

發明專利說明書 200411083

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：092178491

※ 申請日期：92-10-15

※IPC 分類：C23C 4/10, F16J 9/26

壹、發明名稱：(中文/英文)

活塞環、用於其之噴塗皮膜及製造方法

PISTON RING, SPRAYED COATING USED THEREFOR AND ITS PRODUCTION
METHOD

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

理研股份有限公司(株式会社リケン)

KABUSHIKI KAISHA RIKEN

代表人：(中文/英文)

小泉年永/KOIZUMI, TOSHINAGA

住居所或營業所地址：(中文/英文)

東京都千代田區九段北 1 丁目 13 番 5 號

13-5 Kudankita 1-chome, Chiyoda-ku, Tokyo, Japan

國籍：(中文/英文)

日本/Japan

參、發明人：(共 3 人)

姓名：(中文/英文)

1. 小原亮/OBARA, RYOU

2. 滝口勝美/TAKIGUCHI, KATSUMI

3. 細坪幸男/HOSOTSUBO, YUKIO

住居所地址：(中文/英文)

1. ~ 3. 日本國新潟縣柏崎市北斗町 1-37 株式会社リケン柏崎事業所內

c/o Kabushiki Kaisha Riken, Kashiwazaki Plant of

1-37 Hokutocho, Kashiwazaki-shi, Niigata-ken, Japan

國 籍：(中文/英文)

1. ~ 3. 日本/Japan

肆、聲明事項：

本案係符合專利法第二十條第一項 第一款但書或 第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 2002.10.15 特願 2002-300772
2. 日本 2003.04.21 特願 2003-115495
- 3.
- 4.
- 5.

主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

- 1.
- 2.

主張專利法第二十六條微生物：

國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

國 籍：(中文/英文)

1. ~ 3. 日本/Japan

肆、聲明事項：

本案係符合專利法第二十條第一項 第一款但書或 第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 2002.10.15 特願 2002-300772
2. 日本 2003.04.21 特願 2003-115495
- 3.
- 4.
- 5.

主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

- 1.
- 2.

主張專利法第二十六條微生物：

國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種活塞環、及使用它之噴塗皮膜、以及彼等之製造方法，特別是關於一種具有非常適用於內燃引擎、壓機等之優異的耐磨耗性、耐燒成性及耐剝離性，同時對於對手材料之衝擊性低的活塞環、及使用它之噴塗皮膜、以及彼等之製造方法。

【先前技術】

隨著內燃引擎的高出力化等之高性能化，而要求一種具有優異的耐磨耗性及耐燒成性之活塞環，並逐漸地在鑄鐵型或鋼製的活塞環的外周滑動面上實施鍍硬質鉻、鍍鎳合金、氮化、氮化鉻等之離子鍍、噴塗等之處理。在使用條件特別嚴酷的柴油引擎中，係一直使用金屬陶瓷之噴塗皮膜，例如，就以多半是由張力強度在 300 Mpa 以下之肥粒鐵相的軟質鑄鐵(FC200 至 300)所形成的汽缸內襯之組合而言，在汽缸內襯之上死點附近會因磨耗大而產生不吻合的情形。因而，一直要求形成於活塞環上之噴塗皮膜具有優異的耐磨耗性、及耐燒成性、以及對於對手材料之低的衝擊性。

特開平 3-172681 號係揭示一種在惰性氣體氛圍氣中，將 Cr_3C_2 粉末和 Ni-Cr 合金粉末之混合粉末以減壓電漿噴塗而成之緻密、且耐磨耗性、耐燒成性及耐剝離性均良好的噴塗皮膜。又，特開平 8-210504 號係揭示一種藉以高速氧氣火焰(HVOF)在至少一外周滑動面上噴塗一噴塗皮膜所

形成的活塞環，其中噴塗皮膜係由下塗層之第一層和頂塗層之第二層所構成，且前述之第一層係由 20 至 80 質量%之 Cr_3C_2 粉末和殘餘的 Ni-Cr 合金所構成，而前述之第二層則是以 Mo、Cr 爲主成分之鈷基或鎳基滑動材料所構成的活塞環。但是，此等之噴塗皮膜雖然是一種已顯著地改善耐磨耗性、耐燒成性及耐剝離性之物，然而就對於對手材料之衝擊性而言，則尚未足夠低。

在習用的碳化鉻 /Ni-Cr 合金係噴塗皮膜中，向來係使用粒徑爲數十微米之經粉碎的粉末來做爲噴塗粉末。但，Ni-Cr 合金之粉碎粉末係藉由噴塗而成扁平狀地附著在基材表面上，並形成 20 至 40 微米之大小的 Ni-Cr 合金區域。因此，所得到的噴塗皮膜係爲一種不均質的組織。將此種噴塗皮膜用於活塞環上時，該 Ni-Cr 合金區域會先行磨損，殘留的碳化鉻之大多數區域會磨損對手材料。又，由於皮膜組織是不均質的，所以即使實施研磨加工噴塗皮膜的表面粗糙度也不能達到在期望水準以下之程度，因而會將對手之汽缸內襯予以磨損。更且，因爲在局部上具有僅由碳化鉻所形成的非常硬之部分，所以在外周中央部的溝上形成有噴塗層之嵌入型的活塞環，在外周整理加工後，溝的周緣部上就會產生高低差等之問題。

【發明目的】

從而，本發明之目的係在於提供一種耐磨耗性、耐燒成性及耐剝離性均優異，而且對於對手材料之衝擊性低的

活塞環。

本發明之又一目的係為供此種所需要的活塞環用之噴塗皮膜。

更且，本發明尚有一目的係為提供此種所需要的活塞環之製造方法。

【發明內容】

有鑑於上述之目的而銳意地研究結果，本發明人等發現：藉由(a)以碳化鉻粒子、和 Ni-Cr 合金、或 Ni-Cr 合金及 Ni 為基本成分，並噴塗成具有所期望的粒徑之碳化鉻粒子的複合材料粉末；或者(b)將此種複合材料粉末與其他所期望的金屬或合金之粉末予以組合再噴塗，可以形成一種具有微細的組織之均質的噴塗皮膜，以及發現具有此種所需要的噴塗皮膜之活塞環，其耐磨耗性、耐燒成性及耐剝離性均優異，而且對於對手材料之衝擊性低，因而想到本發明。

也就是說，本發明之第一噴塗皮膜，係由平均粒徑在 5 微米以下之碳化鉻粒子、和 Ni-Cr 合金、或 Ni-Cr 合金及 Ni 之基料金屬所形成；其特徵在於：具有平均孔徑在 10 微米以下之氣孔，同時氣孔率為 8 體積%以下。此種噴塗皮膜之維氏硬度較宜是在 700 Hv0.1 以上，而硬度之標準偏差較宜是小於 200 Hv 0.1。

本發明之第二噴塗皮膜，其係由在 Ni-Cr 合金、或 Ni-Cr 合金及 Ni 所形成之基料金屬中分散有碳化鉻粒子之第一

相，以及由選自於 Fe、Mo、Ni、Co、Cr 和 Cu 所組成群類中之至少一種的金屬或含有前述金屬之合金形成的第二相所構成；其特徵在於：前述第一相係比第二相多。

相對於第二噴塗皮膜之表面中除去氣孔的部分(100%)計，第一相之面積率較宜是 60~95%。碳化鉻之平均粒徑較宜是在 5 微米以下。第二噴塗皮膜較宜是具有平均孔徑在 10 微米以下之氣孔，同時氣孔率較宜是在 8 體積%以下。

在第一及第二之噴塗皮膜中，前述碳化鉻粒子之平均粒徑較宜是在 3 微米以下。又，平均氣孔徑較宜是在 5 微米以下，且氣孔率較宜是在 4 體積%以下。表面粗糙度(10 點平均粗糙度 Rz)較宜是在 4 微米以下。碳化鉻粒子較宜是樹枝狀及/或非等軸狀。

