

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6111267号
(P6111267)

(45) 発行日 平成29年4月5日(2017.4.5)

(24) 登録日 平成29年3月17日(2017.3.17)

(51) Int.Cl.

F 1

F 16 J 9/26 (2006.01)
C 23 C 14/06 (2006.01)
C 23 C 14/24 (2006.01)
F 02 F 5/00 (2006.01)

F 16 J 9/26
C 23 C 14/06
C 23 C 14/24
C 23 C 14/24
F 16 J 9/26

C
A
P
F
D

請求項の数 30 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-551634 (P2014-551634)
(86) (22) 出願日 平成25年1月14日 (2013.1.14)
(65) 公表番号 特表2015-510567 (P2015-510567A)
(43) 公表日 平成27年4月9日 (2015.4.9)
(86) 國際出願番号 PCT/EP2013/050557
(87) 國際公開番号 WO2013/104784
(87) 國際公開日 平成25年7月18日 (2013.7.18)
審査請求日 平成27年10月2日 (2015.10.2)
(31) 優先権主張番号 102012200378.9
(32) 優先日 平成24年1月12日 (2012.1.12)
(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(73) 特許権者 509340078
フェデラルモーグル ブルシェイド ゲ
ーエムベーハー
F E D E R A L - M O G U L B U R S C
H E I D G M B H
ドイツ、51399 ブルシェイド、ビュ
ルガーマイスター・シュミット・シュトラ
ーゼ 17
(74) 代理人 100069556
弁理士 江崎 光史
(74) 代理人 100111486
弁理士 鍛治澤 實
(74) 代理人 100139527
弁理士 上西 克礼

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ピストンリング

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板(10)及び該基板に施用される、融点 $T_m > 700$ である、少なくとも一種の第一の元素を有する摩耗保護層(20)を有するピストンリング(1)であって、

該摩耗保護層(20)中に、融点 $T_m > 760$ である、少なくとも一種の第二の元素が含有され、そして、

該摩耗保護層(20)中に径Dを有する小滴(30)が設けられ、該小滴は、該少なくとも一種の第一の元素を含有し、その際、該小滴(30)の少なくとも90%が、値 $1 \mu m < D < 10 \mu m$ を有することを特徴とする、上記のピストンリング。

【請求項 2】

前記第一の元素が、アルミニウム、マグネシウム、亜鉛、テルル、タリウム、スズ、ビスマス又は硫黄であることを特徴とする、請求項1に記載のピストンリング。

【請求項 3】

前記第二の元素が、チタン、バナジウム、クロム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、ハフニウム、タンタル、タンゲステン、鉄、ケイ素又はセリウムであることを特徴とする、請求項1又は2に記載のピストンリング。

【請求項 4】

前記摩耗保護層(20)が、少なくとも一種の金属窒化物からなることを特徴とする、請求項1~3のいずれか1つに記載のピストンリング。

【請求項 5】

10

20

前記摩耗保護層(20)が周期的に形成された多層系からなり、その際、各周期(25)は、金属窒化物からなる少なくとも二種の個別層(22、23)からなり、そして、該周期の少なくとも一種の個別層(22、23)は、少なくとも一種の低融点元素及び少なくとも一種の高融点元素を有することを特徴とする、請求項1～4のいずれか1つに記載のピストンリング。

【請求項6】

前記個別層(22、23)が、Ti、Zr、HF、V、Nb、Ta、Cr、Mo及びWからなる群からの少なくとも一種の金属の窒化物を有することを特徴とする、請求項5に記載のピストンリング。

【請求項7】

前記周期の個別層(22、23)の1つが、AlTiNからなることを特徴とする、請求項5又は6に記載のピストンリング。

【請求項8】

前記周期の個別層(22、23)の1つが、CrNからなることを特徴とする、請求項5～7のいずれか1つに記載のピストンリング。

【請求項9】

前記多層系の周期が、47～55重量%Cr、19～25重量%N、10～19重量%Al及び10～14重量%TiのAlTiN及びCrNからなる少なくとも二種の個別層からなり、その際、該重量%の値は該摩耗保護層(20)の全重量に基づくことを特徴とする、請求項7又は8に記載のピストンリング。

【請求項10】

1つの層(20-2)又は前記周期(25)の個別層(22、23)中に、1～90重量%の割合で前記二種の元素が含有されることを特徴とする、請求項5又は6に記載のピストンリング。

【請求項11】

前記摩耗保護層(20)が、陰極アーク蒸着法を用いて設けられることを特徴とする、請求項1～7のいずれか1つに記載のピストンリング。

【請求項12】

超格子層を構築するための個別層(22、23)の厚さが、5nm～15nmであることを特徴とする、請求項5～8のいずれか1つに記載のピストンリング。

【請求項13】

超格子層を構築するための個別層(22、23)の厚さが、8～15nmであることを特徴とする、請求項5～8のいずれか1つに記載のピストンリング。

【請求項14】

超格子層を構築するための個別層(22、23)の厚さが、10nm～15nmであることを特徴とする、請求項5～8のいずれか1つに記載のピストンリング。

【請求項15】

多層系を構築するための個別層(22、23)の厚さが、15～500nmであることを特徴とする、請求項5～8のいずれか1つに記載のピストンリング。

【請求項16】

多層系を構築するための個別層(22、23)の厚さが、30～200nmであることを特徴とする、請求項5～8のいずれか1つに記載のピストンリング。

【請求項17】

多層系を構築するための個別層(22、23)の厚さが、30～80nmであることを特徴とする、請求項5～8のいずれか1つに記載のピストンリング。

【請求項18】

前記摩耗保護層(20)の厚さが、10～60μmであることを特徴とする、請求項1～17のいずれか1つに記載のピストンリング。

【請求項19】

前記摩耗保護層(20)の厚さが、20～60μmであることを特徴とする、請求項1

10

20

30

40

50

~17のいずれか1つに記載のピストンリング。

【請求項20】

請求項1に記載のピストンリングの、内燃エンジンにおける使用。

【請求項21】

少なくとも1つのターゲットによるアーク蒸着法を用いた請求項1に記載のピストンリングの、基板(10)上の、小滴を有する摩耗保護層(20)を製造する方法であり、該ターゲットが、ターゲット材料を有し、気化され、そして、反応ガス由来のガス雰囲気中で該基板上に蒸着される該方法であって、前記ターゲット材料が、融点 $T_m > 700$ を有する少なくとも一種の第一の元素及び融点 $T_m > 760$ を有する少なくとも一種の第二の元素を有し、その際、前記ターゲット材料の融点 T_m が、 $T_m < 1000$ であるような量で該第二の元素が前記ターゲット材料中に含有されることを特徴とする、上記の方法。10

