

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3853100号
(P3853100)

(45) 発行日 平成18年12月6日(2006.12.6)

(24) 登録日 平成18年9月15日(2006.9.15)

(51) Int.Cl.		F I	
C 2 2 C	9/06	(2006.01)	C 2 2 C 9/06
B 2 3 K	35/30	(2006.01)	B 2 3 K 35/30 3 4 O Z
C 2 2 C	9/05	(2006.01)	C 2 2 C 9/05

請求項の数 12 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願平11-23277	(73) 特許権者	000006183
(22) 出願日	平成11年1月29日(1999.1.29)		三井金属鉱業株式会社
(65) 公開番号	特開平11-310837		東京都品川区大崎1丁目11番1号
(43) 公開日	平成11年11月9日(1999.11.9)	(73) 特許権者	000003997
審査請求日	平成12年3月27日(2000.3.27)		日産自動車株式会社
審査番号	不服2003-12167(P2003-12167/J1)		神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地
審査請求日	平成15年6月30日(2003.6.30)	(74) 代理人	100102141
(31) 優先権主張番号	特願平10-45831		弁理士 的場 基憲
(32) 優先日	平成10年2月26日(1998.2.26)	(72) 発明者	二 宮 隆 二
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		埼玉県上尾市原市1333-2 三井金
			属鉱業株式会社総合研究所 内
		(72) 発明者	尾 城 武 司
			埼玉県上尾市原市1333-2 三井金
			属鉱業株式会社総合研究所 内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】耐摩耗性に優れた銅合金

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

レーザ肉盛用粉末素材に用いられる銅合金であって、

質量％で、Ni：6～9％と、Si：1～5％と、Mo、W、Ta、Nb及びVから成る群より選ばれた少なくとも1種：1～5％と、残部Cu及び不純物とから成る組成を有することを特徴とする耐摩耗性に優れた銅合金。

【請求項2】

更にFe：0.5～1.5％を含むことを特徴とする請求項1に記載の耐摩耗性に優れた銅合金。

【請求項3】

更にCr：1～5％を含むことを特徴とする請求項2に記載の耐摩耗性に優れた銅合金。

【請求項4】

更にAl：0.5～0.9％を含み、且つFe：0.5～1.5％、Cr：1～5％の少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項1に記載の耐摩耗性に優れた銅合金。

【請求項5】

更にCo：5～15％を含むことを特徴とする請求項4に記載の耐摩耗性に優れた銅合金。

【請求項6】

更にP：0.1～1.0％を含み、且つFe：0.5～1.5％、Cr：1～5％の少

10

20

なくとも１種を含むことを特徴とする請求項１に記載の耐摩耗性に優れた銅合金。

【請求項７】

更にMn：１～１０％を含むことを特徴とする請求項６に記載の耐摩耗性に優れた銅合金。

【請求項８】

更にミッシュメタルを含む希土類金属の少なくとも１種：０．０１～０．１％を添加したことを特徴とする請求項７に記載の耐摩耗性に優れた銅合金。

【請求項９】

請求項１～８のいずれか１つの項に記載の耐摩耗性に優れた銅合金を用いて成るレーザー肉盛用粉末素材を用いてレーザー肉盛したバルブシート部を有することを特徴とするシリンダーヘッド。 10

【請求項１０】

レーザー肉盛用粉末素材に用いられる銅合金であって、

質量％で、Ni：９～１５％と、Si：１～５％と、Mo、W、Ta、Nb及びVから成る群より選ばれた少なくとも１種：１～５％と、Al：０．５～０．９％と、P：０．３～１．０％と、Mn：２～１０％と、ミッシュメタルを含む希土類金属の少なくとも１種：０．０５～０．１％と、残部Cu及び不純物とから成る組成を有することを特徴とする耐摩耗性に優れた銅合金。

【請求項１１】

請求項１０に記載の耐摩耗性に優れた銅合金を用いて成るレーザー肉盛用粉末素材を用いてレーザー肉盛したバルブシート部をレーザー肉盛したことを特徴とするシリンダーヘッド。 20

【請求項１２】

珪化物から成る硬質析出物が分散した組織を有することを特徴とする請求項１～８のいずれか１つの項又は請求項１０に記載の耐摩耗性に優れた銅合金。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、耐摩耗性に優れた銅合金及びシリンダーヘッドに関し、特に、エンジン用摺動部材、例えば、バルブシート（弁座）等へのレーザー肉盛り用粉末素材として好適な耐摩耗性に優れた銅合金及びシリンダーヘッドに関するものである。 30

