

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 1 月 9 日(09.01.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/007278 A1

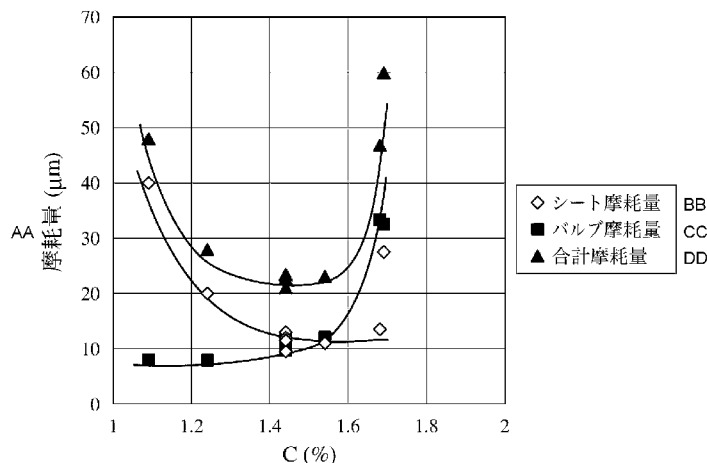
- (51) 国際特許分類:
C22C 38/00 (2006.01) *C22C 30/00* (2006.01)
B22F 5/00 (2006.01) *F01L 3/02* (2006.01)
C22C 27/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/068228
- (22) 国際出願日: 2013 年 7 月 3 日(03.07.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-152597 2012 年 7 月 6 日(06.07.2012) JP
- (71) 出願人: 株式会社リケン (KABUSHIKI KAISHA RIKEN) [JP/JP]; 〒1028202 東京都千代田区九段北 1 丁目 1 3 番 5 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 橋本 公明 (HASHIMOTO Kimiaki); 〒3608522 埼玉県熊谷市末広 4 丁目 1 4 番 1 号 株式会社リケン熊谷事業所内 Saitama (JP). 逸見 浩二 (HENMI Hiroji); 〒3608522 埼玉県熊谷市末広 4 丁目 1 4 番 1 号 株式会社リケン熊谷事業所内 Saitama (JP).
- (74) 代理人: 高石 橘馬 (TAKAISHI Kitsuma); 〒1620825 東京都新宿区神楽坂 6 丁目 6 7 神楽坂 F Nビル5階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: VALVE SEAT MADE OF IRON-BASE SINTERED ALLOY

(54) 発明の名称: 鉄基焼結合金製バルブシート

[図2]



AA... ABRASION WEAR (μm)
BB... ABRASION WEAR OF SEAT
CC... ABRASION WEAR OF VALVE
DD... TOTAL ABRASION WEAR

(57) Abstract: In order to provide a valve seat which is made of an iron-base sintered alloy having excellent abrasion resistance and machinability and which is usable in a diesel engine accommodating an output increase, the present invention comprises: using an intermetallic compound having a Vickers hardness (Hv) of 800 to 1200; and adjusting the contents of C and P in the composition of an iron-base sintered valve seat to 1.2 to 1.6 mass% and 0.80 to 1.35 mass% respectively.

(57) 要約: 高出力化に対応したディーゼルエンジンに使用することが可能な、優れた耐摩耗性及び被削性を有する鉄基焼結合金製バルブシートを提供するため、ビッカース硬さ Hv が 800~1200 の金属間化合物を使用し、且つ、鉄基焼結バルブシートの組成のうち、特に C 及び P について、質量%でそれぞれ 1.2~1.6% 及び 0.80~1.35% の範囲とする。

WO 2014/007278 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：鉄基焼結合金製バルブシート

技術分野

[0001] 本発明は、内燃機関のバルブシートに関し、特に高出力用の高負荷ディーゼルエンジンに使用可能な、耐摩耗性と被削性の両方に優れた鉄基焼結合金製バルブシートに関する。

背景技術

[0002] バルブシートは、内燃機関のシリンダヘッドに装着され、高温環境下でバルブにより繰り返し打撃を受けるため、その耐摩耗性、耐熱性などを向上させるべく種々の改良がなされている。特に高出力用の高負荷ディーゼルエンジンでは、環境対応のための燃焼効率の向上により金属接触を伴うバルブシート材料への負荷が益々強くなる傾向にあり、バルブシートには、幅広い使用温度において、従来にも増す耐摩耗性の向上が求められている。これまで、ディーゼルエンジン用バルブシートとして、例えば、特開昭61-19762には、熱負荷や機械的負荷に耐え、且つ耐摩耗性を確保するため、重量％で、C：1.0～3.0％、Si：0.2～1.0％、Cr：5.0～20％、Mo：0.5～2.0％、V：0.3～3.0％、B、P及びSの1種又は2種以上が合計で0.02～0.5％、残部が実質的にFeからなる基地中に、TiN粒子が気孔を除く部分の面積比で2～30％分散する窒化チタン粒子を分散した耐摩耗性焼結合金が開示されている。