本發明之活塞環，其特徵在於：至少一外周滑動面上具有上述之第一及第二噴塗皮膜。從而，本發明之第一活塞環，係在至少一外周滑動面上形成由平均粒徑在 5 微米以下之碳化鉻粒子、和 Ni-Cr 合金、或 Ni-Cr 合金及 Ni 之基料金屬所構成的噴塗皮膜；其特徵在於：前述噴塗皮膜係具有平均孔徑在 10 微米以下之氣孔，同時氣孔率為 8 體積%以下。又，本發明之第二活塞環，較宜是在至少一外周滑動面上形成由在 Ni-Cr 合金、或 Ni-Cr 合金及 Ni 所形成之基料金屬中分散有碳化鉻粒子之第一相，以及由選自於 Fe、Mo、Ni、Co、Cr 和 Cu 所組成群類中之至少一種的金屬或含有前述金屬之合金形成的第二相所構成、且前

述第一相係比第二相多之噴塗皮膜。

本發明之活塞環與由張力強度為 300Mpa 以下之鑄鐵所形成的氣缸襯裡組合時可得到顯著的效果。

本發明之製造具有第一噴塗皮膜的活塞環之方法，其特徵在於：將在前述之基料金屬中分散有該碳化鉻粒子的複合材料粉末，噴塗在前述活塞環之至少一外周滑動面上。

本發明之製造具有第二噴塗皮膜的活塞環之方法，其特徵在於：將 (a) 在前述之基料金屬中分散有該碳化鉻粒子的複合材料粉末、及 (b) 形成前第二相之金屬或合金粉末之混合粉末，噴塗在前述活塞環之至少一外周滑動面上。

前述之複合材料粉末，較宜是 (a) 將含有前述碳化鉻粒子之基料金屬的熔融物予以急速凝固而得之物，或者較宜是 (b) 將前述之碳化鉻粒子和基料金屬的粒子予以造粒燒結而得之物。

在本發明中所使用的噴塗法，較宜是利用高速氧氣火焰噴塗法 (HVOF: High-Velocity Oxygen Fuel)、或高速空氣火焰噴塗法 (HVAF: High-Velocity Air Fuel)。

【實施方式】

【用以實施發明之最佳態樣】

〔1〕 活塞環

(A) 構造

第 1 圖係為顯示適用本發明之嵌入型活塞環，第 1 圖係為顯示適用本發明之全面型活塞環。在任何一種情況下，活塞環 1 係在由鑄鐵材料或鋼材所形成的母材料之至少一

外周滑動面上形成噴塗皮膜 3。在嵌入型活塞環 1 之情況下，具有耐磨耗性之噴塗皮膜 3 係形成於切設在母材料 2 之外周的溝 4 內。又，在全面型活塞環 1 之情況下，具有耐磨耗性之噴塗皮膜 3 係被覆在母材料 2 之外周滑動面上。噴塗皮膜 3 較宜是形成於活塞環 1 之至少一外周滑動面上，也可以因應目的需要而設置於其他的部分。

(B) 活塞環母材料

活塞環 1 之母材料 2 係由耐久性良好之材料所形成。較佳的材料，舉例來說，例如碳鋼、低合金鋼、麻賽鐵系不銹鋼等之鋼材，或球狀石墨鑄鐵等之鑄鐵。在對母材料 2 進行氮化處理的情況下，特佳為使用麻賽鐵系不銹鋼。

(C) 噴塗皮膜

在噴塗皮膜 3 之組成中，係具有(1)由碳化鉻粒子、和 Ni-Cr 合金、或 Ni-Cr 合金及 Ni 之基料金屬所構成的情況(第一噴塗皮膜);以及(2)由碳化鉻粒子、和 Ni-Cr 合金、或 Ni-Cr 合金及 Ni 之基料金屬所形成的第一相、及由選自於 Fe、Mo、Ni、Co、Cr 和 Cu 所組成群類中之至少一種的金屬或含有前述金屬之合金形成的第二相所構成之情況(第二噴塗皮膜)。

(1) 第一噴塗皮膜

第一噴塗皮膜係由碳化鉻粒子、和 Ni-Cr 合金、或 Ni-Cr 合金及 Ni 之基料金屬所構成。由於由碳化鉻粒子係具有適當硬度之滑動材料，因而含有碳化鉻粒子之噴塗皮膜，

其耐磨耗性、及耐燒成性均優良，而且對於對手材料之衝擊性低。由於 Ni-Cr 合金係與活塞環母材料及碳化鉻粒子間之結合性良好，所以可使得向噴塗皮膜之活塞環的密著性上昇，意即使剝離性增加。

(a) 碳化鉻粒子

碳化鉻之具體例子，舉例來說，例如 Cr_2C 、 Cr_3C_2 、 Cr_7C_3 和 Cr_{23}C_6 等，然而並沒有特別地限定，又彼等可以單獨使用，併用 2 種以上也可以。

爲了減低對於對手材料之衝擊性，碳化鉻粒子之平均粒徑宜是在 5 微米以下。當碳化鉻粒子之平均粒徑超過 5 微米時，碳化鉻粒子就會具有研磨粒之作用，而使得對手材料之磨耗變大。碳化鉻粒子之平均粒徑較宜是 3 微米以下。又且，碳化鉻粒子之平均粒徑的下限宜是 1 微米。

碳化鉻粒子乃突出於噴塗皮膜表面而具有做爲研磨粒之作用，或者從噴塗皮膜脫落而具有做爲游離研磨粒之作用時，活塞環就會磨損對手材料(汽缸內襯)。雖然從防止該碳化鉻粒子具有做爲研磨粒之作用的觀點來看，該碳化鉻粒子較宜是帶之形狀，然而從防止自噴塗皮膜脫落之觀點來看，則較宜是樹枝狀及/或非等軸狀。

(b) 摻混比

碳化鉻粒子之含量係可以依照所要求的皮膜特性而適當地選擇，然而相對於除去噴塗皮膜中之氣孔以外的部分計，較宜是在 30 至 90 體積%之範圍內。當碳化鉻粒子係

比 30 體積 % 少時，由於 Ni-Cr 合金 (或 Ni-Cr 合金及 Ni) 成分乃變多的緣故，以致引起凝結磨耗，因而難免使對手材料之磨損變多。又，當碳化鉻粒子超過 90 體積 % 時，黏合劑成分之或 Ni-Cr 合金 (Ni-Cr 合金及 Ni) 就會變得過小，因而從噴塗皮膜脫落之碳化鉻粒子就會變多，以致引起摩擦磨耗而難免使對手材料之磨損變多。碳化鉻粒子之較佳的含量為 30 至 80 體積 %。

(C) 特性

在第一噴塗皮膜中所含的氣孔之平均孔徑必須是在 10 微米以下，且氣孔率必須是在噴塗皮膜全體之 8 體積 % 以下。當氣孔之平均孔徑超過 10 微米的情況，或者氣孔率超過 8 體積 % 的情形，則滑動時氣孔就會成為發生碳化鉻粒子脫落之處所。氣孔之平均孔徑較宜是在 5 微米，且氣孔率較宜是在 4 體積 % 以下。尤其，在噴塗皮膜形成後實施氮化處理的情況下，與噴塗皮膜相接的母材料表面上會形成易脆的氮化物層 (即，白層)，為了防止噴塗皮膜之密著性變低，則噴塗皮膜之氣孔率較宜是 1.5 體積 % 以下。

第一噴塗皮膜如第 5 圖及第 9 圖之掃描式電子顯微鏡照片 ($\times 1000$) 所示，由於係具有均質的組織，所以硬度也是均一的。具有均一的組織及硬度之噴塗皮膜，在耐磨耗性方面是優異的，因而可以抑制汽缸內襯之磨損。噴塗皮膜之硬度係依照 JIS Z 2244 所規定之維氏硬度來表示。以 100 克之荷重於隨意的 20 個位置上測定所求得之噴塗皮膜

的平均硬度，較宜是在 700 Hv0.1 以上，而硬度之標準偏差係小於 200 Hv 0.1。噴塗皮膜之平均硬度更宜是 800 至 1000 Hv0.1，而硬度之標準偏差更宜是小於 150 Hv 0.1，又且小於 100 Hv 0.1 更佳。

(2)第二噴塗皮膜

第二噴塗皮膜係藉由在 Ni-Cr 合金、或 Ni-Cr 合金及 Ni 所構成之基料金屬中分散有碳化鉻粒子之第一相，及由選自於 Fe、Mo、Ni、Co、Cr 和 Cu 所組成群類中之至少一種的金屬或含有前述金屬之合金形成的第二相所形成，而且第一相係比第二相多。

