

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5575989号
(P5575989)

(45) 発行日 平成26年8月20日 (2014. 8. 20)

(24) 登録日 平成26年7月11日 (2014. 7. 11)

(51) Int. Cl.

F 1

F 0 2 F 5/00 (2006. 01)
F 0 2 F 1/00 (2006. 01)
F 1 6 J 9/26 (2006. 01)
F 1 6 J 10/00 (2006. 01)

F 0 2 F 5/00 F
 F 0 2 F 1/00 D
 F 1 6 J 9/26 C
 F 1 6 J 10/00 A

請求項の数 7 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2013-536350 (P2013-536350)
 (86) (22) 出願日 平成25年3月5日 (2013. 3. 5)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2013/055977
 (87) 国際公開番号 W02013/137060
 (87) 国際公開日 平成25年9月19日 (2013. 9. 19)
 審査請求日 平成25年8月9日 (2013. 8. 9)
 (31) 優先権主張番号 特願2012-56685 (P2012-56685)
 (32) 優先日 平成24年3月14日 (2012. 3. 14)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2012-210328 (P2012-210328)
 (32) 優先日 平成24年9月25日 (2012. 9. 25)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000139023
 株式会社リケン
 東京都千代田区九段北1丁目13番5号
 (74) 代理人 100113022
 弁理士 赤尾 謙一郎
 (74) 代理人 100110249
 弁理士 下田 昭
 (72) 発明者 辻 勝啓
 新潟県柏崎市北斗町1-37 株式会社リ
 ケン柏崎事業所内
 (72) 発明者 篠原 章郎
 新潟県柏崎市北斗町1-37 株式会社リ
 ケン柏崎事業所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリンダとピストンリングとの組合せ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

内燃機関のシリンダと該シリンダの内周面を摺動するピストンリングとを備えたシリンダとピストンリングとの組み合わせであって、

前記シリンダの少なくとも摺動面側は、8質量%以上22質量%以下のSiを含み、且つ粒径が3 μm以上のSi, Al₂O₃及びSiO₂の群から選ばれる1種以上の粒子を含むアルミニウム合金からなり、

前記ピストンリングの少なくとも外周面に直接又は中間層を介して、水素と炭素によって構成される硬質炭素被膜が被覆され、該硬質炭素被膜全体の成分の中で水素と炭素の合計が98原子%以上で、かつ水素を除いた成分の中で炭素が97原子%以上、前記硬質炭素被膜の水素含有量が20原子%以上35原子%以下であり、

前記中間層は、(1)クロム又はチタンからなる金属層、(2)炭化タングステン又は炭化シリコンからなる金属炭化物層、(3)炭化クロム、炭化チタン、炭化タングステン及び炭化シリコンからなる群から選択される1種以上を含む炭素層(金属含有炭素層)、(4)金属を含有しない炭素層、のうち少なくとも1層からなり、

前記硬質炭素被膜のマルテンズ硬さ(押し込み硬さ)が5 GPa以上13 GPa以下であるシリンダとピストンリングとの組合せ。

【請求項 2】

内燃機関のシリンダと該シリンダの内周面を摺動するピストンリングとを備えたシリンダとピストンリングとの組み合わせであって、

10

20

前記シリンダの少なくとも摺動面側は、8質量%以上22質量%以下のSiを含み、且つ粒径が3μm以上のSi、Al₂O₃及びSiO₂の群から選ばれる1種以上の粒子を含むアルミニウム合金からなり、

前記ピストンリングの少なくとも外周面に直接又は中間層を介して、水素と炭素と窒素によって構成される硬質炭素被膜が被覆され、該硬質炭素被膜全体の成分の中で水素と炭素と窒素の合計が98原子%以上、又は水素を除いた成分の中で炭素と窒素との合計が97原子%以上、前記硬質炭素被膜の水素含有量が15原子%以上30原子%以下であり、

前記中間層は、(1)クロム又はチタンからなる金属層、(2)炭化タングステン又は炭化シリコンからなる金属炭化物層、(3)炭化クロム、炭化チタン、炭化タングステン及び炭化シリコンからなる群から選択される1種以上を含む炭素層(金属含有炭素層)、(4)金属を含有しない炭素層、のうち少なくとも1層からなり、

前記硬質炭素被膜のマルテンズ硬さ(押し込み硬さ)が5GPa以上13GPa以下であるシリンダとピストンリングとの組合せ。

【請求項3】

前記硬質炭素被膜のヤング率が70GPa以上200GPa以下である請求項1又は2記載のシリンダとピストンリングとの組合せ。

【請求項4】

前記硬質炭素被膜の塑性変形エネルギー W_p と弾性変形エネルギー W_e との比(W_p/W_e)で表される変形率 R_{pe} が0.45以下である請求項1～3のいずれか記載のシリンダとピストンリングとの組合せ。

【請求項5】

前記硬質炭素被膜の窒素含有量が3原子%以上12原子%以下である請求項2記載のシリンダとピストンリングとの組合せ。

【請求項6】

前記硬質炭素被膜の膜厚が2μm以上10μm以下である請求項1～5のいずれか記載のシリンダとピストンリングとの組合せ。

【請求項7】

前記硬質炭素被膜の十点平均粗さ R_{zjis} が0.15μm以下である請求項1～6のいずれか記載のシリンダとピストンリングとの組合せ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、内燃機関のシリンダと該シリンダの内周面を摺動するピストンリングとの組み合わせに関する。

【背景技術】

【0002】

二酸化炭素排出量低減を目的として、燃費の向上、エンジンの小型軽量化を図るために自動車等の内燃機関のエンジンは高出力化と共にアルミニウム化が進んでいる。具体的には、シリンダ部をアルミニウム合金とし、ピストンリングと摺動する内周面にめっきなどの表面処理を施すか、又は摺動面を含めたシリンダ部全体をアルミニウム合金としている。又、このようなシリンダは、一般にSiを高濃度で含有したアルミニウム合金を鑄造して製造される。

又、アルミニウム合金は比較的軟かいため、従来からシリンダ内周面にシリンダライナを装着することが行われている。さらに、シリンダブロックを鑄造後、摺動面側のアルミニウムマトリックスのみを電解エッチングにより選択的にエッチングし、析出したSi粒子を表面に露出させて耐摩耗性を向上させた技術が実用化されている(特許文献1)。

【0003】

一方、このようなアルミニウム合金製シリンダと摺動するピストンリングとして、自身の外周面に硬質炭素被膜を被覆し、摩擦係数を低減して耐焼き付き性を高める提案がなされている。

例えば、Si又はWを5～30原子%含有し、硬さHv：700～2000である硬質炭素被膜をピストンリング外周面に形成する技術が報告されている（特許文献2）。又、Si、Ti、W、Cr、Mo、Nb及びVの群からなる元素の炭化物を分散させ、硬さHv：700～2000である硬質炭素被膜をピストンリング外周面に形成する技術が報告されている（特許文献3）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2008-180218号公報（請求項13）

【特許文献2】特開2008-95966号公報

10

【特許文献3】特開2001-280497号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

ところで、アルミニウム合金にSiを配合してSi粒子を析出させたり、 Al_2O_3 や SiO_2 粒子などを析出させて摺動面を強化したシリンダに対し、外表面に硬質炭素被膜を設けた耐焼き付き性の高いピストンリングを用いると、シリンダ内周面のこれらの粒子が欠けたり脱落し、長期にわたってシリンダ内周面の形状を平滑に維持することができず、耐摩耗性が低下するという問題がある。

