃費特性を有するエンジンが実現される。

[0026] 皮膜５の熱抵抗値は、１２．０×１０$^{-6}$以下であり、好ましくは１１．０

×１０$^{-6}$ｍ^{2}・Ｋ／Ｗ以下であり、より好ましくは１０．３×１０$^{-6}$ｍ^{2}・Ｋ／Ｗ以下であり、更に好ましくは９．０×１０$^{-6}$ｍ^{2}・Ｋ／Ｗ以下である。皮膜５の熱抵抗値が１２．０×１０$^{-6}$ｍ^{2}・Ｋ／Ｗ以下であることで、ピストンリング１０の遮熱性能が過剰になることを防止できる。したがって、ピストンリング１０が過熱されることによって生じ得る問題を未然に防止することができる。かかる問題としては、ピストンリング基材１の熱へたり、並びに、ピストンリング１０のピストンに対する凝着が挙げられる。

[0027] ここでいう「熱抵抗値」はレーザー熱反射法によって求められた値を意味する。レーザー熱反射法では、鏡面状態の試料表面にモリブテン（Ｍｏ）膜を成膜し、その薄膜表面に対してレーザーを照射して周期的に加熱した際の、金属表面における反射率の変調を解析することにより、熱拡散率が求められる。より具体的には、まず、レーザー光により試料表面が周期的に加熱され、金属薄膜の表面から試料内部に熱が拡散する。このとき、試料の熱伝導率に応じて、試料の表面温度が変化する。ここで、Ｍｏは温度に依存して反射率が変化する性質を利用し、加熱光と同軸上に変調していない連続波の検出用レーザー光を照射すると、試料表面の温度変調に応じた反射光が得られる。熱拡散が早く、加熱光の周期に追随して温度が変化する試料の場合、加熱周期に対する反射光の位相遅れが小さくなる。一方、熱拡散が遅く、加熱光の周期に遅れて温度が変化する試料の場合、加熱周期に対する反射光の位相遅れが大きくなる。この加熱光に対する反射光の位相遅れを解析することで、試料の熱拡散率が求められる。この熱拡散率の値及び示差走査熱量測定法を用いて得られた比熱の値を式１に適用することにより、熱抵抗値が算出される。

[0028] なお、レーザー熱反射法によって測定される熱抵抗値と同等の値が得られること、又は、レーザー熱反射法によって測定される熱抵抗値と相関があることを確認できれば、レーザー熱反射法以外の方法によって熱抵抗値を求めてもよい。例えば、レーザーフラッシュ法によって熱拡散率及び比熱を求め、これらを式１に適用して熱抵抗値を算出してもよい。レーザーフラッシュ

法では、真空中に保持した円板状試料上に、加熱のためのパルスレーザ光を照射し、試料裏面の温度履歴を解析することにより、熱拡散率及び比熱が求められる。より具体的には、まず、円盤状試料を真空中に設置し、全体を一定温度T_0に保持する。次いで、パルス幅数１００μ秒程度のレーザー光により試料の表面全体をパルス加熱し、裏面の温度変化を測定する。このとき、試料表面が一様に加熱されているため、表面から裏面に向かって一次元的に熱が拡散し、最終的に温度が均一になる。そのため、式３に、試料全体が均一温度の半分の温度に達するまでに要した時間t_{half}及び試料の厚さＬを適用することで、熱拡散率が求められる。同様に、試料の重量W_s及び最終到達温度T_s、並びに参照物質の比熱$C_{p,r}$、重量W_r及び最終到達温度T_rを式４に適用することで、比熱が求められる。

熱拡散率＝０．１３８８×L^2／t_{half} （式３）

比熱＝$C_{p,r}\times W_r\times(T_r-T_0)/(W_s\times(T_s-T_0))$ （式４）

[0029] ＜ピストンリングの製造方法＞

ピストンリング１０は、例えば以下の工程によって製造される。

（ａ）ピストンリング基材１の表面を洗浄する工程。

（ｂ）ピストンリング基材１の少なくとも外周面を覆うように中間層３を形成する工程。

（ｃ）中間層３の表面上に皮膜５を形成する工程。

[0030] （ａ）工程は、中間層３の形成に先立ち、ピストンリング基材１の表面を清浄な状態にするための工程である。例えば、脱脂やショットブラストによる洗浄処理を実施すればよい。これに加えて、チャンバー内においてボンバードクリーニングを実施してもよい。