(a)第一相

第一相較宜是具有與第一噴塗皮膜相同組成的物質。第一相係將碳化鉻粒子分散在由 Ni-Cr 合金、或 Ni-Cr 合金 Ni 所形成之基料相中。第一相中碳化鉻粒子之含量，與第一噴塗皮膜同樣地較宜是 30 至 90 體積%，更宜是 30 至 80 體積%。

(b)第二相之金屬或合金

第二相之金屬或合金較宜是 Fe、Mo、Ni、Co、Cr、Cu、Ni-Cr 合金、Ni-Al 合金、Fe-Cr-Ni-Mo-Co 合金、Cu-Al 合金、Co-Mo-Cr 合金等。在以 HVOF 法或 HVOF 法噴塗時將 Fe、Mo、Ni、Co、Cr、Cu 或彼等之合金的粉末予以軟化，而使之與第一相強固地密接。因此，第二相之金屬或合金成爲複合材料之黏合劑，而得以強化噴塗粉末間之結

合。

(C)第一相和第二相之比例

在第二噴塗皮膜中所佔的第一相之面積率，相對於噴塗皮膜中除去氣孔的部分(第一相和第二相)之面積(100%)計較宜是 60~95%，更宜是 70 至 90%。

(d)特性

第二噴塗皮膜之構造和特性並沒有特別地限定，然而宜是與第一噴塗皮膜相同。也就是說，在第二噴塗皮膜中所含的氣孔之平均孔徑必須是在 10 微米以下，且氣孔率必須是在噴塗皮膜全體之 8 體積%以下。氣孔之平均孔徑較宜是在 5 微米，且氣孔率較宜是在 4 體積%以下。尤其，在噴塗皮膜形成後實施氮化處理的情況下，與噴塗皮膜相接的母材料表面上會形成易脆的氮化物層(即，白層)，爲了防止噴塗皮膜之密著性變低，則噴塗皮膜之氣孔率較宜是 1.5 體積%以下。

(3)其他成分

由於 WC 等之陶瓷粉末係爲高熔點、高硬度，因而較宜是以提昇耐磨耗性之目的而添加。陶瓷粉末係可以添加在第一或第二噴塗皮膜中之任何一者上。

(4)噴塗皮膜之表面粗糙度

爲了防止如汽缸內襯這樣的對手材料因滑動而磨損，較宜是對手材料和滑動的活塞環間之滑動面爲儘可能地平滑者。從而，第一及第二噴塗皮膜之滑動面的表面粗糙度(10

點平均粗糙度 Rz)較宜是在 4 微米以下。當表面粗糙度(10 點平均粗糙度 Rz)超過 4 微米時，對於對手材料之衝擊性就會變大。

〔 2 〕 製造方法

(A)前處理

形成有噴塗皮膜之活塞環，較宜是視情況需要地實施前處理。例如，可以對活塞環母材料實施氮化處理等之表面處理，爲了提高噴塗皮膜和活塞環母材料間之密著性，也可以對活塞環母材料實施噴射處理及洗淨處理。尤其，較宜是藉由射散噴射而在活塞環母材料上形成約 10 至至 30 微米左右的表面凹凸。藉由這樣，當在噴塗材料和母材料之凸部碰撞時使得凸部局部地熔融而合金化，並與噴塗皮膜強固地密接在一起。更且，較宜是在噴塗之前，先將母材料預熱爲約 100℃ 之後，使用高速火焰噴塗裝置，以火焰洗淨母材料之表面者。藉此，將母材料之表面予以活性化，並使噴塗皮膜強固地密著在母材料上。

(B)噴塗粉末

(1)第一噴塗皮膜用粉末

第一噴塗皮膜係藉由使用一種將平均粒徑在 5 微米以下之碳化鉻粒子分散散在由 Ni-Cr 合金、或 Ni-Cr 合金及 Ni 所形成的基料金屬上，並使兩者化學安定且強固地結合在一起之複合材料而形成。碳化鉻粒子、和 Ni-Cr 合金(或 Ni-Cr 合金及 Ni)間之化學安定且強固地結合，由於是可阻止 Ni-

Cr 合金凝集或熔融在碳化鉻粒子上因而較佳。如果不是這樣時，由於就會因噴塗而使得 Ni-Cr 合金因凝集或熔融而粗大化，所以難以形成具有均質的微細組織之噴塗皮膜了。此種複合材料粉末，舉例來說，例如是在特開平 10-110206 號及特開平 11-350102 號上所記載的急速凝固微細粉末、及造粒燒結粉末等。

在由含有 Cr、Ni 和 C 之熔融物(例如，金屬 Cr、金屬 Ni 和 C 單體之熔融物，或者碳化鉻、和 Ni-Cr 合金之熔融物)藉由急速凝固微粒化法所製造的複合材料粉末中，所析出的微米級的碳化鉻粒子皮分在於 Ni-Cr 合金中。藉由急速凝固微粒化法所形成的複合材料粉末幾乎沒有約為球形之氣孔，而碳化鉻粒子係呈現出基於樹枝狀或非等軸狀所凝固而成的組織。

急速凝固微粒化法並沒有特別地限定，可以使水微粒化法、氣體粒化法、自動噴霧法旋轉圓盤法等。藉由將碳化鉻和 Ni-Cr 合金之熔融物予以急速凝固，可以在基料中均一地析出微細的碳化鉻粒子。藉由適當地選擇急速凝固之條件，可以控制所析出之碳化鉻粒子之粒徑。

造粒燒結粉末係可以藉由公知的方法製做而得。例如，在由碳化鉻和 Ni-Cr 合金粉末(Ni-Cr 合金粉末及 Ni 粉末)所形成的原料粉末中添加黏合劑，並以造粒裝置製得具有目的粒度之粉末後，再予以燒結。造粒方法，係可以使用噴塗乾燥造粒法、壓縮造粒法、粉碎造粒法等。

(2) 第二噴塗皮膜用粉末

第二噴塗皮膜用粉末係為分散在碳化鉻粒子、和 Ni-Cr 合金、或之母料金屬所形成基料相中之複合材料粉末，及由選自於 Fe、Mo、Ni、Co、Cr 和 Cu 所組成群類中之至少一種的金屬或含有前述金屬之合金的粉末之混合粉末。此種複合材料粉末較宜是與在第一噴塗皮膜中所用的複合材料粉末相同者。從而，可以利用上述之急速凝固微粒化法、及造粒燒結法製造而得。

將複合材料粉末與第二相用之金屬或合金的粉末均勻地混合，而製成噴塗粉末。複合材料粉末與第二相用之金屬或合金的粉末間之摻混比，如以上所述，從複合材料粉末所得到的第一相之面積率較宜是設定成 60 至 95%，更宜是設定成 70 至 90%。

(C) 噴塗方法

為使一面維持對於對手材料低的衝擊性而一面提高耐磨耗性及耐燒成性，因而有需要不使噴塗粉末粗大化地形成噴塗皮膜。為達此目的，如電漿噴塗這樣的將原料粉末予以熔融之方法並不適當，因而較宜是可以在比較低溫下噴塗之方法。較佳的噴塗方法，舉例來說，例如高速氧氣火焰噴塗法 (HVOF)、高速空氣火焰噴塗法 (HVOF) 等高速火焰噴塗法。其中，以高速氧氣火焰噴塗法較佳。火焰高速佳，較宜是在 1200 公尺/秒以上，更宜是在 2000 公尺/秒以上。噴塗粉末之速度宜是在 200 公尺/秒以上，較宜是

在 500 公尺/秒以上，最好是在 700 公尺/秒以上。

在活塞環之外周滑動面上所形成的噴塗皮膜之厚度，通常是 50 至 500 微米，較宜是 100 至 300 微米。當噴塗皮膜之厚度小於 50 微米時就不能滿足預定的壽命，又且當超過 500 微米時，則會變得容易從活塞環母材料剝離。

(D)整理加工

在形成噴塗皮膜之後，活塞環係再以機械加工成預定之尺寸。例如，較佳係以粒度為 #100 之高純度氧化鋁系研磨粒的波利諾得研磨石來研削活塞環之外周滑動面，最後以粒度為 #4000 之 SiC 研磨粒摩擦 90 秒，而得到滑動面之表面粗糙度 (10 點平均粗糙度 Rz) 係在 4 微米以下之物。

