



# (19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

*F16J 9/26* (2006.01) *F02F 1/00* (2021.01)

(52) CPC특허분류

*F16J 9/26* (2013.01) *F02F 1/00* (2021.01)

(21) 출원번호 10-2022-7018157

(22) 출원일자(국제) **2020년11월19일** 심사청구일자 **2022년05월27일** 

(85) 번역문제출일자 2022년05월27일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2020/043244

(87) 국제공개번호 **WO 2021/124788** 국제공개일자 **2021년06월24일** 

(30) 우선권주장

JP-P-2019-227759 2019년12월17일 일본(JP)

(11) 공개번호 10-2022-0084178

(43) 공개일자 2022년06월21일

(71) 출원인

가부시끼가이샤 리켄

일본 도쿄도 치요다쿠 산반쵸 8-1

(72) 발명자

시노하라 아키오

일본국 9458555 니카타현 카시와자키시 호쿠토 쵸메 1번 37호 주식회사리켄 카시와자키사업소 내

(74) 대리인

특허법인태백

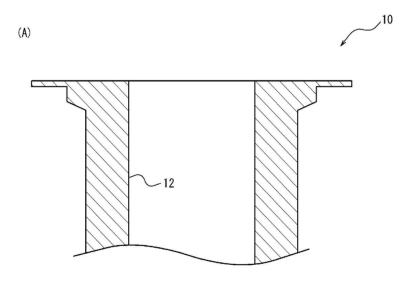
전체 청구항 수 : 총 4 항

#### (54) 발명의 명칭 실린더와 피스톤 링의 결합구조

#### (57) 요 약

실린더 내주면에 적용되는 재료에 관계없이 그 경도에 따라 피스톤링의 외주면을 형성하는 경질탄소피막의 마모량을 저감하는 것이 가능한 실린더와 피스톤링의 결합구조를 제공한다. 본 개시는 내연기관의 실린더와, 해당 실린더의 내주면을 슬라이드이동하는 피스톤링을 갖춘 실린더와 피스톤링의 결합구조이며, 상기 피스톤링은 상기실린더 내주면과 슬라이드이동하는 외주면이 실질적으로 수소를 포함하지 않는 비정질탄소피막으로 형성되고, 상기 비정질탄소피막의 비커스 경도 Hd 및 상기 실린더 내주면의 비커스 경도 Hb가 Hd+Hb≤2500HV를 만족하고, 상기 비정질탄소피막을 라만 분광법으로 측정하여 얻은 라만 분광 스펙트럼에서의 G밴드의 피크 강도에 대한 D밴드의 피크 강도비ID/IG가 0.60 이상 1.33 이하인 것을 특징으로 한다.

#### 대 표 도 - 도1a



#### 명 세 서

#### 청구범위

#### 청구항 1

내연기관의 실린더와, 상기 실린더의 내주면을 슬라이드이동하는 피스톤링을 구비한 실린더와 피스톤링과의 결합구조에 있어서.

상기 피스톤링은, 상기 실린더 내주면과 슬라이드이동하는 외주면이 실질적으로 수소를 포함하지 않는 비정질탄 소피막으로 형성되고,

상기 비정질탄소피막의 비커스 경도 Hd 및 상기 실린더 내주면의 비커스 경도 Hb가 Hd+Hb≤2500HV를 만족하고.

상기 비정질탄소피막을 라만 분광법으로 측정하여 얻은 라만 분광 스펙트럼에서의 G밴드의 피크 강도에 대한 D밴드의 피크 강도비 ID/IG가 0.60 이상 1.33 이하인 것을 특징으로 하는 실린더와 피스톤링의 결합구조.

#### 청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 비정질탄소피막의 비커스 경도 Hd가 상기 실린더 내주면의 비커스 경도 Hb보다 큰 실린더와 피스톤링의 결합구조.

#### 청구항 3

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서.

상기 실린더 내주면의 비커스 경도 Hb가 150HV 이상 800HV 이하인 실린더와 피스톤링의 결합구조.

#### 청구항 4

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 있어서,

상기 비정질탄소피막의 비커스 경도 Hd와 상기 실린더 내주면의 비커스 경도 Hb의 차이가 1750HV 이하를 만족하는 실린더와 피스톤링의 결합구조.

#### 발명의 설명

#### 기술분야

[0001] 본 발명은 내연기관의 실린더와, 해당 실린더의 내주면을 슬라이드이동하는 피스톤링을 갖춘 실린더와 피스톤링의 결합에 관한 것이다.

#### 배경기술

- [0002] 최근 자동차 엔진을 중심으로 한 내연기관의 연비 향상이 강하게 요구되고 있다. 그 때문에 소형화, 경량화, 마찰 손실의 저감 등을 목표로 한 연구 개발이 폭넓게 행해지고 있다. 예를 들어 실린더에는 비중이 작은 알루미늄 합금을 채용하고, 피스톤링의 외주 슬라이드이동면에는 저마찰 계수의 경질탄소피막을 피복하는 것이 시도되고 있다.
- [0003] 이 경질탄소피막으로는 다이아몬드 라이크 카본(Diamond Like Carbon:DLC)이라 불리는 비정질 탄소가 예시된다. DLC의 구조적 본질은 탄소 결합으로서 다이아몬드 결합(sp³결합)과 흑연 결합(sp²결합)이 혼재한 것이다. 따라서 DLC는 다이아몬드와 유사한 경도, 내마모성, 열전도성, 화학 안정성을 가진 한편, 흑연과 유사한 고체 윤활성을 가지므로 피스톤링의 보호막으로서 매우 적합하다.

