

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-297052

(P2005-297052A)

(43) 公開日 平成17年10月27日(2005.10.27)

(51) Int.Cl.⁷

B 2 3 K 35/30

C 2 2 C 9/06

F I

B 2 3 K 35/30

C 2 2 C 9/06

3 4 O E

テーマコード (参考)

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2004-120702 (P2004-120702)

(22) 出願日 平成16年4月15日 (2004.4.15)

(71) 出願人 000180070

山陽特殊製鋼株式会社

兵庫県姫路市飾磨区中島字一文字 3 0 0 7
番地

(71) 出願人 000005326

本田技研工業株式会社

東京都港区南青山二丁目 1 番 1 号

(74) 代理人 100074790

弁理士 椎名 彊

(72) 発明者 澤田 俊之

兵庫県姫路市飾磨区中島字一文字 3 0 0 7
番地 山陽特殊製鋼株式会社内

(72) 発明者 沖田 智樹

埼玉県和光市中央一丁目 4 番 1 号 株式会
社本田技研研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 クラッド性および耐摩耗性に優れた肉盛用銅合金粉末およびそれを用いたバルブシート

(57) 【要約】

【課題】 自動車エンジン用アルミ製シリンダのヘッド部分におけるバルブとの摩耗に耐える、レーザー肉盛りによる基材にクラッドするバルブシート用レーザー肉盛用銅合金粉末およびそれを用いたバルブシートを提供する。

【解決手段】 質量%で、Ni : 7 ~ 20 %、Fe + Co : 10 % 以下、Si : 2 ~ 5 %、S : 0 . 1 ~ 2 %、Mn : 1 ~ 10 %、残部Cuおよび不可避免的不純物からなることを特徴とするクラッド性および耐摩耗性に優れた肉盛用銅合金粉末。また、上記組成に加えて、Mo : 5 % 以下、B : 2 % 以下、さらに加えて、P : 2 % 以下、V : 4 % 以下を含む肉盛用銅合金粉末、およびそれを用いたバルブシート。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

質量%で、

Ni : 7 ~ 20 %、

Fe + Co : 10 % 以下、

Si : 2 ~ 5 %、

S : 0 . 1 ~ 2 %、

Mn : 1 ~ 10 %、

残部 Cu および不可避免的不純物からなることを特徴とするクラッド性および耐摩耗性に優れた肉盛用銅合金粉末。

10

【請求項 2】

質量%で、Mo : 5 % 以下、B : 2 % 以下を含むことを特徴とする請求項 1 に記載のクラッド性および耐摩耗性に優れた肉盛用銅合金粉末。

【請求項 3】

質量%で、P : 2 % 以下、V : 4 % 以下を含むことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のクラッド性および耐摩耗性に優れた肉盛用銅合金粉末。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 に記載の肉盛用銅合金粉末を用いて作製したバルブシート。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、クラッド性、耐摩耗性および仕上げ性に優れたレーザー肉盛用銅合金粉末に関し、特に、自動車エンジン用アルミ製シリンダのヘッド部分におけるバルブとの摩耗に耐える、レーザー肉盛りによる基材にクラッドするバルブシート用レーザー肉盛用銅合金粉末およびそれを用いたバルブシートに関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、金属基体上にレーザ、プラズマアークや電子ビームなどの高エネルギー密度の加熱源を用いて、しかも自動的に粉末を肉盛溶接する技術が進歩している。特に、レーザパワーの高出力化に伴って、レーザ粉末肉盛技術の工業的な適用が活発となっている。

30

一方、自動車エンジン等のバルブシートには、Fe 基粉末焼結材が主に使用され、これをシリンダヘッドに圧入しバルブによる摩耗を抑制している。このような焼結バルブシートと比較し、放熱性、薄肉性に優れたレーザー肉盛バルブシートとして、レーザ粉末肉盛溶接する際、ビード形状が良好で、融合不良等の欠陥が発生せず、また、粉末製造に支障を来すことのない範囲でCu 基合金に有効な微量の添加元素および微量の酸素を含有させたものとして、例えば特許第 2 9 8 4 3 4 4 号公報（特許文献 1）が開示されている。

