

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2007年11月1日 (01.11.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/123164 A1

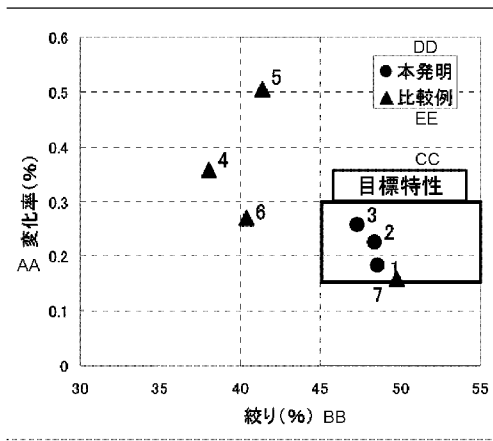
- (51) 国際特許分類:
C22C 38/00 (2006.01) F02F 5/00 (2006.01)
C22C 38/22 (2006.01) F16J 9/26 (2006.01)
C21D 6/00 (2006.01) C22C 38/60 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/058482
- (22) 国際出願日: 2007年4月19日 (19.04.2007)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2006-116254 2006年4月20日 (20.04.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日立金属株式会社 (HITACHI METALS, LTD.) [JP/JP]; 〒1058614 東京都港区芝浦一丁目2番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大石 勝彦 (OHISHI, Katsuhiko) [JP/JP]; 〒6830842 鳥取県米

- 子市三本松4丁目6-13 Tottori (JP). 上原 利弘 (UEHARA, Toshihiro) [JP/JP]; 〒6830003 鳥取県米子市皆生6丁目5-11 Tottori (JP). 久保田 邦親 (KUBOTA, Kunichika) [JP/JP]; 〒6990110 鳥根県八束郡東出雲町錦新町2-6-6 Shimane (JP).
- (74) 代理人: 浅村 皓, 外 (ASAMURA, Kiyoshi et al.); 〒1000004 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 新大手町ビル331 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: PISTON RING MATERIAL FOR INTERNAL COMBUSTION ENGINE

(54) 発明の名称: 内燃機関用ピストンリング材



AA RATIO OF CHANGE (%)
 BB DRAW (%)
 CC TARGET PROPERTY
 DD INVENTION
 EE COMP. EX.

(57) Abstract: A piston ring material that when formed into a piston ring product, maintains excellent properties, and that at the production of piston ring rod, realizes excellent processability and shape stability. There is provided a piston ring material for internal combustion engine comprising, by mass, 0.5 to less than 0.7% C, 1.0% or less Si, 1.0% or less Mn, 12.0 to 16.0% Cr, 3.0% or less Mo and/or W (Mo+1/2W), 0.02 to 0.14% N and the balance Fe and unavoidable impurities, wherein the relationship of contained C, N and Cr satisfies the formulae: $25 \leq 43.22C(\%) + 42.45N(\%) - 0.02Cr(\%) \leq 40$, and $0.15 \leq 0.92C(\%) + 0.67N(\%) - 0.03Cr(\%) \leq 0.30$.

(57) 要約:

本発明の目的は、ピストンリング製品とした際には優れた諸特性を維持し、尚且つピストンリング線材製造時においては優れた加工性および、形状安定性を具備したピストンリング材を提供することにある。本発明に従えば、質量%で、C : 0.5%以上、0.7%未満、Si : 1.0%以下、Mn : 1.0%以下、Cr : 12.0~16.0%、Moおよび/またはWを (Mo + 1/2W) : 3.0%以下、N : 0.02~0.14%を含み、残部はFeおよび不可避免的不純物からなる内燃機関用ピストンリング材であって、その含まれるC、N、Crの関係が、 $25 \leq 43.22C(\%) + 42.45N(\%) - 0.02Cr(\%) \leq 40$ 、且つ、 $0.15 \leq 0.92C(\%) + 0.67N(\%) - 0.03Cr(\%) \leq 0.30$ の式を満たす内燃機関用ピストンリング材が提供される。

WO 2007/123164 A1



(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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:
— 国際調査報告書

明 細 書

内燃機関用ピストンリング材

技術分野

[0001] 本発明は、内燃機関に使用されるピストンリング、あるいはさらに摺動面を窒化処理して使用されるピストンリングに関して、特に、製造時の冷間における引抜きや圧延加工性に加え、ピストンリングとして優れた特性を兼ね備えた材料に関する。

背景技術

[0002] 内燃機関、特に自動車エンジンに使用されるピストンリングは、従来の鋳鉄製から鋼平線といった線材をリング状に加工して用いられる、いわゆるスチールピストンリングへと移行が進んでいる。これは内燃機関の軽量化、低燃費化、高速化、高出力化等の要求に対応するためのリングの薄肉化や機械的強度の向上の必要性が背景にあり、さらにリング製造工程の大幅短縮の効果もその大きな原因となっている。

[0003] スチールピストンリングへの移行は、高負荷領域にあるトップリングやオイルリングにおいて先行しており、その材質としてはSi-Cr鋼や11~17%Crのマルテンサイト系ステンレス鋼が用いられている。さらにこのような素材にクロムメッキあるいは窒化処理を施したピストンリングが多く用いられている。一般にピストンリング材には、耐スカuffing性や耐摩耗性が要求されており、Cr、C添加量の増加に伴う炭化物量の増加および粗大化によりこれらの特性が向上する傾向にある。しかし、このような炭化物の形態は、ピストンリング材の疲労特性を悪化させる原因となりまた、ピストンリング材を線材加工して所定のリング形状に成形する曲げ加工の際に折損する原因にもなりうる。