- [0004] 한편 알루미늄 합금 실린더에는, 피스톤링과 직접 슬라이드이동하는 내주면에 주철제 라이너를 주조한 것과, 해당 내주면에 철계합금분말을 용사하여 철계용사피막을 형성한 것이 있다. 그 중에서도 열전달성능 향상에 의한 보어 온도 전체의 저감과 균일성 개선이나 피스톤링에 대한 내마모성 및 내스커프성의 향상이 기대되는 실린더보어 용사기술이 주목받고 있다.
- [0005] 특허문헌 1에는, 「통상적인 다이캐스팅에 의한 알루미늄 합금 주물을 이용할 수 있는 실린더 보어 용사기술을 사용하여, 엔진에 고부하가 걸려 가혹한 슬라이드이동 조건이 되어도 내스커프성, 내마모성이 우수하며, 저마찰 손실의 실린더 보어와 피스톤링의 결합을 제공하는 것을 과제」로 하며, 「내연기관의 실린더와 해당 실린더의 내주면을 슬라이드이동하는 피스톤링을 갖춘 실린더와 피스톤링의 결합이며, 상기 실린더의 적어도 슬라이드이동면 측은 8질량% 이상 22질량% 이하의 Si를 포함하는 동시에 입경이 3μm 이상인 Si, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 SiO<sub>2</sub> 군에서 선택되는 1종 이상의 입자를 포함하는 알루미늄 합금으로 구성되며, 상기 피스톤링의 적어도 외주면에수소와 탄소만으로 구성되는 경질탄소피막이 피복되어 있는 실린더와 피스톤링과의 결합」이 기재되어 있다.

#### 선행기술문헌

#### 특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 국제공개 2013/137060호

#### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

- [0007] 종래, 피스톤링 외주면에 형성되는 DLC피막에 관해서는 그 경도가 높을수록 내마모성이 높아져 실린더 보어면과 의 슬라이드이동에 의한 DLC피막의 마모량이 적어질 것으로 생각되므로, 비커스 경도로 3000~4000HV와 같은 고 경도의 DLC피막을 이용하는 것이 일반적이었다. 한편 본 발명자의 거듭된 연구결과, 탄성변형능을 가지며 소정의 경도를 가진 DLC피막을 외주 슬라이드이동면에 형성한 피스톤링을, 알루미늄 합금 이외의 재료로 이루어진 실린더, 예를 들어 철계용사피막을 보어면에 형성한 실린더와 슬라이드이동시키면 DLC피막의 마모량이 증가하는 것이 판명되었다.
- [0008] 그래서 본 발명은 상기 과제를 감안하여 실린더 내주면에 적용되는 재료에 관계없이, 그 경도에 따라 피스톤링 외주면을 형성하는 경질탄소피막의 마모량을 저감할 수 있는 실린더와 피스톤링과의 결합을 제공하는 것을 목적으로 한다.

# 과제의 해결 수단

- [0009] 상기 과제를 해결하기 위해 본 발명자들이 예의 검토한 바,
- [0010] (i) 피스톤링 외주면을 실질적으로 수소를 포함하지 않는 비정질탄소피막(DLC피막)으로 형성하는 것
- [0011] (ii) 비정질탄소피막의 비커스 경도와 실린더 보어면의 비커스 경도의 합을 2500HV 이하로 하는 것, 및
- [0012] (i i i) 비정질탄소피막을 라만 분광법으로 측정하여 얻은 라만 분광 스펙트럼에서의 G밴드의 피크 강도에 대한 D밴드의 피크 강도비ID/IG를 0.60 이상 1.33 이하로 하는 것,
- [0013] 의 모두를 충족시킴으로써, DLC피막의 마모량이 현저히 감소한다는 지식을 얻었다.
- [0014] 상기 지식을 토대로 완성된 본 발명의 요지 구성은 이하와 같다.
- [0015] (1) 내연기관의 실린더와, 해당 실린더의 내주면을 슬라이드이동하는 피스톤링을 갖춘 실린더와 피스톤링과의 결합이며,
- [0016] 상기 피스톤링은, 상기 실린더 내주면과 슬라이드이동하는 외주면이 실질적으로 수소를 포함하지 않는 비정질 탄소피막으로 형성되고,
- [0017] 상기 비정질탄소피막의 비커스 경도 Hd 및 상기 실린더 내주면의 비커스 경도 Hb가 Hd+Hb≤2500HV를 만족하고,