【0003】

すなわち、Ni : 10 ~ 40 %、Fe : 20 % 以下、Co : 20 % 以下、Si : 0 . 1 ~ 6 %、Mo または / および W : 20 % 以下、B : 0 . 5 % 以下、Al、Y、ミッシュメタル、Ti、Zr、Hf のうちの 1 種又は 2 種以上の合計が 0 . 01 ~ 0 . 1 %、O : 0 . 01 ~ 0 . 1 % を含有することを特徴とするレーザ肉盛用 Cu 基合金粉末にある。

40

また、特許第 3 3 0 5 7 3 8 号公報（特許文献 2）には、質量%で、Ni : 5 ~ 30 %、Si : 0 . 5 ~ 5 %、B : 0 . 5 ~ 3 %、Co : 2 ~ 30 %、残部 Cu および不可避免的不純物からなり、Ni、Si、B、Co の合計含有量が 60 % を超えない耐摩耗性に優れた肉盛銅基合金。さらに、加えて Pb : 2 ~ 20 %、Sn : 3 ~ 15 %、Zn : 3 ~ 30 % を含む肉盛銅基合金が開示されている。

【0004】

【特許文献 1】特許第 2 9 8 4 3 4 4 号公報

【特許文献 2】特許第 3 3 0 5 7 3 8 号公報

【発明の開示】

50

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

自動車エンジン等のバルブシートにはFe基粉末焼結材が主に使用されており、これをシリンダヘッドに圧入しバルブによる摩耗を抑制している。このような焼結バルブシートと比較し、放熱性、薄肉性に優れたレーザー肉盛銅合金バルブシートとして上記特許文献に示されている。しかしながら、上述した特許文献1によると、Co, Mo, W, Fe, Crは耐摩耗性を向上させる成分として出来るだけ多く含有させることが望ましいとしている。しかし、これら元素を一定量以上含むことにより、肉盛層は2液相分離し100μm近い粗大粒子が析出する。この粗大粒子により表面仕上性が悪くなると言う問題がある。さらに、Ni, Co, Fe等の高融点合金元素が多量に入ることにより溶湯の粘性が高くなり肉盛性（クラッド性）が悪いという問題がある。

【0006】

また、珪化物や硼化物などの硬質相を析出させ耐摩耗性を改善した銅合金においても、銅基マトリックスが相手材と凝着することにより摩耗が起こる。特に、自動車エンジンのバルブシートのように高温下においてはCu自体の融点がFeやNiと比較して低温であることから、銅基マトリックスの軟化が著しく、凝着摩耗も顕著となる傾向がある。このような凝着摩耗に対し、特許文献2においては、Pb添加による固体潤滑作用の付与、Zn, Sn添加による優先酸化により、それぞれ凝着を抑制する方法が開示されている。しかしながら、Pbは環境負荷物質であることから使用することは好ましくなく、一方、Zn, Snの優先酸化については、使用環境によっては酸化皮膜が脱落することにより、凝着の抑制が不十分となる場合がある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上述したような問題を解消するために、発明者らは鋭意開発を進めた結果、MnS均一分散による自己潤滑性の付与、およびFe, Co合計添加量の制限による粗大粒子の抑制、Mo, B, V, P添加による硬度向上と、添加量上限を規制することによる良好な肉盛性の維持および粉末作製時の溶け残り防止を図り、高硬度および良好な肉盛性を有するCu-Ni-Si系基地組成からなる肉盛用銅合金粉末を提供することにある。

【0008】

その発明の要旨とするところは、

- (1) 質量%で、Ni: 7~20%、Fe+Co: 10%以下、Si: 2~5%、S: 0.1~2%、Mn: 1~10%、残部Cuおよび不可避免的不純物からなることを特徴とするクラッド性および耐摩耗性に優れた肉盛用銅合金粉末。
- (2) 質量%で、Mo: 5%以下、B: 2%以下を含むことを特徴とする前記(1)に記載のクラッド性および耐摩耗性に優れた肉盛用銅合金粉末。
- (3) 質量%で、P: 2%以下、V: 4%以下を含むことを特徴とする前記(1)または(2)に記載のクラッド性および耐摩耗性に優れた肉盛用銅合金粉末。
- (4) 前記(1)~(3)に記載の肉盛用銅合金粉末を用いて作製したバルブシートにある。

