



(51) МПК
F16J 9/26 (2006.01)
C23C 28/00 (2006.01)
C23C 14/24 (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012127374/02, 13.10.2011

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 13.10.2011

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
 27.01.2011 DE 102011003254.1

(43) Дата публикации заявки: 10.01.2014 Бюл. № 1

(45) Опубликовано: 20.06.2014 Бюл. № 17

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2295084 C2, 10.03.2007. RU 2342468 C1, 27.12.2008. WO 2007020139 A1, 22.02.2007. WO 2009050914 A1, 23.04.2009. WO 2008145459 A1, 04.12.2008

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 29.06.2012

(86) Заявка РСТ:
 EP 2011/067885 (13.10.2011)

(87) Публикация заявки РСТ:
 WO 2012/100847 (02.08.2012)

Адрес для переписки:
 129090, Москва, ул. Б.Спасская, 25, строение 3,
 ООО "Юридическая фирма Городиский и
 партнеры", пат.пов. С.А.Дорофееву, рег. N 146

(72) Автор(ы):
КЕННЕДИ, Маркус (DE)

(73) Патентообладатель(и):
**ФЕДЕРАЛ-МОГУЛ БУРШАЙД ГМБХ
 (DE)**

(54) СКОЛЬЗЯЩИЙ ЭЛЕМЕНТ, В ЧАСТНОСТИ ПОРШНЕВОЕ КОЛЬЦО, ИМЕЮЩИЙ ПОКРЫТИЕ, И СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СКОЛЬЗЯЩЕГО ЭЛЕМЕНТА

(57) Реферат:

Изобретение относится к скользящему элементу, в частности поршневому кольцу, имеющему покрытие по меньшей мере на одной поверхности скольжения, и к способу получения скользящего элемента. Скользящий элемент, в частности поршневое кольцо, для использования в двигателе внутреннего сгорания имеет по меньшей мере на одной поверхности скольжения в направлении изнутри наружу покрытие, содержащее металлосодержащий адгезионный слой и слой алмазоподобного углерода DLC типа

тетраэдрического углерода ta-C толщиной по меньшей мере 10 мкм. Слой типа тетраэдрического углерода ta-C имеет содержание sp³-гибридизованных атомов углерода по меньшей мере 40 ат.% и водород в количестве менее 0,5 ат.%, при этом содержание sp³-гибридизованных атомов углерода в наружных 1-3 мкм слоя снижено. Полученный скользящий элемент обладает улучшенной комбинацией коэффициента трения и износостойкости. 2 н. и 14 з.п. ф-лы, 1 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
F16J 9/26 (2006.01)
C23C 28/00 (2006.01)
C23C 14/24 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2012127374/02, 13.10.2011**(24) Effective date for property rights:
13.10.2011

Priority:

(30) Convention priority:
27.01.2011 DE 102011003254.1(43) Application published: **10.01.2014** Bull. № 1(45) Date of publication: **20.06.2014** Bull. № 17(85) Commencement of national phase: **29.06.2012**(86) PCT application:
EP 2011/067885 (13.10.2011)(87) PCT publication:
WO 2012/100847 (02.08.2012)

Mail address:

129090, Moskva, ul. B.Spaskaja, 25, stroenie 3, OOO
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i partnery",
pat.pov. S.A.Dorofeevu, reg.N 146

(72) Inventor(s):
KENNEDI,Markus (DE)(73) Proprietor(s):
FEDERAL-MOGUL BURShAJD GMBKh (DE)(54) **SLIDING ELEMENT, PARTICULARLY, COATED PISTON RING, AND METHOD OF ITS FABRICATION**

(57) Abstract:

FIELD: machine building.

SUBSTANCE: invention relates to sliding element, particularly, to piston ring with coating on at least one sliding surface and to method of making of said sliding element. Said sliding element, particularly ICE piston ring has the coating on at least one sliding surface in direction from inward to outward. Said coating comprises metal-bearing adhesion ply and that of diamond-like DLC carbon ta-C type at least 10 mcm in depth. Tetra-

hedral carbon ta-C ply contains sp³-ibridised carbon atoms in amount of at least 40 at. % and hydrogen in amount of at least 0.5 at. %. Note here that the content of sp³-ibridised carbon atoms in outer 1-3 mcm plies is decreased.

EFFECT: better combination of friction and wear resistance factors.

16 cl, 1 tbl

Область техники

Изобретение относится к скользящему элементу, в частности, поршневому кольцу, имеющему покрытие по меньшей мере на одной поверхности скольжения, и к способу получения скользящего элемента.