【請求項22】

前記アーク蒸着法が、カソードアーク蒸着法であることを特徴とする、請求項21に記載の方法。

【請求項23】

前記第一の元素として、アルミニウム、マグネシウム、亜鉛、テルル、タリウム、スズ又はビスマス又は硫黄が使用されることを特徴とする、請求項21又は22に記載の方法。20

【請求項24】

前記第二の元素として、チタン、バナジウム、クロム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、ハフニウム、タンタル、タングステン、鉄、ケイ素又はセリウムが使用されることを特徴とする、請求項21～23のいずれか1つに記載の方法。

【請求項25】

ターゲット材料が使用され、その際、該材料が1～90重量%の割合で前記第二の元素を有することを特徴とする、請求項21～24のいずれか1つに記載の方法。

【請求項26】

反応ガスとして、窒素が投入されることを特徴とする、請求項21～25のいずれか1つに記載の方法。

【請求項27】

前記反応ガスの圧力が、1～10Paに調節されることを特徴とする、請求項21～26のいずれか1つに記載の方法。30

【請求項28】

蒸発器の電流が40～200Aに調節されることを特徴とする、請求項21～27のいずれか1つに記載の方法。

【請求項29】

バイアス電圧が5～200Vに調節されることを特徴とする、請求項21～28のいずれか1つに記載の方法。

【請求項30】

40～50重量%Ti及び残部のAlを有するターゲットが使用されることを特徴とする、請求項21～29のいずれか1つに記載の方法。40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、請求項1に記載のピストンリング及び請求項16に記載のピストンリングをコーティングする方法に関する。

【背景技術】

【0002】

エンジン及び作業機械における高い応力の滑り要素、例えば、ピストンリングは、ますます高まる寿命に対する要求を満たすことができるよう、典型的に、トレッド及び/又は50

リング側部に摩耗保護層が設けられる。高いシリンダー圧、直接噴射、排ガスのフィードバック及びその他最新のエンジンの進歩、例えば、代替的なシリンダー材料、新しい燃料だけでなく、オイル消費量の最少化により、ピストンリングの負担が増大している。環境保護及び将来の原材料の状況を考慮すると、燃料の節約はますます重要になっている。燃料の消費量の低減における重要な対策は、エンジンにおける摩擦の最小化である。さらに、環境保護及び所与のエンジンの高い寿命に関して、排ガスの規制値を維持するために、ピストンリングの固有摩擦及び、特に、シリンダー走行領域の摩擦をできる限り低減することが重要である。

【0003】

滑り要素にはすでに摩耗保護層が設けられており、これは、溶射法、電気めっき法又は薄膜技術を利用して施用されるか、又は熱処理及び拡散工程によって形成される。これらの層は、それら層の厚さにわたって典型的なやり方で再編 (umstrukturiert) され、かつ、実質的に均質に設けられる。10

【0004】

それら層の摩擦を最小限にするために、及び破壊靱性を高め（硬度及び靱性又は延性の比を最適化する）、かつ粘性を高めるために、それらの層も多層系もますます使用されている。

【0005】

系に依存して個々の層の厚さを適切に選択することにより、個々の層の硬度よりも高い値の多層の硬度を達成することができる。ピストンリング上に設けられた窒化アルミニウム及び窒化クロムからなる多層は、非常に良好な摩耗特性、並びに、良好な熱伝導性を有し（ドイツ国特許出願公開第102006046917A1号明細書（特許文献1））、そしてそれ故、焼け形成及び剥傷（Frässen）に対する良好な耐性を有する（ドイツ国特許出願公開第102007035502A1号明細書（特許文献2））。

【0006】

窒化アルミニウムを含有する層の高い熱伝導率及びそれによる剥傷耐性は、層の最適な摩擦挙動のために、窒化クロムを有する多層として形成される。カソードアーク蒸着による連続生産に適した蒸着の場合、アルミニウムの滴はそれら層中へ組み込まれ、ここで、これらの滴は、小滴又は溶融飛沫と呼ばれる。

【0007】

ドイツ国特許出願公開第102007035502A1号明細書（特許文献2）には、少なくとも $180\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{k})$ の熱伝導率が記載されており、これは、大きな割合の低融点成分及びそれに対応して小さい割合の高融点成分でしか達成できない。それ故、この公知の層は、主として $15\sim20\mu\text{m}$ の範囲内の非常に大きな径の小滴を有する。PVD法で施用された層の熱伝導率は、原料だけではなく、その層の構造、成長欠陥及び液滴含有量にも依存する。チタンが $16\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ の熱伝導率を有し、そして、アルミニウムが $200\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ の熱伝導率を有するのにもかかわらず、例えば、TiAl6V4の熱伝導率は $6.3\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ でしかない（20 の温度の場合）。

【0008】

“Comparison of DC and AC arc thin film deposition techniques” in Surface and Coatings Technol. 120-121 (1999) 226-232 von Thomas Schuelke et. al.（非特許文献1）からは、プラズマのフィルタリングによって小滴数が減少するか、又は小滴の基板上への堆積が阻害されることが知られている。

【0009】

“Modified pulse arc deposition for reducing of droplet emission” in “IEEE 18th Int. Symp. On Discharges and Electrical Insulation in Vacuum-Eindhoven-1998 von

10

20

30

40

50

K. Keutel et al. (非特許文献2)では、小滴を低減するために、変更されたパルス・アーク蒸着法が提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】ドイツ国特許出願公開第102006046917A1号明細書

【特許文献2】ドイツ国特許出願公開第102007035502A1号明細書

【非特許文献】

【0011】

【非特許文献1】“Comparison of DC and AC arc thin film deposition techniques” in Surface and Coatings Techn. 120-121 (1999) 226-232 von Thomas Schuelke et al. 10

【非特許文献2】“Modified pulse arc deposition for reducing of droplet emission” in “IEEE 18th Int. Symp. On Discharges and Electrical Insulation in Vacuum - Eindhoven - 1998 von K. Keutel et al.