[0031] （ｂ）工程及び（ｃ）工程における中間層３及び皮膜５の形成は、物理蒸着法により実施することができる。物理蒸着法としては、イオンプレーティング法、スパッタリング法などが挙げられる。これらの物理蒸着法はいずれも、真空チャンバー内で実施されるものであり、例えば、真空チャンバー内の圧力を、１～６Ｐａの範囲に設定する。また、バイアス電圧を、例えば、

－１～１８Ｖの範囲に設定する。

[0032] 物理蒸着法に用いるターゲットを変更することで、中間層３及び皮膜５の組成を変更できる。ターゲットとして、例えば、ＳｉもしくはＡｌとＣｒの合金、又はＣｒインゴット等を用いてもよい。チャンバーを真空雰囲気にしたのち、例えば、１．０×１０$^{-3}$Ｐａのアルゴンガス等の不活性ガスで置換することで、カソード由来の原子のみを含む中間層３及び皮膜５を形成することができる。あるいは、チャンバー内に、例えば、酸素、窒素、水素のいずれかを含有するガスを導入することで、各原子を含む中間層３及び皮膜５を形成することができる。中間層３及び皮膜５の形成時、共通のターゲットを用い、チャンバー内に導入するガスを変更してもよい。これにより、密着性のよい中間層３と皮膜５を得られるとともにピストンリング１０の製造コストを低減することができる。

[0033] 以上、本開示の実施形態について詳細に説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態においては、中間層３を備えるピストンリング１０を例示したが、ピストンリング基材１に対する皮膜５の密着性を十分に確保できる限り、中間層３を設けなくてもよい。図３に示すピストンリング２０はピストンリング基材１の外周面上に皮膜５が直接形成されている。なお、ピストンリング基材１として、少なくとも外周面に表面処理が施されたものを使用してもよい。

[0034] 本開示は以下の事項に関する。

［１］

合口部を有するピストンリング基材と、

前記ピストンリング基材の少なくとも外周面を被覆する皮膜と、

を備え、

前記皮膜の熱抵抗値が２．０×１０$^{-6}$～１２．０×１０$^{-6}$ｍ^{2}・Ｋ／Ｗである、ピストンリング。

［２］

前記皮膜がＡｌ又はＳｉを含む、［１］に記載のピストンリング。

［３］

前記ピストンリング基材の表面上に形成された中間層を更に備え、前記中間層の表面上に前記皮膜が形成されている、［１］又は［２］に記載のピストンリング。

［４］

前記中間層がＡｌ又はＳｉを含む、［３］に記載のピストンリング。

［５］

前記皮膜はＳｉが含有された窒化クロムで構成され且つ前記中間層はＳｉが含有されたクロムで構成されている、［３］又は［４］に記載のピストンリング。

［６］

前記皮膜はＡｌが含有された窒化クロムで構成され且つ前記中間層はＡｌが含有されたクロムで構成されている、［３］～［５］のいずれかに記載のピストンリング。

実施例

[0035] 以下、本開示について実施例に基づいてより詳細に説明する。なお、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0036] ピストンリング基材として、ＳＵＳ４４０相当である以下の組成を有し、合口隙間が０．４０ｍｍであるリングを準備した。

・Ｆｅ：８０．４質量％

・Ｃ：０．８５質量％

・Ｃｒ：１７．０質量％

・Ｓｉ：０．５質量％

・Ｍｎ：０．５質量％

・その他元素：残部

[0037] ＜比較例１＞

ピストンリング基材の表面に以下の条件で窒化処理を施すことによって窒化層を形成した。すなわち、まず、ピストンリングの基材を脱脂及び洗浄し

た後、チャンバー内に設置した。次いで、ガス窒化法により、チャンバー内にアンモニアガスを添加し、窒化温度５７０℃、処理時間２時間の条件で窒化処理をした。窒化層の厚さは６０μｍであった。

[0038] ＜実施例１～４及び比較例２～４＞

実験例１～４及び比較例２～４に係るピストンリングを以下の３つの工程を経て作製した。なお、各工程における成膜時間は、目標とする皮膜の熱抵抗値又は中間層の膜厚に応じ、適宜調整した。

