

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4361739号  
(P4361739)

(45) 発行日 平成21年11月11日(2009.11.11)

(24) 登録日 平成21年8月21日(2009.8.21)

(51) Int. Cl.			F I		
<b>F 1 6 J</b>	<b>9/26</b>	<b>(2006.01)</b>	F 1 6 J	9/26	C
<b>C 2 2 C</b>	<b>19/03</b>	<b>(2006.01)</b>	C 2 2 C	19/03	Z
<b>C 2 2 C</b>	<b>19/05</b>	<b>(2006.01)</b>	C 2 2 C	19/05	Z
<b>F 0 2 F</b>	<b>5/00</b>	<b>(2006.01)</b>	F 0 2 F	5/00	E

請求項の数 19 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2002-585685 (P2002-585685)	(73) 特許権者	503347286
(86) (22) 出願日	平成14年3月18日 (2002.3.18)		コンセントラ マリーン アンド パワー
(65) 公表番号	特表2004-531678 (P2004-531678A)		アクツィエボラーグ
(43) 公表日	平成16年10月14日 (2004.10.14)		スウェーデン国, エスイー-435 23
(86) 国際出願番号	PCT/SE2002/000503		メルンライケ, ビー. オー. ボックス
(87) 国際公開番号	W02002/088407		138
(87) 国際公開日	平成14年11月7日 (2002.11.7)	(74) 代理人	100091096
審査請求日	平成17年2月7日 (2005.2.7)		弁理士 平木 祐輔
(31) 優先権主張番号	0101089-1	(74) 代理人	100096183
(32) 優先日	平成13年3月27日 (2001.3.27)		弁理士 石井 貞次
(33) 優先権主張国	スウェーデン (SE)	(74) 代理人	100118773
			弁理士 藤田 節
		(72) 発明者	アラム, メーディ
			スウェーデン国, エスイー-433 44
			パルティル, ビジタレヴェーゲン 19
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ピストンリング用のニッケル-アルミナイドベースの耐摩耗性材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

セラミック化合物を含有する耐摩耗性複合組成物からなる被膜を備えた、作動条件において400～500の範囲内の温度に耐えるピストンリングであって、該耐摩耗性複合組成物が該組成物の総容積に基づいて少なくとも50容積%のNiAlおよびNi<sub>3</sub>Alからなる群から選択されるニッケル-アルミナイド金属間化合物をさらに含有する、上記ピストンリング。

【請求項 2】

耐摩耗性複合組成物が、NiAlおよびNi<sub>3</sub>Alからなる群から選択されるニッケル-アルミナイド金属間化合物によって形成されたマトリックスを含む、請求項1に記載のピストンリング。

【請求項 3】

ニッケル-アルミナイド金属間化合物がNiAlとNi<sub>3</sub>Alとの混合物である、請求項1または2に記載のピストンリング。

【請求項 4】

セラミック化合物がCr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>である、請求項1～3のいずれか1項に記載のピストンリング。

【請求項 5】

セラミック化合物がCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のような酸化クロムである、請求項1～3のいずれか1項に記載のピストンリング。

## 【請求項 6】

セラミック化合物がSiCである、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のピストンリング。

## 【請求項 7】

セラミック化合物が $Al_2O_3$ のような酸化アルミニウムである、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のピストンリング。

## 【請求項 8】

耐磨耗性複合組成物が、該組成物の総容積に基づいて70~99容積%のニッケル-アルミナイド金属間化合物を含有する、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のピストンリング。

## 【請求項 9】

耐磨耗性複合組成物が、該組成物の総容積に基づいて90~95容積%のニッケル-アルミナイド金属間化合物を含有する、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のピストンリング。

## 【請求項 10】

セラミック化合物を含有する耐磨耗性複合組成物を含む、作動条件において400~500の範囲内の温度に耐えるピストンリングであって、該耐磨耗性複合組成物が少なくともNiAlおよび $Ni_3Al$ からなる群から選択されるニッケル-アルミナイド金属間化合物をさらに含有する、上記ピストンリング。

## 【請求項 11】

耐磨耗性複合組成物が、NiAlおよび $Ni_3Al$ からなる群から選択されるニッケル-アルミナイド金属間化合物によって形成されたマトリックスを含む、請求項 10 に記載のピストンリング。