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0012】

本発明の課題は、それ自体の摩擦だけでなく、カウンター部材に対しても摩擦を低減する摩耗保護層を有するピストンリングを提供することである。本発明の課題は、ピストンリングのためのそのような改善された摩耗保護層を製造する方法を提供することでもある。

【0013】

この課題は、請求項1に記載のピストンリングによって解決される。そのように、摩耗に関して改善された摩耗保護層の製造方法は請求項16の対象である。

【0014】

摩耗保護層は、単層又は多数の個別層を有する多層からなることができる。

30

【0015】

ピストンリングは摩耗保護層を有し、該摩耗保護層は、少なくとも一種の第一の低融点元素を有し、その融点は $T_m < 700$ である。この層には、追加的に、融点が $T_m > 760$ の少なくとも一種の高融点元素が含まれる。該第一の低融点元素の融点は、好ましくは600未満であり、特に好ましくは500未満である。第一の低融点元素の融点の下限は100である。

【0016】

第二の高融点元素の融点は、好ましくは1000超であり、特に好ましくは1400超、就中、1500超である。

【0017】

40

第一の元素及び第二の元素は、好ましくは金属である。第二の元素としては、非金属、例えば、Siも使用することができる。

【0018】

さらに、少なくとも低融点元素を含有するこの摩耗保護層の小滴には径Dが与えられ、ここで、該小滴の少なくとも90%は、値 $1 \mu m \leq D \leq 10 \mu m$ を有する。

【0019】

小滴が粗度を高め、その結果、カウンター部材の摩耗を低減するために後加工する必要があることが判明している。さらに、表面の加工時又はエンジン中でのピストンリングの使用時に、コーティングのある箇所が破損する可場合がある。小滴の大きさが、摩耗保護層及び関連部材(Laufpartner)の摩耗に著しい影響を及ぼすことが判明した

50

。

【0020】

小さい小滴、すなわち、 $1 \mu m \leq D \leq 10 \mu m$ の範囲内の小滴が有利である。小滴を小さくすることによって、後加工の手間暇を著しく低減することができる。というのも、小滴の大きさが減少するのに伴って粗度も同じように減少するからである。小滴のある表面領域の破損もまた、著しく低減される。

【0021】

その点においてさらなる利点は、層構造に有害な影響を有することなく、小滴がコーティングの残留応力を減少させることである。小さい小滴は、ある程度まで残留応力を減少させることができるという好ましい効果をもたらす。より大きな小滴が層中に導入された場合、そのより大きな小滴の堆積によってより大きな割合の残留応力が低減される可能性がある。ただし、径 $D > 10 \mu m$ の大きな小滴は、例えばエンジン内の固有の摩耗及びカウンター部材 (Ge gen k o e r p e r) の摩耗を増大させるという欠点を有する。小さい小滴によって、コーティング中に最小限の不均質性が生じ、これは応力の緩和に寄与する。

10

【0022】

後加工によって、小さい小滴により均質に分布した微小の粘性ポケットが発生する。

【0023】

この微小なポケットの寸法並びにそれらの分布は、コーティングのトライポロジー特性に有益な影響を及ぼし、これは、特にカウンター部材、例えばシリンダー走行軸における摩耗の減少という形で現れる。

20

【0024】

小滴の径 D は、小滴のシェル部分 (E i n h u e l e n d e n) の径であり、その際、径 D は、基板に対して垂直な面で測定される。

【0025】

好ましくは、小滴の少なくとも 90 % が、値 $1 \mu m \leq D < 8 \mu m$ 、特に、値 $1 \mu m \leq D < 6 \mu m$ を有する。

【0026】

小滴は、方法の条件によって完全に阻害することはできないが、それらの大きさは、本発明の方法に関して説明されるように、目的に応じて調節可能である。

30

【0027】

驚くことに、小滴の少なくとも 90 % が値 $D = 10 \mu m$ を有する場合、摩耗保護層の摩耗が明らかに低減されることが判明した。その摩耗は、この条件から外れた小滴を有する層と比較して、50 % まで減少させることができる。

【0028】

好ましくは、第一の低融点元素はアルミニウム ($T_m = 660$) からなる。アルミニウムは、摩耗保護層がより高い酸化耐性及び高い熱伝導性を有するという利点を有する。さらに、低融点元素は、マグネシウム ($T_m = 639$)、亜鉛 ($T_m = 420$)、テルル ($T_m = 449$)、タリウム ($T_m = 303$)、錫 ($T_m = 232$)、ビスマス ($T_m = 271$) 又は硫黄 ($T_m = 113$) である。

40

【0029】

好ましくは、第二の高融点元素は、チタン ($T_m = 1660$)、バナジウム ($T_m = 1890$)、クロム ($T_m = 1875$)、ジルコニウム ($T_m = 1852$)、ニオブ ($T_m = 2468$)、モリブデン ($T_m = 2617$)、ハフニウム ($T_m = 2150$)、タンタル ($T_m = 2996$)、タンゲステン ($T_m = 3390$)、鉄 ($T_m = 1534$)、ケイ素 ($T_m = 1410$) 又はセリウム ($T_m = 797$) からなる。

。

【0030】

特に、少なくとも一種の金属窒化物からなる層中の小滴の大きさは、そのような層及びそれらのカウンター走行部材の摩耗に対して顕著な影響を有する。金属窒化物は、二種又

50

はより多くの金属からなる窒化物も含む。

【0031】

好ましくは、摩耗保護層は、周期的に構成された多層からなる。好ましくは、それぞれの周期は、金属窒化物からなる少なくとも二種の個別層からなる。多層の個別層は、窒化物からなるのが好ましい。

【0032】

それぞれの周期の少なくとも1つの個別層は、少なくとも一種の低融点元素及び少なくとも一種の高融点元素を有する。金属窒化物層からなる多層が良好な摩耗耐性を有することが判明した。蒸気の小滴の大きさに関連して、摩耗耐性を向上させることができる。