[0039] （ａ）基材の表面を洗浄する工程

まず、上記ピストンリング基材を脱脂及び洗浄した後、チャンバー内に設置した。次いで、チャンバー内を１．０×１０$^{-2}$Ｐａの真空雰囲気とした後、チャンバー内をアルゴンガスで置換し、アルゴン圧力１．０Ｐａとした。そして、バイアス電圧－７００Ｖの条件でグロー放電させることで、ピストンリング基材をボンバードクリーニングした。

[0040] （ｂ－１）イオンプレーティング法によって中間層を形成する工程

実施例２～４及び比較例３～４は、洗浄後のピストンリング基材の外周表面上に、チャンバーイオンプレーティング法によって、以下の条件で中間層を形成した。

（成膜条件）

・アーク電流：１５０Ａ

・バイアス電圧：－１０Ｖ

・成膜温度：５００℃

・雰囲気：アルゴンガス、１．０×１０$^{-1}$Ｐａ

・ターゲット：クロム

実施例１及び比較例２は中間層を形成する工程は行わなかった。

[0041] （ｃ－１）イオンプレーティング法によって皮膜を形成する工程

実施例１及び比較例２については、ピストンリング基材の表面にチャンバーイオンプレーティング法によって、以下の条件で皮膜を形成した。実施例２～４及び比較例３，４については、中間層を形成した表面にチャンバーイ

オンプレーティング法によって、以下の条件で皮膜を形成した。

（成膜条件）

・アーク電流：１５０Ａ

・バイアス電圧：－１０Ｖ

・成膜温度：５００℃

・雰囲気：窒素ガス、４．０Ｐａ

・ターゲット：クロム

[0042] ＜実施例５、６＞

（ｃ－１）工程の代わりに以下の（ｃ－２）工程を実施したこと以外は、実施例２と同様にして、実施例５、６に係るピストンリングを作製した。

（ｃ－２）イオンプレーティング法によって２種類の層が積層された皮膜を形成する工程

イオンプレーティング法による成膜において、交互に用いてＣｒＮ（Ｃ）とＣｒＮが周囲的に堆積するように行った。ＣｒＮ（Ｃ）とＣｒＮの積層割合が１：２になるよう、成膜時間を調整した。

[0043] ＜実施例７、８及び比較例７、８）

工程（ｃ－１）において、以下の条件で成膜したこと以外は、実施例２と同様にして、実施例７、８及び比較例７、８に係るピストンリングを作製した。

（成膜条件）

・アーク電流：７０Ａ

・バイアス電圧：０Ｖ

・チャンバー内の雰囲気：アルゴンガス、１．０×１０$^{-3}$Ｐａ

・成膜温度：３００℃

・ターゲット：炭素

[0044] ＜実施例９、１０及び比較例９、１０＞

工程（ｃ－１）において、チャンバー内の雰囲気をアセチレンガス、１．０×１０$^{-1}$Ｐａとしたこと以外は、実施例７と同様にして、実施例９、１０及

び比較例９、１０に係るピストンリングを作製した。

[0045] ＜実施例１１＞

工程（ｃ－１）において、ターゲットとして、Ｃｒ－Ａｌ合金（Ａｌ含有量：５０ａｔ％）を用いた以外は実施例１と同様にして、実施例１１に係るピストンリングを作製した。

＜実施例１２、１３＞

工程（ｂ－１）及び（ｃ－１）において、ターゲットとして、Ｃｒ－Ａｌ合金（Ａｌ含有量：５０ａｔ％）を用いた以外は実施例２と同様にして、実施例１２、１３に係るピストンリングを作製した。

[0046] ＜実施例１４＞

工程（ｃ－１）において、ターゲットとして、Ｃｒ－Ｓｉ合金（Ｓｉ含有量：１０ａｔ％）を用いた以外は実施例１と同様にして、実施例１４に係るピストンリングを作製した。

＜実施例１５～１７及び比較例５、６＞

工程（ｂ－１）及び（ｃ－１）において、ターゲットとして、Ｃｒ－Ｓｉ合金（Ｓｉ含有量：１０ａｔ％）を用いた以外は実施例２と同様にして、実施例１５～１７及び比較例５、６に係るピストンリングを作製した。