- [0018] 상기 비정질탄소피막을 라만 분광법으로 측정하여 얻은 라만 분광 스펙트럼에서의 G밴드의 피크 강도에 대한 D밴드의 피크 강도비ID/IG가 0.60 이상 1.33 이하인 것을 특징으로 하는 실린더와 피스톤링의 결합구조.
- [0019] (2) 상기 비정질탄소피막의 비커스 경도 Hd가 상기 실린더 내주면의 비커스 경도 Hb보다 큰, 상기 (1)에 기 재된 실린더와 피스톤링의 결합구조.
- [0020] (3) 상기 실린더 내주면의 비커스 경도 Hb가 150HV 이상 800HV 이하인 상기 (1) 또는 (2)에 기재된, 실린더와 피스톤링의 결합구조.
- [0021] (4) 상기 비정질탄소피막의 비커스 경도 Hd와 상기 실린더 내주면의 비커스 경도 Hb의 차이가 1750HV 이하를 만족하는, 상기 (1)~(3) 중 어느 하나에 기재된 실린더와 피스톤링의 결합구조.

#### 발명의 효과

[0022] 본 발명의 실린더와 피스톤링 결합에 따르면, 실린더 내주면에 적용되는 재료에 관계없이 그 경도에 따라 피스 톤링의 외주면을 형성하는 경질탄소피막의 마모량을 저감하는 것이 가능하다.

#### 도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은, 본 발명의 일실시형태에 의한 실린더와 피스톤링 결합을 나타내는 모식도이며, (A)는 실린더(10)의 단면도이고, (B)는 피스톤링(20)의 단면 사투상도이다.

#### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 본 발명의 일실시예에 의한 실린더와 피스톤링의 결합구조는, 도 1 (A), (B)를 참조하면, 내연기관의 실린더 (10)와 해당 실린더(10)의 내주면(12)을 슬라이드이동하는 피스톤링(20)을 구비한다. 피스톤링(20)은 공지의 피스톤(도시하지 않음)에 외측에서 감싸지게 형성되어 피스톤이 실린더(10) 안을 왕복운동할 때, 피스톤링(20)의 외주면(22)이 실린더(10)의 내주면(12)을 슬라이드이동한다. 피스톤링(20)은, 기재(20A) 및 실질적으로 수소를 포함하지 않는 비정질탄소피막(DLC피막)(28)으로 이루어지며, 외주면(22), 내주면(24) 및 상하면(26A, 26B)의 4면에 의해 링 형상을 띠며 외주면(22)은 DLC피막(28)에 의해 형성된다.
- [0025] 피스톤링의 기재(20A)는 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 압축링용 실리콘크롬강(JIS SWOSC-V)이나 마덴자이 트계 스테인레스강(JIS SUS440B) 등 공지 또는 임의의 재료를 사용할 수 있다.
- [0026] 본 실시형태에서, 비정질탄소피막(28)은 실질적으로 수소를 포함하지 않는 DLC만으로 구성되는 것으로 한다. 최근 내연기관에 사용되는 오일로 MoDTC 함유 저점도 오일이 빈번히 사용되고 있다. 이 오일은 고온 환경이면서 슬라이드이동 환경에서 사용되면, 이황화몰리브덴을 주성분으로 한 트라이보 피막이 형성되는 것으로 알려져 있다. 트라이보 피막이 형성되면 피스톤링(20)과 실린더 내주면(12) 사이의 마찰력이 저하된다. 그러나 수소를 포함한 DLC피막을 이용할 경우, MoDTC 성분이 수소를 포함한 DLC피막을 공격하여 마모가 증대되는 문제가 있다. 따라서 본 실시형태에서는 수소를 포함하지 않는 DLC피막을 이용한다. 비정질 탄소임은 라만 분광 광도계(Ar레이저)를 이용한 라만 스펙트럼 측정으로 확인할 수 있다. 여기서 본 명세서에서 「실질적으로 수소를 포함하지 않는다」는 것은 비정질탄소피막 내의 수소 함유율이 2원자% 이하이며, 잔부가 실질적으로 탄소로만 구성됨을 의미한다.
- [0027] [비정질탄소피막의 수소 함유율 측정방법]
- [0028] 비정질탄소피막의 수소 함유율 평가는, 슬라이드이동부가 평탄한 면이나 곡률이 충분히 큰 면에 형성된 비정질 탄소피막에 대해서는 RBS(Rutherford Backscattering Spectrometry)/HFS(Hydrogen Forward Scattering Spectrometry)로 평가할 수 있다. 이에 대하여 피스톤링의 외주면 등 평탄하지 않은 슬라이드이동면에 형성된 비정질탄소피막에 대해서는 RBS/HFS 및 SIMS(Secondary Ion Mass Spectrometry)를 조합함으로써 평가한다. RBS/HFS는 공지의 피막조성 분석방법이지만, 평탄하지 않은 면의 분석에는 적용할 수 없으므로 이하와 같이 RBS/HFS 및 SIMS를 조합한다.
- [0029] 먼저 평탄한 면을 갖는 기준시료로서 경면 연마한 평탄한 시험편(담금질 처리한 SKH51디스크, φ25×두께5mm, 경도 HRC60~63)에 기준치의 측정대상이 되는 탄소피막을 형성한다.
- [0030] 기준시료로의 성막은, 반응성 스퍼터링법을 사용하여, 분위기 가스로서 메탄 등의 탄화수소계 가스, Ar, 및  $H_2$ 를 도입해서 실시한다. 그리고 도입하는  $H_2$ 유량 및/또는 탄화수소계 가스 유량을 바꿈으로써 탄소피막에 포함

되는 수소량을 조정한다. 이렇게 수소와 탄소로 구성되어 수소 함유율이 다른 탄소피막을 형성하고 이들을 RBS/HFS로 수소 함유량과 탄소 함유량을 평가한다.