【0033】

好ましくは、個別層は、チタン(Ti)、ジルコニウム(Zr)、ハフニウム(Hf)、バナジウム(V)、ニオブ(Nb)、タンタル(Ta)、クロム(Cr)、モリブデン(Mo)、タングステン(W)、鉄(Fe)、ケイ素(Si)又はセリウム(Ce)からなる群から選択される少なくとも一種の金属の窒化物を有する。

【0034】

原則的に、上述の第一の低融点元素及び第二の高融点元素の全ての組合せが可能であり、その際、それらの組合せの窒化物が好ましい。例えば、1つの周期において、一種の低融点元素の窒化物からなる1つの個別層を、一種の低融点元素及び一種の高融点元素の窒化物からなる1つの個別層と組み合わせることができる。一種の低融点元素の窒化物からなる1つの個別層に代えて、一種の高融点元素の窒化物からなる1つの個別層を、一種の高融点元素及び一種の低融点元素の窒化物からなる1つの個別層と組み合わせることもできる。この場合、それらは化学量論的な相か、又は非化学量論的な相か、又はそれらの混合物であることができ、例えば、CrNは、系Cr-Nからなる1つ又はより多くの相であると理解されるべきであり、その他の系についても同様である。コーティングの方法に応じて、場合によっては、1つ又はその他の組合せが好ましい場合がある。

【0035】

特に好ましくは、周期の少なくとも1つの個別層に対してCrNが使用される。多層系において、CrN-個別層は上述の群のその他の金属全ての窒化物の個別層と組み合わせることができる。

【0036】

1つの周期において好ましい個別層の組合せは、CrN / AlTiNである。

【0037】

好ましくは、多層の周期は、47~55重量%Cr、19~25重量%N、10~19重量%Al及び10~14重量%TiのAlTiN及びCrNからなる少なくとも2つの個別層からなり、ここで、重量%は、該摩耗保護層の全重量に基づく。

【0038】

混入物質と認められる、場合によっては存在する、数原子量%の範囲内の少量の酸素は考慮されなかった。

【0039】

周期は、2つより多くの個別層からなることができ、好ましくは4つまでの個別層を有することができる。2つの個別層は、周期当たりの個別層の数の増加に伴って製造の手間暇が著しく増大する場合に限って好ましい。

【0040】

高融点元素は、好ましくは、1~90重量%、とりわけ20~40重量%の割合で単層、あるいは周期のうちの1つの個別層中に含まれる。この高融点元素の割合は、低融点元素及び高融点元素の融点に依存する。

【0041】

高融点元素の種類に依存して、小滴の大きさを著しく低減するのに少量で十分であることが判明している。高融点元素の割合に関して、-同じプロセスパラメーターに対して-小滴の大きさ、あるいは小滴の大きさの分布を目的に応じて調整することができる。高融

10

20

30

40

50

点元素の割合が、低融点元素の割合と比較して大きくなるにつれて、小滴は小さくなり、かつ、施用された摩耗保護層中の小滴の数が低減される。この場合、そのプロセスパラメーターは小滴の大きさに対する影響を有することに留意すべきである。

【0042】

好ましくは、摩耗保護層は、アーク蒸着法、好ましくはカソードアーク蒸着法、とりわけ、非フィルタードアーク蒸着法を用いて施用される。該方法は、好ましくは、非ろ過式であり、すなわち、蒸着前に、いずれのターゲット塗抹の大きさも分類されない。

【0043】

超格子層として層を構成するための個別層の厚さは、好ましくは、5 nm ~ 15 nm、特に好ましくは8 nm ~ 15 nm、就中、10 nm ~ 15 nmである。

10

【0044】

多層として層を構成するための個別層の厚さは、好ましくは、15 nm ~ 500 nm、特に好ましくは30 nm ~ 200 nm、就中、30 nm ~ 80 nmである。

【0045】

摩耗耐性に関して、個別層のそれぞれの材料の組合せについて周期に最適な値が与えられることが判明している。

【0046】

摩耗保護層の厚さは、好ましくは10 μm ~ 60 μm、特に好ましくは20 μm ~ 60 μm、そして就中、30 μm ~ 40 μmである。

【0047】

本発明のピストンリングの好ましい使用は、内燃エンジン、特にディーゼルエンジンか又はガソリンエンジンで提供される。

20

【0048】

本発明の方法は、アーク蒸着法によって基板上に摩耗保護層が提供され、その際、少なくとも1つのターゲット材料が、少なくとも1つのターゲット中に存在し、その際、このターゲット材料は蒸発され、そして、ガス雰囲気中で基板上に施用され、その際、該ターゲット材料は、融点 $T_m < 700$ を有する少なくとも一種の第一の元素及び融点 $T_m > 760$ を有する少なくとも一種の第二の元素を有し、その際、該第二の元素は、ターゲット材料の融点が $T_m < 1000$ であるように該ターゲット材料中に含まれる。

【0049】

30

この方法について、従来技術と比較して、第一及び第二の元素は一緒にターゲット中に存在していることが必要であり、それ故、両方の元素は一緒に蒸発されるか、あるいは溶融される。ターゲットは、例えば、ターゲット材料からなるターゲットプレートからなる。

【0050】

そのような少量の第二の元素でも、合金化されたターゲット材料の融点を著しく上昇させることができ、そして、高い融点のターゲット材料の場合に、より少なく、かつより小さい小滴が形成され、その結果、このパラメーターによって、所望の小滴寸法、あるいは分布が調節できることが示された。

【0051】

40

該第二の元素のターゲットのターゲット材料中における割合は、好ましくは1 ~ 90重量%、特に好ましくは40 ~ 50重量%である。

【0052】

好ましいアーク蒸着法はカソード蒸着法である。この方法は、高い成長率が達成できるという利点を有し、これは、産業用途において有利である。

【0053】

第一の元素としては、好ましくはアルミニウムが使用される。その他の第一の元素は：マグネシウム、亜鉛、テルル、タリウム、錫、ビスマス又は硫黄である。

【0054】

第二の元素としては、好ましくはチタンが使用される。さらなる第二の元素は、バナジ

50

ウム、クロム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、ハフニウム、タンタル、タングステン、鉄、ケイ素又はセリンであることができ、それらは本発明のピストンリングに関連して説明された。