[0047] （熱抵抗値の算出）

後述の方法で測定した、膜厚、比重、比熱及び熱拡散率を、式１に適用することで実施例１～１７及び比較例１～１０に係るピストンリングの皮膜の熱抵抗値を算出した。得られた熱抵抗値を表１に示す。

[0048] 皮膜の膜厚は、以下の方法で断面観察を行い、測定した。すなわち、まず、ピストンリングを被覆面に対して垂直方向に切断し、切断面が露出するようにして樹脂に包埋した。次いで、切断面が露出している表面を、耐水研磨紙による湿式研磨した後、ダイヤモンドフィルム＃８０００を用いて仕上げ研磨を実施することで断面観察用の試料を得た。そして、光学顕微鏡を用いて、得られた試料の表面を拡大して観察し、皮膜の膜厚を測定した。

[0049] 皮膜の比重は、皮膜の膜厚とピストンリングの被表面処理面の面積から求

めた体積、及び皮膜の成膜処理施行前後のピストンリングの重量変化から算出した。

[0050] 皮膜の比熱は、示差走査熱量測定（装置名：ＤＳＣ－５０、株式会社島津製作所製）を使用して測定した。測定はピストンリング上に、皮膜と同一条件で作製した薄膜を試料として用い、ＪＩＳ　Ｒ１６７２：２００６に準じる条件で行った。

[0051] 皮膜の熱拡散率は、以下の方法で測定試料の作製し、レーザー熱反射法により測定した。すなわち、まず、ピストンリングを被覆面に対して垂直方向に切断し、切断面が露出するように樹脂に包埋した。次いで、切断面が露出している表面（測定面）を、耐水研磨紙による湿式研磨した後、ダイヤモンドフィルム＃８０００を用いて仕上げ研磨を実施することで、ピストンリングの切断面が鏡面になるまで研磨した。さらに、スパッタリング法によって測定面条に５０ｎｍのＭｏ膜を作製した。そして、ファインカッターを用いて樹脂を小片になるように切断した後、平面研削盤を用いて、測定面を１０ｍｍ×１０ｍｍ以下、高さを３ｍｍ以下に加工し、レーザー熱反射測定用の測定試料を得た。

得られた測定試料について、レーザー熱反射法により、熱拡散率を測定した。測定は熱物性顕微鏡（装置名：サーマルマイクロスコープＴＭ３、株式会社ベテル製）を使用し、以下の条件で行った。なお、測定位置は、皮膜の外周表面とピストンリング基材が測定範囲内に収まるように設定し、３０回測定した平均値を測定結果とした。

（測定条件）

・加熱レーザー形状：２８μｍ×２５μｍの楕円形

・加熱レーザー波長：８０８ｎｍ

・変調周波数：変調周波数が１ＭＨｚ

・検出レーザー形状：直径３μｍの円形

・検出レーザー波長：６５８ｎｍ

・測定範囲：幅１２０μｍ×深さ６０μｍ

・測定間ピッチ：２μｍ

[0052]（ブローバイガスの測定）

ピストンリングを適用する内燃機関として、以下の性能を有するエンジンを準備した。

・ボア径：φ１２０ｍｍ

・排気量：１０Ｌ

・燃料：軽油

[0053] 実施例１～１７及び比較例１～１０に係るピストンリングを上記エンジンに取り付け、下記の条件でエンジンを運転した際の、ブローバイガス量を測定した。比較例１におけるブローバイガスを１００とした時の、各実施例及び比較例のブローバイガス量の相対値を、表１及び図４に示す。

・エンジン回転数：２０００ｒｐｍ

・冷却水温：９０℃

・油温：１００℃

[0054]

[表1]