[0004] そこで、このような問題に対して、マルテンサイト系ステンレス鋼に窒素Nと炭素Cを複合添加することで、疲労特性および窒化処理後の耐スカuffing性を両立させた発明が開示されている(特許文献1を参照)。また同様に、マルテンサイト系ステンレスにNを添加し、Cr炭化物を微細化する技術を背景に、窒化層中の窒化物を微細化し、数多く存在させるとともに、窒化層中の層状粒界化合物が微細となるような顕微鏡組織とすることによって、耐摩耗性、耐スカuffing性、耐クラッキング性、疲労

特性に優れるマルテンサイト鋼製窒化ピストンリングが開示されている(特許文献2を参照)。

特許文献1:特開2001-271144号公報

特許文献2:特開2002-030394号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] ピストンリングの一般的な製造工程の一例としては、所定の組成に調整したインゴットを製造し、熱間圧延、焼鈍、冷間における引抜き、圧延を行い所定のピストンリングの断面形状としその後、焼入れ、焼戻しが行われ、そしてリング形状へコイリングした後、素材内に蓄積された残留応力を除去するための歪取り熱処理、粗加工、窒化前酸処理、ガス窒化、側面窒化層除去加工および、仕上げ加工が行われている。上述したN添加鋼よりなるピストンリングは、機械的特性、特に耐摩耗性、耐スカuffリング性、そして疲労特性に優れるものであるが、線材加工における引抜きや圧延加工等の冷間加工性が悪く、結果としてこの工程中に多数の焼鈍工程を必要とするため、コストが高くなるという問題があった。更に素材内の残留応力を除去する歪取り熱処理において、熱処理後に形状が不安定になる問題があり、依然として改善の余地があることが明らかになってきた。

[0006] 本発明の目的は、ピストンリング製品としての優れた機械的性質を損なうことなく、線材製造時の冷間における引抜き加工や圧延加工性を向上し、製造コストの低減を図るとともに、歪取り熱処理後の形状安定性を兼ね備えることが可能であるピストンリング材を提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者は、ピストンリングの製造においてその冷間における加工性に及ぼす各成分の影響について詳細に検討を行った。さらに上記素材の歪取り熱処理における形状安定性に及ぼす各成分の影響を詳細に研究を行った。その結果、ピストンリング材の主要構成元素で炭化物、窒化物を形成するC、Cr、Nの個々の添加量に加えて、それらの相互関係こそを厳格に管理することで、ピストンリングとしての機械的特性を損なうことなく、極めて良好な冷間加工性および歪取り熱処理後も安定した形状

を得ることができることを見だし、本発明に至った。

[0008] すなわち、本発明は、質量%で、C:0.5%以上、0.7%未満、Si:1.0%以下、Mn:1.0%以下、Cr:12.0~16.0%、Moおよび/またはWを(Mo+1/2W):3.0%以下、N:0.02~0.14%を含み、残部はFeおよび不可避的不純物からなる内燃機関用ピストンリング材であって、その含まれるC、N、Crの関係が、 $25 \leq 43.22C(\%) + 42.45N(\%) - 0.02Cr(\%) \leq 40$ 、且つ、 $0.15 \leq 0.92C(\%) + 0.67N(\%) - 0.03Cr(\%) \leq 0.30$ の式を満たす内燃機関用ピストンリング材である。

[0009] 好ましくは、質量%で、C:0.60~0.68%、Si:0.1~1.0%、Cr:14.0~16.0%、Moおよび/またはWを(Mo+1/2W):1.5超~3.0%(より好ましくは1.6~2.5%)、N:0.04~0.13%のうちのいずれか1つ以上を満たすものである。あるいはさらに、その含まれるC、N、Crの関係が、 $29 \leq 43.22C(\%) + 42.45N(\%) - 0.02Cr(\%) \leq 35$ 、および/または、 $0.18 \leq 0.92C(\%) + 0.67N(\%) - 0.03Cr(\%) \leq 0.30$ の各式を満たすものとする。もちろん、これらの要件の全てを満たした内燃機関用ピストンリング材が望ましい。あるいはさらに、Moおよび/またはWは、Moを選択することが望ましい。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、ピストンリング製品とした際には優れた特性を維持し、尚且つピストンリング用線材としての製造時には優れた冷間加工性と、そして熱処理後の形状安定性を具備しているため、ピストンリングの性能向上、製造工程の簡略化つまり低コスト化に大きく貢献するものである。

発明を実施するための最良の形態

[0011] 本発明の特徴は、ピストンリング材の主要構成元素である、炭化物を形成するC、Crに対しては、特に窒化物を形成するNが特性に大きな相互影響を与えることを知見し、よって、それら元素種の相互関係こそを厳格に管理することで、ピストンリングの製造時における冷間加工性かつ、熱処理後の形状安定性にも優れるピストンリング

材を提供することにある。以下に本発明を詳しく説明する。

- [0012] Cは、炭化物を形成して耐スカuffing性や耐摩耗性を高めるだけでなく、一部が基地中に固溶することで強度ならびに疲労特性の向上に寄与する、本発明の重要な元素である。このためには少なくとも0.5%が必要である。しかしながら、0.7%以上になると、平線への加工性やリングへの加工性を困難にする。特にピストンリングにおいては製造性を高めることにより安価に製造できることが重要であるので0.7%未満とした。好ましい範囲は0.60~0.68%である。
- [0013] Siは、通常脱酸剤として添加されるが、一方では鋼の焼戻し軟化挙動にも影響し、特に低合金鋼においてはSiの影響は重要である。焼戻し軟化を防ぎ耐熱強度を高めるためにSiは必要である。しかしながら、過度に添加すると冷間加工性を低下させるのでSiの上限を1.2%以下に規定した。望ましくは1.0%以下である。一方で好ましい下限は、0.1%以上である。
- [0014] MnもSiと同様、脱酸剤として使用されるため必要な元素であるが、過度に添加すると熱間における加工性を害する。そのためMnの上限を1.0%以下に規定した。
- [0015] Crは、一部がCと結合して炭化物を形成し耐摩耗性を高め、一部は基地に固溶して耐食性を高める。また焼戻し軟化抵抗を高めることからピストンリングの耐熱へタリ性の向上や、焼入れ性を確保し十分な熱処理硬さを得るために必要である。そして、窒化処理を行う場合には、窒化層内で微細な窒化物を形成するため、ピストンリングの更なる耐スカuffing性、耐摩耗性の向上に効果がある。これらの効果を得るためには、少なくとも12.0%が必要であるが、過度の添加は熱伝導率を低下させることにより摺動による接触面の昇温を助長し、耐焼付き性を害するばかりか炭化物あるいは粒径の増加・増大を招き、加工性を極端に低下させるため16.0%を上限とした。好ましい範囲は14.0~16.0%である。
- [0016] MoおよびWは、それ自体がCと結び付き硬質の炭化物を形成するだけでなく、一部はCr炭化物中へ固溶するため、Cr炭化物自身が強化されて耐摩耗性を向上させる元素である。また、焼戻しの際、二次硬化元素として寄与するため、ピストンリングの耐熱へタリ性の向上にも有効である。さらに鋼製ピストンリング材は一般にピストンリングとしての耐摩耗性、耐スカuffing性および疲労特性の付与のため、900~11