【０００２】

【従来の技術】

従来のこの種の肉盛り用粉末素材としては、例えば、先に発明したものとして、質量％で、Ni：１０～３０％、Si：０．５～５．０％、およびMo、W、Ta、Nb、Vの少なくとも１種：２．０～１５．０％を含み、さらには場合により、Fe：２．０～１５．０％、Cr：１．０～１０．０％の少なくとも１種の添加と、ミッシュメタル：０．０１～０．１％、P：０．１～１．０％の少なくとも１種の添加と、さらにはMn：１．０～１０．０％の添加と、さらにはB：０．５～３．０％の添加を適宜行い、残部Cuおよび不純物からなる組成を有した材料があった。

【０００３】 40

【発明が解決しようとする課題】

この材料系のものにおいては、耐摩耗性を損なうことなくそれなりに生産性の高い銅合金組成が得られるものの、生産性をさらに高めるためには、肉盛り後に散発的に形成されるマイクロクラックの発生を抑制させる必要性があるという課題があった。

【０００４】

【発明の目的】

本発明は、このような従来の課題にかんがみてなされたものであって、その狙いとするところは、実際のシリンダーヘッドのバルブシート部への銅合金のレーザービーム等による肉盛りにおいて、耐摩耗性を損なうことなく著しく生産性の高い銅合金組成を見いだすことにある。 50

【 0 0 0 5 】

【課題を解決するための手段】

そこで、本発明者らは、種々の材料組成系を用いた実験解析結果に基づき、耐摩耗性を維持しながら肉盛り後に散発的に形成されるマイクロクラックの発生を抑制するためには、銅合金組成としてニッケル（Ni）、鉄（Fe）、クロム（Cr）含有量をできる限り減少させることが非常に有効であることを見いだした。さらには、このような組成系において、先に発明したものでは生産性に悪影響が認められたアルミニウム（Al）やコバルト（Co）を添加しても、生産性を大幅に落とさずに耐摩耗性を向上できることが明らかになった。このように、ニッケル（Ni）、シリコン（Si）と、モリブデン（Mo）、タングステン（W）、タンタル（Ta）、ニオブ（Nb）、バナジウム（V）の少なくとも1種を含んだ銅合金を基本組成として、望ましくは、鉄（Fe）、クロム（Cr）、アルミニウム（Al）、コバルト（Co）、リン（P）、マンガン（Mn）、ミッシュメタル（Mm）ないしは希土類金属（REM）を添加することにより、そしてまた、場合によっては珪化物からなる硬質析出物が分散した組織を有するものとするにより、上記課題を達成できることを見い出した。

10

【 0 0 0 6 】

即ち、本発明の耐摩耗性に優れた銅合金は、レーザ肉盛用粉末素材に用いられる銅合金であって、質量％で、Ni：6～9％と、Si：1～5％と、Mo、W、Ta、Nb及びVから成る群より選ばれた少なくとも1種：1～5％と、残部Cu及び不純物とから成る組成を有することを特徴とする。

20

【 0 0 0 7 】

また、本発明の耐摩耗性に優れた銅合金の好適形態は、質量％で、Ni：6～9％と、Si：1～5％と、Mo、W、Ta、Nb及びVから成る群より選ばれた少なくとも1種：1～5％と、更にFe：0.5～1.5％を含むことを特徴とする。

【 0 0 0 8 】

更に、本発明の耐摩耗性に優れた銅合金の他の好適形態は、質量％で、Ni：6～9％と、Si：1～5％と、Mo、W、Ta、Nb及びVから成る群より選ばれた少なくとも1種：1～5％と、Fe：0.5～1.5％を含み、更にCr：1～5％を含むことを特徴とする。

【 0 0 0 9 】

更にまた、本発明の耐摩耗性に優れた銅合金の更に他の好適形態は、質量％で、Ni：6～9％と、Si：1～5％と、Mo、W、Ta、Nb及びVから成る群より選ばれた少なくとも1種：1～5％と、更にAl：0.5～0.9％を含み、且つFe：0.5～1.5％、Cr：1～5％の少なくとも1種を含むことを特徴とする。