- [0031] 다음으로 상기 시료를 SIMS로 분석하여 수소와 탄소의 이차 이온 강도를 측정한다. 여기서 SIMS분석은 평탄하지 않은 면, 예를 들어 피스톤링 외주면에 형성된 피막에서도 측정할 수 있다. 따라서 탄소피막이 입혀진 기준시료의 동일한 피막에 대하여 RBS/HFS에 의해 얻어진 수소 함유율과 탄소 함유율(단위:원자%)과, SIMS에 의해 얻어진 수소와 탄소의 이차 이온 강도 비율과의 관계를 나타내는 실험식(계량선)을 구한다. 이렇게 함으로써, 실제 피스톤링 외주면에 대해 측정한 SIMS의 수소와 탄소의 이차 이온 강도로부터 수소 함유율과 탄소 함유율을 산출할 수 있다. 또한 SIMS에 의한 이차 이온 강도 값은 적어도 탄소피막 표면으로부터 20nm 이상의 깊이, 또한 50nm 사방의 범위에서 관측된 각 원소의 이차 이온 강도의 평균치를 채용한다.
- [0032] (실린더 및 피스톤링)
- [0033] 본 실시예에서는 DLC피막(28)의 비커스 경도 Hd 및 실린더 내주면(12)의 비커스 경도 Hb가 Hd+Hb≤2500HV를 만족하는 동시에 DLC피막(28)을 라만 분광법으로 측정하여 얻은 라만 분광 스펙트럼에서의 G밴드의 피크 강도에 대한 D밴드의 피크 강도비 ID/IG가 0.60 이상 1.33 이하를 만족하는 것이 중요하다. 이것에 의해 실린더 내주면 재질에 관계없이 DLC피막(28)의 마모량을 저감할 수 있다. ID/IG는, 구체적으로는 라만 분광 스펙트럼을 가우스 함수에 의한 커브피팅으로 1350cm<sup>-1</sup> 부근에 피크를 갖는 D밴드와 1550cm<sup>-1</sup> 부근에 피크를 갖는 G밴드로 분리하고, G밴드의 피크 강도에 대한 D밴드의 피크 강도비를 구함으로써 얻을 수 있다. 또한 본 발명에서 주목하는 ID/IG는 피크 강도비며, 피크 면적비는 아니다.
- [0034] 이러한 효과를 얻을 수 있는 작용에 대하여, 본 발명자는 이하와 같이 생각하고 있다. 즉, DLC피막이나 실린더 내주면 마모의 주요 원인 중 하나는 피스톤링과 실린더를 슬라이드이동시키면 적잖이 발생하는 마모분이라고 생각된다. 마모분이 존재하는 상태에서 DLC피막과 실린더 내주면이 슬라이드이동하면, 마모분을 맞물면서 마모량이 증가할 것으로 여겨진다. 더욱이 최근 내연기관, 특히 자동차 엔진용 내연기관은 열효율을 향상시키기 위해 배기 재순환 장치나 터보차저 등을 장비하고 있다. 두 장치 모두 내연기관의 열효율을 향상시키는 한편, 연소실 내에 연소 후 생성되는 그을음이 많이 도입되어 버린다. 이처럼 피스톤링과 실린더 사이에는 마모분이나 그을음이 많이 개재하게 된다. 이러한 환경 하에서 피스톤링의 DLC피막과 실린더 내주면이 슬라이드이동하여 그을음이나 마모분 등의 이물질이 맞물리게 됨으로써 DLC피막이나 실린더 내주면의 마모가 발생할 수 있다.