00°Cに加熱し、急冷焼入れを行った後、比較的高温で焼戻しを行って、硬さ35～45HRCに調整されるが、MoおよびWはこの際の焼入れ組織を安定にする効果がある。これは900～1100°Cで析出する2次炭化物を粒径が微細な $M_{23}C_6$ とすることを可能とし、 M_7C_3 の析出を抑制することができる。つまり、900～1100°Cの温度域で形成される2次炭化物を固定することで、焼入れ温度が多少変化しても安定した組織を得ることが可能になる。

[0017] また、本発明のCおよびCr量を基礎にしてなる合金鋼は、その1000°C付近の上記加熱温度が焼入れ性、すなわち機械的特性を得るのに適している。つまり、この温度が低すぎると十分な硬さが得られず、また逆に高すぎるとオーステナイト粒が粗大化してしまい、靱性が低下するため、両特性のバランスを考慮し、上記の焼入れ温度域を適用すると良い。上述した効果を得るためにMoおよびWの添加は必要であり、特に下限の調整が重要である。 $(Mo+1/2W)$ の関係式で管理した時のMoおよび/またはWの下限は好ましくは1.5%超であり、1.6%以上が望ましい。しかし、過度の添加は、硬質炭化物の増加を招き、シリンダの摩耗量を著しく増加させるだけでなく、加工性の低下をも引き起こす原因となる。よって、本発明は、 $(Mo+1/2W)$ の関係式で管理した時のMoおよび/またはWの上限を3.0%に規定した。好ましくは2.5%以下である。なお、Moは、Wの半分の添加量で同等の効果を得ることができるに加えて、軟化抵抗を向上させる効果があり、焼戻しや歪取り熱処理時の熱へたりを抑制することが可能であることから、コストおよび熱処理特性面における有利性より、Wは採用しない、Mo単独の添加が望ましい。

[0018] Nは、高温でも比較的安定で、熱間加工温度や熱処理温度による形態制御が困難である共晶Cr炭化物(M_7C_3)の初晶オーステナイト粒界への晶出を抑制する元素である。これにより粗大なCr炭化物が存在することに起因する耐スカuffing性の極端な低下や加工性の低下を抑制することができる。また炭化物を微細化する効果があるため、疲労特性が向上するばかりか機械的特性の向上にも効果があり、加工性を低下させることなく引張強度が向上する。この効果を得るためには少なくとも0.02%が必要であるが、過度の添加は鋼塊にガス穴が形成され、また大気中での溶製が困難になりコストアップに繋がるため0.14%以下とした。好ましい範囲は0.04～0.

13%である。

- [0019] 本発明材においては、上述の元素の他、残部はFeとしているが、当然のことながら不可避免的に含有される不純物は存在する。そして、ピストンリングとして使用する際に衝撃的な応力が加わる場合、靱性を向上する目的でNiを2.0%以下の範囲で添加してもよく、マトリックスを強化し、耐熱へたりの向上の目的でCuを4%以下の範囲で添加してもよい。
- [0020] また、更なる耐摩耗性の要求に対しては、それ自体がCと結び付き炭化物を形成するだけでなく、その一部がCr炭化物中へ固溶し、炭化物を強化するV、Nbのうちいずれか1種以上を、合計で3.0%以下の範囲で添加してもよい。そして、鋼製ピストンリングで耐摩耗性付与の目的で行われる窒化処理により、鋼表面に形成される窒化層硬さを向上させるためにAlを1.5%以下の範囲で添加してもよい。更に、耐食性を向上させるためにCoを1.0%以下で添加してもよく、またマトリックスの硬さを向上させるためにBを100ppm以下で添加してもよい。
- [0021] なお、不純物元素であるP、Sは、できるだけ低い方が好ましいが、極度に低減するには厳選した高価な原料を使用しなければならず、また、溶解精錬にも多くの費用がかかることとなる。しかしながら、本発明においては、特性上および製造上で特に大きな問題はない、 $P \leq 0.1\%$ 、 $S \leq 0.1\%$ の範囲であれば、含有しても構わない。
- [0022] 加えて、本発明は、ピストンリング製品としての機械的特性だけでなく、ピストンリング材としての線材製造時の冷間加工性に加え、熱処理後における形状安定性をも兼ね備えた材料を提供するものである。そして、本発明の最大の特徴は、これらの特性を得るためピストンリング材として含まれるC、Cr、Nの添加量を適確に調整するところにこそある。以下にその理由を詳しく説明する。
- [0023] ピストンリング材の線材製造における冷間加工性は、鋼中の炭化物量やサイズに起因するところが大きく、この炭化物を形成している、主にCrやCの含有量に支配される。またNは炭化物の微細化に有効であり、またそれ自体が微細な窒化物を形成し炭化物の凝集粗大化を抑制するため、この3つの元素を適確な範囲に管理することでピストンリング製品としての機械的特性を維持した状態で、上記の加工性向上が可能となる。そこで、これらの効果を最大限に発揮できるC、Cr、N量の最適関係を研