	中間層	皮膜		ブローバイガス量（相対値）
	材質	材質	熱抵抗（$\times 10^{-6}$ $m^2 \cdot K/W$）	
実施例 1	–	CrN	5.8	87
実施例 2	Cr	CrN	6.1	86
実施例 3	Cr	CrN	2.1	92
実施例 4	Cr	CrN	11.9	91
実施例 5	Cr	CrN(C)/CrN積層	2.1	90
実施例 6	Cr	CrN(C)/CrN積層	4.3	86
実施例 7	Cr	DLC(ta-C)	8.3	84
実施例 8	Cr	DLC(ta-C)	2.2	89
実施例 9	Cr	DLC(a-C:H)	10.6	88
実施例 10	Cr	DLC(a-C:H)	8.6	84
実施例 11	–	CrN(Al)	9.7	82
実施例 12	Cr-Al	CrN(Al)	3.0	82
実施例 13	Cr-Al	CrN(Al)	11.7	87
実施例 14	–	CrN(Si)	4.3	82
実施例 15	Cr-Si	CrN(Si)	2.0	84
実施例 16	Cr-Si	CrN(Si)	6.4	79
実施例 17	Cr-Si	CrN(Si)	10.0	82
比較例 1	-	窒化	0.0	100
比較例 2	-	CrN	1.9	94
比較例 3	Cr	CrN	1.5	95
比較例 4	Cr	CrN	13.6	102
比較例 5	Cr-Si	CrN(Si)	1.0	95
比較例 6	Cr-Si	CrN(Si)	12.1	99
比較例 7	Cr	DLC（ta-C)	1.7	98
比較例 8	Cr	DLC(ta-C)	12.4	97
比較例 9	Cr	DLC(a-C:H)	1.8	96
比較例 10	Cr	DLC(a-C:H)	15.4	106

[0055] 実施例１～１０は比較例１と比較してブローバイガスの減少が認められた。実施例１～１０においては、熱抵抗値が大きくなるほど、燃費が向上する傾向がみられた。実施例１１～１７は、同程度の熱抵抗値である実施例１～１０と比較してより顕著にブローバイガスの減少が認められた。比較例４，６，８，１０においてブローバイガスが多かったのは皮膜の熱抵抗が大きかったため、ピストンリングの熱へたりが生じたと推察される。