【0055】

好ましくは、金属窒化物を得るために反応ガスとして窒素が投入される。

【0056】

反応ガスの圧力は、好ましくは1～10Paに調節される。

【0057】

好ましくは、気化装置の電流は、40～200Aに調節される。

【0058】

好ましくは、電圧は5～200Vに調節される。

10

【0059】

次のターゲット材料の組成が好ましい。

【0060】

【表1】

第一の元素	第二の元素	好ましい割合	特に好ましい割合
アルミニウム残部	Ti ≥ 1重量%	≥ 2重量%	40～50重量%
アルミニウム残部	V ≥ 3重量%	3～50重量%	3～4重量%
アルミニウム残部	W ≥ 2重量%	2～43重量%	2～3重量%
アルミニウム残部	Zr ≥ 1重量%	6～86重量%	1～2重量%
アルミニウム残部	Fe ≥ 4重量%	17～83重量%	4～8重量%
アルミニウム残部	Fe ≥ 4重量%		12～67重量%
アルミニウム残部	Ce ≥ 20重量%		33～88重量%

20

【0061】

上記の第二の元素のための重量割合の下限値が維持されれば、本発明の小滴の大きさ及び小滴の分布が達成される。

【0062】

30

蒸着される層それぞれの組成は、一般に、ターゲット材料の組成とは相違する。というのも、一方で、窒素のような反応ガスによって窒化物として層中に導入され、そして他方では、プロセスパラメーターの選択によって、わずかな逸脱が起こる可能性があるからである。

【0063】

40～50重量%のTi及び残部のAlを有する好ましい例において、約140℃の融点が達成されるため、アーキ蒸着法を用いた堆積の場合、結果として、少なくとも90%の小滴が、数値範囲1μm～10μmの下限値付近を有することになる。この好ましい組成を有するターゲットは、経済的に妥当な費用で入手可能である。

【0064】

40

本発明の例示的な実施形態を、図面に基づいてより詳細に説明する。

【図面の簡単な説明】

【0065】

【図1】ピストンリングの透視図である。

【図2】図1に示すピストンリングの、ラインII-IIの断面図である。

【図3】図2の細部Xの拡大図である。

【図4】図3の細部Yの拡大図である。

【図5】小滴の上面図である。

【図6】小滴の断面図である。

【図7】1000倍に拡大しコーティング及び基板の検鏡用薄切片を示す図であり、ここ

50

で該コーティングはアルミニウムカソードを用いて製造されている。

【図8】1000倍に拡大したコーティング及び基板の検鏡用薄切片を示す図であり、ここで該コーティングはAlTiカソードを用いて製造されている。

【図9】小滴の頻度分布を示すグラフである。

【図10】小滴分布の総頻度を示すグラフである。

【図11】窒化アルミニウム/窒化クロム層のSEM画像であり、該画像中、クロム小滴は白色で、そしてアルミニウム小滴は黒色で示されている。

【図12】AlN層がチタンを含有する多層のSEM画像を示す図である。

【図13】表面加工後の破損を有する窒化アルミニウム/窒化クロム層に対する検査を示す図である。
10

【図14】表面加工後の破損を有する窒化アルミニウムチタン/窒化クロム層の検査を示す図である。

【図15】慣用的なAlN/CrN多層の摩耗の、本発明のAlTiN/CrN多層との比較を示すグラフである。

【図16】関連するシリンダー摩耗を示す図である。

【図17】エンジン運転後のシリンダー摩耗を示すグラフである。

【図18】使用した材料の融点に依存した最大小滴寸法を示すグラフである。

【0066】

図1において、ピストンリングは透視して示されている。その外周部はトレッド2を形成している。
20

【0067】

図2において、図1に示すピストンリング1のラインII-IIにおける断面が示されている。トレッド2は、わずかに王冠状の形態を有する。基板10上に施用された摩耗保護層20は、この王冠状の形態を形成する。

【0068】

図3において、図2からの細部Xの拡大図が示されている。基板10上には、多層からなる摩耗保護層20があり、該多層は、複数の周期25から形成されている。各周期25は、二つの個別層22、23からなり、ここで、明示のため、周期25だけを示す。

【0069】

図4には、図3からの細部Yの拡大図が示されている。個別層22の1つの中の小滴30が図式的に示されている。そのような小滴30は、層32を膨らませ、その膨らみはさらに上の個別層に続き、そして部分的に増強されている。表面処理によって、上の個別層22及び23は裁断され、それによって、その膨らみによって生じた表面粗度が低減されるが、その切断の衝撃を受けた表面に起因して、小滴30を介してコーティング材料が破損する場合がある。
30

【0070】

図5に、上部からみた小滴が示されている。その平面は、図3及び4に示す板の垂線12に対して垂直である。小滴30の径Dは、シェル32に基づいて測定される。

【0071】

図6には、図5の小滴の断面図が示されている。図4の当該層22の製造のために、例えば窒化アルミニウムが堆積される場合、小滴は、アルミニウムからなるコア34及びAlNからなる小滴のシェルを有する。厚さdは、レベル面31a、31b両方に位置によって測定され、それらレベル面は、基板の垂線12に対して垂直であり、かつ小滴の境界である。
40

【0072】

図7には基板10が示されており、基板10は従来技術に従ってその上に施用された摩耗保護層20を有する。摩耗保護層は多層からなる。摩耗保護層は、アーク蒸着法を用いて施用されており、その際、2つのカソード(ターゲット)はクロムあるいはアルミニウムからなる。層はAlN/CrNからなる。

【0073】

A 1 N - 小滴の広い分布は、その径 D に関連して与えられることがわかり、その際、いくつかの小滴は、13あるいは15 μmの径を有する。さらに、非常に小さく、それ故に無視し得る CrN - 小滴が存在する。