- [0035] 여기서 Hd+Hb를 2500HV 이하로 함으로써 피스톤링과 실린더 내주면 사이, 즉 접촉면에서 소성 변형 성능이 향상된다고 여겨진다. 그러므로 슬라이드이동 시, 그을음 등의 이물을 맞물었을 때 접촉면에서 DLC피막 및 실린더가적절히 변형되어 이물질 물림으로 인한 손상을 완화하고 DLC피막의 마모를 저감할 수 있을 것으로 생각된다. 단, 접촉면이 충분한 변형능을 가졌다고 하더라도 이물질 물림으로 인해 DLC피막 일부에서는 이물질로 의한 손상에 의해 탄소결합이 끊어져 결정립이 탈락하고, 마모가 진행될 수 있다.
- [0036] 여기서 DLC피막 ID/IG의 피크 강도비를 0.60 이상으로 함으로써 DLC피막의 결정립이 미세화되고, 이것에 의하여 이물질을 맞물었을 때 탈락하는 결정립의 부피가 작게되고, 마모가 감소할 것으로 여겨진다. 따라서 Hd+Hb를 2500HV 이하, 동시에 ID/IG의 피크 강도비를 0.60 이상으로 하는 것이 중요하다. 또한 본 발명에서는 비커스 경도와 같이 소성 변형 능력을 수치화한 경도지표를 이용하여 DLC피막의 경도를, 그을음을 맞물었을 때의 힘을 소성 변형으로 놓치기 쉬운 경도로 설정하였다. 이와 같이 ID/IG의 피크 강도비와 DLC피막과 실린더 내주면의 비커스 경도의 합을 제어함으로써, 그을음 등의 이물질 스크래치에 의한 손상 및 DLC피막의 마모를 완화할 수 있다. 또한 소성 변형이 발생한 DLC피막이나 실린더 내주면에는 오목부가 형성되어 그 오목부에 의해 오일이 접촉면에 들어가 윤활성이 향상되는 효과나 맞물린 그을음 등의 이물이 배출되기 쉬워지는 효과도 얻을 수 있을 것으로 여겨진다. 또한 전술한 마모 저감 효과를 보다 확실히 얻는다는 관점에서 ID/IG는 0.60 이상 1.10 이하를 만족하는 것이 바람직하다. ID/IG는 0.70 이상인 것이 보다 바람직하고, 0.80 이상인 것이 더욱 바람직하다. 단, ID/IG가 1.33을 넘으면 입경이 지나치게 작아져 DLC피막 자체의 강도가 부족하여 마모량이 증가하게 된다.
- [0037] 실린더(10)의 재질은 내주면(12)의 비커스 경도 Hb가 DLC피막(28)의 비커스 경도 Hd와의 관계에서 Hd+Hb≤ 2500HV를 만족하도록 설정하는 한, 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어 실린더 내주면을 구성하는 재료로는 철계 재료, 특히 크롬함유강 등이 바람직하다. 또한 강재로는 담금질, 소둔, 템퍼링 등에 의해 다양한 경도를 얻을 수 있으므로 실린더 내주면에 필요한 기계적 특성에 맞게 조질된 것이라도 좋다. 본 실시예에 따르면, 경도이외의 기계적 특성을 얻기 위해 실린더 내주면의 경도가 변화해 버려도 내마모성은 열화하기 어려워진다는 특징을 가진다. 또한 실린더의 재질은 그 밖에도 동합금, 알루미늄 합금, 마그네슘 합금, 베릴륨 합금 등이라도좋다. 추가적으로 실린더의 구조 자체는 주철 등으로 구성되며, 그 내주면에 도금 처리 등으로 니켈피막, 크롬