究した結果、それは加工性を目的変数とし、C、Cr、Nを説明変数としたときの重回帰分析によって得られた、的確な係数による関係で評価でき、よって、この関係を厳密に管理することが必要であることを、つきとめた。

[0024] すなわち、鋼中のC、N、Crのお互いの含有量が、 $25 \leq 43.22C(\%) + 42.45N(\%) - 0.02Cr(\%) \leq 40$ を満たすように調整することである。この値が25よりも小さいと、加工性は良いがピストンリングとしての機械的特性や耐摩耗性、耐スカuffイング性が低下し、また40よりも大きくなると加工性が低下するため線材製造時における引抜きや圧延が困難となり、そのため複数回の焼鈍工程が必要となりコストが高くなる。好ましい範囲は、上記式による値が29～35である。

[0025] そして、ピストンリングの製造においては、リング形状へコイリングした後、素材内に蓄積された残留応力を除去するための歪取り熱処理が行われているが、この処理後に形状が不安定になる問題がある。そして、この形状変形のメカニズムは、上述した加工性と同様、主に鋼中の炭化物量やサイズに影響されることが本発明者の検討により確認されている。そこで主として炭化物を形成するCr、Cと、炭化物を微細にするNの添加量を適確な範囲に相互管理することで、ピストンリングとしての機械的特性を維持した状態で、歪取り熱処理後も安定した形状を得ることが可能であることを、本発明者はつきとめた。

[0026] すなわち、鋼中のC、Cr、Nの含有量が、上記に同様の、機械的特性を目的変数とし、C、Cr、Nを説明変数としたときの重回帰分析によって得られた的確な係数を用いた関係において、 $0.15 \leq 0.92C(\%) + 0.67N(\%) - 0.03Cr(\%) \leq 0.30$ の相互関係を満たすように調整することである。この値が0.15よりも小さいと形状安定性が得られず、0.30よりも大きくなるとピストンリングとしての機械的特性が低下してしまう。好ましい範囲は、上記式による値が0.18～0.30である。

[0027] 上述した2つの式を満たすよう、適確にC、Cr、Nを調整することで、製品特性を落とさずに、更には加工性および形状安定性の両特性を兼ね備えたピストンリング材を提供することができる。この結果、特性の安定したピストンリング材の供給が可能となる。

[0028] 成分組成に特徴を有する本発明のピストンリング材にとっては、その溶製工程には

、成分の微調整が可能な手法を適用することが望ましい。例えば、溶解工程においては、外界からの不純物混入が少ない誘導炉や、真空炉を経ることが望ましい。また、鑄造工程においては、普通造塊法に加えては、偏析や非金属介在物の低減に有利な、再溶解法、連続鑄造法を適用してもよい。

実施例 1

[0029] 高周波真空誘導溶解により、10kgインゴットを溶製した。そして、これらのインゴットに熱間加工を施して、15mm角の棒状素材を得た。続いて焼きなまし処理後に、所定の焼入れ(1000~1060°C)と、焼戻し(600~640°C)処理により硬さを40HRC前後に調整した試料No. 1~7を作製した。各試料の化学組成およびC、Cr、Nの含有量から計算した α 、 β 値(表1の脚注参照)を併せて表1に示す。

[0030] [表1]

	試料 No.	成分組成 (mass%) *1										α *2	β *3
		C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	W	N	Fe		
本発明	1	0.65	0.40	0.31	0.004	0.002	13.0	0.29	<0.01	0.05	Bal.	29.956	0.242
	2	0.64	0.38	0.31	0.003	0.002	15.1	1.47	<0.01	0.09	Bal.	31.179	0.196
	3	0.67	0.40	0.32	0.006	0.002	15.3	1.51	<0.01	0.11	Bal.	33.321	0.231
比較例	4	0.84	0.39	0.32	0.007	0.002	14.8	1.53	<0.01	0.05	Bal.	38.131	0.362
	5	0.87	0.38	0.31	0.006	0.002	15.0	1.52	<0.01	0.11	Bal.	41.971	0.424
	6	0.74	0.39	0.33	0.007	0.002	14.9	0.75	<0.01	0.12	Bal.	36.779	0.314
	7	0.60	0.41	0.31	0.005	0.002	14.9	1.32	<0.01	0.06	Bal.	28.181	0.145

* 1 Al<0.05%, その他記載のない元素種は0.01%未満

* 2 $\alpha = 43.22C(\%) + 42.45N(\%) - 0.02Cr(\%)$

* 3 $\beta = 0.92C(\%) + 0.67N(\%) - 0.03Cr(\%)$

[0031] ピストンリング材としての線材加工性の評価として、引張り試験による絞り(%)を評価した。焼鈍後の素材からJIS14A縮小型試験片(全長:110mm、平行部長:45mm、平行部直径:7mm、標点距離:35mm)を採取し、そして室温にて引張試験を行い、各試料の絞り(%)の値を採取した。なお、ピストンリング用途においては、この値が45%以上あれば冷間における引抜きや圧延加工に対し問題が無いと見做すため、この値を優れた加工性の指標とした。

[0032] 次に、ピストンリングの形状安定性評価として、以下に示すV字曲げ試験を行った。40HRCに硬さ調整を行った素材から、図1に示すように3mm角×80mm長さの試