符号の説明

[0056] １…ピストンリング基材、３…中間層、５…皮膜、１０，２０…ピストンリング、１１…合口部、１２，１３…側面、１４…内周面、１５…外周面。

請求の範囲

[請求項1] 合口部を有するピストンリング基材と、

前記ピストンリング基材の少なくとも外周面を被覆する皮膜と、

を備え、

前記皮膜の熱抵抗値が２．０×１０$^{-6}$～１２．０×１０$^{-6}$ｍ^{2}・Ｋ／Ｗである、ピストンリング。

[請求項2] 前記皮膜がＡｌ又はＳｉを含む、請求項１に記載のピストンリング。

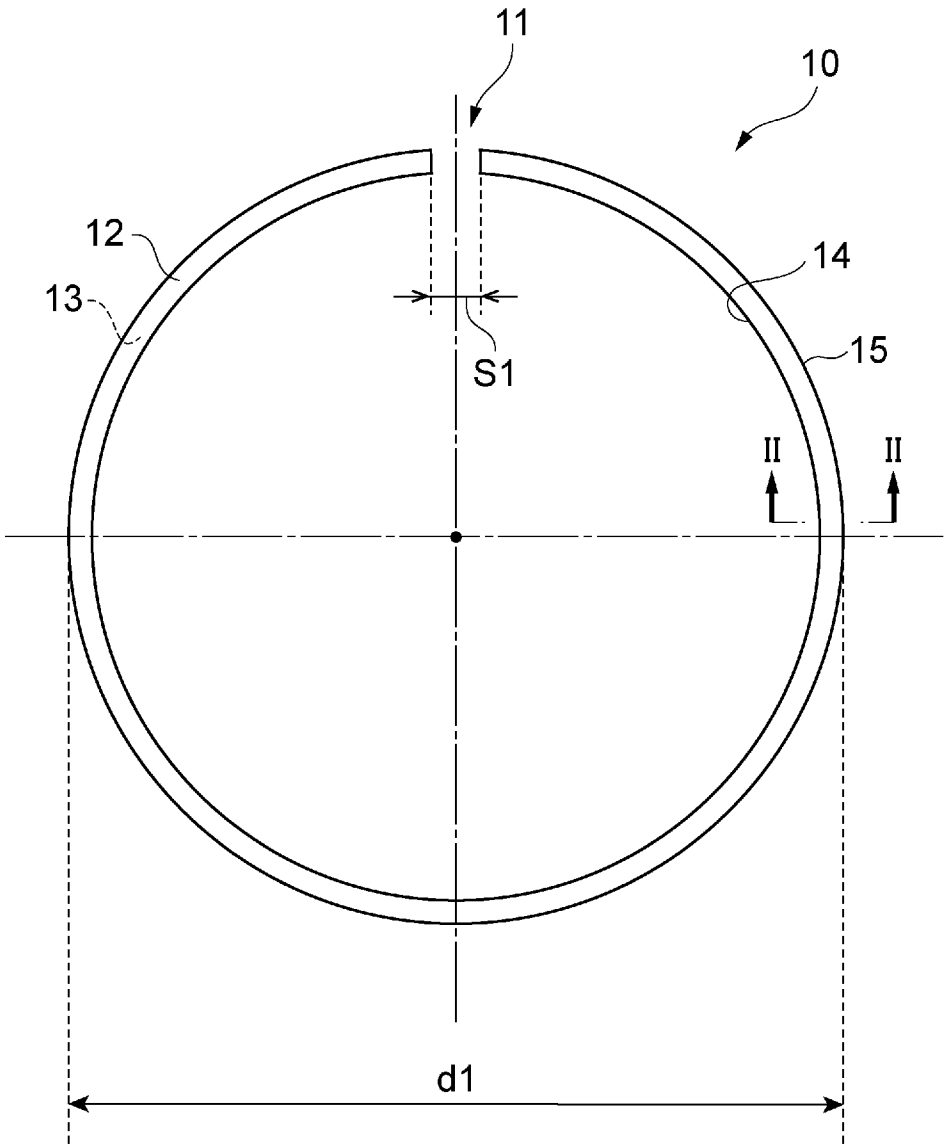
[請求項3] 前記ピストンリング基材の表面上に形成された中間層を更に備え、前記中間層の表面上に前記皮膜が形成されている、請求項１に記載のピストンリング。

[請求項4] 前記中間層がＡｌ又はＳｉを含む、請求項３に記載のピストンリング。

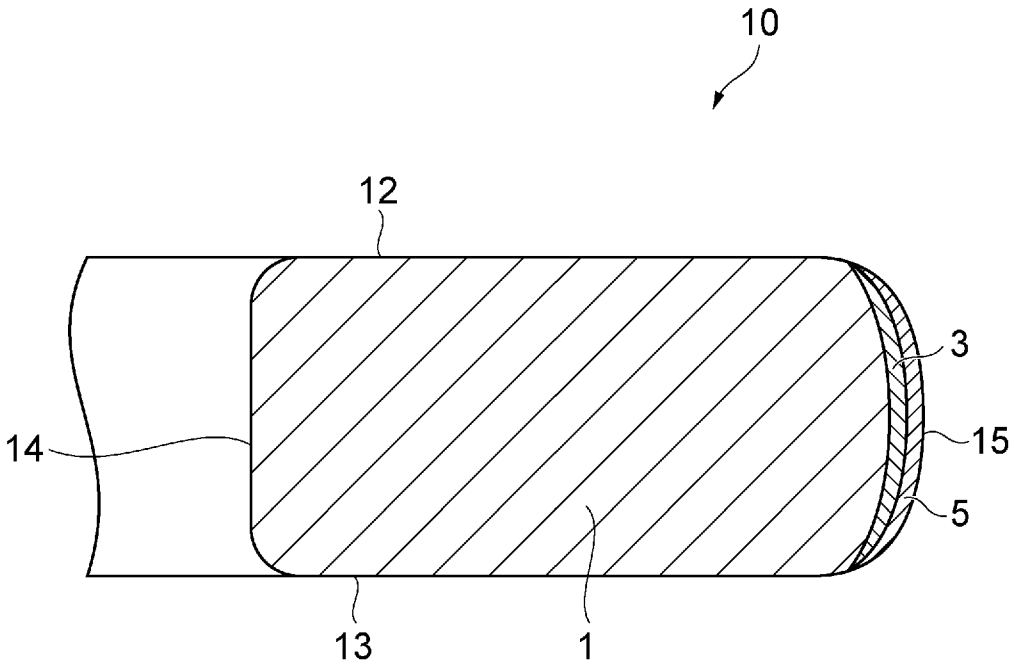
[請求項5] 前記皮膜はＳｉが含有された窒化クロムで構成され且つ前記中間層はＳｉが含有されたクロムで構成されている、請求項３又は４に記載のピストンリング。