さらに、本発明者が鋭意研究した結果、Wなどの金属成分を含有する硬質炭素被膜がシリンダ内周面のアルミニウム合金と摺動すると、シリンダの摺動面が微細な凸凹を生じて梨地状になることが判明した。これは、金属同士が自由電子を介して相互作用する金属結合が生じ、硬質炭素被膜に含まれる金属成分が摺動相手のアルミニウム合金を構成するAlと金属結合して微細な摩耗粉を形成し、この摩耗粉が相対的に軟質なアルミニウム合金を構成するAl部分を攻撃することによって生じると考えられる。

20

【0006】

本発明は、上記問題を解決するものであり、アルミニウム合金からなるシリンダに対し、外表面に硬質炭素被膜を設けたピストンリングを組み合わせた際に、長期にわたってシリンダ内周面の平滑な形状及び耐摩耗性を維持することができる、シリンダとピストンリングとの組合せを提供することを目的とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0007】

すなわち、本発明のシリンダとピストンリングとの組合せは、内燃機関のシリンダと該シリンダの内周面を摺動するピストンリングとを備えたシリンダとピストンリングとの組み合わせであって、前記シリンダの少なくとも摺動面側は、8質量%以上22質量%以下のSiを含み、且つ粒径が $3\mu m$ 以上でSi、 Al_2O_3 及び SiO_2 の群から選ばれる1種以上の粒子を含むアルミニウム合金からなり、前記ピストンリングの少なくとも外周面に直接又は中間層を介して、水素と炭素によって構成される硬質炭素被膜が被覆され、該硬質炭素被膜全体の成分の中で水素と炭素の合計が98原子%以上で、かつ水素を除いた成分の中で炭素が97原子%以上、前記硬質炭素被膜の水素含有量が20原子%以上35原子%以下であり、前記中間層は、（1）クロム又はチタンからなる金属層、（2）炭化タングステン又は炭化シリコンからなる金属炭化物層、（3）炭化クロム、炭化チタン、炭化タングステン及び炭化シリコンからなる群から選択される1種以上を含む炭素層（金属含有炭素層）、（4）金属を含有しない炭素層、のうち少なくとも1層からなり、前記硬質炭素被膜のマルテンス硬さ（押し込み硬さ）が5GPa以上13GPa以下である。

40

この構成によれば、硬質炭素被膜自身が弾性を有しているため、シリンダの内周面の硬質の粒子が硬質炭素被膜表面に押し込まれても被膜自身が弾性変形してこの力を受け止める。次に、ピストンリングが移動してこの力が解放されると、硬質炭素被膜が弾性変形して元に戻る。このようにして、シリンダの内周面の粒子を脱落させず、かつ硬質炭素被膜

50

自身も損傷を受けない。従って、長期にわたってシリンダ内周面の平滑な形状及び耐摩耗性を維持することができる。

【 0 0 0 8 】

又、本発明のシリンダとピストンリングとの組合せは、内燃機関のシリンダと該シリンダの内周面を摺動するピストンリングとを備えたシリンダとピストンリングとの組み合わせであって、前記シリンダの少なくとも摺動面側は、8質量%以上22質量%以下のSiを含み、且つ粒径が3 μ m以上でSi, Al₂O₃及びSiO₂の群から選ばれる1種以上の粒子を含むアルミニウム合金からなり、前記ピストンリングの少なくとも外周面に直接又は中間層を介して、水素と炭素と窒素によって構成される硬質炭素被膜が被覆され、該硬質炭素被膜全体の成分の中で水素と炭素と窒素の合計が98原子%以上、又は水素を除いた成分の中で炭素と窒素との合計が97原子%以上、前記硬質炭素被膜の水素含有量が15原子%以上30原子%以下であり、前記中間層は、(1)クロム又はチタンからなる金属層、(2)炭化タングステン又は炭化シリコンからなる金属炭化物層、(3)炭化クロム、炭化チタン、炭化タングステン及び炭化シリコンからなる群から選択される1種以上を含む炭素層(金属含有炭素層)、(4)金属を含有しない炭素層、のうち少なくとも1層からなり、前記硬質炭素被膜のマルテンス硬さ(押し込み硬さ)が5GPa以上13GPa以下である。

10

この構成によれば、硬質炭素被膜自身が弾性を有しているため、シリンダの内周面の硬質の粒子が硬質炭素被膜表面に押し込まれても被膜自身が弾性変形してこの力を受け止める。次に、ピストンリングが移動してこの力が解放されると、硬質炭素被膜が弾性変形して元に戻る。このようにして、シリンダの内周面の粒子を脱落させず、かつ硬質炭素被膜自身も損傷を受けない。従って、長期にわたってシリンダ内周面の平滑な形状及び耐摩耗性を維持することができる。

20

【 0 0 0 9 】

前記硬質炭素被膜のヤング率が70GPa以上200GPa以下であることが好ましい。前記硬質炭素被膜の塑性変形エネルギー W_p と弾性変形エネルギー W_e との比(W_p/W_e)で表される変形率 R_{pe} が0.45以下であることが好ましい。

この構成によれば、硬質炭素被膜が硬すぎず、かつ軟らか過ぎずに上記効果を確実に発揮することができる。

30

【 0 0 1 0 】

前記硬質炭素被膜が水素と炭素と窒素によって構成される場合、窒素含有量が3原子%以上12原子%以下であることが好ましい。

前記硬質炭素被膜の膜厚が2 μ m以上10 μ m以下であることが好ましい。

前記硬質炭素被膜の十点平均粗さ R_{zjis} が0.15 μ m以下であることが好ましい。

40

【 発明の効果 】

【 0 0 1 1 】

本発明によれば、アルミニウム合金からなるシリンダに対し、外表面に硬質炭素被膜を設けたピストンリングを組み合わせた際に、長期にわたってシリンダ内周面の平滑な形状及び耐摩耗性を維持することができる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 2 】

【 図 1 】 本発明の一実施の形態に係るピストンリングの部分断面を模式的に示した図である。

50

【図2】本発明の別の実施の形態に係るピストンリングの部分断面を模式的に示した図である。

【図3】ピストンリングの外周面に形成された硬質炭素被膜が、シリンダと摺動する状態を模式的に示す図である。

【図4】硬質炭素被膜が硬い被膜である場合に、この硬質炭素被膜がシリンダと摺動する状態を模式的に示す図である。

【図5】硬質炭素被膜が軟らかい被膜である場合に、この硬質炭素被膜がシリンダと摺動する状態を模式的に示す図である。

【図6】硬さ試験機の押込除荷試験法にて得られる荷重-押し込み深さ曲線を示す図である。

【図7】往復動摺動試験の方法を示す図である。

【図8】硬質炭素被膜の摩耗量の算出方法を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、本発明の実施形態について説明する。なお、本発明において%とは、特に断らない限り、質量%を示すものとする。

本発明は、内燃機関のシリンダと該シリンダの内周面を摺動するピストンリングとを備えたシリンダとピストンリングとの組み合わせであり、ピストンリングは公知のピストンに外嵌され、ピストンがシリンダ内を往復運動する際に、ピストンリングの外周面がシリンダの内周面を摺動する。

【0014】

<シリンダ>

シリンダの少なくとも摺動面側は、8質量%以上22質量%以下のSiを含み、且つ粒径が $3\mu\text{m}$ 以上でSi, Al_2O_3 及び SiO_2 の群から選ばれる1種以上の粒子を含むアルミニウム合金からなる。

アルミニウム合金に含まれるSiが8質量%未満であると、析出するSi粒子の量や大きさが低下し、十分な耐摩耗性を得ることが困難となる。そして、アルミニウム合金の強度が十分でないため、このアルミニウム合金マトリクス内に保持される上記粒子が脱落しやすく、やはり十分な耐摩耗性を得ることが困難となる。一方、アルミニウム合金中のSi含有量が22質量%を超えると、析出するSi粒子が加工を阻害するため、生産コストが高くなる。