30

【 0 0 1 0 】

また、本発明の耐摩耗性に優れた銅合金の他の好適形態は、質量％で、Ni：6～9％と、Si：1～5％と、Mo、W、Ta、Nb及びVから成る群より選ばれた少なくとも1種：1～5％と、Al：0.5～0.9％を含み、且つFe：0.5～1.5％、Cr：1～5％の少なくとも1種と、更にCo：5～15％を含むことを特徴とする。

【 0 0 1 1 】

更に、本発明の耐摩耗性に優れた銅合金の更に他の好適形態は、質量％で、Ni：6～9％と、Si：1～5％と、Mo、W、Ta、Nb及びVから成る群より選ばれた少なくとも1種：1～5％と、更にP：0.1～1.0％を含み、且つFe：0.5～1.5％、Cr：1～5％の少なくとも1種を含むことを特徴とする。

40

【 0 0 1 2 】

更にまた、本発明の耐摩耗性に優れた銅合金の他の好適形態は、質量％で、Ni：6～9％と、Si：1～5％と、Mo、W、Ta、Nb及びVから成る群より選ばれた少なくとも1種：1～5％と、P：0.1～1.0％を含み、且つFe：0.5～1.5％、Cr：1～5％の少なくとも1種と、更にMn：1～10％を含むことを特徴とする。

【 0 0 1 3 】

50

また、本発明の耐摩耗性に優れた銅合金の更に他の好適形態は、質量%で、Ni：6～9%と、Si：1～5%と、Mo、W、Ta、Nb及びVから成る群より選ばれた少なくとも1種：1～5%と、P：0.1～1.0%を含み、且つFe：0.5～1.5%、Cr：1～5%の少なくとも1種と、Mn：1～10%と、更にミッシュメタルを含む希土類金属の少なくとも1種：0.01～0.1%を含むことを特徴とする。

【0014】

更に、本発明の他の耐摩耗性に優れた銅合金は、レーザ肉盛用粉末素材に用いられる銅合金であって、質量%で、Ni：9～15%と、Si：1～5%と、Mo、W、Ta、Nb及びVから成る群より選ばれた少なくとも1種：1～5%と、Al：0.5～0.9%と、P：0.3～1.0%と、Mn：2～10%と、ミッシュメタルを含む希土類金属の少なくとも1種：0.05～0.1%と、残部Cu及び不純物とから成る組成を有することを特徴とする。

10

【0015】

更にまた、本発明の耐摩耗性に優れた銅合金の好適形態は、珪化物から成る硬質析出物が分散した組織を有することを特徴とする。

【0016】

また、本発明のシリンダーヘッドは、上記銅合金を用いて成るレーザ肉盛用粉末素材を用いてレーザ肉盛したバルブシート部をレーザ肉盛したことを特徴とする。

【0017】

【発明の作用】

20

本発明の耐摩耗性に優れた銅合金は、上述した化学成分組成（質量%）を有するものであるが、以下に、その限定理由について述べる。

Ni（ニッケル）：6～15%

Niは耐摩耗性の向上に有用な元素であるが、9%以下の量に抑えることにより、レーザ等による肉盛り層に散発的に形成されるマイクロクラックの抑制に顕著な効果が認められる。また、P、Mn、ミッシュメタルを含む希土類金属のうちから選ばれる少なくとも1種を適量添加することにより、15%まではマイクロクラックをさほど増加させることなく材料硬さを高めることができ、それによって耐摩耗性をより一層向上できるものとなる。一方、NiはSiと硬質珪化物を析出するが、6%未満となると硬質珪化物の析出量が減少して耐摩耗性が悪化する。

30

【0018】

Si（ケイ素）：1～5%

Siは硬質珪化物の析出に必須の元素であり、これによって耐摩耗性を向上させるのに有用な元素であるが、1%未満では析出量が減少し、5%を超えても耐摩耗性はそれほど向上せず、むしろマイクロクラックが形成しやすくなるので好ましくない。

【0019】

Mo（モリブデン）、W（タングステン）、Ta（タンタル）、Nb（ニオブ）、V（バナジウム）の少なくとも1種：1～5%

Mo、W、Ta、Nb、VはそれぞれSiと共に前記Ni系硬質珪化物とは異なる塊状の硬質珪化物を析出して耐摩耗性を向上する作用を有するが、1%未満では析出量が減少し、5%を超えても耐摩耗性はそれほど向上せず、マイクロクラックが形成しやすくなるので好ましくない。