## 【請求項 12】

ニッケル-アルミナイド金属間化合物がNiAlと $Ni_3Al$ との混合物である、請求項 10 または 11 に記載のピストンリング。

## 【請求項 13】

セラミック化合物が $Cr_3C_2$ である、請求項 10 ~ 12 のいずれか 1 項に記載のピストンリング。

## 【請求項 14】

セラミック化合物が $Cr_2O_3$ のような酸化クロムである、請求項 10 ~ 12 のいずれか 1 項に記載のピストンリング。

## 【請求項 15】

セラミック化合物がSiCである、請求項 10 ~ 12 のいずれか 1 項に記載のピストンリング。

## 【請求項 16】

セラミック化合物が $Al_2O_3$ のような酸化アルミニウムである、請求項 10 ~ 12 のいずれか 1 項に記載のピストンリング。

## 【請求項 17】

耐磨耗性複合組成物が、該組成物の総容積に基づいて少なくとも50容積%のニッケル-アルミナイド金属間化合物を含有する、請求項 10 ~ 16 のいずれか 1 項に記載のピストンリング。

## 【請求項 18】

耐磨耗性複合組成物が、該組成物の総容積に基づいて70~99容積%のニッケル-アルミナイド金属間化合物を含有する、請求項 10 ~ 17 のいずれか 1 項に記載のピストンリング。

## 【請求項 19】

耐磨耗性複合組成物が、該組成物の総容積に基づいて90~95容積%のニッケル-アルミナイド金属間化合物を含有する、請求項 10 ~ 17 のいずれか 1 項に記載のピストンリング。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

10

20

30

40

50

## 【0001】

本発明は、セラミック化合物を含有する耐磨耗性複合組成物からなる被膜を備えた、特に高温での用途のためのピストンリングに関する。

## 【0002】

本発明はさらに、セラミック化合物を含有する耐磨耗性複合組成物を含む、特に高温での用途のためのピストンリングに関する。

## 【背景技術】

## 【0003】

高温での用途、例えば、船舶用ディーゼルエンジン等に使用するためのピストンリングでは、特に強度、防食性、耐磨耗性、材料の弾性 (material resilience) に関して非常に特殊な要求を満たす必要が有る。ディーゼルエンジンにおいて使用される場合は、ピストンリングは一方が対応するピストン溝と接触し、他方がエンジンシリンダーボアと接触するように配置される。

10

## 【0004】

従って、リングは、特にエンジンが作動した場合に大きな摩擦が生じるシリンダーボアとの接触部分において、耐磨耗性であるべきである。また、ピストンリングは固有の引張性または弾性をも有しているべきであり、そのような性質によりピストンリングに外向きに力がかかりシリンダーボアと常に接触することができる。加えて、エンジンの爆発行程の度に半径方向外向きの相当な力が加わり、シリンダーボアに接触し、その結果として応力が大きくなる。エンジン内の高い作動温度により、そして特に上記行程におけるピストンリングとシリンダーライナーとの間の接触により生じた熱の影響により、多くの材料が降伏強さを幾らか喪失して軟化する。

20

## 【0005】

作動中は、ピストンリングとシリンダーライナー材料との間の接触面は特に、高い温度および相当な温度差に曝されるとともに、非常に腐食し易い環境の影響に曝される。

## 【0006】

従って、これらの応力を惹起する要因の影響に耐えるために、ピストンリングはまた、相当な耐磨耗性、延性、および熱安定性を示さなければならない。延性とは、本明細書においては、亀裂が生じるまでのその材料の最大限可能な変形であると理解されたい。

## 【0007】

今日、ピストンリングは一般的に鋳鉄素材から製造される。鋳鉄素材は、強度および弾性に関しては材料に求められる要求を満たすのであるが、シリンダーボアに面するピストンリングの表面における耐磨耗性に関しては要求を満たさない。鋳鉄は高温において必要な熱安定性を有していない。それゆえに鋳鉄ピストンリング素材は、通常は、最も磨耗に曝される表面上に耐磨耗性層を備えている。

30

## 【0008】

耐磨耗性層は通常はクロム化合物材料により形成されており、一般的には例えば欧州特許EP 0 668 375に記載されているように電解法 (electrolysis process) によりピストンリング素材に施される。この欧州特許明細書の教示に従って電解法によりピストンリング素材に硬いクロム層が施される。しかしながら、ピストンリング素材の材料と耐磨耗性層の材料との間の十分に強い結合を実現するのは困難であり、ピストンリング素材の材料から耐磨耗性層の材料が剥がれてしまうおそれがあるので、問題となる。このような剥がれが発生すると、ピストンリング素材の材料表面の比較的軟らかい材料がシリンダーボアとの接触面において磨耗に曝されて、ピストンリングの寿命を相当に縮める結果になる。