【0015】

さらに、上記アルミニウム合金は、粒径が $3\mu\text{m}$ 以上のSi, Al_2O_3 及び SiO_2 の群から選ばれる1種以上の粒子を含む。これらの粒子はAlより硬く、アルミニウム合金を構成するAlとピストンリング表面が直接接触して摺動するのを抑制し、耐摩耗性を向上させる。上記粒子の粒径が $3\mu\text{m}$ 未満であると、耐摩耗性が十分に向上しない。

これら粒子は、例えば上記アルミニウム合金からシリンダを鋳造する際、合金中のSiが析出し、又は Al_2O_3 又は SiO_2 の粒子をアルミニウム溶湯に加えた分散強化合金としてもよい。これら粒子の粒径は、得られたシリンダの断面の走査型電子顕微鏡(SEM)像につき、走査型電子顕微鏡に付属するエネルギー分散型X線分析(EDX)装置を用い、Alマトリクス(基地)と異なる組成の領域(粒子)を構成する元素の二次元分布を測定する。

実際のEDXの測定では、まずSEM像を取得した後、EDX測定にてAl, Si, O(酸素)を測定対象とし、Alのマッピングに加え、Oのマッピング結果を合わせることで Al_2O_3 又は SiO_2 の分布を定めることができる。そして、得られた二次元分布から、個々の領域(粒子)の面積に相当する円の直径(円相当径)を求め、粒径とする。このようにして算出したすべての粒子の粒径を平均した。

なお、シリンダの少なくとも摺動面側が上記アルミニウム合金からなっていればよい。例えば、上記アルミニウム合金からなるシリンダライナを、上記アルミニウム合金と異なる材料からなるシリンダボアに内嵌してもよい。但し、生産性を向上させて生産コストを

10

20

30

40

50

低減する観点から、シリンダ全体を上記アルミニウム合金から構成することが好ましい。

【0016】

<ピストンリング>

図1に示すように、ピストンリング40の少なくとも外周面18aに、水素と炭素のみによって構成される硬質炭素被膜14が被覆されている。

ここで、本発明において、硬質炭素被膜14が「水素と炭素のみ」によって構成される場合を、「第1の硬質炭素被膜」と称する。又、硬質炭素被膜14が「水素と炭素と窒素」によって構成される場合を、「第2の硬質炭素被膜」と称する。又、以下の説明で、単に「硬質炭素被膜」という場合は、「第1の硬質炭素被膜」と「第2の硬質炭素被膜」を共に含むものとする。

10

なお、符号18は、ピストンリング40の基材を示し、例えばステンレス鋼からなる。又、図2に示すように、硬質炭素被膜14と基材18との間に、中間層16を設けてもよい。中間層16は(1)クロム又はチタンからなる金属層、(2)炭化タングステン又は炭化シリコンからなる金属炭化物層、(3)炭化クロム、炭化チタン、炭化タングステン及び炭化シリコンからなる群から選択される1種以上を含む炭素層(金属含有炭素層)、(4)金属を含有しない炭素層、及び(1)~(4)の2種以上の組み合わせであることが好ましい。ここで、(3)層は、炭化タングステン又は炭化シリコンの粒子を含有した炭素層である点で、炭化タングステン、炭化シリコン自体の(2)層と相違する。又、中間層16は(4)層と、(2)層との積層構造であってもよい。

なお、硬質炭素被膜14はピストンリング40の少なくとも外周面18aに形成されていけばよいが、ピストンリング40の上面や下面の一部にも硬質炭素被膜14が形成されていてもよい。

20

【0017】

ここで「水素と炭素のみによって構成される」とは、硬質炭素被膜全体の成分の中で水素と炭素の合計が98原子%以上で、かつ水素を除いた成分の中で炭素が97原子%以上であることをいう。この組成は、水素と炭素以外の不純物等として含まれる元素が少ない。そして、硬質炭素被膜が水素と炭素のみによって構成されると、後述のように被膜自体が硬くなり過ぎずに弾性変形し易くなって耐摩耗性を維持することができる(図3参照)。

同様に、「水素と炭素と窒素によって構成される」とは、硬質炭素被膜全体の成分の中で水素と炭素と窒素の合計が98原子%以上、又は水素を除いた成分の中で炭素と窒素との合計が97原子%以上であることをいう。この組成は、水素と炭素と窒素以外の不純物等として含まれる元素が少ない。そして、硬質炭素被膜が水素と炭素と窒素によって構成されると、後述のように被膜自体が硬くなり過ぎずに弾性変形し易くなって耐摩耗性を維持することができる(図3参照)。

30

硬質炭素被膜の水素と炭素と窒素の含有量は、以下のようにして測定することができる。まず、RBS(ラザフォード後方散乱分光法(Rutherford Backscattering Spectrometry))/HFS、(水素前方散乱分析(Hydrogen Forward scattering Spectrometry))により、被膜中の水素含有量(単位:原子%)を測定する。次に、SIMS(二次イオン質量分析法(Secondary Ion-microprobe Mass Spectrometry))により、水素と炭素と窒素の二次イオン強度を測定し、これらの比率と、RBS/HFSによって求めた水素含有量とから、炭素含有量を求める。

40

【0018】

そして、第1の硬質炭素被膜に弾性を十分に付与するためには当該第1の硬質炭素被膜に含まれる水素量が20原子%以上35原子%以下であることが好ましい。第1の硬質炭素被膜の水素含有量が35原子%を超えると、耐摩耗性を維持することが困難となる場合がある。一方、第1の硬質炭素被膜の水素含有量が20原子%未満であると、被膜硬さが硬くなりすぎたり弾性変形しづらくなって、シリンダ表面に露出する上述の硬質な粒子を第1の硬質炭素被膜が攻撃し、粒子が欠けたり脱落したりしてシリンダ表面にキズが発生しやすくなる。

50

同様に、第2の硬質炭素被膜に弾性を十分に付与するためには当該第2の硬質炭素被膜に含まれる水素量が15原子%以上30原子%以下、窒素量が3原子%以上12原子%以下であることが好ましい。第2の硬質炭素被膜の水素含有量が30原子%及び窒素含有量が12原子%を超えると、耐摩耗性を維持することが困難となる場合がある。一方、第2の硬質炭素被膜の水素含有量が15原子%未満、窒素含有量が3原子%未満であると、被膜硬さが硬くなりすぎたり弾性変形しづらくなって、シリンダ表面に露出する上述の硬質粒子を第2の硬質炭素被膜が攻撃し、粒子が欠けたり脱落したりしてシリンダ表面にキズが発生しやすくなる。

【0019】

上記した水素と炭素のみによって構成される第1の硬質炭素被膜は、各種CVD法（化学蒸着法）、PVD（物理蒸着法）法を用い、原料ガスである水素や炭化水素系ガス（これらは、第1の硬質炭素被膜を構成する炭素と水素を含む）、及び放電を補助するArなどの希ガス以外のガスを供給せず、リークや治具などからの放出ガスによって不可避免的に被膜に混入する成分を除き、水素と炭素以外の元素を供給せずに成膜することができる。

又、上記した水素と炭素と窒素によって構成される第2の硬質炭素被膜は、各種CVD法（化学蒸着法）、PVD（物理蒸着法）法を用い、原料ガスである水素や窒素、炭化水素系ガス、アンモニア（これらは、第2の硬質炭素被膜を構成する炭素と水素と窒素を含む）、及び放電を補助するArなどの希ガス以外のガスを供給せず、リークや治具などからの放出ガスによって不可避免的に被膜に混入する成分を除き、水素と炭素と窒素以外の元素を供給せずに成膜することができる。