験片を採取し、試験片側面に50mmの長さのケガキをつけ、リング加工を想定して、図2に示すように押し込み量が10mmとなるよう一定速度で押し込んだ。そして、ケガキ間距離(上部 L_{0A} と下部 L_{0B} の平均値) L_0 を測定し、その後付与された残留応力を除去するための歪取り熱処理を模擬した熱処理をAr雰囲気中で $600^{\circ}\text{C} \times 1$ 時間行った後、再びケガキ間距離 L_1 を測定した。このようにして得られた L_0 、 L_1 から次式により変化率を求めた。

[0033] $\{(L_1 - L_0) / L_0\} \times 100 (\%)$

[0034] なお、熱処理温度 600°C におけるこの変化率は、本発明者の検討によれば、0.15～0.3%の範囲であればピストンリング用途としての形状安定性に問題が無いことを確認している。よって、形状安定性を示す指標としては、0.15～0.3を目標値とした。

[0035] 上述した加工性(絞り)および形状安定性(変化率)の評価結果を図3に示す。これより、C、N、Cr量が厳格に調整された本発明のピストンリング材は、比較材と比べて、冷間加工性および熱処理前後の形状安定性に優れていることがわかる。

実施例 2

[0036] 高周波真空誘導溶解により、10kgインゴットを溶製した。そして、これらのインゴットに熱間加工を施して、15mm角の棒状素材を得た。続いて焼きなまし処理後に、所定の焼入れ($1000 \sim 1060^{\circ}\text{C}$)と、焼戻し($600 \sim 640^{\circ}\text{C}$)処理により硬さを40HRC前後に調整した試料No. 8～13を作製した。各試料の化学組成およびC、Cr、Nの含有量から計算した α 、 β 値(表2の脚注参照)を併せて表2に示す。

[0037] [表2]

	試料 No.	成分組成 (mass%) *1										α *2	β *3
		C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	W	N	Fe		
本発明	8	0.64	0.40	0.29	0.005	0.002	15.3	1.6	<0.01	0.09	Bal.	31.175	0.190
	9	0.67	0.41	0.31	0.005	0.002	14.7	1.7	<0.01	0.10	Bal.	32.908	0.242
	10	0.67	0.40	0.31	0.006	0.002	14.8	1.6	<0.01	0.11	Bal.	33.331	0.246
	11	0.67	0.41	0.30	0.006	0.002	15.1	1.6	<0.01	0.12	Bal.	33.749	0.244
	12	0.66	0.40	0.31	0.005	0.002	15.1	1.6	<0.01	0.13	Bal.	33.742	0.241
	13	0.66	0.40	0.31	0.005	0.002	15.1	1.6	<0.01	0.14	Bal.	34.166	0.248

* 1 Al<0.05%, その他記載のない元素種は 0.01%未満

* 2 $\alpha = 43.22C(\%) + 42.45N(\%) - 0.02Cr(\%)$

* 3 $\beta = 0.92C(\%) + 0.67N(\%) - 0.03Cr(\%)$

[0038] そして、ピストンリングの加工性および形状安定性を評価するため、上記と同様の引張り試験およびV字曲げ試験を行った。その結果を図4に示す。これより、C、N、Cr量が厳格に調整され、尚且つMo量が適正添加された本発明のピストンリング材は、冷間加工性および熱処理前後の形状安定性の両特性が安定して得られることがわかる。

実施例 3

[0039] 大気溶解炉により、2600kgインゴットを溶製した。そして、このインゴットに熱間加工を施して、直径15mmの棒状素材を得、これを試料No. 14とした。化学組成およびC、Cr、Nの含有量から計算した α 、 β 値(表3の脚注参照)を表3に示す。

[0040] [表3]

	試料 No.	成分組成 (mass%) *1										α *2	β *3
		C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	W	N	Fe		
本発明	14	0.64	0.38	0.29	0.024	0.002	14.8	1.6	<0.01	0.11	Bal.	32.034	0.219

* 1 Al<0.05%, その他記載のない元素種は 0.01%未満

* 2 $\alpha = 43.22C(\%) + 42.45N(\%) - 0.02Cr(\%)$

* 3 $\beta = 0.92C(\%) + 0.67N(\%) - 0.03Cr(\%)$

[0041] 続いては、焼きなまし処理後に、所定の焼入れ(1040℃)と、焼戻し処理(600℃~640℃)を施して、硬さを40HRCに調整した棒状素材の、縦断面の炭化物分布を測定した。測定には光学顕微鏡を用い、200倍(図5)および1000倍(図6)でそれぞれ無作為に6視野観察した組織視野中の炭化物サイズを、円相当径により求めた。

なお、観察領域はそれぞれ $8 \times 10^{-3} \text{mm}^2$ (200倍)、 $3.2 \times 10^{-3} \text{mm}^2$ (1000倍)である。測定結果をそれぞれ図7、8に示す。これより素材中に形成される炭化物はその多くが $1 \mu\text{m}$ 以下であり、微細に分布していることがわかる。本発明のピストンリング材は、この炭化物の微細化によって、線材製造時の冷間加工性と、コイリング後の歪取り熱処理時の形状安定性が、ともに向上する。

図面の簡単な説明

- [0042] [図1]実施例1、2での、V字曲げ試験に使用する試験片形状の模式図である。
- [図2]実施例1、2での、V字曲げ試験の試験方法を示した模式図である。
- [図3]実施例1での、本発明および比較例のピストンリング材における冷間加工性(絞り)と形状安定性(変化率)の関係を示した図である。
- [図4]実施例2での、本発明のピストンリング材における冷間加工性(絞り)と形状安定性(変化率)の関係を示した図である。
- [図5]実施例3における、本発明のピストンリング材の組織写真(200倍)である。
- [図6]実施例3における、本発明のピストンリング材の組織写真(1000倍)である。
- [図7]実施例3における、本発明のピストンリング材の炭化物サイズ分布(200倍で観察)を示した図である。
- [図8]実施例3における、本発明のピストンリング材の炭化物サイズ分布(1000倍で観察)を示した図である。