피막, 동피막 등이 형성된 것이라도 좋다. 물론 내주면이 용사재 등으로 피복된 것이어도 좋다. 용사재로는 철계재료, 스테인리스, 이 외에도 탄화 텅스텐이나 알루미나 등이 상정된다. 용사법으로는 저비용 LDS(와이어 아크 용사), 치밀한 피막을 얻을 수 있는 PTWA(와이어 플라즈마 용사) 등이어도 좋다. 실린더 내주면의 경도는 선택하는 재료의 종류나 그 첨가성분에 따라 조정할 수 있다. 용사법을 예로 들면 철계 원료를 사용할 경우에는, 원료 중의 첨가 탄소량을 조정함으로써 경도를 변화시킬 수 있다. 실린더 내주면의 경도 범위로는 70~1000HV 범위를 생각할 수 있다.

- [0038] 상기 중에서도 내주면의 비커스 경도 Hb가 150HV 이상 800HV 이하가 되는 실린더를 이용하는 것이 바람직하다. Hb가 150HV 미만인 경우, 큰 이물질을 맞물었을 때 실린더 내주면에 흠집이나 마모가 생기기 쉬어진다. 한편 Hb가 800HV를 넘으면, 지나치게 단단해 균열이 생기기 쉬어진다. 또한 피스톤링에 대한 공격성이 높아진다.
- [0039] DLC피막(28)의 비커스 경도 Hd는 실린더 내주면(12)의 비커스 경도 Hb와의 관계에서 Hd+Hb≤2500HV를 만족하도록 설정하는 한, 특별히 한정되지 않는다. 단, 실린더 내주면(12)은 2차원적인 면에서 슬라이드이동을 받는 반면, DLC피막(28)은 1차원적인 선 형태의 영역에서 슬라이드이동을 받기 때문에 슬라이드이동에 따른 부하를 크게 받는다. 그 때문에 DLC피막(28)의 비커스 경도 Hd는 실린더 내주면(12)의 비커스 경도 Hb보다 큰 것이 바람직하며, 구체적으로는 1000HV 이상인 것이 바람직하며 1500HV 이상인 것이 보다 좋다. 또한 DLC피막(28)의 비커스 경도 Hd에서 실린더 내주면(12)의 비커스 경도 Hb를 뺐을 때의 차이가 1750HV 이하인 것이 바람직하며, 보다안정적으로 마모량 저감을 발휘할 수 있다. 특히 DLC피막(28)의 ID/IG의 피크 강도비가 0.70 이상일 때, 경도차이가 1750HV 이하인 것이 더욱 좋다.
- [0040] DLC피막의 비커스 경도 Hd는, 비커스 경도계(예를 들면 주식회사 FUTURE-TECH 제품 FLC-50VX)로 측정할 수 있다. 압자를 DLC피막 표면에 밀어넣어 형성된 움푹 들어간 크기에 따라 판정한다. 또한 압입의 하중치는 밑면 경도의 영향을 저감하기 위하여 압입 깊이가 DLC피막 막두께의 1/5 이하가 되도록 설정했다. 또한 수 µm의 박막인 경우는 밑면의 영향을 받지 않으면서 상기 비커스 경도계로 측정하는 것이 어렵기 때문에, 예를 들어 나노인덴테이션 경도계(예를 들면 주식회사 ELIONIX 제품 ENT-1100a)를 사용하여 막두께의 1/5 이하의 압입 깊이가되도록 수mN~수십mN의 하중으로 인덴테이션 경도(HIT)를 측정하고 환산식 HV=HIT(N/mm²)×0.0945을 이용하여비커스 경도로 해도 좋다. 또한 측정면이 평활하지 않을 경우 거칠기의 영향을 받아 정확한 경도를 얻을 수 없기 때문에, 측정면을 다이아필름 등으로 연마한 후 측정한다.
- [0041] 실린더 내주면의 비커스 경도 Hb는 JIS 규격(JIS Z 2244) 또는 ISO 규격(ISO 6507-4)의 비커스 경도 시험의 시험방법에 따라 측정한다.
- [0042] DLC피막(28)의 두께는 특별히 한정되지 않으나 1μm 이상 30μm 이하인 것이 바람직하다. 1μm 미만의 경우, 막두께가 지나치게 얇아 피막이 마멸된다. 30μm 을 넘으면 피막 내부 응력이 커지면서 깨짐이 생기기 쉬어진다. 또한 본 발명에서 DLC피막의 두께는 다음과 같은 방법으로 측정한다. 즉, DLC피막을 형성한 피스톤링을 DLC피막의 막두께 방향으로 절단하고 그 절단 단면을 다이아몬드 필름으로 연마하여 평활화하고, 연마면을 현미경으로 관찰하여 DLC피막 두께를 측장할 수 있다.
- [0043] 본 실시예에서 DLC피막(28)은 예를 들어 카본 타깃을 이용한 진공아크방전에 의한 이온 플레이팅 등의 PVD법을 사용하여 형성할 수 있다. PVD법은 수소를 거의 포함하지 않는 내마모성이 뛰어난 DLC피막을 형성할 수 있다. 또한 진공 중에서 탄화수소계 가스 등 구성원소로서 수소를 포함한 가스를 도입하지 않고, 고진공 또는 아르곤(Ar)가스 등 불활성가스를 도입하는 분위기 하에서 아크 방전을 이용하여, 굴곡하는 자력선을 갖춘 자기 필터 등 탄소 미소립자를 제거하는 필터를 갖춘 필터아크이온플레이팅법을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0044] 여기서 DLC피막(28)의 비커스 경도 Hd 및 라만 분광 스펙트럼에서의 피크 강도비 ID/IG는 성막 시 피스톤링 기 재에 인가하는 바이어스 전압과, 성막 시 기재 온도를 조정함으로써 제어할 수 있다.
- [0045] 구체적으로는, 바이어스 전압을 높이면 피스톤링 기재에 충돌하는 카본 이온의 운동 에너지가 커지기 때문에 카본이 기재 표면에서 퇴적되지 않고 스퍼터링에 의해 기재 표면에서 튕겨져 나간다. 이 때문에, 형성되는 DLC피막은 조잡한 조직이 되기 때문에 경도가 작아진다. 또한 바이어스 전압을 높이면 이온 충격에 의해 피막 안의탄소결합이 파괴 혹은 흐트러져 결정 사이즈가 작아지고, ID값이 증가하여 ID/IG는 커질 것으로 생각된다.
- [0046] 성막 시 기재의 온도를 높이면 열에 의해 3차원적인 탄소결합이 감소하여 안정된 2차원적인 구조를 취하기 쉬워지고, 결합 네트워크 연결이 감소하여 경도는 작아질 것으로 생각된다. 또한 성막 시 기재의 온도를 높이면 탄소결합의 흑연 성분이 증가하므로 ID값이 증가하여 ID/IG는 커진다.