炭化水素系ガスとしては、メタンやアセチレンを挙げることができる。

CVD法としては、グロー放電やアーク放電等によって形成されるプラズマを利用したプラズマ気相合成法（プラズマCVD法）が挙げられる。PVD法としては、スパッタターゲットとして炭素ターゲットを用いた反応性スパッタリング法が挙げられる。

又、硬質炭素被膜に含有される水素量の調整は、成膜時に導入する水素ガス量を変えたり、水素と炭素の比率が異なる炭化水素系ガスを利用することによって行うことができる。窒素量の調整は、成膜時に導入する窒素ガスやアンモニアと他のガスとの比率を変えることによって行うことができる。

【0020】

図3は、ピストンリング40の外周面に形成された硬質炭素被膜14が、シリンダ62と摺動する状態を模式的に示す。シリンダ62を構成するアルミニウム合金は、A1マトリクス中に硬質の粒子68を含み、粒子68の一部がシリンダの内周面（摺動面）62aに露出している。そして、この内周面62aに硬質炭素被膜14が接触して摺動するが、上述のように硬質炭素被膜14自身が弾性を有しているため、硬質の粒子68が硬質炭素被膜14表面に押し込まれても被膜自身が弾性変形してこの力を受け止める。次に、ピストンリングが移動してこの力が解放されると、硬質炭素被膜14が弾性変形して元に戻る。このようにして、シリンダの内周面62aの粒子68を脱落させず、かつ硬質炭素被膜14自身も損傷を受けない。

従って、長期にわたってシリンダ内周面62aの平滑な形状及び耐摩耗性を維持することができる。

【0021】

硬質炭素被膜のマルテンズ硬さ（押し込み硬さ）が5GPa以上13GPa以下であることが好ましく、ヤング率が70GPa以上200GPa以下であることが好ましい。

図4は、硬質炭素被膜140のマルテンズ硬さが13GPaを超え、ヤング率が200GPaを超えた硬い被膜である場合に、硬質炭素被膜140が、シリンダ62と摺動する状態を模式的に示す。

硬質炭素被膜140は極めて硬いため、シリンダの内周面62aの粒子68と接触すると、粒子68を押し付けたり破壊しながら粒子68が硬質炭素被膜140に引きずられ、ピストンリングの移動と共に粒子68がシリンダ内周面62aのA1基材を引っ掻きながら摺動する。このようにしてシリンダ内周面62aに傷が生じることがある。さらに、硬

10

20

30

40

50

質炭素被膜 140 が粒子 68 を巻き込んだり引っ掛けたりすることにより、硬質炭素被膜 140 の摩擦係数が変動してスティックスリップ現象が生じやすくなる。スティックスリップ現象が生じると、スティック時に摩耗が部分的に進行し、シリンダ内周面 62a に大きな凹凸（波状摩耗）が形成されることもある。

一方、硬質炭素被膜のマルテンス硬さが 5 GPa 未満で、ヤング率が 70 GPa 未満の場合、そもそも硬質炭素被膜の耐摩耗性が十分でないため、使用中に摩耗によって硬質炭素被膜が消滅し、耐焼き付き性を維持することが困難となる場合がある。（図 5）

【0022】

なお、マルテンス硬さは、硬さ試験機を用い、ISO14577-1（計装化押し込み硬さ試験）におけるマルテンス硬さを測定する。例えば、硬さ試験機としては、島津製作所製の超微小硬さ試験機（型番：DUH-211）を用い、圧子：Berkovich 圧子、試験モード：負荷-除荷試験、試験力：19.6 [mN]、負荷除荷速度：0.4877 [mN / sec]、負荷、除荷保持時間：5 [sec]、Cf - Ap 補正あり、の条件で測定することができる。

ヤング率は、硬さ試験機で圧子を押し込み後に除荷する時に、圧子先端周辺の弾性回復を荷重-押し込み深さ（変位線）図から求める押込除荷試験法により測定する。例えば、上記硬さ試験機を用い、上記した条件で測定することができる。

【0023】

さらに、硬質炭素被膜の塑性変形エネルギー W_p と弾性変形エネルギー W_e との比（ W_p / W_e ）で表される変形率 R_{pe} が 0.45 以下であることが好ましい。

ここで塑性変形エネルギー W_p は、硬さ試験において被膜表面から押し込まれる圧子が被膜の変形に費やす仕事（エネルギー）の内、圧子を除去しても被膜が変形したままの状態になるときのエネルギーである。又、弾性変形エネルギー W_e は、圧子が除去されて被膜が元に戻ることによって解放されるエネルギーである。従って、比（ W_p / W_e ）で表される R_{pe} は、被膜表面に異物が押し込まれた場合に、弾性変形しやすい被膜であるか、又は塑性変形しやすい被膜であるかを特徴付ける指標となる。

例えば、弾性変形のための被膜の場合、 W_e のみとなり、 R_{pe} が 0（ゼロ）になる。具体的には、後述の図 6 に示された W_p と W_e の合計が変形エネルギーの合計で、 W_p と W_e の占める割合によって、弾性変形と塑性変形のどちらが生じやすいかがわかる。

一方、 R_{pe} が大きくなる、つまり塑性変形エネルギー W_p の比率が大きくなると、硬さ試験においてダイヤモンド圧子による負荷がなくなっても解消されない被膜表面の変形、塑性変形量が多くなることを示す。

【0024】

図 5 は、 R_{pe} が 0.45 を超え、塑性変形を生じ易い硬質炭素被膜 142 が、シリンダ 62 と摺動する状態を模式的に示す。硬質炭素被膜 142 は弾性変形し難く軟かいいため、シリンダの内周面 62a の粒子 68 と接触すると、粒子 68 が硬質炭素被膜 142 表面に突き刺さり、摺動によって硬質炭素被膜 142 を引っかくため、硬質炭素被膜 142 が摩耗しやすくなる。

なお、この摩耗は、シリンダ 62 を構成するアルミニウム合金に含まれる粒子 62 の粒径が 3 μm 以上の場合に顕著になり、特に粒径 5 μm 以上の場合にさらに顕著になることが判明した。

【0025】

なお、硬質炭素被膜の塑性変形エネルギーと弾性変形エネルギーとは、上記した硬さ試験機において得られた荷重-押し込み深さ曲線を用いて算出する。図 6 に算出方法の例を示す。硬質炭素被膜表面に圧子が押し込まれると、荷重の増加に従って押し込み深さも増加する（曲線 OC）。そして最大荷重に到達したら、これを一定時間保持する（直線 CD）。一般的には荷重を保持している間も圧子接触部周辺の被膜が変形して押し込み深さが深くなる場合がある。次に、除荷すると押し込み深さのうち弾性変形分が回復し、塑性変形分が圧子接触前より深くなる（曲線 DA）。このようにして得られた荷重-押し込み深さ曲線において、領域 OADC の面積が圧子の押し込みによって被膜が塑性変形するのに費

10

20

30

40

50

やされる塑性変形エネルギー W_p となる。領域 ABD の面積は圧子の押し込みによって被膜が弾性変形するのに費やされた弾性変形エネルギー W_e となる。

【0026】

硬質炭素被膜の膜厚が $2\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

硬質炭素被膜の膜厚が $2\ \mu\text{m}$ 未満であると、シリンダ内周面 62a に露出する粒子 68 の押し込みに対して十分な弾性変形ができず、この粒子 68 が硬質炭素被膜の摺動に伴って移動してシリンダ内周面 62a を引っ掻き、シリンダ内周面 62a を摩耗させる場合がある。一方、膜厚が $10\ \mu\text{m}$ を超えても効果が飽和すると共にコストアップに繋がる場合がある。硬質炭素被膜の膜厚は、集束イオンビーム (FIB) 加工によって製作した薄片の被膜厚さ方向断面の透過型電子顕微鏡像 (TEM 像) から求める。