以下，藉由實施例而更進一步地詳細說明本發明，然而本發明並不僅限於此等之物而已。

【實施例 1】

(1)試驗片之製作

製做由與活塞環同樣的球狀石墨鑄鐵 (FCD600) 所形成的縱長為 5 毫米、橫寬為 5 毫米、長度為 20 毫米之角柱，並將其一端 (5 毫米 × 5 毫米) 研削加工成曲率半徑 R 為 10 毫米之彎曲面。使用 #30 之氧化鋁粒子對該彎曲面進行噴射處理，使其表面粗糙度 (10 點平均粗糙度 Rz) 成為 20 微米。所使用的噴塗粉末係為急速凝固微粒子 (「蘇茲勒梅特可 5241」，蘇茲勒梅特可公司製)。蘇茲勒梅特可 5241 係一種將具有 Cr : Ni : C = 54 : 39 : 7 (質量%) 之組成的原料予

以熔融，並藉由急速凝固予後微粒化之物，並藉由熔融及急速凝固而使 Cr 和 C 生成碳化鉻，並使 Ni 和 Cr 生成 Ni-Cr 合金。也就是說，蘇茲勒梅特可 5241 係具有一種於 Ni-Cr 合金中已分散有該所析出的碳化鉻粒子之組織。此種噴塗粉末之掃描式電子顯微鏡照片($\times 1000$)係如第 3 圖所示。

於噴塗之前將試驗片母材料預熱成 100°C ，以 DJ1000 HVOF 噴塗槍(蘇茲勒梅特可公司製)之高速火焰對表面實施活性化處理。接著，藉由利用 DJ1000 HVOF 噴塗槍，於 1400 公尺/秒之火焰速度、及粒子速度為 600 公尺/秒的條件下進行高速火焰噴塗。藉由對噴塗皮膜進行研削及摩擦來實施整理加工，以製成試驗片。該試驗片之噴塗皮膜的表面粗糙度(10 點平均粗糙度 Rz)為 1.56 微米。

(2) 磨耗試驗

使用如第 4 圖所示之科研式磨耗試驗機，以和活塞環相同的鑄鐵(FC250)製之圓鼓(外徑為 80 毫米、長度為 300 毫米)做為對手材料，進行試驗片之噴塗皮膜的磨耗試驗。

磨耗試驗機係具備可旋轉的圓鼓 11、和將滑動接觸於圓鼓 11 之外周面上的試驗片 8 擠壓在圓鼓 11 上之臂 6、及安裝在臂 6 之一端上的重錘 7、以及安裝在臂 6 之另一端上的平衡器、與支撐在試驗片 8 和平衡器 9 間之臂 6 的支點 5。試驗片 8 係藉由驅動裝置(圖中未顯示)而以預定的旋轉，同時以內藏的加熱器 10 調節至預定的溫度。圓鼓 11 係滑動接觸於試驗片 8 之彎曲面噴塗皮膜。在圓鼓 11 和試

驗片 8 間之滑動接觸部位上，注入潤滑油 12。藉由變換重錘 7 之重量，來變化臂 6 將試驗片 8 擠壓於圓鼓 11 上之力（試驗片 8 和圓鼓 11 間之接觸面壓力）。

磨耗試驗條件係如以下所示。

圓鼓 11 之溫度：80℃；

重錘 7：50 公斤；

圓鼓 11 之旋轉速度：0.5 公尺/秒；

試驗時間：240 分鐘。

爲了做成圓鼓 11 和試驗片 8 間之滑動接觸部位的腐蝕環境，以 pH 值爲 2 之 H_2SO_4 水溶液代替潤滑油，以 1.5 立方公分/分之速度滴下。結果，相當於活塞環之試驗片 8 的磨耗量爲 0.9 微米，可理解爲具有良好的耐磨耗性。又，相當於活塞環之圓鼓 11 的磨耗量係爲比較少之 7.8 微米，可理解爲對於對手材料之衝擊性低。

又，將同樣製做成的試驗片 8 之噴塗皮膜施予鏡面研磨，以掃描式電子顯微鏡進行組織觀察。第 5 圖爲顯示噴塗皮膜之組織的掃描式電子顯微鏡照片 ($\times 1000$)。噴塗皮膜係具有碳化鉻粒子相(暗灰色)、及 Ni-Cr 合金相(明灰色)，而在 Ni-Cr 合金相中分散有非常微細的碳化鉻粒子。又，黑色的部分爲氣孔。由噴塗皮膜中之碳化鉻粒子的粒徑來看，可明白大體上係可維持噴塗粉末中碳化鉻粒子之大小。又且，噴塗皮膜中之微細的碳化鉻粒子係爲樹枝狀或非等軸狀。彼等係爲持有一種急速凝固而成之組織。

相對於噴塗皮膜全體之面積(100%)計，氣孔之面積率係為 3%(因而氣孔率為 3 體積%)，又且氣孔之平均孔徑為 4 微米。在除去噴塗皮膜中氣孔以外的部分內之碳化鉻粒子的面積率為 75%，碳化鉻粒子之平均粒徑為 2 微米。

第 6 圖所顯示者係為噴塗皮膜的 X 射線繞射圖。由第 6 圖可明白噴塗皮膜中之碳化鉻粒子的主要組成為 Cr_2C 、 Cr_3C_2 、 Cr_7C_3 和 Cr_{23}C_6 。

噴塗皮膜之硬度係使用維氏硬度計(MVK-G2，明石製作所(股)公司製)、以 100 克之荷重自由地測定 20 個位置，結果平均硬度為係 843 Hv0.1，而硬度之標準偏差為 150 Hv 0.1。

【比較例 1】

除了使用 75 質量%之 Cr_3C_2 粉末及 25 質量%之 Ni-Cr 合金所形成的混合粉末(粒度係在 325 篩以下)以外，和實施例 1 同樣的做法而製做成噴塗皮膜。經實施整理加工之噴塗皮膜的表面粗糙度(10 點平均粗糙度 Rz)為 6.2 微米。

第 7 圖係為顯示噴塗皮膜的組織之掃描式電子顯微鏡照片。碳化鉻粒子係差不多均超過 10 微米，而 Ni-Cr 合金多半為超出 30 微米之粗大粒子。噴塗皮膜中氣孔之面積率係為 2%(因而氣孔率為 2 體積%)，又在除去噴塗皮膜中氣孔以外的部分內之碳化鉻粒子的面積率為 50%。經和實施例 1 同樣的測定之噴塗皮膜的平均硬度為係 702 Hv0.1，而硬度之標準偏差為 220 Hv 0.1。

經進行和實施例 1 同樣的磨耗試驗，結果雖然相當於活塞環之試驗片的磨耗量變為比較少之 1.8 微米，然而相當於活塞環之圓鼓 11 的磨耗量卻變為比較多之 15.5 微米。

【實施例 2】

除了使用以急速凝固微粒化法所製造的帕拉克斯氣體公司製之 CRC-410(碳化鉻粒子：Ni-Cr 合金之質量比 =70：30)當做噴塗粉末以外，和實施例 1 同樣的做法而製做成噴塗皮膜。經實施整理加工之噴塗皮膜的表面粗糙度(10 點平均粗糙度 Rz)為 2.64 微米。

噴塗皮膜中氣孔之面積率係為 5%(因而氣孔率為 5 體積%)，又在除去噴塗皮膜中氣孔以外的部分內之碳化鉻粒子的面積率為 63%。碳化鉻粒子的平均粒徑為 2.8 微米。碳化鉻粒子係與實施例 1 同樣地具有樹枝狀或非等軸狀之凝固組織。經和實施例 1 同樣的測定之噴塗皮膜的平均硬度為係 815 Hv0.1，而硬度之標準偏差為 142 Hv 0.1。

經進行和實施例 1 同樣的磨耗試驗，結果相當於活塞環之試驗片的磨耗量變少而為 1.0 微米，又相當於活塞環之圓鼓的磨耗量也變為比較少之 8.0 微米。因而，可明白具有本實施例之活塞環，其對於對手材料之衝擊性低。