符号の説明

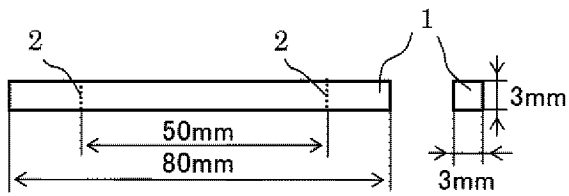
- [0043] 1. 試験片(3mm角×80mmL)、2. ケガキ、3. ポンチ

請求の範囲

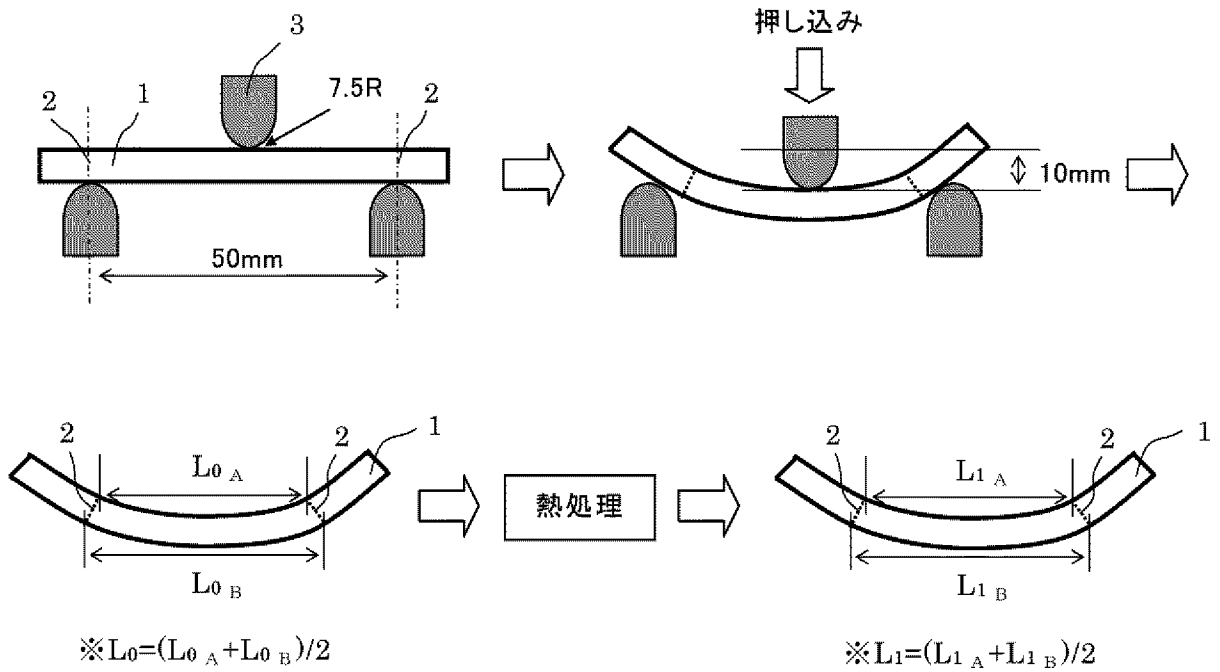
- [1] 質量%で、C:0.5%以上、0.7%未満、Si:1.2%以下、Mn:1.0%以下、Cr:12.0~16.0%、Moおよび/またはWを $(Mo+1/2W):3.0\%$ 以下、N:0.02~0.14%を含み、残部はFeおよび不可避的不純物からなる内燃機関用ピストンリング材であって、その含まれるC、N、Crの関係が、 $25 \leq 43.22C(\%) + 42.45N(\%) - 0.02Cr(\%) \leq 40$ 、且つ、 $0.15 \leq 0.92C(\%) + 0.67N(\%) - 0.03Cr(\%) \leq 0.30$ の式を満たすことを特徴とする内燃機関用ピストンリング材。
- [2] 質量%で、C:0.60~0.68%であることを特徴とする請求項1に記載の内燃機関用ピストンリング材。
- [3] 質量%で、Cr:14.0~16.0%であることを特徴とする請求項1に記載の内燃機関用ピストンリング材。
- [4] 質量%で、N:0.04~0.13%であることを特徴とする請求項1に記載の内燃機関用ピストンリング材。
- [5] 質量%で、その含まれるC、Cr、Nの関係が、 $29 \leq 43.22C(\%) + 42.45N(\%) - 0.02Cr(\%) \leq 35$ の式を満たすことを特徴とする請求項1に記載の内燃機関用ピストンリング材。
- [6] 質量%で、その含まれるC、Cr、Nの関係が、 $0.18 \leq 0.92C(\%) + 0.67N(\%) - 0.03Cr(\%) \leq 0.30$ の式を満たすことを特徴とする請求項1に記載の内燃機関用ピストンリング材。
- [7] 質量%で、Moおよび/またはWが $(Mo+1/2W):1.5\%$ 超~3.0%であることを特徴とする請求項1に記載の内燃機関用ピストンリング材。
- [8] 質量%で、Moおよび/またはWが $(Mo+1/2W):1.6\%$ ~2.5%であることを特徴とする請求項1に記載の内燃機関用ピストンリング材。
- [9] Moおよび/またはWは、Moを選択することを特徴とする請求項1、7、8のいずれかに記載の内燃機関用ピストンリング材。
- [10] 質量%で、Si:0.1~1.0%であることを特徴とする請求項1に記載の内燃機関用ピストンリング材。

- [11] 質量%で、C:0.60~0.68%、Si:0.1~1.0%、Mn:1.0%以下、Cr:14.0~16.0%、Mo:1.6~2.5%、N:0.04~0.13%を含み、残部はFeおよび不可避免的不純物からなる内燃機関用ピストンリング材であって、その含まれるC、Cr、Nの関係が、
- $$29 \leq 43.22C(\%) + 42.45N(\%) - 0.02Cr(\%) \leq 35、\text{且つ、}$$
- $$0.18 \leq 0.92C(\%) + 0.67N(\%) - 0.03Cr(\%) \leq 0.30$$
- の式を満たすことを特徴とする内燃機関用ピストンリング材。