10

【0027】

又、硬質炭素被膜の十点平均粗さ R_{zjis} が $0.15\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $0.12\ \mu\text{m}$ 以下である。

プラズマ気相合成法や反応性スパッタリング法等の CVD 法や PVD 法を用いて硬質炭素被膜を形成した場合、被膜表面は完全に平滑ではなく、微小な突起が形成されることがある。この突起はシリンダを構成するアルミニウム合金の基材 A1 を引っ掻き、シリンダ内周面にキズを形成する場合がある。このため、必要に応じて硬質炭素被膜表面を研磨し、その表面の十点平均粗さ R_{zjis} が $0.15\ \mu\text{m}$ 以下になるように調整することが好ましい。

なお、十点平均粗さ R_{zjis} は、JIS B 0601 (2001) に従って測定する。

20

【実施例】

【0028】

< 第 1 の硬質炭素被膜の実験 >

以下の実施例 1 ~ 6、比較例 1 ~ 4 は、第 1 の硬質炭素被膜についての実験である。

< 実施例 1 ~ 3 >

脱脂洗浄を行ったピストンリング (窒化処理したステンレス鋼 SUS 420 J2 相当、呼称径: 90 mm , 厚さ (h_1): 1.2 mm , 幅 (a_1): 3.2 mm) を、合い口隙間を埋める金属棒を備える成膜治具にスタックし、ピストンリングの外周面に第 1 の硬質炭素被膜を成膜した。

ピストンリングを成膜装置の回転機構に設置し、装置内を $5 \times 10^{-3}\text{ Pa}$ 以下の圧力に到達するまで真空排気した。真空排気後、ピストンリングにイオンボンバード処理を実施して被膜形成面を清浄化し、Cr 中間層をピストンリング表面に形成した。その後、装置内に C_2H_2 と Ar を導入しながら、プラズマ CVD 法によって第 1 の硬質炭素被膜を Cr 中間層上に形成した。

30

< 実施例 4 ~ 6 >

装置内に C_2H_2 、Ar 及び H_2 をそれぞれ導入し、グラファイト製ターゲットを備えるスパッタ源を用いて反応性スパッタリング法によって第 1 の硬質炭素被膜を形成したこと以外は、実施例 1 と同様にして処理を行った。

【0029】

< 比較例 1 >

導入する H_2 流量を多くすることによって被膜に含まれる水素含有量を多くしたこと以外は、実施例 1 と同様にして処理を行った。これを比較例 1 とする。

40

【0030】

< 比較例 2 >

プラズマ CVD 法の処理時間を短くして、第 1 の硬質炭素被膜の膜厚を薄くしたこと以外は、実施例 6 と同様にして処理を行った。これを比較例 2 とする。

【0031】

< 比較例 3 >

グラファイト製ターゲットを備えるスパッタ源に印加するバイアス電圧を 3 倍にしたこと以外は実施例 4 と同様にして処理を行った。この時、研磨を行わない状態で第 1 の硬質

50

炭素被膜の表面粗さ $R_{zj i s}$ が $0.15 \mu m$ を越えることを確認した。これを比較例 3 とする。

【0032】

< 比較例 4 >

磁気フィルターを備えるアーク式蒸発源を用い、グラファイト製カソード（炭素 98 質量% 以上）を用い、アーク放電時に H_2 を導入し、装置の圧力を $5 \times 10^{-2} Pa$ とし、アーク放電によって前記グラファイト製カソードを蒸発させて第 1 の硬質炭素被膜を形成したこと以外は、実施例 1 と同様にして処理を行った。これを比較例 4 とする。

【0033】

< 第 2 の硬質炭素被膜の実験 >

10

以下の実施例 11 ~ 16、比較例 11 ~ 15 は、第 2 の硬質炭素被膜についての実験である。

< 実施例 11 ~ 13 >

脱脂洗浄を行ったピストンリング（窒化処理したステンレス鋼 SUS 420 J 2 相当、呼称径：90 mm，厚さ（ h_1 ）：1.2 mm，幅（ a_1 ）：3.2 mm）を、合い口隙間を埋める金属棒を備える成膜治具にスタックし、ピストンリングの外周面に第 2 の硬質炭素被膜を成膜した。

ピストンリングを成膜装置の回転機構に設置し、装置内を $5 \times 10^{-3} Pa$ 以下の圧力に到達するまで真空排気した。真空排気後、ピストンリングにイオンボンバード処理を実施して被膜形成面を清浄化し、Cr 中間層をピストンリング表面に形成した。その後、装置内に C_2H_2 と N_2 、Ar を導入しながら、プラズマ CVD 法によって水素と炭素と窒素を含有する第 2 の硬質炭素被膜を Cr 中間層上に形成した。

20

【0034】

< 実施例 14 ~ 16 >

装置内に C_2H_2 、 N_2 、Ar 及び H_2 をそれぞれ導入し、グラファイト製ターゲットを備えるスパッタ源を用いて反応性スパッタリング法によって第 2 の硬質炭素被膜を形成したこと以外は、実施例 11 と同様にして処理を行った。

【0035】

< 比較例 11 >

導入する H_2 流量を多くすることによって被膜に含まれる水素含有量を多くしたこと以外は、実施例 11 と同様にして処理を行った。これを比較例 11 とする。

30

【0036】

< 比較例 12 >

プラズマ CVD 法の処理時間を短くして、第 2 の硬質炭素被膜の膜厚を薄くしたこと以外は、実施例 16 と同様にして処理を行った。これを比較例 12 とする。

【0037】

< 比較例 13 >

グラファイト製ターゲットを備えるスパッタ源に印加するバイアス電圧を 3 倍にしたこと以外は実施例 14 と同様にして処理を行った。この時、研磨を行わない状態で第 2 の硬質炭素被膜の表面粗さ $R_{zj i s}$ が $0.15 \mu m$ を越えることを確認した。これを比較例 13 とする。

40

【0038】

< 比較例 14 >

磁気フィルターを備えるアーク式蒸発源を用い、グラファイト製カソード（炭素 98 質量% 以上）を用い、アーク放電時に H_2 を導入し、装置の圧力を $8 \times 10^{-2} Pa$ とし、アーク放電によって前記グラファイト製カソードを蒸発させて第 2 の硬質炭素被膜を形成したこと以外は、実施例 11 と同様にして処理を行った。これを比較例 14 とする。

【0039】

< 比較例 15 >

装置内に C_2H_2 と N_2 、Ar 及び H_2 をそれぞれ導入し、グラファイト製ターゲット

50

を備えスパッタ源を用いて反応性スパッタリング法により、窒素含有量の多い被膜を形成したこと以外は、実施例 1 1 と同様にして処理を行った。これを比較例 1 5 とする。

【 0 0 4 0 】

< 評価 >

以下の評価は、第 1 の硬質炭素被膜、第 2 の硬質炭素被膜に共通する。

1 . 硬質炭素被膜のマルテンス硬さとヤング率

マルテンス硬さとヤング率の測定は、上述のとおりに行なった。なお、マルテンス硬さとヤング率の測定は、それぞれ 1 4 回実施し、得られた値から最も大きな値とその次に大きな値、及び最も小さな値とその次に小さな値の合計 4 つを除いた値から平均値を算出した。又、試験への表面粗さの影響を小さくするため、平均粒径 0 . 2 5 μm ダイヤモンドペーストを塗布した直径 3 0 mm 以上の鋼球を用いて、硬質炭素被膜の表面近傍を球面研磨し、研磨部分を測定に供した。このとき、研磨部の最大深さを、硬質炭素被膜の膜厚に対して 1 / 1 0 以下にした。