【實施例 3】

在 75 質量%之平均粒徑為 3.6 微米的碳化鉻粒子、和 25 質量%之平均粒徑為 4.5 微米的 Ni-Cr 合金粉末(Ni/Cr 之質量比 =80/20)所形成的混合粉末中，加入 15 質量份之

做為黏合劑之聚乙烯醇，經噴塗乾燥造粒後，予以分級、800℃燒結而製做成如第 8 圖所示之碳化鉻粒子/Ni-Cr 合金粉末之造粒燒結粉末。造粒燒結粉末之粒度係在 325 篩以下。

對和實施例 1 同樣的球狀石墨鑄鐵(FCD600)製之角柱之彎曲面進行噴射處理後，和實施例 1 同樣地在噴塗前實施活性化處理。使用 HVAF 噴塗槍(英特利-傑特公司製)，以 2100 公尺/秒之火焰速度、及粒子速度為 800 公尺/秒，將上述造粒燒結粉末高速火焰噴塗在角柱的彎曲面上，形成厚度為 300 微米之噴塗皮膜。和實施例 1 同樣地施行整理加工後，噴塗皮膜的表面粗糙度(10 點平均粗糙度 Rz)為 3.4 微米。

第 9 圖係為顯示噴塗皮膜的組織之掃描式電子顯微鏡照片。碳化鉻粒子之平均粒徑為 4.2 微米，而且碳化鉻粒子之粒徑差不多均在 5 微米以下。Ni-Cr 合金基材上只有極微細的氣孔點，噴塗皮膜之組織係非常的緻密。噴塗皮膜中氣孔之面積率係為 1.5%(因而氣孔率為 1.5 體積%)，氣孔的平均孔徑為 0.8 微米。又在除去噴塗皮膜中氣孔以外的部分內之碳化鉻粒子的面積率為 85%。和實施例 1 及 2 不同，碳化粒子之形狀是特軸狀的比較多。經和實施例 1 同樣的測定之噴塗皮膜的平均硬度為係 960 Hv0.1，而硬度之標準偏差為 93 Hv 0.1。

經進行和實施例 1 同樣的磨耗試驗，結果相當於活塞環之試驗片 8 的磨耗量變少為 1.6 微米，而相當於活塞環

之圓鼓 11 的磨耗量亦變為比較少之 8.4 微米。

【實施例 4】

製做一由 SUS440C 所形成的圓筒體(外徑為 320 毫米、內徑為 284 毫米)，熱處理後粗加工成長徑為 316 毫米、短徑為 310 毫米之管柱狀，並切斷成 6 毫米之寬度，更進一步設置一將一部分切斷而成之合口部，做成活塞環。在外周面之中央處切削而設置一寬度為 4.2 毫米、深為 0.3 毫米之圓周方向溝。

將 4 枚附有如此製做而形成的溝之活塞環，於合口部為閉合狀態下固定在治具上之後，對活塞環之外周面進行和實施例 1 同樣的噴射處理。於活塞環之旋轉為 30 rpm，及噴塗槍之移動速度為 15 毫米/分鐘之條件下，和實施例 1 同樣地將噴塗粉末以高速火焰噴塗在活塞環之外周面上，使在活塞環外周面之溝部上形成噴塗皮膜。和實施例 1 同樣地對活塞環外周面實施整理加工，而得到在嵌入溝之邊緣部位上無高低差之具有良好的外周面之活塞環。

【實施例 5】

使用 DJ1000 HVOF 噴塗槍(蘇茲勒梅特可公司製)，在 1400 公尺/秒之火焰速度、及粒子速度為 600 公尺/秒的條件下，藉由 HVOF 法，將在 Ni-Cr 合金中分散有碳化鉻粒子之複合材料粉末(蘇茲勒梅特可 5241，蘇茲勒梅特可公司製)、和如表 1 所示之第二相用的金屬或合金的粉末間之混合粉末，噴塗在製做由石墨鑄鐵所形成的外徑為 120 毫

米、厚度為 3.5 毫米、寬度為 4.4 毫米之活塞環外周面上，而製做成全面型活塞環。依照使相對於除去噴塗皮膜中氣孔以外的部分計之第二相的面積率成為 5% 這樣，來設定在各試樣 1 至 7 中之複合材料和第二相用之金屬或合金的粉末間之混合比。

又，除了將在各試樣 1 至 7 中之第二相的面積率變更為 15%、25%、35%、45% 及 55% 以外，藉由利用上述同樣的方法，製做具有噴塗皮膜之全面型活塞環。更且，試樣 8 係為在活塞環外周面上形成一僅由和實施例 1 相同之蘇茲勒梅特可 5241 粉末(蘇茲勒梅特可公司製)所構成的噴塗皮膜而得。藉由 CBN 研磨石來研磨各試樣 1 至 8 之噴塗皮膜直到使膜厚度成為 150 微米為止。

表 1

試樣 編號	第二相用金屬或合金粉末	
	商品名	組成 ⁽¹⁾
1	Diamalloy 4008NS ⁽¹⁾	Ni _{bal} Al ₅
2	Metco 43 F-NS ⁽¹⁾	Ni _{bal} Cr ₂₀
3	1260F ⁽²⁾	Ni _{bal} Cr ₅₀
4	Diamalloy 1003 ⁽¹⁾	Fe _{bal} Cr ₁₇ Ni ₁₂ Mo _{2.5} Si ₁ C _{0.1}
5	Metco 63 NS ⁽¹⁾	Mo ⁽³⁾
6	Diamalloy 1004 ⁽¹⁾	Cu _{bal} Al _{9.5} Fe ₁
7	Diamalloy 3001 ⁽¹⁾	Co _{bal} Mo ₂₈ Cr ₁₇ Si ₃

註：(1)蘇茲勒梅特可公司製

(2)帕拉克斯氣體公司製

(3)純度為 99%

藉以 M 閉合試驗法來評量各活塞環之噴塗皮膜的粒子結合度。M 閉合試驗法，如第 10 圖所示，係在使合口部 22 成爲水平方向的狀態下，連續地增大從活塞環 21 之上部加入之負荷，測定與合口部 22 成 180 度之反對側之皮膜部分 23 發生龜裂時之負荷。M 閉合試驗係於爲使得合口彼此間發生龜裂前不產生衝撞而切除一部分的合口部之後進行。龜裂之發生係利用 AE 感測器 24 檢測而得知。發生龜裂時的負荷高時，噴塗皮膜之粒子結合度就優良。測定結果如表 2 所示。於試樣 8 中之負荷和發生龜裂間之關係係示於第 11 圖中，而於試樣 3(第二相之面積率：35%)中之負荷和發生龜裂間之關係係示於第 12 圖中。

表 2

試樣 編號	發生龜裂時之負荷 (MPa)					
	5% ⁽¹⁾	15% ⁽¹⁾	25% ⁽¹⁾	35% ⁽¹⁾	45% ⁽¹⁾	55% ⁽¹⁾
1	596	656	719	783	834	898
2	611	685	767	845	920	996
3	595	657	705	762	809	861
4	598	662	725	786	840	903
5	591	640	693	733	785	810
6	614	688	775	864	923	990
7	605	672	733	805	862	927
8	543					

註：(1)除去噴塗皮膜中氣孔以外的部分內之第二相的面積率。

由表 2 可明白：噴塗皮膜發生龜裂時的負荷，僅由蘇茲勒梅特可 5241 所構成的試樣 8 為 543Mpa，然而就由在蘇茲勒梅特可 5241 粉末中摻混第二相用金屬或合金的粉末所構成之混合形成的試樣 1 至 7 而言，即使是最低者(Mo 之面積率為 5%之試樣 5)亦高達 591Mpa。當試樣 1 至 7 中任一者的粒子結合度增加的時候，則防止發生龜裂及脫落的能力就高。雖然發生龜裂時的負荷隨著第二相之面積率提高而變得愈高，然而當第一相(複合材料粉末)之含量不足時，耐磨耗性會變低，從而第一相之面積率較宜是 60 至 95%。