【発明の効果】

【0009】

以上述べたように、本発明によるCu基合金粉末は、クラッド性、耐摩耗性、仕上性に優れたレーザーなどを熱源とした肉盛バルブシート用原料粉末であって、特にレーザー粉末肉盛を行うに際して、良好なビードが得られ、しかも、安定で効率のよい肉盛部品、例えば自動車エンジンの高性能のバルブシートを製造することができる極めて優れた効果を奏するものである。

【0010】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の第1の特徴は、高温での摩耗環境において凝着摩耗を起こしやすい銅合金において、自己潤滑性を有するMnSを均一分散させていることにある。この点についての本発

明における合金系のポイントを以下に説明する。SはCu溶湯に対し均一な液相を形成しない。従って、銅合金中にMnSのような硫化物を均一分散させることは非常に困難である。そこで、Cuと全濃度域において、液相、固相で完全に溶け合い、かつSとも融点の低い液相を形成するNiを添加することにより、肉盛性を劣化させることなくSをCu(-Ni)溶湯に均一に溶かし込み、合金中の硫化物を均一分散させることができる。

【0011】

自己潤滑性を有する硫化物としては、 MoS_2 、 WS_2 などが一般的であるが、Mo、WはCuに対し偏晶型の形態図を有していることから、溶湯の融点を著しく上昇させ肉盛性を劣化させる。また、Mo、WはCuの硫化物とほぼ同等の硫化物標準生成自由エネルギーであるため、銅合金中で純粋に MoS_2 、 WS_2 としては存在できない(例えば、金属データブック 日本金属学会編 改訂3版 丸善 P97「硫化物の標準生成自由エネルギー-温度図」)。そこで、Cuに対して融点を著しく上昇させることなく、CuやNiより硫化物を生成しやすく、かつ自己潤滑性を有する硫化物を生成するMnを添加することで、銅合金中に自己潤滑性を有するMnSを均一分散させることができる。また、ガスアトマイズ等の急凝固による粉末作製時に、詳細は定かではないが、添加したMn、Sの一部が粉末表面に薄い皮膜を形成し、レーザー肉盛時にレーザーの吸収率を向上させることにより、基材との溶着性が改善される。

【0012】

本発明の第2の特徴は、仕上性(機械加工性)を改善していることである。Fe、Coは銅合金の硬さを向上させる効果があるが、Cuに対し包晶型の状態図を有し、他の元素との反応性の兼ね合いにより過剰添加すると第2液相を形成する。第2液相はCu溶湯に対し凝固点が高く、高温で粗大に晶出するため、凝固した際の合金の仕上性を劣化させる。特に $15\mu\text{m}$ 以上の粒子が存在すると仕上性が劣化する。従って、Fe、Co合計添加量を制限することにより粗大粒子を制御し仕上性を改善する。

【0013】

本発明の第3の特徴は、高硬度と良好な肉盛性をバランスよく実現するCu-Ni-Si系基地を有していることである。Cu-Ni-Si系合金としてはコルソン合金として知られている高強度銅合金であり、Ni、Si量を増加させることでNi系珪化物を析出させ硬度を向上させるが、過剰に添加することにより肉盛層にクラックが発生するなど肉盛性が劣化する。また、Niに関してはSをCu溶湯に溶かし込むために重要な役割を果たしている。

本発明の第4の特徴は、Mo、B、V、P添加により、さらに硬度、耐摩耗性を改善でき、かつ添加量の上限を規制することによる良好な肉盛性の維持と粉末作製時の溶け残り防止を図ることにある。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