【0074】

それと比較して、図8には、本発明による摩耗保護層20を有する基板10が示されており、ここで、多層からなる該摩耗保護層は、カソード(ターゲット)のアーク蒸着法を用いて製造される。一方のターゲットはAl及びTiからなり、他方のターゲットはCrからなる。層20はTiAlN/CrNからなる。

【0075】

コーティングプロセスの説明

10

アーク蒸着は、PVD技術の一形態である。この方法では、導電性でなければならない蒸発材料が、固体プレート(ターゲット)として任意の配置で真空室中に導入され、そしてカソードとして作用させる。アノードとカソードとの間の電圧の生起により、アーク放電が生じる。アーク放電はカードを介して移動し、そしてその際、ごく少量の材料を蒸発させる。その場合、気化装置のパワーは気化装置の電流によって調節される。その高いエネルギー密度に基づいて、大きな面積が溶融することなく材料は直接蒸発される。真空室と基板との間にはバイアス電圧が付与されるため、金属イオンはコーティングされる基板の方向で加速される。そこでは、金属イオンが導入された反応ガス(例えば、窒素)と反応し、そして薄い窒素化された硬質層として基板上に堆積する。蒸気のロープの形態で高濃度のプラズマが形成され、これはコーティングすべき基板を通って誘導される。

20

【0076】

所定のプロセス条件によって理想的な小滴の導入がもたらされることが示された。

【0077】

電流

- 径100mmのターゲットの場合のコーティングプロセスにおける放電条件の適応：
40 ~ 200A

好ましくは、この気化装置の形状の場合の気化装置の電流は50 ~ 150A、特に好ましくは80 ~ 90Aである。

【0078】

非常に高い気化装置の電流の場合、カソード温度の増加のためにより大きな小滴が放出され、そして小滴の数が増大する。非常に低い気化装置の電流の場合、蒸発プロセスはより不安定になるため、しばしば、新たに点火しなければならない。これは点火段階の間に大きな小滴が放出されるという欠点を有する。

30

【0079】

圧力

反応ガス圧力：1 ~ 10Pa 窒素、好ましくは2 ~ 8Pa。

- 非常に低い反応圧力0.1 ~ 0.9Paの場合、より大きな小滴が放出され、そして小滴の数が増大する。

- 非常に高い圧力 > 10Pa ~ 50Paの場合、イオンが熱化され、そして層の成長に好ましくない影響を及ぼす。熱化とは、衝撃による周囲への粒子の速度の調節を意味する。

40

【0080】

電圧は、5 ~ 200V、好ましくは5 ~ 50V、特に好ましくは5 ~ 20Vである。

実施形態について：

【0081】

【表2】

使用したターゲット材料の組成		
	原子量% (A.t.-%)	重量%
Al	6.7	53.4
Ti	3.3	46.6

50

【0082】

層を多層としてピストンリング上に施用した。

- 構造: CrN / AlTiN
- 個別層の厚さは 40 ~ 80 nm (周期 80 ~ 160 nm)
- 多層 (CrN - 個別層 + AlTiN - 個別層) の元素組成

【0083】

【表3】

	原子量%	重量%
Cr	24 ~ 28	47 ~ 55
N	52 ~ 57	19 ~ 25
Al	9 ~ 13	10 ~ 19
Ti	4 ~ 7	10 ~ 14
O	0 ~ 3	—

【0084】

重量%で与えられる組成の場合酸素含有量は無視できる。重量%の割合は、摩耗保護層全体に基づく。

【0085】

堆積された層中の残留応力

CrN / AlN: -0.94 GPa; CrN / AlTiN: -1.08 GPa

【0086】

堆積された層中の残留応力は、大きな小滴 (CrN / AlN) によりいくぶん低減される。なぜなら、より大きな小滴は、より大きな堆積割合の小滴に起因して、より大きな小滴は残留応力をより大幅に低減させることができるからである。残留応力は、堆積された層に対する X 線回折により $\sin^2(\theta)$ - 法に従って測定される。マイナス符号は圧力残留応力を示す。

【0087】

チタンをアルミニウムのターゲット材料に追加することにより、Al 含有の小滴 30 の数及び径を著しく減少させることができた。例として、3 μm 及び 6 μm それぞれの径 D を有する二種の小滴で特徴づけられる。

【0088】

図 9 には、図 7 及び図 8 に示された層についての小滴の頻度分布が示されている。AlN / CrN 層が、> 10 μm の範囲内の、比較的大きい割合の小滴を含有することもわかる。10 μm 未満の範囲内では、TiAlN / CrN 層中の小滴の割合は、AlN / CrN 層中における小滴の割合よりも大きい。小滴の頻度分布は、アルミニウムのターゲット材料へチタンを追加することによって著しく変化し、これは、摩耗保護層だけでなくカウンター部材の表面粗度を改善し、そして摩耗を低減する。

【0089】

図 10 には、図 9 に関連した総頻度が示されている。AlTi - カソードによって堆積された層について 10 μm の径 D を有する小滴の数が 100 % であり、そして径 D が 6 μm の小滴の数についても依然として 98.1 %、すなわち 90 % 超であることが示されている。

【0090】

図 11 及び図 12 には SEM 画像が示されている。図 11 の層と比較して、著しく小さい窒化アルミニウム小滴が層中に導入されていることが示されている (図 12)。図中、窒化クロムの小滴は白色で、そして、窒化アルミニウム小滴は黒色で示されている。チタンの追加によって小滴の大きさが低減されたことがわかる (図 12 参照)。

【0091】

これによって、図 13 及び図 14 に示されるように、非常に滑らかな仕上がりのピストンリング表面が結果として得られる。図 13 は、慣用的なアルミニウム / 窒化クロムコーティングの加工表面がその加工後に破損していること示している。その破損は、アルミニ

10

20

30

40

50

ウムにチタンが加えられた場合には小さくかつ非常に少なくなる。図14には、窒化アルミニウムチタン／窒化クロムからなる層系が示されている。したがって、破損に対する著しい改善が達成される。

【0092】

図15及び図16中のトライボロジーモデル試験（シリンダーベアリングブッシング（Zylinderl aufbuchse）からなるセグメントに対する、コーティングされたピストンリング）の結果は、より小さい自己摩耗（図15中のピストンリングの摩耗）だけでなく、カウンター部材のより小さい摩耗（図16におけるシリンダー摩耗）も示している。ピストンリングにおける摩耗は50%、シリンダーにおける摩耗は約25%低減することができた。