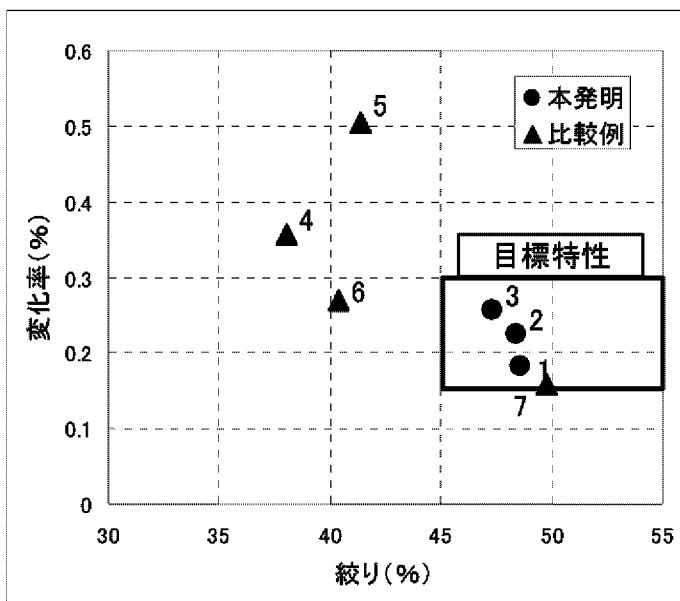
[図1]



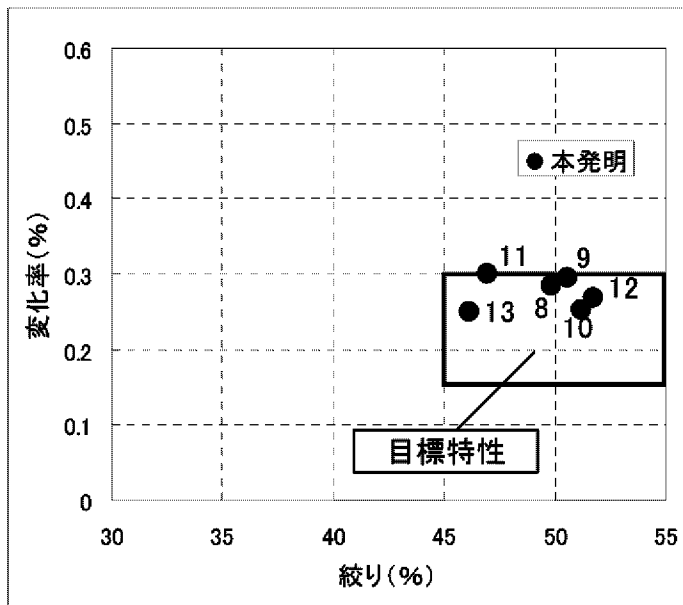
[図2]



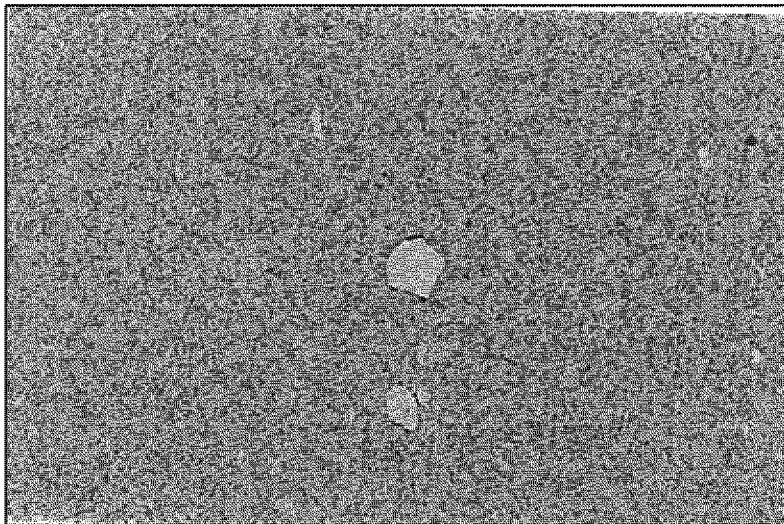
[図3]



[図4]

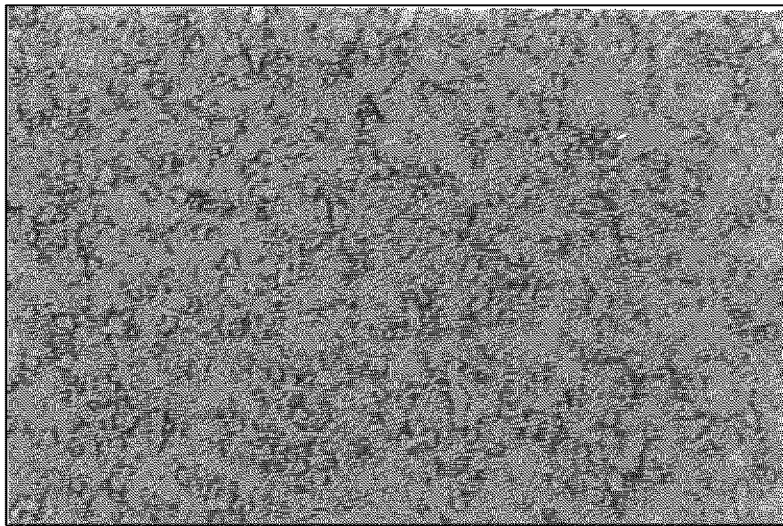


[図5]