次に、本発明についての成分組成の限定理由について述べる。

Ni: 7~20%

Niは、本発明合金においてSを溶湯へ溶かし込み、かつCu-Ni-Si系基地中でNi系珪化物を形成し耐摩耗性を向上させるための必須元素である。しかし、7%未満ではSの溶湯への溶け込みが十分でなく、Cu-Ni-Si系基地の硬さも十分でない。また、20%を超えて添加するとCu-Ni-Si系基地において初晶となるCu基fcc相の凝固点を上昇させビード形状を劣化させるため、その上限を20%とした。

【0015】

Si: 2~5%

Siは、本発明合金において主にCu-Ni-Si系基地中でNi系珪化物を形成し、耐摩耗性を向上させるための必須元素である。しかし、2%未満では耐摩耗性の改善が十分でない。また、5%を超えて添加すると合金を脆化させ肉盛層にクラックが発生するため、その上限を5%とした。

【0016】

10

20

30

40

50

S : 0 . 1 ~ 2 %

S は、本発明合金において自己潤滑性を有する M n S を析出させ、耐摩耗性を改善させるための必須元素である。しかし、0 . 1 % 未満では耐摩耗性の改善が十分でなく、また、2 % を超えると肉盛時に割れが発生する。この割れは N i - S の低融点共晶反応による凝固割れと推測される。従って、その上限を 2 % とした。

【 0 0 1 7 】

M n : 1 ~ 1 0 %

M n は、本発明合金において自己潤滑性を有する M n S を析出させ、耐摩耗性を改善させるための必須元素である。しかし、1 % 未満では耐摩耗性の改善が十分でない。また、10 % を超えるとビード形状の縦 / 横比を増大させる。また、S と反応しなかった一部の M n は C u - N i - S i 系基地中の C u 基 f c c 相に主に固溶され硬度向上にも寄与する。従って、その上限を 1 0 % とした。

10

【 0 0 1 8 】

F e + C o : 1 0 % 以下

F e および C o は、共に C u に対し包晶型の状態図を有しており、本発明合金中での作用もほぼ似ていることから合計添加量として扱うことができる。F e , C o は本発明合金中において主に C u - N i - S i 系基地中で N i と共に珪化物を形成し、残りは C u 基 f c c 相に固溶し基地硬度を向上させる。ただし、合計添加量が 1 0 % を超えると合金中に粗大粒子を形成し仕上性が劣化する。従って、その上限を 1 0 % とした。好ましくは 1 ~ 6 % とする。

20

【 0 0 1 9 】

M o : 5 % 以下、B : 2 % 以下

M o 、B は共に合金の硬さを向上させて耐摩耗性を向上させる。特に同時添加した場合、M o 系硼化物が析出し効果的である。しかし、M o は 5 % を超えて添加すると粉末作製時に溶湯中で溶け残ってしまう。また、粗大粒子を形成し仕上性を劣化させるため、その上限を 5 % とした。また、B は 2 % を超えて添加すると肉盛ビード断面形状の縦と横の長さの比 (縦 / 横比) が増大する。従って、その上限を 2 % とした。

【 0 0 2 0 】

P : 2 % 以下、V : 4 % 以下

P , V は、共に合金の硬さを向上させて耐摩耗性を向上させる。特に同時添加すると V 系燐化物が析出し効果的である。しかし、V は 4 % を超えて添加すると粉末作製時に溶湯中で溶け残ってしまう。また、粗大粒子を形成し仕上性を劣化させる。従って、その上限を 4 % とした。また、P は 2 % を超えて添加すると肉盛層にクラックを生じる。従って、その上限を 2 % とした。

30

【 実施例 】

【 0 0 2 1 】

以下、本発明について実施例によって具体的に説明する。

アルミナ坩堝にて表 1 に示す組成に秤量した 1 . 2 k g の母材を真空誘導溶解し、1 6 0 0 にて坩堝底の 3 m m ノズルから出湯した。出湯直後に 4 M P a の A r ガスにて、予め A r 置換しておいたタンク内にアトマイズ (フリーフォール方式) し供試粉末を作製した。この粉末を 1 5 0 / 6 3 μ m に分級した後、幅 4 m m 、深さ 2 m m の溝を付けた A l 基材上に直線状 (形状、ビード形状の評価) および円環状 (クラックの有無、耐摩耗性、仕上性の評価) にレーザ肉盛した。この円環状の肉盛部をバルブシート形状に切削、研磨加工した。さらに、このバルブシートを用いて単体リグ摩耗試験を行なった。以下に、各評価の方法と判定基準を示す。また、評価結果を表 2 に示す。