40

## 【0009】

もう一つの問題は、たとえ接触面間の結合が比較的強固であっても、被膜は徐々に磨耗してしまうということである。ピストンリングの磨耗は、耐磨耗性層が傷ついていない限りはゆっくりと進行するが、ひとたび耐磨耗性層が失われると非常に速く進行する。そのため、ピストンリングの交換をするべき時を決定するのは困難であることがある。

## 【0010】

50

もう一つの課題は、高温におけるピストンリングの酸化耐性を高めるということである。国際公開W09532314には、ガスタービン翼のような高温で継続的な熱応力に曝される部品に適していると考えられるニッケル-アルミニウム金属間化合物ベースの合金が提供されている。この合金は熱耐性、酸化耐性および熱ショック(thermo-chock)耐性を向上させると主張されている。しかしながら、この化合物の硬さ特性および耐磨耗性は、磨耗と熱の応力に曝される他の部品および成分に使用するには不十分であると考えられる。

【発明の開示】

【0011】

#### 発明の概要

本発明の目的は、耐磨耗性、弾性、防食性、硬度、熱安定性および延性に関して要求を満たす、特にピストンリングのような中～高温での用途のための材料を提供することである。

10

【0012】

もう一つの目的は、先行技術に見られる上記の欠点を有していないピストンリングを提供することである。本発明の他の形態および利点は本発明の以下の詳細な説明から明らかになるであろう。

【0013】

本発明は、複合セラミック化合物(硬質相)を含有する、特にピストンリングのような高温での用途のための耐磨耗性組成物を提供する。該複合組成物はまた、少なくともNiAlおよびNi<sub>3</sub>Alからなる群から選択されるニッケル-アルミニド(nickel-aluminide)金属間化合物またはその混合物をも含有する。

20

【0014】

本発明の耐磨耗性組成物の有利な点の1つは、最大約600 以下までの軟化に耐えることができるほど降伏強さが高いという点である。ピストンリングが局所的に、作動条件において400～500 の範囲内またはそれ以上の温度に耐えなければならないということは珍しいことではない。かかる複合物中の金属材料(マトリックス)が、例えば高温が原因の軟化などの理由により、該複合物中の硬質相の動きに耐えることができない場合には、硬質相は一定の位置に留まっていることはできない。硬質相がその位置から剥がれてしまえば、それは研磨剤のように作用して激しい磨耗を引き起こすことになる(三体磨耗)。

【0015】

30

従って、該複合材料中においてセラミック化合物を保持するために、ニッケル-アルミニド金属間化合物を使用することは有益である。ニッケル-アルミニド金属間化合物の重要な目的は、上述の温度範囲であっても上述の研磨効果を回避するために、硬質相をライナーの材料と接触している間一定の位置に保持することである。

【0016】

本発明の好ましい実施形態では、該複合組成物は、前記群から選択されるニッケル-アルミニド金属間化合物によって形成されたマトリックスを含む。

【0017】

このように、複合材料中でセラミック化合物を保持するためにニッケル-アルミニド金属間化合物マトリックスを使用することは有利である。ニッケル-アルミニド金属間化合物マトリックスの重要な目的は硬質相を一定の位置に保持することである。

40

【0018】

本発明による耐磨耗性組成物はまた、好ましくは、少なくとも、酸化アルミニウム、酸化クロム、酸化クロムおよび炭化ケイ素(例えばAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、およびSiC)からなる群から選択されるセラミック化合物からなる硬質相をも含む。

【0019】

該硬質相は耐磨耗性および複合物が熱疲労変形に耐える能力を高める。同時に、本発明の組成物の熱膨張係数を低下させる。この場合、硬質相とマトリックスとの適合性が重要な要素である。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は、マトリックス材料との境界部分の結合が強いという理由から好ましいが、この点に関しては他の硬質相もまた同様によく機能する。