40

【0020】

Fe（鉄）：0.5～1.5%、Cr（クロム）：1～5%の少なくとも1種Feは0.5～1.5%、Crは1～5%の範囲で添加することにより耐摩耗性をより一層改善できる。そして、FeおよびCrともに、室温硬さと高温硬さを高めることにより、耐摩耗性を向上させるが、所定量未満ではその効果が顕著に認められず、所定量を超えても硬さの増加は小さい上にマイクロクラックが形成しやすくなるので好ましくない。

【0021】

Al（アルミニウム）：0.5～0.9%

50

A l は室温硬さを高めることにより耐摩耗性の向上を得ることができるが、0.5%未満ではその効果が小さく、0.9%を超えると高温硬さが著しく低下するだけでなく、マイクロクラックが著しく形成しやすくなるので好ましくない。

【0022】

C o (コバルト) : 5 ~ 15 %

C o は M o , W , T a , N b , V と同様に主に塊状の硬質珪化物を析出するが、主に高温硬さを高める効果があるのでとくにエキゾースト側のバルブシートの耐摩耗性向上に有効である。しかし、5%未満ではその効果が小さく、15%を超えるとマイクロクラックが形成しやすくなるので好ましくない。

【0023】

P (リン) : 0.1 ~ 1.0 %

P は粉末溶融時の粘度を低減させることで、レーザ等による肉盛り時の塊状の硬質珪化物を均一に析出させる結果、マイクロクラックの形成を抑制できる作用を有するが、0.1%未満ではその効果が小さく、場合によっては0.3%以上とするのが良いが、1.0%を超えるとその効果が見られなくなる傾向となる。

【0024】

M n (マンガン) : 1 ~ 10 %

M n についてもマイクロクラックの形成を抑制できる作用を有するが、1%未満ではその効果が小さく、場合によっては2%以上とするのが良いが、10%を超えるとその効果が見られなくなる傾向となる。

【0025】

M m (ミッシュメタル) を含む R E M (希土類金属) の少なくとも1種 : 0.01 ~ 0.1 %

M m ないしは R E M についてもマイクロクラックの形成を抑制できる作用を有するが、0.01%未満ではその効果が小さく、場合によっては0.05%以上とするのが良いが、0.1%を超えるとその効果が見られなくなる傾向となる。

【0026】

本発明に係わる耐摩耗性に優れた銅合金は、上述した化学成分組成を有するものであり、S i および珪化物形成元素の適量含有によって珪化物からなる硬質析出物が分散した組織を有するものであるようにし、これによって耐摩耗性のより一層の向上がもたらされるようにすることが望ましい。

【0027】

【発明の効果】

本発明による耐摩耗性に優れた銅合金は、レーザ肉盛用粉末素材に用いられる銅合金であって、質量%で、N i : 6 ~ 9 % と、S i : 1 ~ 5 % と、M o 、W 、T a 、N b 及び V から成る群より選ばれた少なくとも1種 : 1 ~ 5 % と、残部 C u 及び不純物とから成る組成を有するものであるから、耐摩耗性を損なうことなく、レーザ等による肉盛りにおける生産性を大幅に改善することが可能であるという著しく優れた効果がもたらされる。

また、F e : 0.5 ~ 1.5 % 、C r : 1 ~ 5 % の少なくとも1種を含むことによって、耐摩耗性をより一層改善することが可能である。

更に、A l : 0.5 ~ 0.9 % を含むことによって、室温硬さを高めることにより耐摩耗性をより一層向上することが可能である。

更にまた、C o : 5 ~ 15 % を含むことによって、高温硬さをより一層高めることが可能となり、例えば排気側バルブシートの耐摩耗性をさらに向上するのに有効である。

また、P : 0.1 ~ 1.0 % を添加することによって、マイクロクラックの形成のより一層の抑制に寄与するものとなる。更に、M n : 1 ~ 10 % を添加することによっても、マイクロクラックの形成のより一層の抑制に寄与するものとなる。更にまた、ミッシュメタルを含む希土類金属の少なくとも1種 : 0.01 ~ 0.1 % を添加することによってもマイクロクラックの形成のより一層の抑制に寄与するものになるという著しく優れた効果がもたらされる。