10

【0093】

試験は、振動滑り摩擦を調べるために実験用の設定で遂行した。パラメーター：垂直力450N、温度190°、ハブ30mm、期間23時間、潤滑剤エステル。

【0094】

LKWエンジンでの劣悪試験条件下における（冷却水は、約90°の代わりに105°に調節され、エンジンは、最大トルクで9/10時間にわたって運転され、そして残りの時間は通常の出力で運転された）300時間の試験後、シリンダーベアリングブッシング（ZLB）における摩耗測定の結果、カウンター部材の摩耗の著しい減少が確認された。図17に示されるように、ここで、摩耗損失はまた約50%であった。

20

【0095】

図18には、アーク蒸着法について、A1（融点660°）、A1Ti（50重量%A1、50重量%Ti；融点～1500°）及びTi（融点1660°）についての最大小滴寸法に関するグラフが示されている。Ti含有量が増大するにつれて小滴寸法は減少し、その際、小滴寸法は、アーク蒸着法のコーティングパラメーターによっても影響を受ける。

【符号の説明】

【0096】

1	ピストンリング	
2	トレッド	
10	基板	30
12	垂線	
20	摩耗保護層	
22	層	
23	層	
24	多層	
25	周期	
30	小滴	
31a, b	レベル面	
32	シェルの円	
34	コア領域	40
36	小滴のシェル	

【図1】

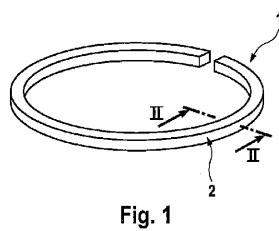


Fig. 1

【図2】

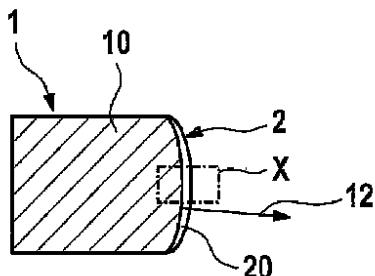


Fig. 2

【図3】

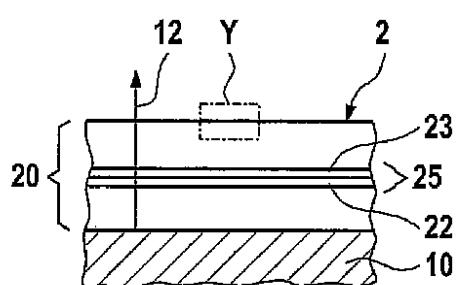


Fig. 3

【図4】

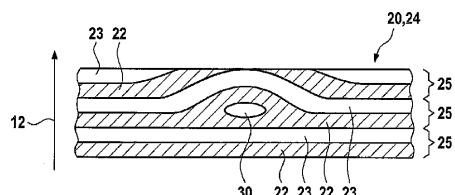


Fig. 4

【図5】

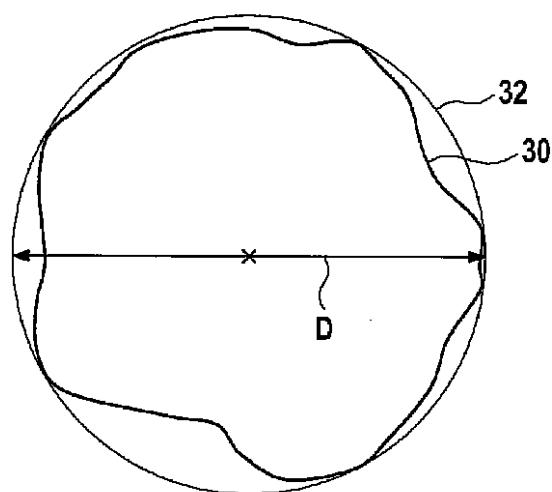


Fig. 5

【図6】

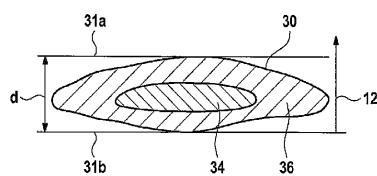


Fig. 6

【図7】

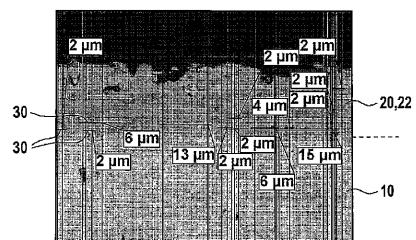


Fig. 7

【図 8】

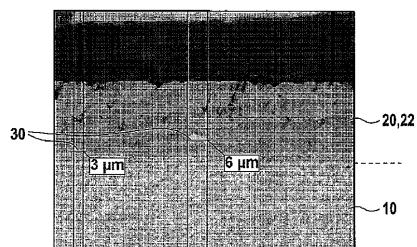
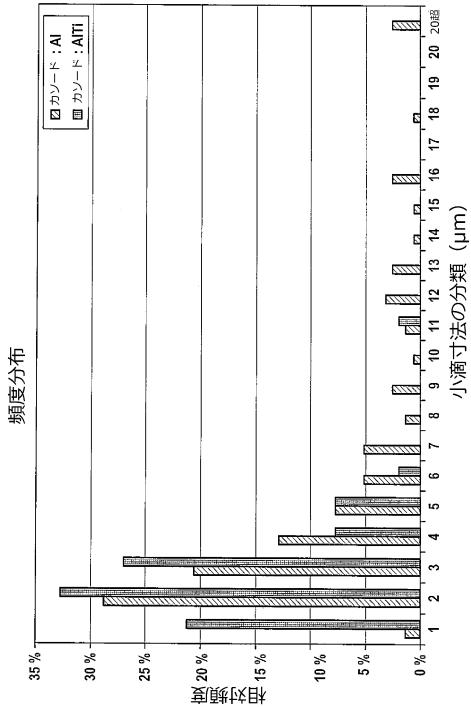
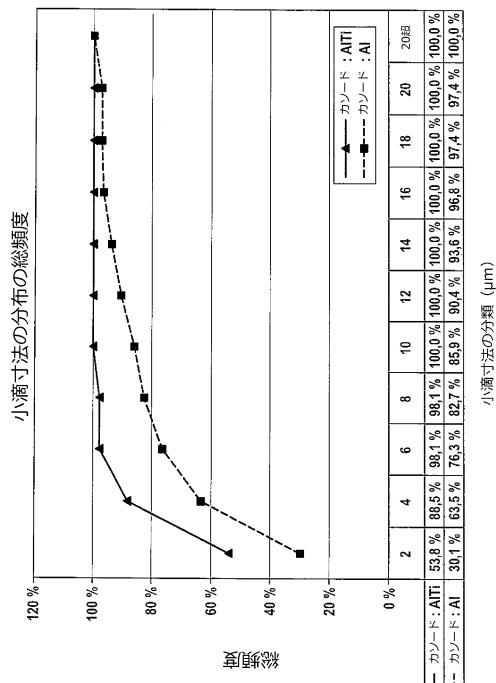