40

【 0 0 2 2 】

【表 1】

表 1

No	化 学 成 分 (mass%)											備考
	Ni	Fe	Co	Si	Mn	S	Mo	B	V	P	Cu	
1	8	2	2	2.5	10	0.5	—	—	—	—	残部	本 発 明 例
2	15	1	2	3	1	0.1	—	1	—	—	残部	
3	20	—	—	2	4	2	—	—	—	—	残部	
4	17	—	—	4.5	1	0.3	—	—	—	—	残部	
5	10	6	3	2.5	1	0.1	—	—	—	—	残部	
6	10	—	—	3	1	0.3	3	1.5	—	—	残部	
7	10	—	—	3	1	0.3	—	—	3	1.5	残部	
8	7	3	3	3	1	0.3	5	—	—	—	残部	
9	9	6	4	2.5	1	0.3	0.5	—	1	—	残部	
10	13	—	—	5	1	0.3	—	2	2	—	残部	
11	9	2	2	2.5	—	—	—	—	—	—	残部	比 較 例
12	15	—	—	3	3	<u>3</u>	—	—	—	—	残部	
13	<u>25</u>	3	—	3	<u>12</u>	1	—	—	—	—	残部	
14	<u>5</u>	2	2	<u>1.5</u>	3	0.3	—	—	—	—	残部	
15	11	<u>5</u>	<u>7</u>	3	3	0.5	—	—	—	—	残部	
16	15	3	5	<u>6</u>	3	0.5	—	—	—	—	残部	
17	12	2	2	2.5	1	0.3	<u>6</u>	<u>3</u>	—	—	残部	
18	12	2	2	2.5	1	0.3	—	—	<u>5</u>	<u>3</u>	残部	

注1) アンダーラインは本発明条件範囲外

【0023】

(1) レーザー肉盛条件

- ・ A1 基材：JIS AC2B に溶体化処理を施したもの
- ・ レーザ出力：1.5kW
- ・ レーザ形：1.8×4mm 矩形
- ・ 粉末供給量：50g/min
- ・ 処理速度：8mm/sec
- ・ 雰囲気：Ar ガス (70L/min)

【0024】

(2) 評価項目

(a) 母材の溶け残りの有無

：なし

×：あり

(b) アトマイズ時の閉塞 (坩堝中で溶解した母材が全量出湯できたかどうかで評価)

：ノズル閉塞なし

10

20

30

40

50

× : アトマイズ中にノズル閉塞し全量出湯不可

【 0 0 2 5 】

(c) 粗大硬質相の有無 (肉盛ビード断面を研磨して光学顕微鏡にて観察)

: 直径 1 5 μ m 以上の粗大な硬質相なし

× : 直径 1 5 μ m 以上の粗大な硬質相あり

(d) 粉末硬さ

- 1 5 0 / + 6 3 μ m に分級した粉末を樹脂埋めしマイクロビッカースにて測定 (荷重 : 1 0 0 g 、 n = 1 0 の平均値)

【 0 0 2 6 】

(e) 形状 (直線状肉盛ビード頂上部の凹凸)

10

直線状肉盛ビード頂上部を表面粗さ計で測定 (J I S B 0 6 0 1 に準拠)