10

20

30

40

50

【0028】

同じく、本発明の他の耐摩耗性に優れた銅合金は、レーザ肉盛り用粉末素材に用いられる銅合金であって、質量％で、Ni：9～15％と、Si：1～5％と、Mo、W、Ta、Nb及びVから成る群より選ばれた少なくとも1種：1～5％と、Al：0.5～0.9％と、P：0.3～1.0％と、Mn：2～10％と、ミッシュメタルを含む希土類金属の少なくとも1種：0.05～0.1％と、残部Cu及び不純物とから成る組成を有するものであるから、マイクロクラックをさほど増加させることなく材料硬さを高めることが可能であるので、耐摩耗性をより一層向上させたものとするのが可能であると共に、レーザ等による肉盛りにおける生産性を大幅に改善することが可能であるという著しく優れた効果がもたらされる。

10

【0029】

更にまた、珪化物からなる硬質析出物が分散した組織を有するものとすることによって、耐摩耗性により一層優れた銅合金とすることが可能である。

また、このような耐摩耗性に優れた銅合金は、肉盛り用粉末素材であるものとするによって、例えば、バルブシート（弁座）等へのレーザ肉盛り用粉末素材として好適なものになるという著しく優れた効果がもたらされる。

【0030】

【実施例】

以下、本発明に係わる耐摩耗性に優れた銅合金の実施例について比較例と共に詳細に説明する。

20

【0031】

（実施例1～12，比較例1～11）

表1，表2に示す成分組成を有する本発明実施例1～12、比較例1～11の材料粉末を下記に示すプロセスにて作製して用意し、レーザ肉盛りによって実機のエンジンシリンダーヘッドのバルブシート部を形成した。

【0032】

まず、肉盛り用粉末は、以下のプロセスにて作製した。すなわち、高周波誘導炉を用い、黒鉛るつぼ内で各実施例1～12および比較例1～11の成分組成を有する銅合金溶湯を溶製し、各合金溶湯をるつぼ底部から流下させる間にガスを噴射するガスアトマイズによって粉末化し、脱水処理および脱ガス処理ならびに粒度調整を行うことによって、それぞ

30

【0033】

次いで、これらの粉末を出力5kWの炭酸ガスレーザを用いて、表3の肉盛り条件に基づき、JIS H 5202で制定するAC2A材よりなるアルミニウム合金製直列4気筒DOHC型エンジンシリンダーヘッドの吸気および排気バルブシート部の位置において加工した凹部、合計16箇所に、3mm以上の厚さで肉盛りを行った。そして、同一材料につき、各々100台分のシリンダーヘッド粗成形体を作製した。

【0034】

【表1】

区 分	化学成分組成 (重量%)													
	Ni	Si	Mo	W	Ta	Nb	V	Fe	Cr	Al	Co	P	Mn	REM*
実施例 1	6.1	4.8	4.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
実施例 2	7.4	2.5	2.0	3.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
実施例 3	8.2	3.3	—	2.5	2.4	—	—	—	—	—	—	—	—	—
実施例 4	8.9	2.6	—	—	0.4	0.6	2.0	1.5	—	—	—	—	—	—
実施例 5	9.0	2.4	—	—	0.8	1.5	0.5	1.3	2.5	—	—	—	—	—
実施例 6	8.5	2.7	—	1.5	—	1.5	0.7	—	4.4	0.9	—	—	—	—
実施例 7	9.0	2.6	—	—	—	1.9	2.2	1.5	—	0.5	10.2	—	—	—
実施例 8	6.8	2.5	1.2	—	1.3	1.8	—	1.2	—	—	—	0.12	—	—
実施例 9	7.7	2.4	1.4	1.2	—	1.3	1.1	0.5	4.8	—	—	0.22	1.2	—
実施例 10	6.4	1.4	1.2	1.3	1.1	—	1.4	1.2	1.0	0.8	5.4	40.96	2.2	0.08
実施例 11	6.3	2.6	2.1	1.2	1.0	—	0.7	1.4	4.6	0.6	14.5	0.97	5.4	0.08
実施例 12	7.4	2.8	1.5	0.5	1.2	1.4	0.4	1.1	5.0	0.7	8.2	0.95	9.5	0.07
備 考	REM* : 希土類金属としてLaを使用。													