【圖式之簡單說明】

第 1 圖係為顯示適用本發明所得到的活塞環之一例的概略部分之斷面圖。

第 2 圖係為顯示適用本發明所得到的活塞環之另一例的概略部分之斷面圖。

第 3 圖係為使用在實施例 1 中之噴塗所急速凝固粒子之掃描式電子顯微鏡照片($\times 1000$)。

第 4 圖係為顯示科研式磨耗試驗機之示意圖。

第 5 圖係為顯示實施例 1 之噴塗皮膜的組織之掃描式電子顯微鏡照片($\times 1000$)。

第 6 圖係為實施例 1 之噴塗皮膜的 X 射線繞射圖。

第 7 圖係為顯示比較例 1 之噴塗皮膜的組織之掃描式電子顯微鏡照片($\times 1000$)。

第 8 圖係為顯示使用實施例 3 之造粒燒結複合材料粉末之掃描式電子顯微鏡照片($\times 1000$)。

第 9 圖係為顯示在實施例 3 所形之噴塗皮膜的組織之掃描式電子顯微鏡照片($\times 1000$)。

第 10 圖係為顯示 M 閉合試驗之示意圖。

第 11 圖係為顯示實施例 5 之試樣 8 的 M 閉合試驗結果之圖。

第 12 圖係為顯示實施例 5 之試樣 3(第二相之面積率：35%)的 M 閉合試驗結果之圖。

【元件符號對照表】

1	活塞環
2	母材料
3	噴塗皮膜
4	溝
5	支點
6	臂
7	重錘
8	試驗片
9	平衡器
10	加熱器
11	圓鼓
12	潤滑油
21	活塞環

- 22 合口部
- 23 皮膜部分
- 24 AE 感測器

伍、中文發明摘要：

本發明之活塞環，其係在至少一外周滑動面上具有由平均粒徑在 5 微米以下之碳化鉻粒子、和 Ni-Cr 合金、或 Ni-Cr 合金及 Ni 之基料金屬所形成之噴塗皮膜；並且前述之噴塗皮膜係具有平均孔徑在 10 微米以下之氣孔，同時氣孔率為 8 體積%以下。藉著形成一種具有微細的組織之均質的噴塗皮膜，可以得到一種耐磨耗性、耐燒成性及耐剝離性均優良，而且對於對手材料之衝擊性低的活塞環。

陸、英文發明摘要：

The invention provides a piston ring comprising a spraying coating formed from a matrix metal comprising carbonized chromium particle having an average particle diameter of less than 5 μm , and Ni-Cr alloy, or Ni-Cr alloy and Ni on at least one of utter slipping surface; wherein the spraying coating has a gas hole with an average hole diameter of less than 10 μm and the gas hole ratio is less than 8 vol.%. By means of forming a spraying coating having a fine structure in evenness, a piston ring having excellent properties of abrasive resistance, baking resistance and releasing resistance, and lower attack to a companion material can be obtained.

拾、申請專利範圍：

1. 一種噴塗皮膜，其特徵在於：由平均粒徑在 5 微米以下之碳化鉻粒子、和 Ni-Cr 合金、或 Ni-Cr 合金及 Ni 之基料金屬所形成；並具有平均孔徑在 10 微米以下之氣孔，同時氣孔率為 8 體積%以下。
2. 如申請專利範圍第 1 項之噴塗皮膜，其維氏硬度係在 700 Hv0.1 以上，而硬度之標準偏差係小於 200 Hv 0.1。
3. 一種噴塗皮膜，其係由在 Ni-Cr 合金、或 Ni-Cr 合金及 Ni 所形成之基料金屬中分散有碳化鉻粒子之第一相，以及由選自於 Fe、Mo、Ni、Co、Cr 和 Cu 所組成群類中之至少一種的金屬或含有前述金屬之合金形成的第二相所構成之噴塗皮膜；其特徵在於：前述第一相係比第二相多。
4. 如申請專利範圍第 3 項之噴塗皮膜，其中該第一相之面積率，相對於表面中除去氣孔的部分(100%)計係為 60~95%。
5. 如申請專利範圍第 3 至 4 項中任一項之噴塗皮膜，其中碳化鉻之平均粒徑係在 5 微米以下。
6. 如申請專利範圍第 3 至 5 項中任一項之噴塗皮膜，其係具有平均孔徑在 10 微米以下之氣孔，同時氣孔率為 8 體積%以下。
7. 如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之噴塗皮膜，其中碳化鉻粒子之平均粒徑係在 3 微米以下。

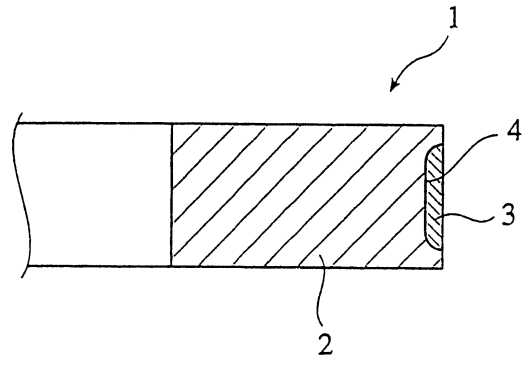
8. 如申請專利範圍第 1 至 7 項中任一項之噴塗皮膜，其中平均氣孔徑係在 5 微米以下，且氣孔率為 4 體積 % 以下。
9. 如申請專利範圍第 1 至 8 項中任一項之噴塗皮膜，其中噴塗皮膜之表面粗糙度 (10 點平均粗糙度 Rz) 係在 4 微米以下。
10. 如申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項之噴塗皮膜，其中碳化鉻粒子係為樹枝狀及 / 或非等軸狀。
11. 一種活塞環，其特徵在於：在至少一外周滑動面上具有如申請專利範圍第 1 至 10 項中任一項之噴塗皮膜。
12. 一種活塞環，其特徵在於：如申請專利範圍第 11 項之活塞環中，係組合有一由張力強度為 300Mpa 以下之鑄鐵所形成的氣缸襯裡。
13. 一種製造活塞環之方法，其係一種製造在至少一外周滑動面上具有由平均粒徑在 5 微米以下之碳化鉻粒子、和 Ni-Cr 合金、或 Ni-Cr 合金及 Ni 之基料金屬所形成；並具有平均孔徑在 10 微米以下之氣孔，同時氣孔率為 8 體積 % 以下之噴塗皮膜的活塞環，其特徵在於：將在前述之基料金屬中分散有該碳化鉻粒子的複合材料粉末，噴塗在前述活塞環之至少一外周滑動面上。
14. 一種製造活塞環之方法，其係一種製造在至少一外周滑動面上由在 Ni-Cr 合金、或 Ni-Cr 合金及 Ni 所形成之基料金屬中分散有碳化鉻粒子之第一相，以及由選自於 Fe、Mo、Ni、Co、Cr 和 Cu 所組成群類中之至少一種

的金屬或含有前述金屬之合金形成的第二相所構成、且前述第一相係比第二相多之噴塗皮膜；其特徵在於：將(a)在前述之基料金屬中分散有該碳化鉻粒子的複合材料粉末、及(b)形成前第二相之金屬或合金粉末之混合粉末，噴塗在前述活塞環之至少一外周滑動面上。

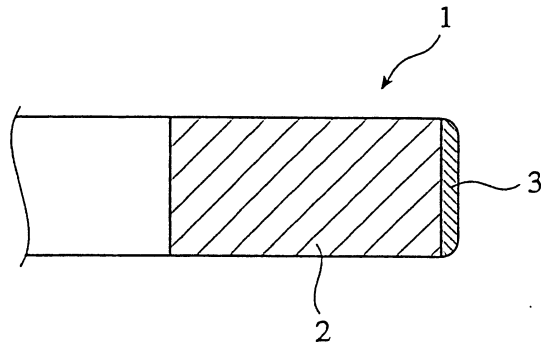
15. 如申請專利範圍第 13 或 14 項之方法，其中複合材料粉末係為將含有前述碳化鉻粒子之基料金屬的熔融物予以急速凝固而得之物。
16. 如申請專利範圍第 13 或 14 項之方法，其中複合材料粉末係為將前述之碳化鉻粒子和基料金屬的粒子予以造粒燒結而得之物。
17. 如申請專利範圍第 13 至 16 項中任一項之方法，其中噴塗係利用高速氧氣火焰噴塗法、或高速空氣火焰噴塗法。