: 断面曲線の最大の高さ R y 0 . 5 m m

× : R y 0 . 5 m m

(f) ビード形状

直線状肉盛ビードの断面を研磨し光学顕微鏡にて観察し、ビード形状の縦横比で評価

○ : 高さ / 幅 0 . 6 0

× : 高さ / 幅 > 0 . 6 0

【 0 0 2 7 】

(g) クラックの有無

円環状肉盛ビードの外観観察によりクラックの有無を評価

20

: クラックなし

× : クラックあり

(h) 耐摩耗性

3 5 0 加熱、3 0 0 0 r p m、4 . 5 h、大気中にて単体リグ試験を行い、バルブシート表面の摩耗深さにて評価

○ : 摩耗高深さ 2 0 μ m

× : 摩耗高深さ > 2 0 μ m

【 0 0 2 8 】

(i) 仕上性

円環状肉盛ビードをバルブシート状に研磨した後の表面粗さで評価

30

○ : 表面粗さ R a 0 . 2 μ m

× : 表面粗さ R a > 0 . 2 μ m

【 0 0 2 9 】

【表 2】

表 2

No	粉 末 製 造 性				レーザー肉盛性			耐 摩 耗 性	仕 上 性	備 考
	母材溶け残 りの有無	アトマイズ 時の閉塞	粗大硬質相 の有無	粉末硬さ (HV)	形 状	ビード 形状	クラック の有無			
1	○	○	○	275	○	○	○	○	○	本 発 明 例
2	○	○	○	250	○	○	○	○	○	
3	○	○	○	224	○	○	○	○	○	
4	○	○	○	299	○	○	○	○	○	
5	○	○	○	253	○	○	○	○	○	
6	○	○	○	238	○	○	○	○	○	
7	○	○	○	235	○	○	○	○	○	
8	○	○	○	255	○	○	○	○	○	
9	○	○	○	219	○	○	○	○	○	
10	○	○	○	311	○	○	○	○	○	
11	○	○	○	231	○	○	○	×	○	比 較 例
12	○	○	○	187	○	○	×	○	○	
13	○	○	○	243	×	×	○	○	○	
14	○	○	○	193	○	○	○	×	○	
15	○	○	×	203	○	×	○	○	×	
16	○	○	○	220	○	×	×	○	○	
17	×	×	×	233	×	×	×	○	×	
18	×	×	×	239	×	×	×	○	×	

10

20

30

【0030】

表 2 に示すように、No. 1 ~ 10 は本発明例であり、No. 11 ~ 18 は比較例である。No. 1 ~ 10 の本発明例のレーザ粉末肉盛用 Cu 基合金粉末は、通常のガスアトマイズ法で問題なく合金粉末を製造出来る組成であり、この粉末を用いてレーザ粉末肉盛を行なうと、ビード形状が良好で、レーザ粉末肉盛性が良好である。また、形状も良く、クラックの発生もなく、アトマイズ時の閉塞もなく、かつ直径 15 μ m 以上の粗大硬質相もなく、粉末硬さ HV 200 以上の極めて優れた肉盛用銅合金粉末を得ることが出来ること

40

【0031】

一方、比較例 No. 11 は、Mn および S が添加されていないために、耐摩耗性が劣る。比較例 No. 12 は、S 含有量が高いために、クラックが発生した。また、粉末硬さが低い。比較例 No. 13 は、Ni 含有量が高く、かつ Mn 含有量が高いために、レーザ肉盛形状が悪く、かつビード形状が劣る。比較例 No. 14 は、Ni および Si 含有量が高いために、耐摩耗性が劣る。また、粉末硬さが低い。

【0032】

比較例 No. 15 は、Fe と Co の合計含有量が高いために、粗大硬質相が存在し、ビード形状および仕上性が悪い。比較例 No. 16 は、Si 含有量が高いために、ビード形

50

状が悪く、かつクラックの発生が見られた。比較例 No. 17 は、Mo、B の含有量が高いために、粉末製造性およびレーザ肉盛性のいずれも劣る。また、仕上性も劣る。比較例 No. 18 は、V および P 含有量が高いため、粉末製造性およびレーザ肉盛での形状およびビード形状が悪い。また、仕上性も劣る。

特許出願人 山陽特殊製鋼株式会社 他 1 名
代理人 弁理士 椎 名 彊

フロントページの続き

- (72)発明者 阿佐美 誠
埼玉県和光市中央一丁目4番1号 株式会社本田技研研究所内
- (72)発明者 露無 崇志
埼玉県和光市中央一丁目4番1号 株式会社本田技研研究所内