5 Скользящие элементы, такие, например, как поршневые кольца, поршни или гильзы цилиндра, должны работать в двигателях внутреннего сгорания в течение длительного срока одновременно при как можно более низком трении, так и при низком износе. Трение, которое в двигателях внутреннего сгорания напрямую связано с расходом топлива, может удерживаться низким благодаря покрытию из DLC (алмазоподобного углерода). Кроме того, в принципе достижима толщина слоя до 40 мкм. Однако, при 10 толщине слоя более 5 мкм имеется проблема в том, что свойства слоя, например, что касается структуры и состава слоя, будут меняться, так что требуемый срок службы не достигается. Это справедливо также для толщин слоев менее 5 мкм.

Задачей настоящего изобретения является создание скользящего элемента, 15 содержащего металлосодержащий адгезионный слой, а также покрытие DLC типа ta-C с подходящей толщиной слоя, чтобы обеспечить минимальные потери мощности на преодоление трения в продолжение всего срока службы элемента.

Уровень техники

Слои алмазоподобного углерода (DLC) являются метастабильной формой аморфного 20 углерода со значительной долей sp^3 -гибридизованных атомов углерода. Снабжение слоями алмазоподобного углерода различных основ в целях создания новых компонентов осуществляется в настоящее время различными способами. Наиболее хорошо известными способами, какими можно покрыть скользящие элементы, производимые массово, являются плазмо-химическое осаждение из паровой фазы (PA-CVD), напыление и вакуумно-дуговое осаждение (DE4006456). Слоистые системы, 25 которые могут быть получены в соответствии с этим, обычно содержат водород в случае PA-CVD не содержат водорода в случае напыления или вакуумно-дугового осаждения из паровой фазы. Сводку возможных систем с DLC-слоями можно найти в VDI Guideline 2840 в разделе *Carbon films*.

30 В таблице 1 перечислены документы, которые отражают уровень техники в контексте настоящей заявки. В списке делается различие между публикациями, которые существенны для способа, и тех, которые существенны для продукта.

Таблица 1

Номер	Год	Тип	Важные признаки
DE 3901401	1989	Получение DLC/ способ	Способ контроля вакуумно-дугового процесса осаждения из паровой фазы
DE 4006456	1990		Способ контроля дугового разряда в вакууме
DE 10240337	2002		Устройство разделения частиц, в котором абсорбирующий электрод установлен в тени создаваемой плазмы, и создается (электро)магнитное поле, чтобы ускорить носители положительных зарядов
DE 19850217/US 6558757	1998		Способ покрытия в вакууме, в котором материал ионизируется из мишени посредством лазера и реагирует с газом, запасенным в порах, и затем осаждается на основу.
EP 1829986	2010		Способ механической обработки поверхностей, имеющих покрытие из твердого углерода
EP 0724023	1996	DLC-продукт	Твердый, аморфный, не содержащий водорода углеродный слой (<0,5 ат.% H, модуль упругости >400 ГПа, твердость >40 ГПа, максимальная толщина слоя: несколько мкм, получен вакуумно-дуговым способом
DE 102005063123B3	2005		Скользящий элемент с износостойким и приработочным слоем, причем приработочный слой содержит водород и нанокристал-

			лические карбидные фазы
5	DE 102008016864 B3	2008	Поршневое кольцо, имеющее DLC-покрытие с 3-слойной системой: адгезионный слой, металлосодержащий слой аморфного углерода, не содержащий металла аморфный углеродный слой, сопротивление >5000 Ом
	US 6231956	1997	Износостойкая слоистая система, состоящая из основы из титанового сплава, промежуточного слоя и аморфного углеродного слоя
	DE 19735962A1	1997	Направляющая втулка с водородсодержащим внутренним DLC-покрытием
10	DE 19850218	1998	Устройство и способ покрытия основ в вакууме с особым абсорбирующим электродом, который установлен так, чтобы частицы не осаждались напрямую на основу.
	WO 2006125683A1	2006	Поршневое кольцо, имеющее 3-слойную систему, состоящую из 1-го слоя из элемента группы IVB, VB или VIB (<1 мкм), 2-го слоя из алмазоподобного нанокompозита (<5 мкм) и 3-его алмазоподобного слоя (толщина слоя 0,1-10 мкм)
	DE 102008022039	2008	Противозносное покрытие из аморфного углеродного слоя с содержанием кислорода 0,5-25 ат.%.