拾壹、圖式：

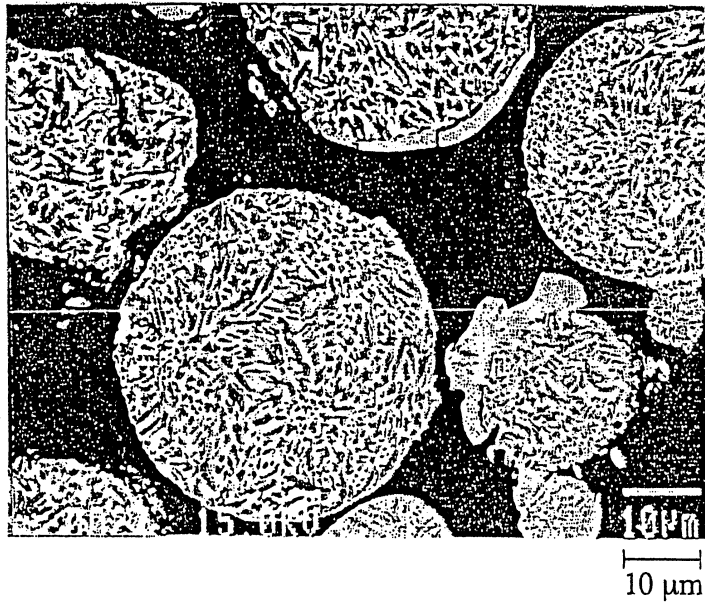
第 1 圖



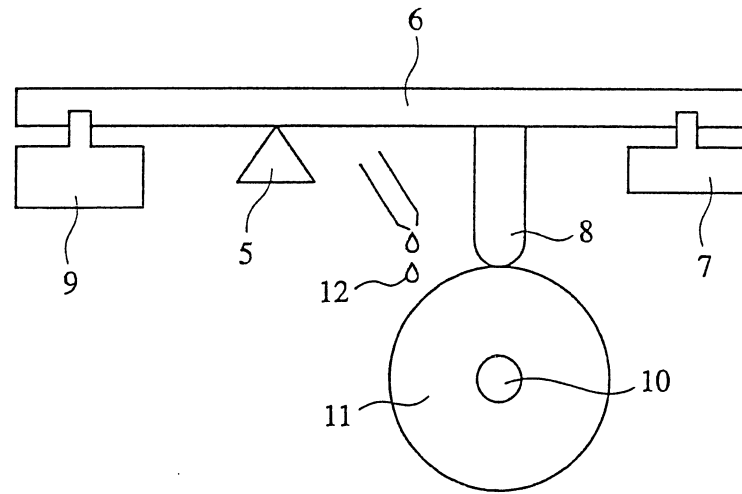
第 2 圖



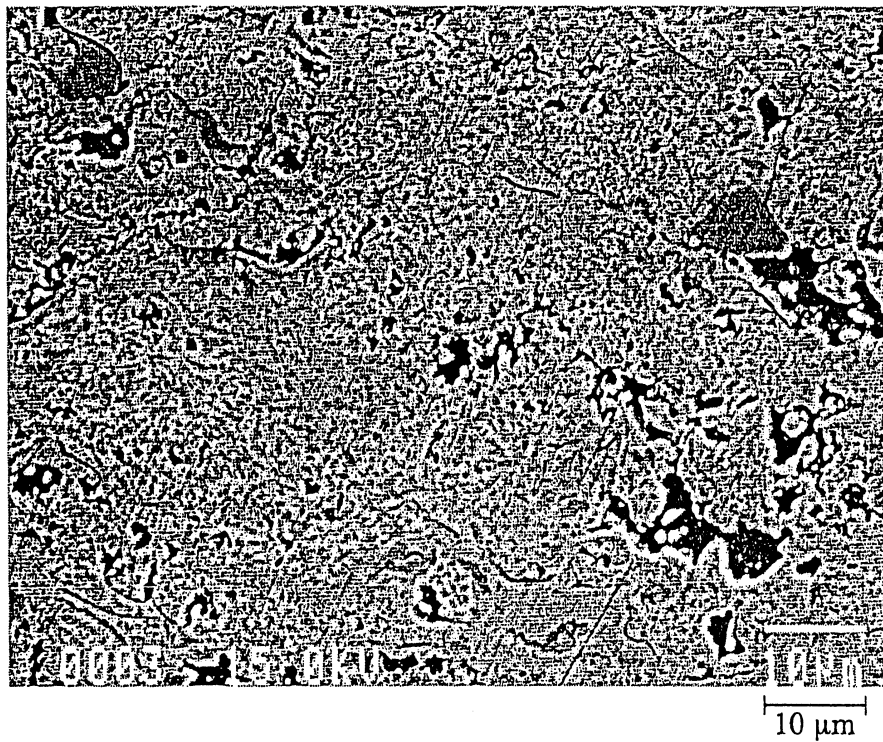
第 3 圖



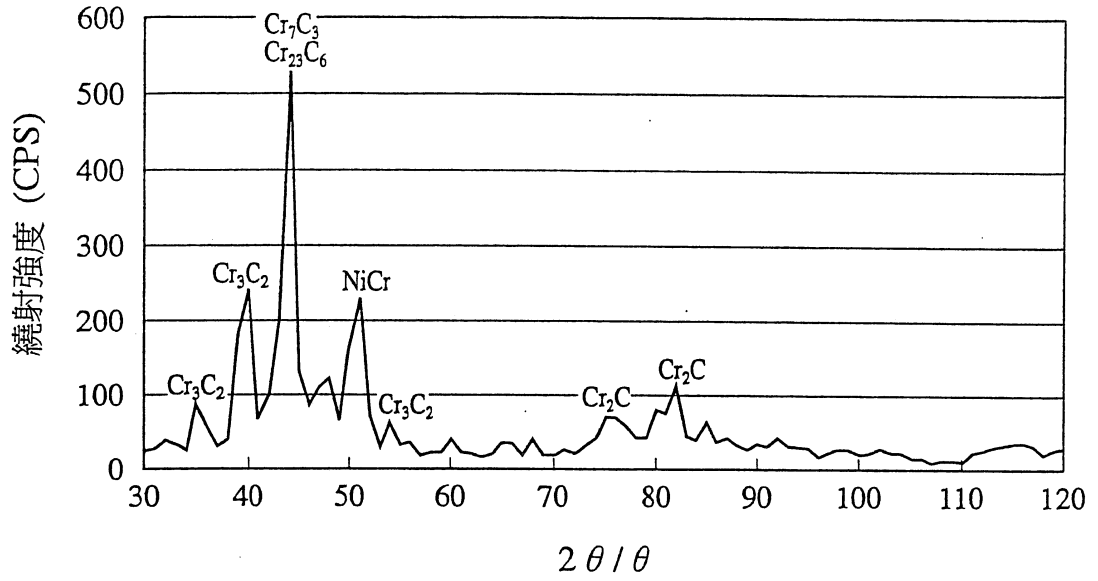
第 4 圖



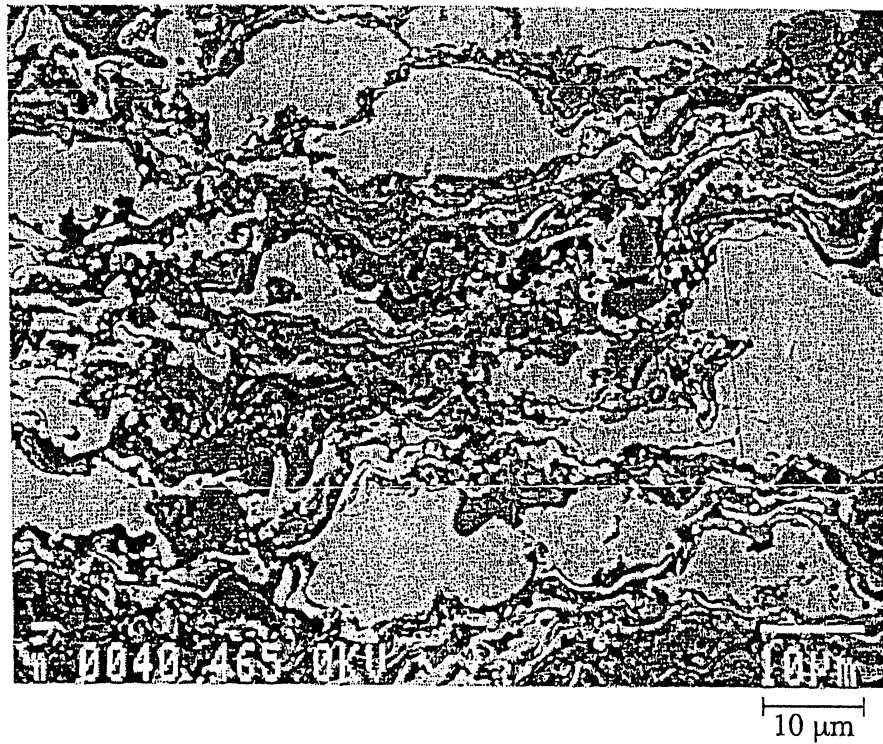
第 5 圖



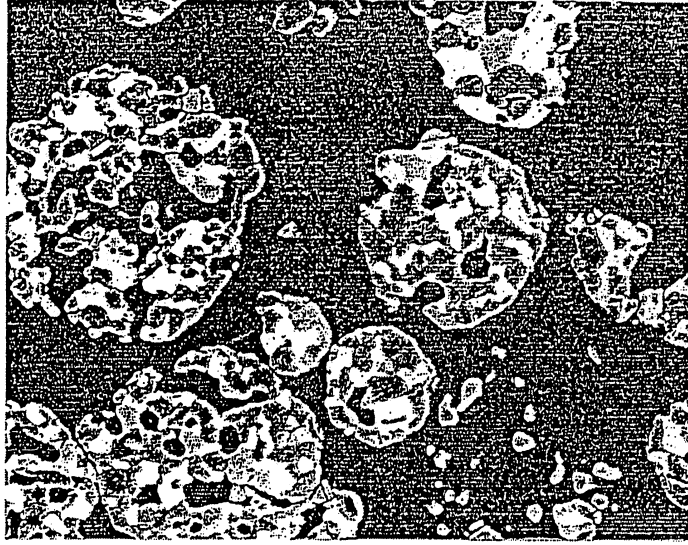