【 0 0 4 1 】

2 . 硬質炭素被膜の変形率 R_{pe}

変形率 R_{pe} の測定は、上述のとおりに行なった。なお、図 6 の荷重 - 押し込み深さ曲線から各領域 O A D C、A B D の面積を算出する際には台形公式を用いて数値計算した。又、荷重 - 押し込み深さ曲線の測定は 1 4 回実施し、算出された W_p の値から最も大きな値とその次に大きな値、及び最も小さな値とその次に小さな値の合計 4 つを除いた結果を採用し、これらについて W_e も算出して各測定毎に R_{pe} を計算し、その平均値を算出した。

【 0 0 4 2 】

3 . ピストンリングの外周面に形成された硬質炭素被膜の水素と炭素と窒素の含有量

硬質炭素被膜の水素と炭素と窒素の含有量は、上述のとおりにより R B S / H F S 及び S I M S により求めた。まず、R B S / H F S により、被膜中の水素含有量 (単位 : 原子 %) を測定した。次に、S I M S により、水素と炭素と窒素の二次イオン強度を測定し、これらの比率と、R B S / H F S によって求めた水素含有量とから、炭素含有量と窒素含有量を求めた。

なお、ピストンリングの外周面に形成された硬質炭素被膜は平坦でないので、そのままでは R B S / H F S 測定はできない。そこで、基準試料として、鏡面研磨した平坦な試験片 (焼入処理した S K H 5 1 材ディスク、 $25 \times$ 厚さ 5 (mm) , 硬度が H R C 6 0 ~ 6 3) に硬質炭素被膜を形成した。基準試料は、第 1 の硬質炭素被膜、第 2 の硬質炭素被膜にそれぞれ対応して別個に作製した。第 1 の硬質炭素被膜用の基準試料を「第 1 の基準試料」と称し、第 2 の硬質炭素被膜用の基準試料を「第 2 の基準試料」と称する。

【 0 0 4 3 】

< 第 1 の硬質炭素被膜用の基準試料 >

第 1 の基準試料の成膜は反応性スパッタリング法を用い、雰囲気ガスとして C_2H_2 、Ar、 H_2 を導入して行なった。そして、第 1 の基準試料の被膜に含まれる水素量は、導入する H_2 流量と全体の圧力を変えることによって調整した。このようにして、水素と炭素のみによって構成され、水素含有量の異なる硬質炭素被膜を形成し、これらの第 1 の基準試料の硬質炭素被膜の組成 (水素を含めたすべての元素) を R B S / H F S によって評価した。そして、第 1 の基準試料に形成された硬質炭素被膜全体の成分の中で水素と炭素の合計が 9 8 原子 % 以上、かつ水素を除いた成分の中で炭素が 9 7 原子 % 以上であることを確認した。

次に、第 1 の基準試料の被膜を S I M S で分析し、水素と炭素の二次イオン強度を測定した。ここで、S I M S 分析は、平面でない実際のピストンリングの外周面をも測定できる。従って、第 1 の基準試料の同一の被膜につき、R B S / H F S によって得られた水素量と炭素量 (単位 : 原子 %) と、S I M S によって得られた水素と炭素の二次イオン強度の比率との関係を示す実験式 (検量線) を求めることで、実際のピストンリングの外周面について測定した S I M S の水素と炭素の二次イオン強度から、水素量と炭素量を算定す

ることができる。

次に、実際の各実施例及び比較例のピストンリング外周に形成された第1の硬質炭素被膜をSIMSにより分析し、水素と炭素以外の元素の二次イオン強度が十分小さい（水素と炭素の二次イオン強度の合計に対して1/100以下）ことを確認した後、上記実験式を用いて水素量と炭素量を求めた。なお、SIMSによる二次イオン強度の値は、少なくとも被膜表面から20nm以上の深さ、かつ50nmの範囲において観測されたそれぞれの元素の二次イオン強度の平均値を採用した。

【0044】

<第2の硬質炭素被膜用の基準試料>

第2の基準試料の成膜は反応性スパッタリング法を用い、雰囲気ガスとして C_2H_2 、 N_2 、 Ar 、 H_2 を導入して行った。そして、第2の基準試料の被膜に含まれる水素量は、導入する H_2 流量と全体の圧力を変えることによって調整した。このようにして、水素と炭素と窒素によって構成され、水素と窒素の含有量の異なる硬質炭素被膜を形成し、これらの第2の基準試料の硬質炭素被膜の組成（水素を含めたすべての元素）をRBS/HFSによって評価した。そして、第2の基準試料に形成された硬質炭素被膜全体の成分の中で水素と炭素と窒素の合計が98原子%以上、かつ水素を除いた成分の中で炭素と窒素の合計が97原子%以上であることを確認した。

次に、第2の基準試料の被膜をSIMSで分析し、水素と炭素、窒素の二次イオン強度を測定した。ここで、SIMS分析は、平面でない実際のピストンリングの外周面をも測定できる。従って、第2の基準試料の同一の被膜につき、RBS/HFSによって得られた水素量と炭素量（単位：原子%）と、SIMSによって得られた水素と炭素、窒素の二次イオン強度の比率との関係を示す実験式（検量線）を求めることで、実際のピストンリングの外周面について測定したSIMSの水素と炭素の二次イオン強度から、水素量と炭素量と窒素量を算定することができる。

次に、実際の各実施例及び比較例のピストンリング外周に形成された第2の硬質炭素被膜をSIMSにより分析し、水素と炭素と窒素以外の元素の二次イオン強度が十分小さい（水素と炭素と窒素の二次イオン強度の合計に対して1/100以下）ことを確認した後、上記実験式を用いて水素量と炭素量と窒素量を求めた。なお、SIMSによる二次イオン強度の値は、少なくとも被膜表面から20nm以上の深さ、かつ50nmの範囲において観測されたそれぞれの元素の二次イオン強度の平均値を採用した。

【0045】

4．硬質炭素被膜の膜厚及び十点平均粗さ R_{zjis}

硬質炭素被膜の膜厚及び十点平均粗さ R_{zjis} の測定は、上述のとおりに行なった。粗さ測定は触針式粗さ測定器（株式会社東京精密製、SURFCOM1400D）を用い、測定場所や触針の移動方向を変えながら10回以上測定し平均値を採用した。測定条件はJISB0633：2001に準拠した。

【0046】

5．耐摩耗性の評価

図7に示すようにして、往復動摺動試験を行って耐摩耗性を評価した。まず、シリンダの内周面を模し、ホーニング相当の加工によって表面粗さを十点平均粗さ R_{zjis} ：0.9～1.3 μm に調整したアルミニウム合金製のプレート84を準備した。プレート84の組成を表1に示す。そして、試験前のプレート84の表面の走査型電子顕微鏡（SEM）像を観察し、走査型電子顕微鏡に付属するエネルギー分散型X線分析（EDX）装置を用い、Alマトリクス（基底）と異なる組成の領域（粒子）を構成する元素の二次元分布を測定した。EDXの測定方法は上述のとおりである。そして、得られた二次元分布から、 Si 、 Al_2O_3 、又は SiO_2 に相当する個々の領域（粒子）の面積に相当する円の直径（円相当径）を求め、粒径とした。このようにして算出したすべての粒子の粒径を平均した。

【0047】

次に、各実施例及び比較例のピストンリングを長さ約30mmになるよう切断し、ピス

トンリング片 80 を作製し、摩耗試験機の固定治具（図示せず）に取り付け、その外周面の硬質炭素被膜をプレート 84 表面に垂直荷重 $f_p = 100 \text{ N}$ で押し付けた。この状態で、ピストンリング片 80 を厚さ方向に往復幅 50 mm、往復周波数 10 Hz で往復させて摺動させ、試験を行った。なお、プレート 84 表面には予め潤滑油（市販エンジン油；5 W - 30 S M）を 1 cm^3 滴下しておき、試験時のプレート 84 の温度を 120 とし、試験時間を 20 分とした。