【 0 0 3 5 】

【 表 2 】

区 分	化学成分組成 (重量%)													
	Ni	Si	Mo	W	Ta	Nb	V	Fe	Cr	Al	Co	P	Mn	REM*
比較例 1	5.3	0.9	1.3	—	—	1.4	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例 2	10.3	2.6	2.4	—	—	1.3	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例 3	7.6	2.6	0.2	0.2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例 4	8.8	5.6	0.7	1.5	2.5	1.6	0.3	—	—	—	—	—	—	—
比較例 5	9.3	2.5	1.5	—	—	—	—	2.1	6.4	—	—	—	—	—
比較例 6	8.2	2.4	1.3	1.4	—	0.5	—	1.4	4.2	1.3	—	—	—	—
比較例 7	7.8	2.6	1.2	2.5	—	—	—	1.5	4.4	0.7	16.4	—	—	—
比較例 8	11.0	2.4	4.1	—	—	—	—	1.4	3.2	—	—	0.04	0.3	0.004
比較例 9	10.2	5.5	4.0	2.1	—	—	—	1.3	4.4	—	—	1.97	10.3	0.08
比較例 10	9.3	2.6	3.5	—	—	—	—	0.7	4.5	—	—	0.8	11.4	0.18
比較例 11	12.2	3.2	—	—	—	1.5	—	—	—	1.2	10.5	—	—	—
備 考	REM* : 希土類金属としてLaを使用。													

【 0 0 3 6 】

【 表 3 】

10

20

30

40

肉盛り条件	
レーザ出力	5.0 kW
加工速度	1.0 m/min
シールドガス	アルゴンガス
シールドガス流量	20 ℓ/min

【0037】

10

次に、上記のごとくして得られたシリンダーヘッド粗成形体に機械加工を行って所定の寸法および表面粗さに仕上げた。ここで、同一材料のシリンダーヘッド20台分のバルブシート部320箇所加工面をカラーチェックによりマイクロクラックを中心とした肉盛り層の材料欠陥の有無を調べた。この結果、各材料において欠陥を発生したシート部の個数を表5、表6にまとめて示す。

【0038】

また、シート部の耐摩耗性との相関が大きい室温と高温(400)でのビッカース硬さも調べた。この結果も表5、表6に示す。

【0039】

続いて、材料欠陥の存在しないシリンダーヘッドを用いて実機エンジン試験を実施した。

20

【0040】

ここで、高温硬さがHv150未満と小さい実施例1～3と比較例1～4については、インテーク側にのみレーザ肉盛りを行った。実機エンジン試験条件を表4に示す。

【0041】

【表4】

実機エンジン試験条件	
使用エンジン種	1998cc直列4気筒DOHC型
使用燃料	レギュラー無鉛ガソリン
エンジン回転数	6000rpm
吸気バルブ材料	SUH11相当材
排気バルブ材料	SUH36相当材
エンジン負荷	4/4
試験時間	100h

30

エンジン試験終了後のバルブシートおよびバルブフェース部の摩耗深さを調べた。これらの測定結果を同じく表5、表6に示す。

【0042】

40

【表5】

区 分	クラック 個数	シート部硬さ (H v)		摩耗深さ (μm)			
		室温	4 0 0℃	インテークバルブ		エキゾーストバルブ	
				シート	フェース	シート	フェース
実施例 1	2	2 2 5	1 2 2	3 9	1 8	未実施	未実施
実施例 2	5	2 3 7	1 3 6	3 1	2 5	未実施	未実施
実施例 3	8	2 4 4	1 3 8	2 8	2 8	未実施	未実施
実施例 4	9	2 5 9	1 9 9	2 2	1 7	4 1	3 8
実施例 5	7	2 6 5	2 1 1	2 5	2 2	3 8	3 3
実施例 6	1 1	2 9 8	2 2 5	1 3	2 3	3 3	2 8
実施例 7	1 0	2 8 7	2 5 4	1 7	1 8	1 8	1 5
実施例 8	0	2 5 3	1 9 0	2 5	2 7	4 5	2 7
実施例 9	0	2 5 9	2 0 3	2 1	2 6	3 9	3 6
実施例 1 0	9	3 0 5	2 4 7	1 0	2 4	1 7	1 8
実施例 1 1	6	2 8 8	2 5 8	1 6	1 6	1 4	1 4
実施例 1 2	8	2 9 9	2 5 1	1 5	2 0	1 5	1 4
備 考	材料欠陥**：2 0 台のシリンダーヘッドのバルブシート 3 2 0 箇所中のマイクロクラックが認められたシート部。						