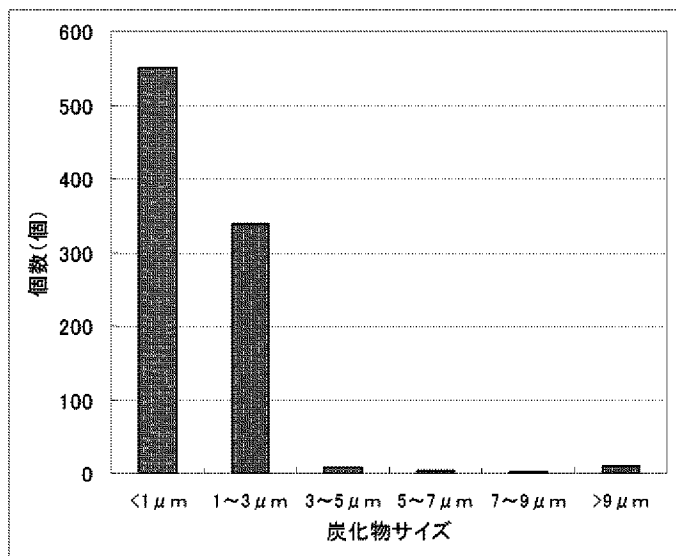
100 μ m

[図6]

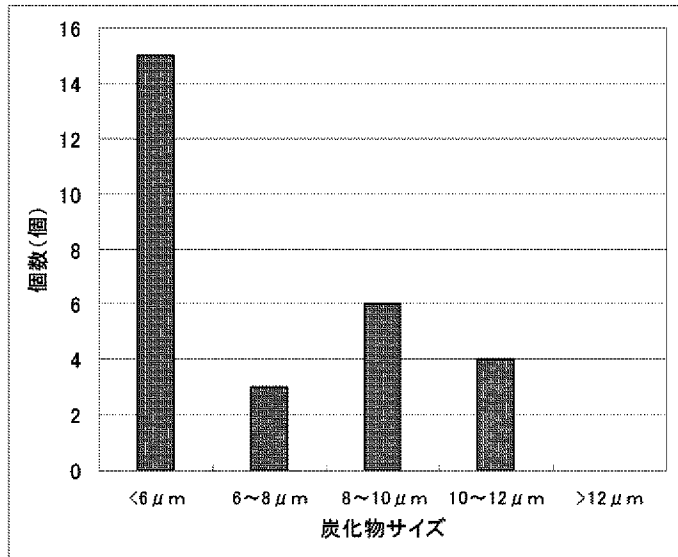


20 μ m

[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/058482

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C38/00(2006.01)i, C22C38/22(2006.01)i, C21D6/00(2006.01)i, F02F5/00(2006.01)i, F16J9/26(2006.01)i, C22C38/60(2006.01)n

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)

C22C38/00-38/60, C21D6/00, F02F5/00, F16J9/26

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	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI (DIALOG)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 3456028 B2 (Hitachi Metals, Ltd.), 14 October, 2003 (14.10.03), Table 1 (No.5) & EP 799902 A1 & US 5944920 A & KR 97070226 A	1, 2, 4-6, 9, 10 3, 7, 8, 11
X A	JP 2552509 B2 (Aichi Steel Works Ltd., Toyota Motor Corp.), 13 November, 1996 (13.11.96), Table 2 (symbol H) (Family: none)	1, 2, 4-6, 9, 10 3, 7, 8, 11
X A	JP 58-46542 B2 (Hitachi Metals, Ltd.), 17 October, 1983 (17.10.83), Table 1 (symbols B, D, F) (Family: none)	1-6, 9, 10 7, 8, 11

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
25 June, 2007 (25.06.07)

Date of mailing of the international search report
03 July, 2007 (03.07.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/058482

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 3452354 B2 (Nippon Kosuha Kogyo Kabushiki Kaisha, Tokusen Kogyo Co., Ltd.), 29 September, 2003 (29.09.03), Claims (Family: none)	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C22C38/00(2006.01)i, C22C38/22(2006.01)i, C21D6/00(2006.01)i, F02F5/00(2006.01)i, F16J9/26(2006.01)i, C22C38/60(2006.01)n			
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. C22C38/00-38/60, C21D6/00, F02F5/00, F16J9/26			
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 1971-2007年 日本国実用新案登録公報 1996-2007年 日本国登録実用新案公報 1994-2007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) WPI (DIALOG)			
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 請求の範囲の番号	
X A	J P 3 4 5 6 0 2 8 B 2 (日立金属株式会社) 2 0 0 3 . 1 0 . 1 4 , 表 1 (No. 5) & E P 7 9 9 9 0 2 A 1 & U S 5 9 4 4 9 2 0 A & K R 9 7 0 7 0 2 2 6 A	1, 2, 4-6, 9, 10 3, 7, 8, 11	
X A	J P 2 5 5 2 5 0 9 B 2 (愛知製鋼株式会社、トヨタ自動車株式会社) 1 9 9 6 . 1 1 . 1 3 , 第 2 表 (記号H) (ファミリーなし)	1, 2, 4-6, 9, 10 3, 7, 8, 11	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input type="checkbox"/> 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 2 5 . 0 6 . 2 0 0 7		国際調査報告の発送日 0 3 . 0 7 . 2 0 0 7	
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 1 0 0 - 8 9 1 5 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) 佐藤 陽一	4 K 9 7 3 1 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 3 5

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 請求の範囲の番号
X A	J P 5 8 - 4 6 5 4 2 B 2 (日立金属株式会社) 1 9 8 3 . 1 0 . 1 7 , 第 1 表 (記号 B, D, F) (ファミリーなし)	1-6, 9, 10 7, 8, 11
A	J P 3 4 5 2 3 5 4 B 2 (日本高周波鋼業株式会社、トクセン工業株式会社) 2 0 0 3 . 0 9 . 2 9 , 特 許 請 求 の 範 囲 (ファミリーなし)	1-11