試験後、硬質炭素被膜が摩耗した場合には楕円形の摺動痕が観察された。

【0048】

< 硬質炭素被膜の摩耗量 >

図 8 (a) に示すようにして、硬質炭素被膜の摩耗量を算出した。まず、試験後のピストンリング片 80 の摺動部 80 a を含む外周の形状を、上記触針式粗さ測定器を用いて周方向に測定した。そして、試験前のピストンリング片 80 の外周の曲率半径（既知）から、試験前のピストンリング片 80 の外縁 80 f を算出し、外縁 80 f と摺動部 80 a との径方向の寸法差の最大値を摩耗量とした。

なお、図 8 (b) に示すように、ピストンリング片 80 の軸方向に沿って摺動部 80 a の中央付近の位置で、形状測定を行った。

< プレート（シリンダ相当）の摩耗量 >

プレート 84 の摩耗量は、触針式粗さ計を用い、測定長さの両端に未摺動部が入るようにして摺動方向に粗さ測定した。このとき、未摺動部と摺動部の差の最大値を摩耗量とした。

なお、表 1 に示す第 1 の硬質炭素被膜及びプレートの摩耗量は、実施例 1 の摩耗量を 1 としたときの相対値で表した。同様に、表 2 に示す第 2 の硬質炭素被膜及びプレートの摩耗量は、実施例 1 の摩耗量を 1 としたときの相対値で表した。

【0049】

< 摺動面の状態 >

さらにプレート 84 の摺動面（表面）を目視及び光学顕微鏡で観察し、欠陥の有無を以下の基準で評価した。プレート 84 の摺動面に長さ 10 mm 以上のキズが認められる場合を「キズ」と表記した。プレート 84 の摺動面に周期的な表面のうねりが認められる場合を「波状摩耗」とした。

【0050】

得られた結果を表 1、表 2 に示す。

【0051】

10

20

30

【表 1】

	第1の硬質炭素被膜										プレート (シリンダ相当)		耐摩耗性の評価		
	水素含有量 [原子%]	炭素含有量 [原子%]	水素と炭素の合計 [原子%]	水素を除く炭素 [原子%]	膜厚 [μm]	マルテンズ 硬さ [GPa]	ヤング率 [GPa]	変形率 Rpe	十点平均粗さ Rzjis [μm]	Si含有量 [質量%]	粒子の粒径 [μm]	硬質炭素被膜の 摩耗量 [相対値]	プレートの 摩耗量 [相対値]	摺動面の状態	
実施例1	25.4	73.1	98.5	98.0	5.3	12.1	169	0.27	0.12	20	19.7	1.00	1.00	○	○
実施例2	21.9	78.0	99.9	99.9	2.2	9.7	152	0.32	0.11	15	8.3	0.98	1.07	○	○
実施例3	33.3	66.6	99.9	99.9	7.4	5.2	71	0.43	0.14	11	21.4	1.13	0.83	○	○
実施例4	30.1	68.3	98.4	97.7	9.8	5.9	91	0.38	0.08	22	13.1	1.14	0.88	○	○
実施例5	28.4	71.2	99.6	99.4	3.9	7.9	129	0.34	0.09	17	3.7	1.06	0.97	○	○
実施例6	22.3	76.5	98.8	98.5	5.7	12.7	198	0.25	0.09	9	10.9	0.73	1.09	○	○
比較例1	37.2	62.6	99.8	99.7	4.1	4.3	65	0.52	0.12	15	8.3	3.24	0.65	○	○
比較例2	22.3	76.5	98.8	98.5	1.5	12.7	198	0.25	0.08	9	10.9	0.97	1.45	キズ	キズ
比較例3	30.1	68.2	98.3	97.6	9.8	5.9	91	0.38	0.20	22	13.1	1.09	2.30	キズ	キズ
比較例4	10.2	87.9	98.1	97.9	3.3	14.0	212	0.24	0.11	20	19.7	0.38	6.77	波状摩耗	

【表 2】

	第2の硬質炭素被膜										プレート (シリンダ相当)		耐摩耗性の評価		
	水素含有量 [原子%]	窒素含有量 [原子%]	炭素含有量 [原子%]	水素と炭素と窒素の合計 [原子%]	水素を除く炭素と窒素 [原子%]	膜厚 [μm]	マルテンズ硬さ [GPa]	ヤング率 [GPa]	変形率 Rpe	十点平均粗さ Rzjis [μm]	Si含有量 [質量%]	粒子の粒径 [μm]	硬質炭素被膜の摩耗量 [相対値]	プレートの摩耗量 [相対値]	摺動面の状態
実施例11	22.6	8.5	68.0	99.1	98.8	3.8	8.1	135	0.32	0.09	20	13.2	1.00	1.00	○
実施例12	28.2	11.3	58.7	98.2	97.5	3.1	5.3	72	0.42	0.08	9	19.5	1.07	1.05	○
実施例13	29.6	3.6	65.8	99.0	98.6	5.7	6.1	76	0.37	0.10	17	13.2	1.02	1.03	○
実施例14	18	11.7	68.6	98.3	97.9	9.9	10.7	134	0.45	0.14	11	4.1	0.89	1.00	○
実施例15	16	5.7	77.8	99.5	99.4	4.5	12.6	189	0.39	0.07	22	10.7	0.93	0.99	○
実施例16	20.4	3.4	75.4	99.2	99.0	7.8	8.6	123	0.45	0.12	17	10.7	0.93	0.95	○
比較例11	31.2	4.6	62.6	98.4	97.7	3.7	3.9	68	0.52	0.11	15	8.5	6.20	0.99	○
比較例12	20.4	3.4	75.8	99.6	99.5	1.4	8.6	123	0.45	0.07	20	10.7	1.22	1.82	キズ
比較例13	18	11.7	69.7	99.4	99.3	5.9	10.7	134	0.45	0.22	9	4.1	1.12	1.64	キズ
比較例14	12.1	2.4	83.4	98.0	97.6	3.7	13.8	207	0.22	0.13	15	8.5	0.96	5.46	波状摩耗
比較例15	15.1	14.3	69.7	99.1	98.9	3.5	7.9	111	0.37	0.14	22	22	3.75	1.09	○

表 1 から明らかなように、 $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粒子を含むアルミニウム合金からなるシリンダ相当のプレートに対し、水素と炭素のみによって構成される第 1 の硬質炭素被膜を外周面に被覆したピストンリングを摺動させた実施例 1 ~ 6 の場合、及び水素と炭素と窒素によって構成される第 2 の硬質炭素被膜を外周面に被覆したピストンリングを摺動させた実施例 11 ~ 16 の場合、硬質炭素被膜及びプレートのいずれも摩耗量が少なく、耐摩耗性に優れていた。さらに、これら実施例において、プレートの摺動面にキズ等は認められず、粒子が脱落した痕跡も認められず、プレートの摺動面の平滑な形状を維持することができた。

【 0 0 5 4 】

一方、第 1 の硬質炭素被膜の R_{pe} が 0.45 を超え、軟らかい被膜である比較例 1 の場合、第 1 の硬質炭素被膜の摩耗量が実施例 1 に比べて大幅に増えた。同様に、第 2 の硬質炭素被膜の R_{pe} が 0.45 を超え、軟らかい被膜である比較例 11 の場合、第 2 の硬質炭素被膜の摩耗量が実施例 11 に比べて大幅に増えた。なお、比較例 1, 11 の場合、硬質炭素被膜のマルテンズ硬さが 5 GPa 未満で、ヤング率が 70 GPa 未満であった。