15 Из EP 0724023 известно не содержащее водорода (<0,5 ат.%) DLC-покрытие с хорошими характеристиками трения в условиях отсутствия смазки, а также при пониженном использовании смазки. Этот слой имеет твердость >40 ГПа и модуль упругости >400 ГПа при максимальной толщине несколько микрон.

20 Из документа DE 10 2005063123 B3 известен скользящий элемент, имеющий DLC-покрытие с хорошей прирабатываемостью. Так как срок службы покрытия слишком короткий, нельзя обеспечить перманентно низкое трение в течение всего срока службы скользящего элемента.

25 DE 102008016864 относится к скользящему элементу, имеющему многослойное покрытие, которое содержит, в направлении изнутри наружу, адгезионный слой, металло- и водородсодержащий DLC-слой и не содержащий металла, но содержащий водород DLC-слой.

30 DE 19735962 A1 раскрывает направляющую втулку и способ получения твердой углеродной пленки на внутренней поверхности направляющей втулки, причем твердую углеродную пленку гидрированного аморфного углерода получают на внутренней поверхности способом плазмохимического осаждения из паровой фазы.

WO 2006/125683 A1 раскрывает поршневое кольцо, которое содержит, в направлении изнутри наружу, слой, содержащий элемент группы IVB, VB или VIB, промежуточный слой, имеющий алмазоподобный нанокompозитный состав, и DLC-слой.

35 Известно, что хорошая износостойкость достигается, когда содержание sp^3 -гибридизованных атомов углерода как можно выше, в частности, составляет более 60 ат.%. Такие слои называются слоями ta-C и могут быть получены обычными процессами напыления или так называемыми вакуумно-дуговыми способами (ср. в этой связи документы DE 4040456 C1 и DE 19850218 C1 из таблицы 1). Не содержащие водорода покрытия ta-C могут быть получены с толщиной несколько микрон как 40 кислородсодержащие слои (ср., например, идеи DE 10 2008022039 A1 из таблицы 1) и как не содержащие кислорода и водорода слои (ср. в этой связи EP 0724023 A1).

В этом контексте известны также PVD-покрытия на основе твердых материалов, которые в большинстве случаев содержат нитрид хрома. Хотя такие слои имеют 45 требуемую износостойкость, они не имеют необходимого низкого коэффициента трения.

Сущность изобретения

На этом фоне задачей изобретения является создать скользящий элемент, который еще больше улучшен в отношении комбинации коэффициента трения и износостойкости. Кроме того, требуется разработать способ получения такого скользящего элемента.

Следовательно, скользящий элемент согласно изобретению имеет по меньшей мере на одной поверхности скольжения, в направлении изнутри наружу, покрытие, имеющее металлосодержащий адгезионный слой и DLC-слой типа ta-C толщиной по меньшей мере 10 мкм. Металлосодержащий адгезионный слой предпочтительно не только
5 обеспечивает адгезию DLC-слоя, но может также устранить внутренние напряжения, которые возникают в этом слое. Минимальная толщина слоя 10 мкм обеспечивает достижение требуемой износостойкости и дополнительно позволяет получить хорошие характеристики трения в течение всего срока службы двигателя. В частности,
10 характеристики износа можно адаптировать как к самому скользящему элементу, в частности, поршневому кольцу, так и к контртелу, как, например, гильза цилиндра. Эффективность покрытия согласно изобретению обеспечивается описываемыми ниже технологическими этапами, в частности очисткой поверхности, которую требуется
15 покрыть, способом напыления металлических ионов, а также описанными способами получения адгезионного слоя и DLC-слоя. Следовательно, можно дать значительно улучшенный скользящий элемент.

Одно из центральных требований, предъявляемых к скользящему элементу, в частности, поршневому кольцу, состоит в обеспечении покрытия, которое сохраняется в течение срока службы элемента, чтобы обеспечить минимальные потери мощности на преодоление трения на всем протяжении работы. При начальной апробации в
20 двигателе было найдено, что хотя износ, достигаемый для системы поршневое кольцо с taC-покрытием /беговая дорожка из AlSi был примерно на 60% ниже, чем у поршневых колец, покрытых DLC-слоем, содержащим водород, необходима толщина слоя по меньшей мере 10 мкм, в зависимости от приложения и поверхностей скользящего контакта. Толщина покрытия в целом предпочтительно составляет до примерно 20
25 мкм.

Предпочтительные варианты осуществления представлены в следующих пунктах формулы изобретения.