- [0047] 이상의 것으로부터, 바이어스 전압이나 온도를 높게 설정함으로써 본 발명의 조건을 충족하는 DLC피막을 형성하는 것이 쉬워진다. 인가하는 바이어스에는 직류, 펄스, 플로팅 전위 등의 인가 방법을 이용할 수 있으며, 복수의 방법을 조합해도 좋다. 특히 펄스 바이어스나 플로팅 전위는 기재의 온도를 과도하게 높이지 않기 위한 적합한 바이어스 인가 방법이다.
- [0048] (중간층)
- [0049] 또한 전술한 실시예와 관련된 피스톤링에는 피스톤링 기재에 직접 DLC피막을 형성한 것을 예시하였으나, 본 발명은 이것에만 국한되지 않는다. 예를 들어 피스톤링 기재와 DLC피막 사이에 0.1~1.0 μm 두께로 금속계 중간층을 형성해 밀착성을 높일 수도 있다. 금속계 중간층의 재질로는 크롬, 티타늄, 및 텅스텐으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 원소 또는 이들의 탄화물을 들 수 있다. 또한 사용환경에 따라 DLC피막이 만일 마멸된 경우에도 스커프가 발생하지 않도록 내스커프성이 뛰어난 경질 금속질화물을 피스톤링 기재와 DLC피막 사이 또는 기재와 금속 중간층 사이에 1~30 μm 두께로 형성해도 좋다. 경질 금속질화물로서는 질화 크롬, 질화 티타늄이나이들의 탄화물 등이어도 좋다.
- [0050] (실험예 1)
- [0051] 피스톤링에 대응하는 시험편으로 φ6mm×길이 12mm의 SUJ2제 원기둥을 기재로 하여 그 곡면에 표 1에 나타낸 여러 가지 수준의 DLC피막을 형성했다. DLC피막의 성막은 진공 아크 방식에 의한 성막 장치를 사용하여 바이어스 전압 및 기재 온도를 다양하게 설정하여 실시했다. 표 1에 나타낸는 DLC피막의 수소 함유율 및 비커스 경도 Hd는 기술한 방법으로 측정한 값이다. 또한 표 1에 나타낸 DLC피막의 ID/IG는, 주식회사 RENISHAW 제품 i n V i a R e f l e x 라만 분광 측정기를 사용하여 측정했다. 구체적으로는, 아르곤(Ar)이온 여기 레이저 파장은 532.0nm, 레이저 출력은 50mW, 대물 렌즈는 100배, 감광기를 통과한 조건에서 측정했다. 얻어진 라만 스펙트럼에 대해 900~1900cm<sup>-1</sup>의 범위에서 2개의 가우스 함수로 피크 분리를 실시했다. 분리된 피크 중 1350cm<sup>-1</sup> 부근의 피크를 D밴드, 1550cm<sup>-1</sup> 부근의 피크를 G밴드로 하고 G밴드의 피크 강도에 대한 D밴드의 피크 강도비ID/IG를 구했다.
- [0052] 실린더에 대응하는 시험편으로 20×20×3.5mm의 표면경도가 다른 다양한 금속평판을 준비했다. 표 1에 나타내는 「실린더 상당품의 상대재 표면경도Hb」는 다양한 금속평판 표면의 비커스 경도를 기술한 방법으로 측정한 값이다. 금속평판의 재질은 탄소 함유 철계재료, 알루미늄 합금재 등에서 선택해 열처리 조건을 조정함으로써 경도를 조정했다.
- [0053] [슬라이드이동 시험]
- [0054] 피스톤링에 대응하는 시험편인 원기등 곡면과, 실린더에 대응하는 시험편인 금속평판의 표면을 선 접촉시킨 상태에서 왕복 슬라이드이동 시험을 실시했다. 또한 금속평판의 표면에는 사전에 120℃의 첨가제를 포함하지 않는 엔진유(베이스 오일)를 떨어뜨려 두었다. 시험조건은 이하와 같다.
- [0055] 하중 : 3 6 0 N
- [0056] 왕복 슬라이드이동 시의 속도 : 1 5 0 0 r p m
- [0057] 왕복 슬라이드이동 시의 진폭 : 3 m m
- [0058] 시험 시간 : 2시간
- [0059] DLC피막의 마모량은 이하의 방법으로 구했다. 시험 전후 원기둥의 외주 형상을 촉침식 거칠기 측정기(도쿄정밀제, SURFCOM1400D)를 이용하여 슬라이드이동 방향으로 측정했다. 그리고 시험 전후의 형상을 겹침으로써 피막의마모 깊이를 마이크로미터 단위로 구했다. 또한 상대재 마모량은 이하의 방법으로 구했다. 시험 후 금속평판의표면형상을 촉침식 거칠기 측정기(도쿄정밀제, SURFCOM1400D)를 이용하여, 슬라이드이동폭 중앙 부근을 슬라이드이동 방향으로 측정했다. 그리고 미슬라이드이동부를 묶은 선보다 오목부의 최심부를 마모 깊이로 하여 마이크로미터 단위로 구했다.