[請求項6] 前記皮膜はＡｌが含有された窒化クロムで構成され且つ前記中間層はＡｌが含有されたクロムで構成されている、請求項３又は４に記載のピストンリング。

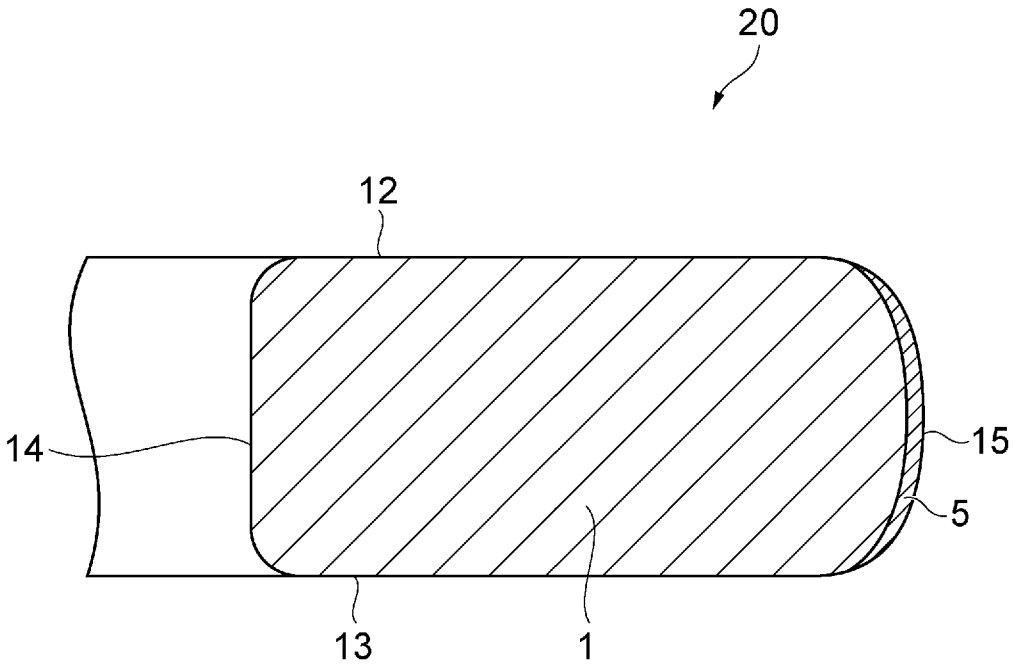
[図1]