Fig. 8

【図 9】



【図 10】



【図 11】

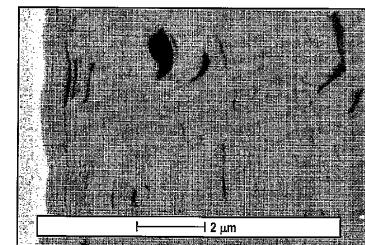


Fig. 11

【図 12】

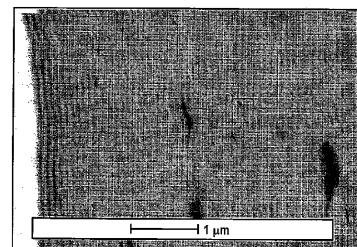


Fig. 12

【図13】

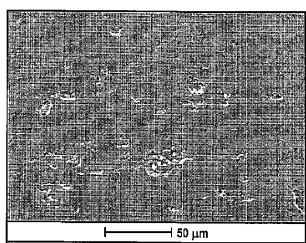


Fig. 13

【図14】

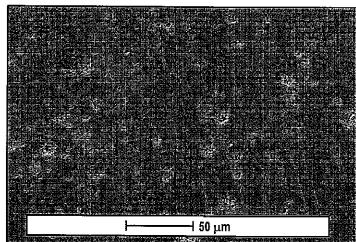
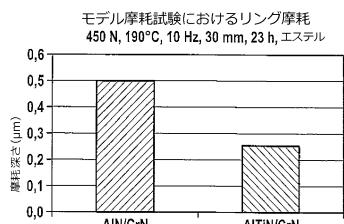


Fig. 14

【図15】

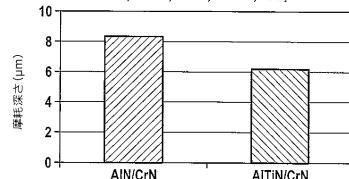


【図16】

【図16】

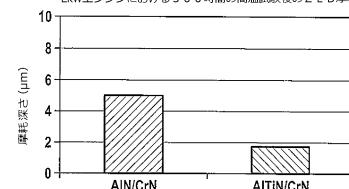
モデル摩耗試験におけるシリンダーの摩耗

450 N, 190°C, 10 Hz, 30 mm, 23 h, エステル

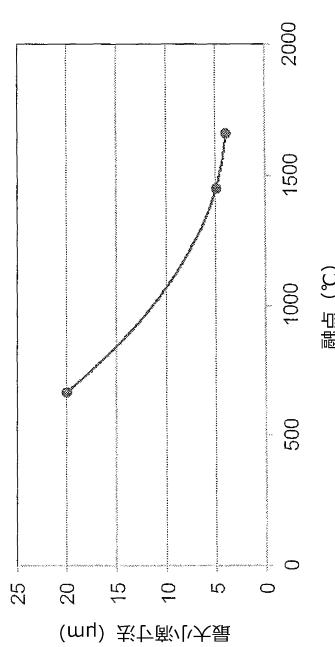


【図17】

Lkwエンジンにおける300時間の高温試験後のZLB摩耗



Arc-層中の小滴寸法



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I		
	F 0 2 F	5/00	F
	F 0 2 F	5/00	N

(74)代理人 100164781

弁理士 虎山 一郎

(72)発明者 ランマース・ラルフ

ドイツ連邦共和国、4 2 9 2 9 ヴェルメルスキルヒエン、ミューレンストラーセ、5 4

(72)発明者 バウアー・クリスティアーネ

ドイツ連邦共和国、5 1 3 9 9 ブルシャイト、ハウプトストラーセ、2 6 アー

(72)発明者 フィッシャー・マンフレート

ドイツ連邦共和国、4 2 7 9 9 ライヒリンゲン、ノイエンカンパー・ヴェーク、4 2 アー

(72)発明者 フェッター・イエルク

ドイツ連邦共和国、5 1 4 2 9 ベルギッシュ・グラートバッハ、ミルヒボルンタールヴェーク、

8 5

審査官 杉山 悟史

(56)参考文献 特表2 0 1 1 - 5 0 4 5 4 5 (JP, A)

特表2 0 1 0 - 5 0 6 0 8 3 (JP, A)

特表2 0 1 0 - 5 3 4 8 0 1 (JP, A)

特表2 0 1 0 - 5 0 6 0 8 2 (JP, A)

米国特許出願公開第2 0 0 9 / 0 0 7 5 1 1 4 (US, A 1)

Thomas Schuelke et.al , Comparison of DC and AC arc thin Film deposition techniques , Surface and Coatings Technology , NL , ELSEVIER , 1 9 9 9 年 , 120-121 , 226-232

K.Keutel et.al , MODIFIED PULSE ARC DEPOSITION FOR REDUCING OF DROPLET EMISSION , On Discharges and Electrical Insulation In Vacuum-Eindhoven , 米国 , IEEE 18th Int.Symp , 1 9 9 8 年 , 562-565

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

F 1 6 J 9 / 2 6

C 2 3 C 1 4 / 0 6

C 2 3 C 1 4 / 2 4

F 0 2 F 5 / 0 0