50

## 【0020】

本発明の目的はまた、本発明の耐磨耗性組成物からなる、特にディーゼルエンジンのための、ピストンリングを提供することである。

## 【0021】

本発明によれば、本発明の耐磨耗性組成物からなる被膜を備えた、特にディーゼルエンジンのための、ピストンリングもまた提供される。特に基材上の被膜として該耐磨耗性組成物を使用することにより、より費用効率が優れた製品を得ることができる。

## 【0022】

本発明を詳細にその具体的な実施形態を参照にしながら記載するが、本発明の精神および範囲を逸脱することなく種々の変更および修飾が可能であることは、当業者にとって明白であろう。従って、プラズマプレー法、HVOFプレー法などの方法またはその他の関連する先行技術である方法を用いて、本発明の組成物を例えばピストン、ピストンリングおよびシリンダーライナーまたはそれらの少なくとも一部分に施すことができることが理解される。

## 【0023】

図面の簡単な説明

ここで本発明の一般的に好ましい実施形態をより詳細に添付の図面を参照しながら記載する（本明細書末尾の「図面の簡単な説明」の欄を参照されたい）。

## 【0024】

好ましい実施形態の詳細な説明

本発明の好ましい実施形態において、中～高温で使用するための、特にピストンリングのための、金属間化合物とセラミック化合物とのセラミック混合物を含む耐磨耗性複合組成物が提供される。該耐磨耗性複合組成物は特に、NiAlおよびNi<sub>3</sub>Alからなる群から選択される少なくとも1種のニッケル-アルミナイド金属間化合物を含む。ニッケル-アルミナイド金属間化合物はマトリックスを形成し、該マトリックスに硬質相が加えられる。

## 【0025】

本明細書中で使用する場合、「金属間化合物」という用語は、材料の性質に関して金属合金(metallic alloy)とセラミックとの間の中間の位置を占めると見られる材料のクラスを指す。それらはまた、一般的には臨界規則化温度(critical ordering temperature、T<sub>c</sub>)と呼ばれる臨界温度未満において長距離規則を有する(long-range ordered)結晶構造を形成する金属材料の独自のクラスとも考えられている。

## 【0026】

好適な組成物の置換型固溶体が規則化するために必須の条件は、同一でない原子、すなわち異なる元素が、規則形成時の自由エネルギーが小さくなるように同一の原子同士よりもより強く互いに引き寄せ合わなければならないということである。言い換えれば、金属間化合物の規則度は、結合の性質に密接に関連している。これらの規則金属間化合物は通常は単純な化学量論比付近の比較的狭い範囲内の組成を有する。

## 【0027】

ニッケルアルミナイドの規則結晶構造により、高い引張り延性を実現することが可能である。多結晶Ni<sub>3</sub>Alの延性は、粒界を分離して粒界脆性破壊を抑制するボロン添加によりマイクロアロイ化することによって更に高まる。

## 【0028】

結晶構造に依存する上記の効果を、二次元単純立方格子における超格子転位により図1に模式的に示す。金属間化合物は、多くの場合高温まで維持される非常に高い降伏応力を示す。規則合金における変形は、超格子のすべりまたは対になった転位(paired dislocations)(超転位)により制御されるということを示す。AB組成を有する二次元規則格子について図1に更に示す。第一の(はじめの)転位により逆位相領域の層(それは単に誤った結合の層としか思われぬ場合もある)が形成され、第二の(続いて起こる)転位により規則が回復される。超転位の移動度が比較的低いことにより高い降伏強さが得られる。すなわち、降伏強さは温度が上昇するとともに低下するのではなく上昇する。

10

20

30

40

50

## 【0029】

耐摩耗性組成物はNiAlおよびNi<sub>3</sub>Alからなる群から選択されるニッケル-アルミナイド金属間化合物により形成されるマトリックスを含む。該組成物はまた、炭化クロム、酸化クロムおよび酸化アルミニウム（例えばCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>、SiC、およびAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）からなる群から選択されるセラミック化合物をも含む。

## 【0030】

本発明の実施例を以下に示す。

## 【実施例1】

## 【0031】

組成物を、以下の成分の混合物を表1に示す重量部で形成することにより調製した。

10

## 【表1】

番号	名称	元素	Ni	Al	Cr	Zr	Nb
1	NiAl-Nb	重量%	65-66	27-28	2-3	0,5-1	4-4,5

## 【0032】

粉末を、成分の混合物を実施例1の表1に示すように形成することにより調製した。更にまた、最初の混合物の5~10容積%を、5~10容積%のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>で置き換えた。得られた組成物を加熱し、従来技術にしたがって基材上に施し、基材上に耐摩耗性組成物を形成した。得られた組成物は良好な耐摩耗性、延性、および熱安定性を有していた。