Чтобы обеспечить достаточную адгезию слоя, в частности, в случае толщины слоев ta-C больше нескольких микрон, необходимо, кроме того, предусмотреть
30 металлосодержащий адгезионный слой между основой и DLC-слоем. В настоящее время, основываясь на первоначальных полученных сведениях, считается предпочтительным, чтобы адгезионный слой содержал по меньшей мере один следующих материалов: хром, титан, нитрид хрома и вольфрам.

Кроме того, было найдено, что для адгезионного слоя выгодна толщина от 0,1 мкм
35 до 1,0 мкм.

Далее, особенно хорошие свойства были найдены, когда DLC-слой по существу не содержал кислорода и/или водорода, то есть содержал каждый из этих элементов в количестве менее 0,5 ат. %.

Твердость и модуль упругости DLC-слоя также влияют на трибологические свойства поршневого кольца. При испытании было найдено, что для покрытия являются
40 выгодными твердость поверхности не более 55 ГПа и модуль упругости не выше 550 ГПа.

В отличие от предшествующего уровня техники, при проверке пригодности как вне, так и в двигателе, было найдено, кроме того, что особенно хорошие параметры износа
45 достигаются, когда DLC-слой имеет содержание sp^3 -гибридизованных атомов углерода по меньшей мере 40 ат. %.

Намеренное снижение содержания sp^3 в наружных 1-3 мкм слоя вблизи края ведет к дальнейшему снижению трения при приработке и к снижению самого времени

приработки. В предварительных испытаниях вне двигателя было найдено, что следующий вариант осуществления, в котором наружные 1-3 мкм вблизи края были легированы, приводит к дальнейшему улучшению термостойкости и характеристик шлифовочного прижога в условиях недостаточной смазки при максимальных нагрузках до 700 Н.

Внешняя область DLC-слоя, близкая к краю, имеющая толщину от 1 до 3 мкм, может быть с выгодой легирована такими элементами, как бор, кислород и/или кремний.

В частности, чтобы обеспечить низкое трение, рабочая поверхность скользящего элемента должна быть как можно более гладкой. Имеющийся здесь DLC-слой предпочтительно имеет в состоянии сразу после покрытия глубину микронеровностей $Rz < 6$ мкм, а в готовом состоянии глубину микронеровностей $Rz < 2$ мкм, в частности, < 1 мкм, а также сниженную высоту пика $Rpk < 0,3$ мкм, в частности, $< 0,1$ мкм. В этой связи размеры из EP 1829986 A1 и DE 19850218 C1 включены в объект настоящей заявки.

Чугун или сталь, которые для особых приложений могут быть азотированными, предпочтительны для основы и базового материала скользящего элемента, который требуется покрыть. Что касается литьевого материала как базового материала, предпочтительными формами являются:

- нелегированный незакаленный чугун с пластинчатым графитом,
- легированный, термически обработанный или необработанный серый чугун с

карбидами,

- чугун с шаровидным графитом, закаленный,
- чугун с вермикулярным графитом, незакаленный,
- литая сталь (по меньшей мере 11 вес.% хрома, закаленная мартенситная структура с включенными особыми карбидами, азотированная или неазотированная).

Что касается стали как базового материала, предпочтительными формами являются:

- хромистая сталь, по меньшей мере 11 вес.% хрома, азотированная или неазотированная,

- хром-кремний-углеродистая сталь.

Испытания на двигателе показали, что особенно хорошее соскабливающее масло действие поршневого кольца, покрытого слоем DLC типа ta-C согласно изобретению, достигается при очень малых, "острых" нижних краях поверхности скольжения. Таким образом, предпочтительно, кроме того, чтобы нижний край поверхности скольжения поршневого кольца согласно изобретению имел радиус не более 0,2 мм, предпочтительно менее 0,1 мм.

Вышеупомянутая задача достигается, кроме того, описанным в п.14 способом получения скользящего элемента, в частности, поршневого кольца, в котором проводится покрытие металлосодержащим адгезионным слоем и слоем DLC типа ta-C на толщину по меньшей мере 10 мкм. Процесс получения, осуществляемый лазерно-дуговым способом в вакууме, который уже был описан в различных документах (см. таблицу 1), был улучшен в контексте настоящего изобретения для получения слоя ta-C толщиной > 10 мкм тем, что был использован адгезионный слой, оптимизированный в отношении выбора материала и толщины слоя, и технологические параметры обеспечивают стабильность процесса в продолжении всего времени нанесения покрытия. Предпочтительные размеры и преимущества, которых можно достичь с этим способом, выявляются, с одной стороны, из предшествующего описания скользящего элемента по изобретению. Далее, упомянем в этом месте, что все отличительные признаки, описываемые ниже в связи со способом, могут также применяться к скользящему элементу по изобретению.