[0003] しかしながら、TiNを分散させたものは、TiNが基地と密着性が高くないために脱落することにより、被削性が悪く加工が非常に困難になって、高コストな材料となってしまう。また、比較的相手材攻撃性が強いため、バルブを摩耗させてしまうという問題もある。すなわち、ディーゼルエンジン用バルブシートにおいては、被削性に加え、いわゆる相手材攻撃性も含めた耐摩耗性の向上が求められている。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 上記問題に鑑み、本発明は、高出力化に対応したディーゼルエンジンに使用する高い耐摩耗性及び優れた被削性を有する鉄基焼結合金製バルブシートを提供することを課題とする。

[0005] また、焼結合金は少なからず気孔を有しており、気孔の存在によりいわゆる断続切削を誘起し、工具に衝撃を与えて欠損や工具摩耗を促進させてしまう。従って、被削性を改善するには、焼結合金の緻密化も重要な側面となる。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者達は、鉄基焼結合金製バルブシートについて鋭意研究の結果、ビッカース硬さHvが800～1200の金属間化合物を使用し、且つ、鉄基焼結バルブシートの組成のうち、特にC及びPについて、質量%でそれぞれ1.2～1.6%及び0.80～1.35%の範囲とすることによって、耐摩耗性と被削性の両方に優れた鉄基焼結合金製バルブシートが得られることに想到した。

[0007] すなわち、本発明の鉄基焼結合金製バルブシートは、基地中に、平均粒径5～200 μ m、ビッカース硬さHv 800～1200の金属間化合物からなる硬質粒子を体積%で5～14%分散させた鉄基焼結合金製バルブシートであって、前記基地の組成がC、Si、Cr、Mo、V、P、並びに残部がFe及び不可避的不純物からなり、前記C及び前記Pは質量%で前記鉄基焼結バルブシートに対しC：1.2～1.6%、P：0.80～1.35%であることを特徴とする。前記基地の組成としては、質量%で、C：1.3～1.85%、Si：0.4～0.8%、Cr：10.0～13.0%、Mo：0.8～1.2%、V：1.7～2.2%、P：0.80～1.72%、並びに残部：Fe及び不可避的不純物からなるように配合した原料粉末を使用することが好ましい。

[0008] 前記硬質粒子は、Fe-Mo-Si合金及び／又はCr-W-Co-Fe合金からなることが好ましく、前記Fe-Mo-Si合金は、質量%で、Mo：40～70%、Si：0.4～2.0%、C：0.1%以下、並びに残部：Fe及び不可避的不純物、また前記Cr-W-Co-Fe合金は、質量%で、Cr：27～33%、W：22～28%、Co：8～12%、並びに残部：Fe及び不可避的不純物からなることがさらに好ましい。硬質粒子にFe-Mo-Si合金を選択した場合は、鉄基焼結バルブシートの組成のうち、Si、Cr、Mo、

Vが質量%で鉄基焼結バルブシートに対しSi : 0.5~0.9%、Cr : 8.0~11.0%、Mo : 5.0~10.0%、及びV : 1.4~1.9%であることがより好ましい。

[0009] また、液相焼結による緻密化に基づき、耐摩耗性と被削性の両方に優れるという観点で、密度が7.5~7.8 g/cm³であることが好ましい。

発明の効果

[0010] 本発明の鉄基焼結合金製バルブシートは、ビッカース硬さHv 800~1200の金属間化合物からなる硬質粒子を体積%で5~14%分散し、また、鉄基焼結バルブシートの組成のうち特にCについて、質量%で1.2~1.6%の範囲とすることによって、耐摩耗性と被削性の両方を備えたディーゼルエンジン用バルブシートとして使用することが可能となる。さらに、鉄基焼結バルブシートに対し質量%で0.80~1.35%の範囲のPの添加は、液相焼結による緻密化に寄与し、結果的に、硬質粒子の脱落を抑止し、また断続切削を回避して、耐摩耗性及び被削性の両方に貢献する。さらに樹脂含浸等の封孔処理による被削性向上対策も必須とする必要がなくなり、コスト低減に貢献する。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明の鉄基焼結合金製バルブシートの耐摩耗性評価に用いた単体摩耗試験の概略を示した図である。