20

## 【0033】

図2は、本発明の実施形態による組成物を、Darcastとして知られるピストンリングにおいて周知の鋳鉄と比較した試験における、曝された圧力に対する磨耗率を示す図である。

## 【0034】

本発明の特性を更に示すために、本発明の耐摩耗性組成物の好ましい実施形態のSEM-写真である図3を参照する。この写真は硬質相のより暗い「島」を含むマトリックスを示す。この場合は硬質相は炭化クロムである。マトリックスと硬質相との間の拡散により、混合領域(mixed zone)が形成される。混合領域もまた、この写真上で明確に見られる。混合領域によって、硬質相とマトリックスとの間に強固な結合がもたらされる。好ましくは、混合領域は硬質相の周囲に対称的に形成される。

30

## 【0035】

本発明の耐摩耗性組成物の更なる実施形態を次の実施例2に略述する。

## 【実施例2】

## 【0036】

## 【表2】

番号	名称	元素	Ni	Al	Fe	Mn	Ti	Zr	B
2	Ni3Al-Fe	重量%	77-78	9-10	11-12	0,5	0,5	0,01	0,1

40

## 【0037】

粉末を、成分の最初の混合物を実施例2の表2に示すように形成することにより調製した。更にまた、最初の混合物の5~10容積%を、5~10容積%のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>で置き換えた。得られた組成物を熱に曝し、例えば従来技術にしたがって基材上に施して、基材上に耐摩耗性組成物を形成した。得られた組成物は良好な耐摩耗性、延性、および熱安定性を有していた。

## 【実施例3】

## 【0038】

本発明の耐摩耗性組成物の第三の例を下記表3に示す。

【表 3】

番号	名称	元素	Ni	Al	Cr	C	Mn	Ti	Zr	B
3	Ni3Al-Cr	重量%	81-83	8-9	7-8	0,1	0,4-0,5	1	0,6	0,1

## 【0039】

耐摩耗性組成物を、成分の混合物を実施例3の表3に示すように形成することにより調製した。この実施例では、これまでの実施例とは異なり炭化クロムを硬質相として使用する。硬質相として $Al_2O_3$ を添加するこれまでの実施例に従い、 $Al_2O_3$ の代わりに炭化クロムを表3の混合物に添加することにより、表3による混合物と比較してより高められた熱安定性が得られる。 $Al_2O_3$ は上記実施例において硬質相化合物の好ましい代替物として提供されるのであるが、他の硬質相化合物を用いても同様に優れた結果が得られた。

10

## 【0040】

炭化クロム、酸化クロム、炭化ケイ素および酸化アルミニウム（例えば $Cr_2O_3$ 、 $Cr_3C_2$ 、 $SiC$ 、および $Al_2O_3$ ）からなる群から選択される任意の硬質相を表1～3に示した任意の組成物と組み合わせて使用することも勿論可能である。

## 【0041】

図4は本発明のピストンリングの一実施形態である。該ピストンリングは好ましくは上記耐摩耗性組成物の被膜を含む。本発明の第二の好ましい実施形態では、ピストンリングは本発明の耐摩耗性組成物からなる。

20

## 【0042】

理解されたとおり、本発明は本明細書に記載した実施形態および例に限定されない。例えば、耐摩耗性組成物に、幾つかの点に関して性質を改変する目的で更なる物質を添加することもできる。表1～3に列記したもの以外の他の混合物および組み合わせもまた本発明の範囲内であり得る。特定の条件下においては、組成物全体の50容積%まで、好ましくは1～30容積%、最も好ましくは5～10容積%が、酸化クロム、炭化ケイ素、 $Cr_3C_2$ および $Al_2O_3$ などの硬質相であってよい。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0043】