【 0 0 4 3 】

【表 6】

区 分	クラック 個数	シート部硬さ (H v)		摩耗深さ (μm)			
		室温	4 0 0℃	インテークバルブ		エキゾーストバルブ	
				シート	フェース	シート	フェース
比較例 1	2	1 8 8	1 0 3	9 6	6 8	未実施	未実施
比較例 2	7 5	2 4 1	1 4 2	3 3	4 2	未実施	未実施
比較例 3	5	1 9 1	1 3 0	7 9	5 7	未実施	未実施
比較例 4	8 8	2 5 4	1 4 5	3 8	3 5	未実施	未実施
比較例 5	8 4	2 6 8	2 1 8	2 4	2 0	3 7	3 0
比較例 6	9 8	3 1 0	1 9 7	3 2	4 0	6 0	7 2
比較例 7	7 2	2 8 6	2 6 6	3 5	3 7	4 8	5 8
比較例 8	6 9	2 6 2	2 1 3	3 8	3 9	5 2	6 1
比較例 9	1 6	2 7 3	2 2 9	3 9	4 8	4 4	5 5
比較例 1 0	4 8	2 5 8	2 0 1	3 7	4 4	4 3	5 4
比較例 1 1	9 4	2 7 7	2 0 8	4 5	4 3	4 9	5 6
備 考	材料欠陥**：2 0 台のシリンダーヘッドのバルブシート 3 2 0 箇所中のマイクロクラックが認められたシート部。						

【 0 0 4 4 】

これらの実験結果から、本発明の実施例 1 ~ 1 2 においては、マイクロクラックを発生したシート部の個数は最大でも 1 1 個と少なく、エンジン試験後のシート部および相手のバルブフェース部の摩耗量はいずれも少ない上に、シート部の摩擦摺動面の外観もほぼ平滑

であり、シール性を阻害するような摩耗痕や欠落ピットの発生は認められなかった。

【0045】

一方、Niの含有量が6%未満と少ない比較例1においては、室温硬さがHv200未満と著しく低く、シート材の耐摩耗性が不十分であるためにシート部の摩耗が著しく大きくなっていると共に、この摩耗粉の移着・剥離にともない相手のバルブフェース部の摩耗量もかなり大きくなっていた。

【0046】

また、Niの含有量が10%以上と多い比較例2においては、加工後のシート部の肉盛り層に多くのマイクロクラックが形成する上に、加工後のシート部に欠陥が見られなかったシリンダーヘッドについてエンジン試験を行ったにもかかわらず、試験後のシート部および相手バルブフェース部の摩耗量は実施例に比べて大きい傾向が見られた。

10

【0047】

さらに、Mo, Wの合計含有量が1%未満である比較例3においては、シート材の硬質の珪化物の析出量が少なく耐摩耗性の改善が不十分のためにやはりシート部の摩耗量が大きくリング状の溝が形成されるとともに、相手バルブフェース部の摩耗量も大きいものとなっていた。

【0048】

一方、Mo, W, Ta, Nb, Vの合計量が5%を超えている比較例4については、比較例2と同様に加工後のシート部の肉盛り層に多くのマイクロクラックが形成する上に、加工後のシート部に欠陥が見られなかったシリンダーヘッドについてエンジン試験を行ったにもかかわらず、試験後のシートおよび相手バルブフェース部の摩耗量は実施例に比べて大きい傾向が見られた。

20

【0049】

さらに、Fe含有量が1.5%を超え、Cr含有量が5%を超えた比較例5については、比較例2および4の結果と同様であった。また、Fe, Crを多めに添加することによる硬さや耐摩耗性の改善効果も認められないものであった。

【0050】

さらにまた、Alの含有量が0.9%を超えた比較例6についても、比較例2, 4, 5と同じ結果であったが、マイクロクラックの形成は最も顕著であった。さらには、高温硬さが低下することで、エキゾースト側のバルブシート摩耗量がかなり大きくなっていた。

30

【0051】

さらにまた、Coの含有量が15%を超えた比較例7についても、比較例2, 4, 5, 6と同じ結果であった。

【0052】

さらにまた、Ni, Si, Mo, Fe, Crの含有量が本発明の成分範囲内にある組成系にPを0.1%未満、Mnを1%未満とREMを0.01%未満加えた比較例8においては、耐摩耗性は改善されているものの、マイクロクラックの形成に対する著しい改善効果は認められなかった。