[図2]本発明の実施例及び比較例のバルブシート及び相手材であるバルブの摩耗量をC%に対してプロットした図である。

[図3]本発明の実施例及び比較例のバルブシートの被削性試験による評価結果を示した図である。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明の鉄基焼結合金製バルブシートは、基地と、基地中に分散した金属間化合物からなる硬質粒子で構成されている。金属間化合物からなる硬質粒子は、5~200 μ mの平均粒径と、Hv 800~1200のビッカース硬さを有する。ビッカース硬さがHv 800未満では、耐摩耗性が低下し、一方Hv 1200を超えると、靱性が低下してバルブシートに発生する欠けやクラックが増加し、硬質粒子も脱落しやすくなる。また、平均粒径5 μ m未満では、耐摩耗性に対する効

果がほとんど無く、一方200 μ mを超えると、バルブシートの成形性が悪くなり、密度が低下して耐摩耗性が低下する。硬質粒子の分散量は体積%で5~14%とする。硬質粒子の分散量が5体積%未満では耐摩耗性に対する効果がなく、14体積%を超えると緻密化を阻害し、被削性を低下させ、相手攻撃性を増大させてしまうので好ましくない。

[0013] 硬質粒子として使用できる金属間化合物としては、Fe基材料としては、Fe-Mo合金、Fe-Mo-Si合金、Fe-W合金、Fe-Cr合金、Fe-Si合金、Fe-B合金、Co基材料としては、Co-W-Cr合金、Co-Si-Cr-Mo-Ni合金、Co-Mo-Cr-Si合金、Co-Cr-Ni-Fe合金等があげられる。なかでもFe-Mo-Si合金及び／又はCr-W-Co-Fe合金が好ましく、Fe-Mo-Si合金は、質量%で、Mo：40~70%、Si：0.4~2.0%、C：0.1%以下、及び残部：Fe及び不可避免の不純物、またCr-W-Co-Fe合金は、質量%で、Cr：27~33%、W：22~28%、Co：8~12%、C：1.7~2.3%、及び残部：Fe及び不可避免の不純物からなることが好ましい。

[0014] 硬質粒子を除いた基地は、その組成がC、Si、Cr、Mo、V、P、並びに残部がFe及び不可避免の不純物からなる組成を有する。その中のC及びPは鉄基焼結バルブシート全体に対して質量%でC：1.2~1.6%、P：0.80~1.35%とする。

[0015] Cは、一般に、基地に固溶して基地を強化するとともに、他の合金元素と結合して炭化物を形成し、耐摩耗性を向上させる。本発明では、鉄基焼結バルブシートに対して、Cが1.2質量%未満では、軟らかいフェライトが生成して所定の硬さを得ることができずに耐摩耗性が不足し、1.6質量%を超えると炭化物が過剰に生成してバルブ攻撃性が著しく高くなる。よって、鉄基焼結バルブシートのCの含有量は1.2~1.6質量%とする。なお、硬質粒子を除いた基地に含まれるCの含有量は1.3~1.85質量%であることが好ましい。

[0016] また、PはFeP（26.6質量%P）として添加され、焼結温度で液相を生成し、緻密化を促進する。Pは、B及びSに比較して鉄基焼結合金に及ぼす脆化作用が小さいため、Pのみを選択した場合、比較的多量のPを導入することが可能となる。本発明では鉄基焼結バルブシートに対して、Pが0.80質量%（FePとして鉄基焼結バルブシート全体に対し約3質量%）未満では緻密化の効果が低く

、1.35質量%（FePとして鉄基焼結バルブシート全体に対し約5質量%）を超えると焼戻し脆性等の好ましくない影響が出てくるため、0.80～1.35質量%（FePとして鉄基焼結バルブシート全体に対し3～5質量%）とする。最適な量のP（FeP）の添加により、本発明の鉄基焼結合金は緻密化が促進され、密度が7.5～7.8 g/cm³又は相対密度にして95%以上まで緻密化することが可能となる。このレベルまで緻密化できると従来の被削性改善のために行われていた樹脂等による封孔処理は、必須とする必要がなくなる。もちろん封孔処理を妨げるものではない。なお、硬質粒子を除いた基地に含まれるPの含有量としてはP：0.80～1.72質量%であることが好ましい。

[0017] 硬質粒子を除いた基地に含まれるSiは、Crの存在下で液相生成温度を下げ、炭化物の粗大化を抑制し、組織を微細化させる。添加量としては0.4～0.8質量%が好ましい。また、Cr、Mo、Vは、いずれもその一部は基地に固溶して基地を強化するとともに、残部はCと結合して炭化物を形成し、耐摩耗性を向上させる。なお、基地に固溶したCrは耐食性を改善し、Moは焼入性と高温強度を高める。また、Vは、特に微細で硬い炭化物を形成して基地を強化し、耐摩耗性の向上に貢献する。Cr、Mo、Vの量が少なすぎれば、これらの効果が不足するが、硬質粒子を除いた基地のCr、Mo、Vの組成としては、それぞれ質量%で、Crが10～13%、Moが0.8～1.2%、Vが1.7～2.2%となるように配合した原料粉末を使用することが好ましい。さらに、硬質粒子を構成する合金成分は焼成中に基地中に拡散し得るため、硬質粒子と基地の界面は良好な結合界面を有し、また最終的な鉄基焼結バルブシートの基地の合金成分は、配合した合金成分の量よりも多く、より強化された状態になる。特にMoは硬質粒子から基地中に拡散しやすい。