第 6 圖



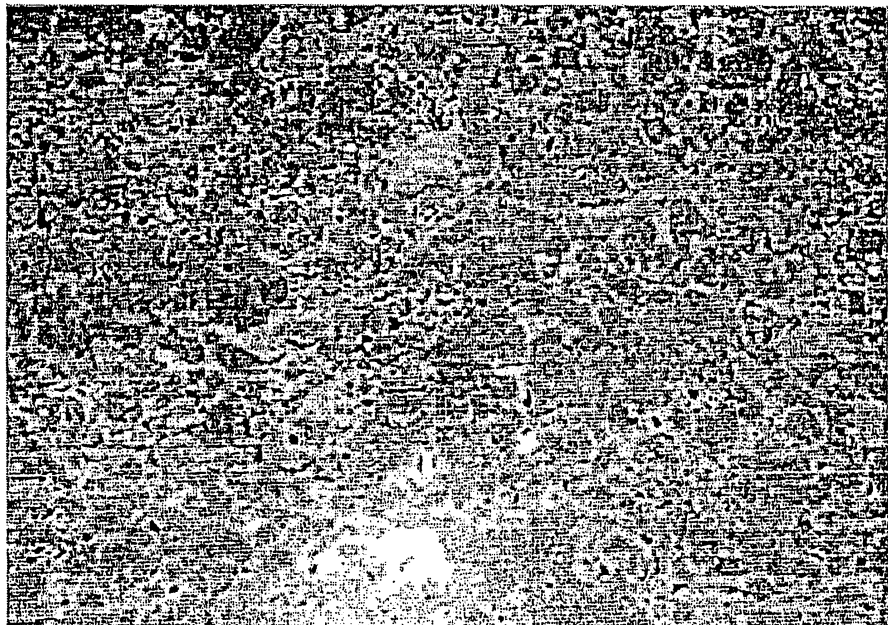
第 7 圖



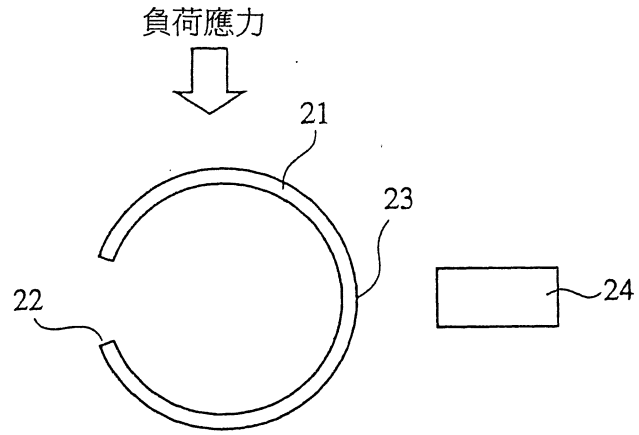
第 8 圖



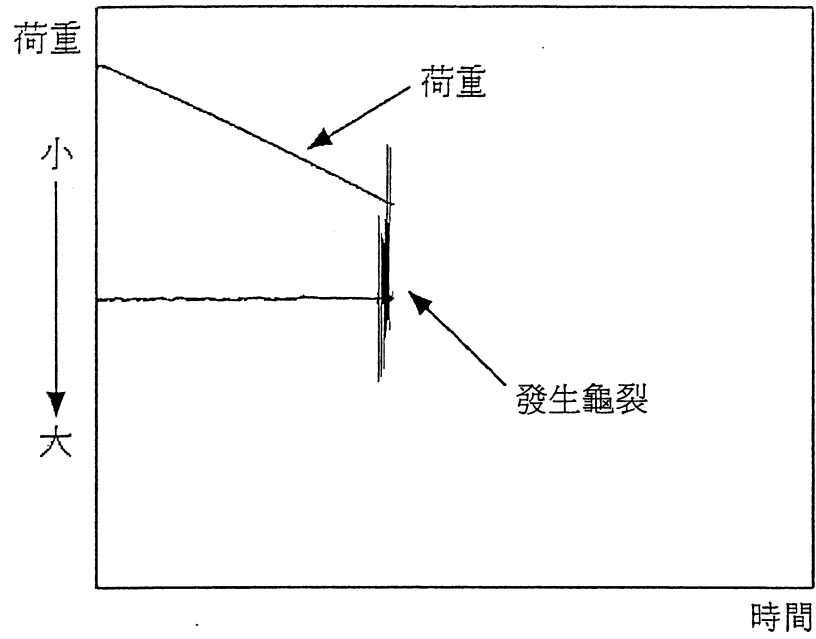
第 9 圖



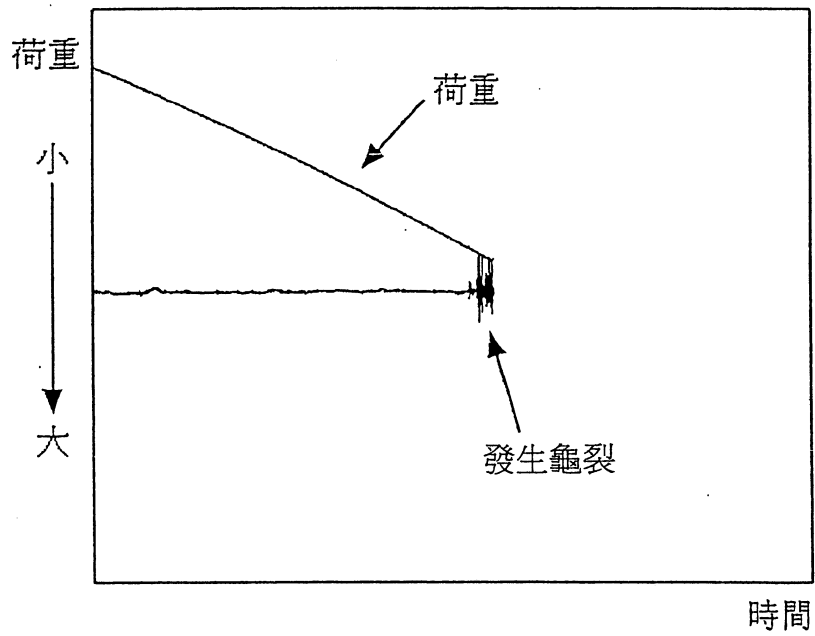
第 10 圖



第 11 圖



第 12 圖



柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：