丑 1

[0060]

	DLC피막	DLC피막	기키니 기미	77 1 . 77					
	2 2 5 6		실린더 상당	Hd + Hb	Hd-Hb	ID/IG	피막	상대재	구분
	수소함유	경도	품의	(HV)	(HV)		마모량	마모량	
	율	Hd	상대재표면				(µm)	(µm)	
	(원자%	(HV)	경도				( <b>F</b> )	( <b>F</b> )	
	)		Hb						
			(HV)						
1	0.5	1779	400	2179	1379	0.79	0.61	0.3 이 하	발명예
2	0.5	2066	400	2466	1666	0.62	0.39	0.3 이 하	발명예
3	0.5	2000	400	2400	1600	0.90	0.55	0.3 이 하	발명예
4	0.5	2300	105	2405	2195	0.60	0.13	1.20	발명예
5	0.5	1800	105	1905	1695	0.88	0.10	1.10	발명예
6	0.5	1647	150	1797	1497	1.20	0.30	0.3 이 하	발명예
7	0.5	2270	194	2464	2076	0.64	1.64	0.3 이 하	발명예
8	0.5	1610	194	1804	1416	1.01	0.34	0.3 이 하	발명예
9	0.5	1800	194	1994	1606	0.88	0.42	0.3 이 하	발명예
10	0.5	2307	400	<u>2707</u>	1907	0.58	2.48	0.3 이 하	비교예
11	0.5	2300	226	<u>2526</u>	2074	0.59	3.01	0.3 이 하	비교예
12	0.5	2300	750	3050	1550	0.60	4.03	0.3 이 하	비교예
13	0.5	2300	221	<u>2521</u>	2079	0.59	2.91	0.3 이 하	비교예
14	0.5	4927	524	<u>5451</u>	4403	0.36	5.01	0.3 이 하	비교예
15	0.5	2300	300	<u>2600</u>	2000	0.52	3.13	0.3 이 하	비교예
16	0.5	1082	400	1482	682	1.33	0.33	0.3 이 하	발명예
17	0.5	2348	400	2748	1948	0.74	2.09	0.3 이 하	비교예
밑줄은 발대	<u>명 범위</u> 외	의 값임을	나타낸다						

[0061] 표 1에서 알 수 있듯이 실질적으로 수소를 포함하지 않는 DLC피막을 사용하여 Hd+Hb≤2500HV, 동시에 ID/IG가 0.60 이상 1.33 이하를 충족하는 본 발명 예에서는 DLC피막의 마모량이 매우 적다.

# [0062] (실험예 2)

[0063] 피스톤링에 대응하는 시험편으로  $\phi$ 6mm×길이 12mm의 SUJ2제 원기둥을 기재로 하여 그 곡면에 표 2에 나타낸 2 수준의 DLC피막을 형성했다. 실린더에 대응하는 상대재의 시험편으로  $20 \times 20 \times 3.5$ mm이며 경도 270HV의 탄소강으로 이루어진 평판을 준비했다. 실험예 1과 동일한 슬라이드이동 시험을 실시하여 DLC피막의 마모량 및 상대재의 마모량을 구했다. 단, 본 실험예 2에서는 원기둥 곡면과 평판 표면 사이에 카본 블랙 파우더를 뿌린 상태에서 시험을 실시했다. DLC피막의 마모량 및 상대재의 마모량은 비교예에 상당하는 수준 No.2를 1.00으로 한 지수로 표시하였다.

丑 2

[0064]

No.	DLC피막	DLC피막 경	실린더 상당품	Hd+Hb	Hd-Hb	ID/IG	피막	상대재	구분
	수소함유	도	의	(HV)	(HV)		마모량	마모량	
	율	Hd	상대재표면경				지수	지수	
	(원자%	(HV)	도						
	)		Hb						
			(HV)						
1	0.5	1800	270	2070	1500	0.88	0.28	0.20	발명예
2	0.5	2300	270	<u>2570</u>	2000	<u>&lt;0.60</u>	1.00	1.00	비교예
밑줄은 빌	밑줄은 발명 범위 외의 값임을 나타낸다.								

[0065] 표 2에서 알 수 있듯이 No.2에 대해 No.1에서는, DLC피막의 마모량은 약 28%까지 감소하였고, 상대재의 마모량 도 20%까지 감소하였다.

[0066] [산업상 이용 가능성]

[0067] 본 발명의 실린더와 피스톤링의 결합에 따르면, 실린더 내주면에 적용되는 재료에 관계없이 그 경도에 따라 피스톤링의 외주면을 형성하는 경질탄소피막의 마모량을 저감하는 것이 가능하다.

# 부호의 설명

[0068] 1 0 실린더

1 2 실린더 내주면(보아면)

2 0 피스톤 링

20A 피스톤기재

2 2 피스톤외주면

2 4 피스톤내주면

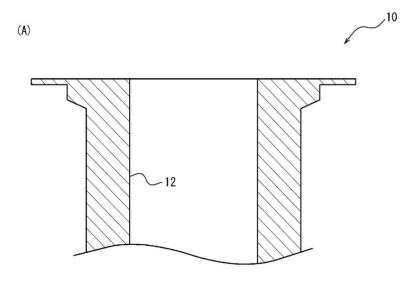
26A 피스톤상면(상측면)

26B 피스톤하면(하측면)

28 비정질탄소피막

# 도면

#### 도면1a



# *도면1b*

(B)