【図1】二次元単純立方格子における超格子転位を模式的に示した図である。

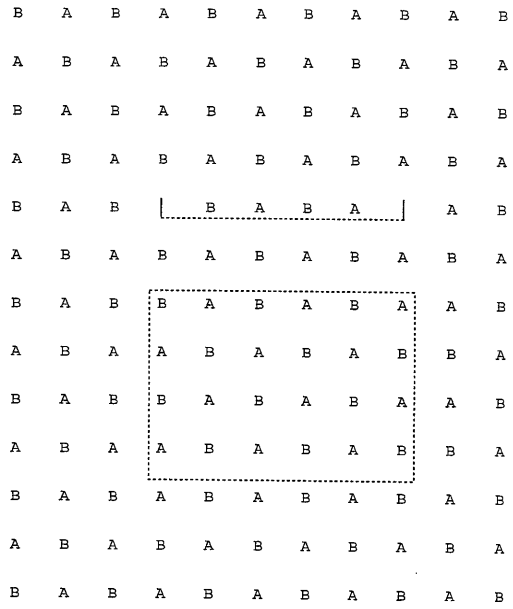
【図2】本発明の一実施形態に係る組成物を、ピストンリングにおいて周知であるDarcas tという名称の鋳鉄と比較した試験における、曝された圧力に対する磨耗率を示す図である。

【図3】本発明による組成物のSEM-写真である。

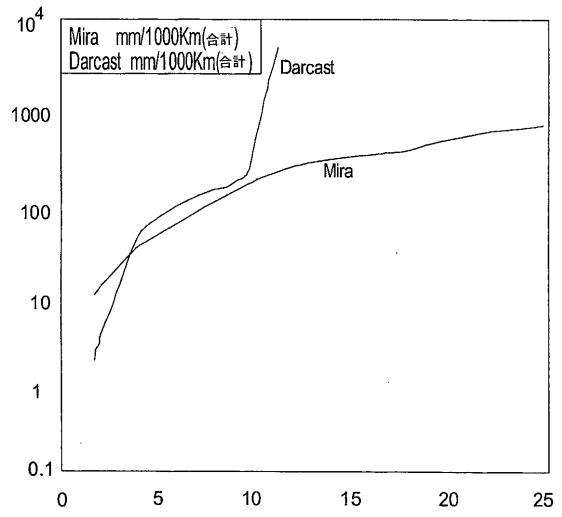
【図4】本発明によるピストンリングの一実施形態である。

30

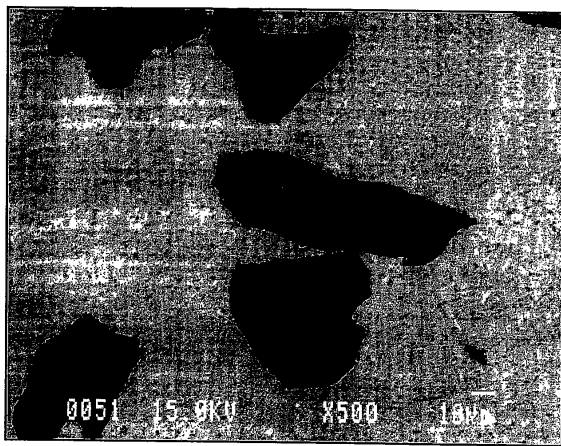
【図1】



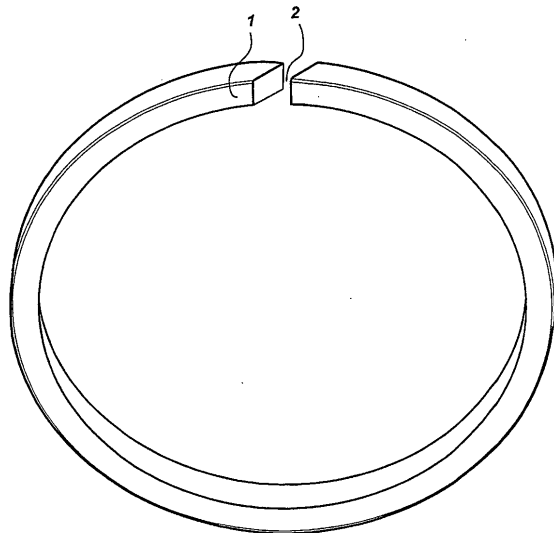
【図2】



【図3】



【図4】



---

フロントページの続き

審査官 林 道広

- (56)参考文献 特開平10-317122(JP,A)  
特開2000-054104(JP,A)  
国際公開第98/030725(WO,A1)  
特開平11-131164(JP,A)  
特開平05-271886(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

F16J 9/26  
C22C 19/03  
C22C 19/05  
F02F 5/00