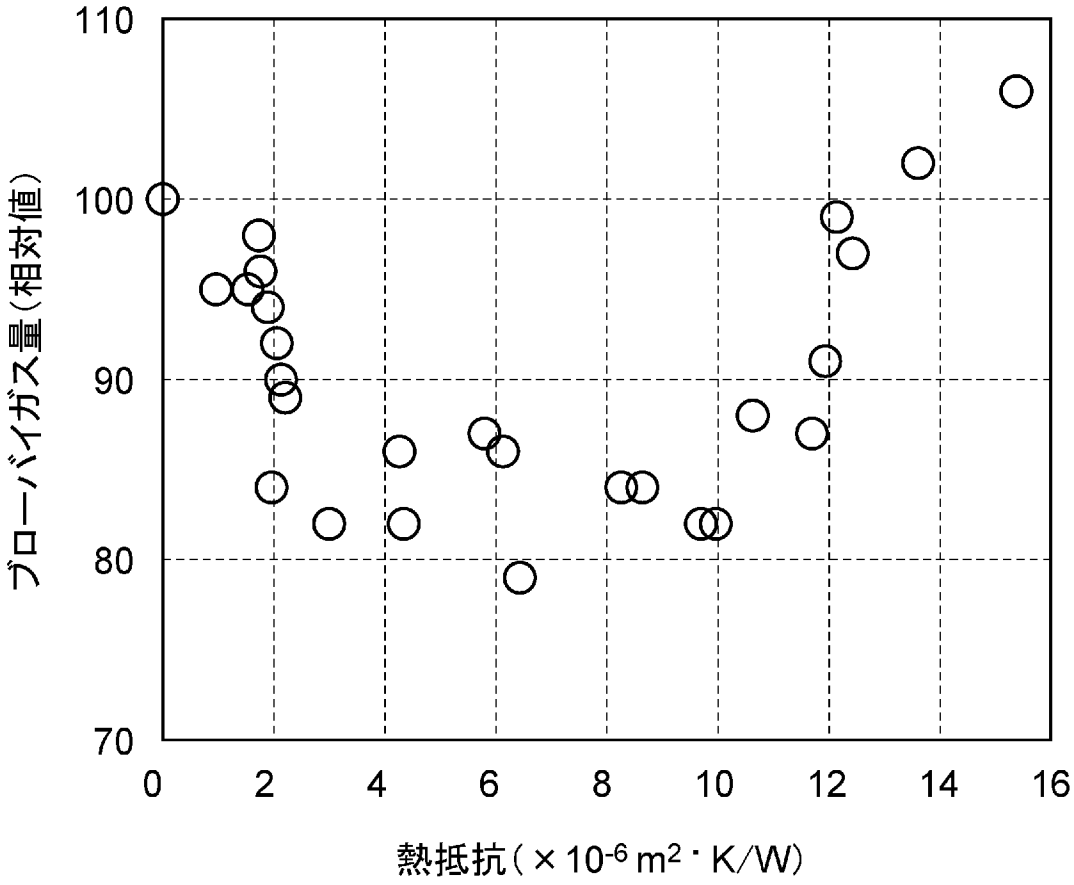
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2023/031339

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

F02F 5/00(2006.01)i
FI: F02F5/00 F

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)

F02F5/00

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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.
X	JP 2016-169798 A (RIKEN KK) 23 September 2016 (2016-09-23) paragraphs [0023]-[0043], fig. 1-2	1
Y		1-6
Y	JP 5-223172 A (RIKEN KK) 31 August 1993 (1993-08-31) paragraphs [0009]-[0031], fig. 1-2	1-5
Y	JP 2017-057897 A (TPR CO., LTD.) 23 March 2017 (2017-03-23) paragraphs [0016]-[0036], fig. 1	1-4, 6
Y	JP 2017-227274 A (RIKEN KK) 28 December 2017 (2017-12-28) paragraph [0025]	1-6

☐ 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	Date of mailing of the international search report
19 September 2023	**03 October 2023**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2023/031339

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2016-169798 A	23 September 2016	US 2018/0080556 A1 paragraphs [0031]-[0050], fig. 1-2 CN 107407413 A	
JP 5-223172 A	31 August 1993	(Family: none)	
JP 2017-057897 A	23 March 2017	(Family: none)	
JP 2017-227274 A	28 December 2017	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2023/031339

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

F02F 5/00(2006.01)i
FI: F02F5/00 F

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））

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	１９７１－２０２３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２３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
X	JP 2016-169798 A (株式会社リケン) 23.09.2016 (2016-09-23) 段落[0023]-[0043]及び図1-2	1
Y		1-6
Y	JP 5-223172 A (株式会社リケン) 31.08.1993 (1993-08-31) 段落[0009]-[0031]及び図1-2	1-5
Y	JP 2017-057897 A (ＴＰＲ株式会社) 23.03.2017 (2017-03-23) 段落[0016]-[0036]及び図1	1-4,6
Y	JP 2017-227274 A (株式会社リケン) 28.12.2017 (2017-12-28) 段落[0025]	1-6

☐ 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抵触するものではなく、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	国際調査報告の発送日
19.09.2023	03.10.2023

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）

櫻田　正紀 3G 2552

電話番号 03-3581-1101 内線 3355

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2023/031339

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2016-169798 A	23.09.2016	US 2018/0080556 A1 段落[0031]-[0050]及び図1-2 CN 107407413 A	
JP 5-223172 A	31.08.1993	（ファミリーなし）	
JP 2017-057897 A	23.03.2017	（ファミリーなし）	
JP 2017-227274 A	28.12.2017	（ファミリーなし）	