【0053】

逆に、Pが1.0%を超えて含有する比較例9においては、マイクロクラックの形成を減らす効果があるものの、その効果代も多少減少する上に耐摩耗性が大きく悪化してしまっていた。

40

【0054】

さらにまた、Mnの含有量が10%を超え、REMの含有量が0.1%を超えている比較例10についても、比較例8と同じような結果を生じてしまった。

【0055】

また、従来(特開平8-35027号)の組成範囲で作製した比較例11においては、マイクロクラックの形成が多く、今回の肉盛り条件下での生産性が著しく劣っている結果となった。

【0056】

50

(実施例 13 ~ 15 , 比較例 12)

表 7 に示す成分組成を有する本発明実施例 13 ~ 15 、比較例 12 の材料粉末を前述したと同じプロセスにて作製して用意し、レーザ肉盛りによって実機のエンジンシリンダーヘッドのバルブシート部を形成した。そして、このときのレーザ肉盛りについても前述したと同様に実施することによって、同一材料につき、各々 100 台分のシリンダーヘッド組成形体を作製した。

【 0057 】

【表 7 】

区 分	化学成分組成 (重量%)													
	Ni	Si	Mo	W	Ta	Nb	V	Fe	Cr	Al	Co	P	Mn	REM*
実施例13	12.1	2.8	—	—	—	0.5	1.5	1.2	1.9	0.9	—	0.5	—	—
実施例14	13.7	3.1	—	—	—	—	2.1	1.1	2.0	0.8	—	0.4	3.5	—
実施例15	15.0	3.0	—	—	—	—	2.5	1.0	1.8	0.8	—	0.8	2.5	0.08
比較例12	16.2	3.1	—	—	—	—	2.8	1.2	2.0	0.9	—	0.9	3.6	0.07
備 考	REM* : 希土類金属としてLaを使用。													

【0058】

次に、シリンダ - ヘッド組成形体に対して前述したと同様に仕上げ加工を行い、カラーチェックによりマイクロクラックを中心とした肉盛り層の材料欠陥の有無を調べた。

【0059】

10

20

30

40

50

また、前述したと同様にして室温を高温（４００）でのビッカース硬さを調べると共に、実機エンジン試験を実施して試験終了後のバルブシートおよびバルブフェース部の摩耗深さを調べた。これらの測定結果を表８に示す。

【表８】

区分	クラック 個数	シート部硬さ (Hv)		摩耗深さ (μm)			
		室温	４００℃	インテークバルブ		エキゾーストバルブ	
				シート	フェース	シート	フェース
実施例１３	１５	２８５	２３９	１２	１８	１２	１４
実施例１４	１７	２９２	２４５	８	１２	９	１１
実施例１５	１８	２９８	２５１	８	１０	８	１３
比較例１２	３６	３０５	２６８	７	１０	７	１２

【００６０】

これらの実験結果から、本発明の実施例１３～１５においては、マイクロクラックを発生したシート部の個数は少なく、エンジン試験後のシート部および相手のバルブフェース部の摩耗量はいずれも少ないうえに、シート部の摩擦摺動面の外観もほぼ平滑であり、シール性を阻害するような摩擦痕や欠落ピットの発生は認められなかった。

【００６１】

一方、Niの含有量が１６．２％と多い比較例１２においては、加工後のシート部の肉盛り層に多くのマイクロクラックが形成していた。

フロントページの続き

- (72)発明者 三 宅 行 一
埼玉県上尾市原市 1 3 3 3 - 2 三井金属鉱業株式会社総合研究所 内
- (72)発明者 加 納 眞
神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社 内
- (72)発明者 津 島 健 次
神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社 内
- (72)発明者 松 山 秀 信
神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社 内
- (72)発明者 鈴 木 健 司
神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社 内

合議体

審判長 長者 義久

審判官 高木 康晴

審判官 平塚 義三

- (56)参考文献 特開平 4 - 1 7 2 1 9 3 (J P , A)
特開平 6 - 1 5 4 8 2 (J P , A)
特開平 5 - 4 2 3 8 6 (J P , A)
特開平 6 - 1 0 0 8 1 (J P , A)
特開平 4 - 1 3 1 3 4 1 (J P , A)
特開平 4 - 2 4 6 1 4 2 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C22C 9/06

C22C 9/05

B23K35/30 340