第 1 の硬質炭素被膜の膜厚が $2\text{ }\mu\text{m}$ 未満である比較例 2 の場合、プレートの摩耗量が実施例 1 に比べて大幅に増えた。同様に、第 2 の硬質炭素被膜の膜厚が $2\text{ }\mu\text{m}$ 未満である比較例 12 の場合、プレートの摩耗量が実施例 11 に比べて大幅に増えた。又、比較例 2, 12 の場合、プレートの摺動面にキズが生じると共に、粒子が脱落したと推測される凹みが生じ、プレートの摺動面の平滑な形状を維持することができなかった。これは、膜厚が薄いために硬質炭素被膜がプレート側の粒子の押し込みに対して十分な弾性変形ができず、この粒子が硬質炭素被膜の摺動に伴って移動してプレートを引っ掻いたためと考えられる。

【 0 0 5 5 】

第 1 の硬質炭素被膜の十点平均粗さ R_{zjis} が $0.15\text{ }\mu\text{m}$ を超えた比較例 3 の場合もプレートの摩耗量が実施例 1 に比べて大幅に増えた。同様に、第 2 の硬質炭素被膜の十点平均粗さ R_{zjis} が $0.15\text{ }\mu\text{m}$ を超えた比較例 13 の場合もプレートの摩耗量が実施例 11 に比べて大幅に増えた。又、比較例 3, 13 の場合、プレートの摺動面にキズが生じ、プレートの摺動面の平滑な形状を維持することができなかった。但し、プレートの摺動面に凹みは確認されなかった。

【 0 0 5 6 】

第 1 の硬質炭素被膜のマルテンズ硬さが 13 GPa を超え、ヤング率が 200 GPa を超える硬い被膜である比較例 4 の場合、プレートの摩耗量が実施例 1 に比べて大幅に増え、プレートに周期的な凹凸が形成され、プレートの摺動面の平滑な形状を維持することができなかった。同様に、第 2 の硬質炭素被膜のマルテンズ硬さが 13 GPa を超え、ヤング率が 200 GPa を超える硬い被膜である比較例 14 の場合、プレートの摩耗量が実施例 11 に比べて大幅に増え、プレートに周期的な凹凸が形成され、プレートの摺動面の平滑な形状を維持することができなかった。

【 0 0 5 7 】

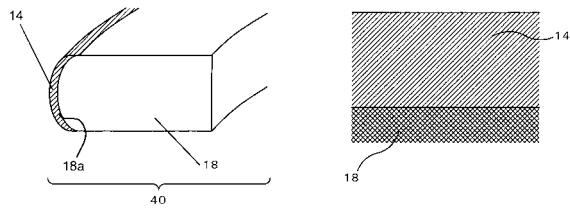
第 2 の硬質炭素被膜の窒素含有量が $12\text{ 原子}\%$ を超えた比較例 15 の場合も、第 2 の硬質炭素被膜の摩耗量が実施例 11 に比べて大幅に増えた。

【 符号の説明 】

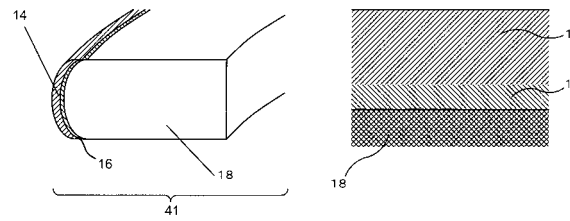
【 0 0 5 8 】

- 14 硬質炭素被膜（第 1 の硬質炭素被膜、第 2 の硬質炭素被膜）
- 18 ピストンリングの基材
- 18a ピストンリングの外周面
- 40、41 ピストンリング
- 62 シリンダ
- 68 粒子

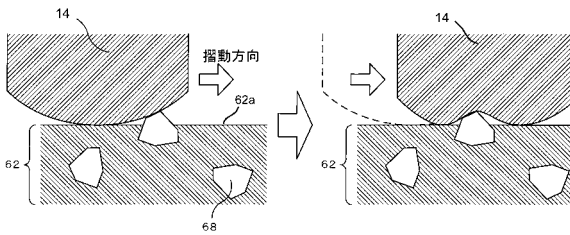
【図 1】



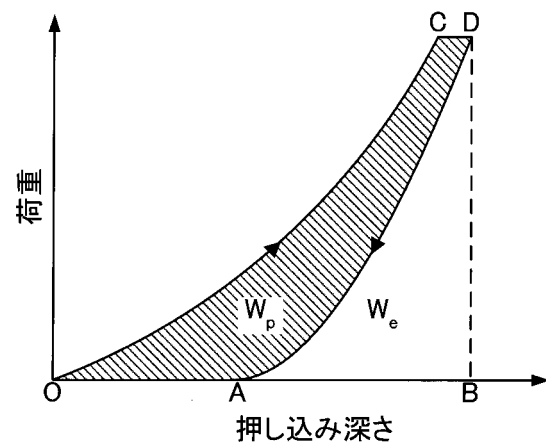
【図 2】



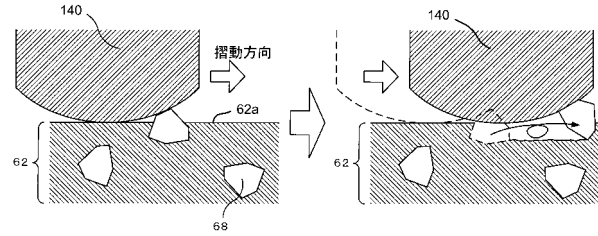
【図 3】



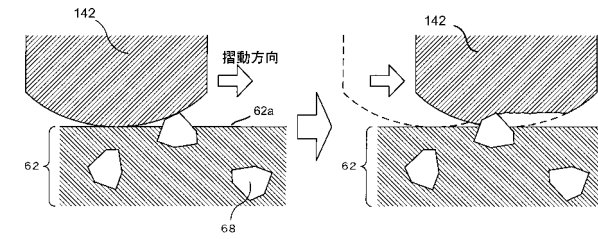
【図 6】



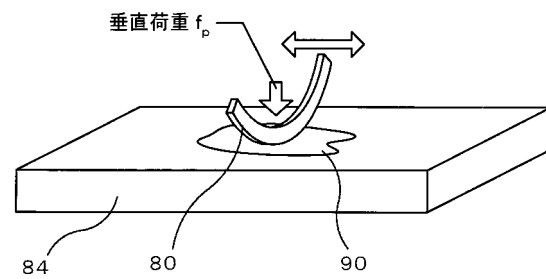
【図 4】



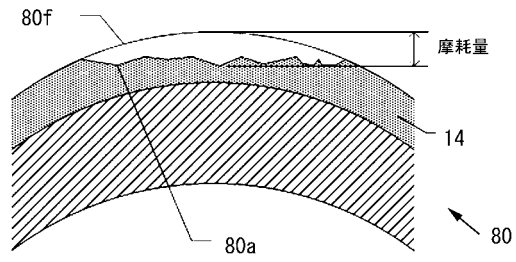
【図 5】



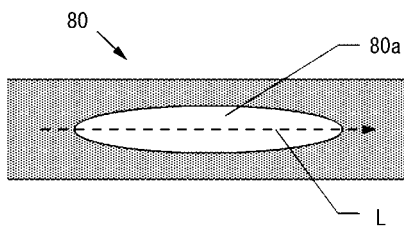
【図 7】



【図 8】



(a)



(b)

フロントページの続き

(72)発明者 諸貴 正樹

新潟県柏崎市北斗町1 - 37 株式会社リケン柏崎事業所内

審査官 谷川 啓亮

(56)参考文献 特開2008 - 286354 (JP, A)

特開2010 - 274386 (JP, A)

特開2006 - 283970 (JP, A)

特開2008 - 241032 (JP, A)

特開2004 - 347053 (JP, A)

特開2003 - 293136 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

F02F 5/00

F02F 1/00

F16J 9/26

F16J 10/00