С другой стороны, упомянем, что адгезионный слой можно сформировать особенно надежно способом напыления, способом термоосаждения из паровой фазы или способом электроосаждения из паровой фазы, например, дуговым способом.

Как упоминалось выше, особые преимущества в отношении адгезии адгезионного слоя с основой скользящего элемента достигаются, если поверхность, которую требуется покрыть, очищают способом напыления металлических ионов.

Шероховатость готового покрытия можно с выгодой уменьшить путем притирки, полирования ремнем и/или щеткой.

10 Формула изобретения

1. Скользящий элемент, в частности поршневое кольцо, для использования в двигателе внутреннего сгорания, причем скользящий элемент имеет по меньшей мере на одной поверхности скольжения в направлении изнутри наружу покрытие, содержащее металлосодержащий адгезионный слой и слой алмазоподобного углерода DLC типа тетраэдрического углерода ta-C толщиной по меньшей мере 10 мкм, причем слой типа тетраэдрического углерода ta-C имеет содержание sp^3 -гибридизованных атомов углерода по меньшей мере 40 ат.%, отличающийся тем, что слой типа тетраэдрического углерода ta-C содержит водород в количестве менее 0,5 ат.%, и содержание sp^3 -гибридизованных атомов углерода в наружных 1-3 мкм слоя снижено.

20 2. Скользящий элемент по п.1, отличающийся тем, что адгезионный слой содержит по меньшей мере один из следующих материалов: хром, титан, нитрид хрома и/или вольфрам.

3. Скользящий элемент по пп.1 или 2, отличающийся тем, что адгезионный слой имеет толщину от 0,1 мкм до 1,0 мкм.

25 4. Скользящий элемент по п.1, отличающийся тем, что слой типа тетраэдрического углерода ta-C содержит кислород в количестве менее 0,5 ат.%.
5. Скользящий элемент по п.1, отличающийся тем, что твердость слоя алмазоподобного углерода DLC не превышает 55 ГПа, а модуль упругости не превышает 550 ГПа.

30 6. Скользящий элемент по п.1, отличающийся тем, что наружные 1-3 мкм слоя легированы.

7. Скользящий элемент по п.6, отличающийся тем, что наружные 1-3 мкм слоя типа тетраэдрического углерода ta-C легированы по меньшей мере одним из следующих элементов: бор, кислород и/или кремний.

35 8. Скользящий элемент по п.1, отличающийся тем, что покрытие имеет глубину микронеровностей $R_z < 6$ мкм, предпочтительно < 2 мкм и, в частности, < 1 мкм.

9. Скользящий элемент по п.1, отличающийся тем, что покрытие имеет уменьшенную высоту пика микронеровностей $R_{pk} < 0,3$ мкм, предпочтительно $< 0,1$ мкм.

40 10. Скользящий элемент по п.1, отличающийся тем, что основным материалом скользящего элемента является чугун или сталь.

11. Скользящий элемент по п.1, отличающийся тем, что радиус нижней кромки поверхности скольжения не превышает 0,2 мм, предпочтительно $< 0,1$ мм.

45 12. Способ получения скользящего элемента по одному из пп. 1-11, в частности поршневого кольца, для использования в двигателе внутреннего сгорания, при котором наносят покрытие металлосодержащим адгезионным слоем и слоем алмазоподобного углерода DLC типа тетраэдрического углерода ta-C, причем слой алмазоподобного углерода DLC выполняют с толщиной по меньшей мере 10 мкм.

13. Способ по п. 12, отличающийся тем, что адгезионный слой получают путем

напыления, термоосаждения из паровой фазы или электроосаждения из паровой фазы, например, дуговым методом.

14. Способ по пп. 12 или 13, отличающийся тем, что слой типа тетраэдрического углерода ta-C получают лазерно-дуговым методом в вакууме.

5 15. Способ по п.12, отличающийся тем, что покрываемую поверхность скользящего элемента очищают перед нанесением покрытия путем распыления металлических ионов.

16. Способ по п.12, отличающийся тем, что покрытие после его формирования выглаживают путем притирки, полирования ремнем и/или щеткой.

10

15

20

25

30

35

40

45