[0018] 硬質粒子にFe-Mo-Si合金を使用した場合は、Si、Cr、Mo、及びVは、鉄基焼結バルブシートに対し質量%でSi：0.5～0.9%、Cr：8.0～11.0%、Mo：5.0～10.0%、及びV：1.4～1.9%の組成となることが好ましい。

[0019] 本発明の鉄基焼結合金製バルブシートの製造において、基地の原料としては、鉄粉に各合金元素の金属粉末又はフェロアロイ粉末、黒鉛粉末等を加え

ても良く、予め所定の組成に合金化した合金粉末（プレアロイ合金粉末）を用いてもよい。基地を構成する鉄粉及び／又はプレアロイ合金粉末と合金元素粉末に、金属間化合物からなる硬質粒子粉末を配合し、混合した混合粉を原料粉とする。基地を構成する鉄粉及び／又はプレアロイ合金粉末と合金元素粉末は、前述したように、質量％で、C：1.3～1.85％、Si：0.4～0.8％、Cr：10.0～13.0％、Mo：0.8～1.2％、V：1.7～2.2％、P：0.80～1.72％、並びに残部：Fe及び不可避免的不純物からなる組成とすることが好ましい。原料粉、すなわち、鉄粉、プレアロイ合金粉末、合金元素粉末、硬質粒子の混合粉末の合計量に対して、ステアリン酸塩等を0.5～2％、離型材として配合しても良い。混合粉は成形プレス等により圧縮・成形して圧粉体に成形され、前記圧粉体は真空又は非酸化性（又は還元性）雰囲気中で980～1150℃の温度範囲で焼結され、さらに550～750℃の温度範囲で焼き戻し処理される。

- [0020] 焼結温度は980℃未満では、液相の生成量が少なく所定の強度が得られない。一方、1150℃を超える温度で焼結すると、炭化物が粗大に成長してネットワーク構造をなすため、耐摩耗性の劣化がおこる。非酸化性（又は還元性）雰囲気としては、具体的にはNH₃ガスやN₂とH₂の混合ガス等を用いた雰囲気とすることが望ましい。

実施例

- [0021] 実施例1～6及び比較例1～4

粒度分布が150～200メッシュにピークを有するCr：11.3％、Mo：0.96％、V：1.9％、Si：0.78％、C：1.1％、残部：Fe（及び不可避免的不純物）からなるプレアロイ合金粉末に、Cが表1に示す基地組成となるような所定量の黒鉛粉を加え、さらに、液相助剤としての役割を期待するFePを硬質粒子も含めた焼結合金全体の質量に対して3～5％（表1では基地中の質量％を示す。）と、ビッカース硬さがHv 1175で平均粒径29μmのFe-Mo-Si合金からなる硬質粒子を10質量％又は15質量％配合し、混合機で混練して混合粉を作製した。表1には、各実施例及び比較例の基地組成とFe-Mo-Si硬質粒子の混合比率を示す。なお、原料粉末には、成形工程の型抜き性をよくするためにステアリン酸

亜鉛を原料粉末の量に対して0.5質量%加えている。また、使用したFe-Mo-Si合金は質量%でMo : 60.87%、Si : 1.20%、C : 0.05%、残部 : Fe（及び不可避免的不純物）からなる組成を有していた。

[0022] [表1]

	基地組成、質量%							Fe-Mo-Si 質量%
	Cr	Mo	V	Si	C	P(FeP)	Fe	
実施例 1	10.9	0.92	1.83	0.75	1.46	0.94(3.5)	残	15
実施例 2	10.9	0.92	1.83	0.75	1.60	0.89(3.3)	残	10
実施例 3	10.8	0.92	1.82	0.75	1.81	0.94(3.5)	残	15
実施例 4	10.9	0.92	1.83	0.75	1.69	0.94(3.5)	残	15
実施例 5	10.7	0.91	1.80	0.74	1.69	1.25(4.7)	残	15
実施例 6	10.6	0.90	1.78	0.73	1.69	1.56(5.9)	残	15
比較例 1	10.9	0.93	1.83	0.75	1.28	0.94(3.5)	残	15
比較例 2	10.9	0.92	1.82	0.75	1.88	0.89(3.3)	残	10
比較例 3	10.9	0.93	1.83	0.75	1.98	0.94(3.5)	残	15
比較例 4	11.0	0.93	1.85	0.76	1.69	0.63(2.4)	残	15

ここで、実施例1と2において、P (FeP) の比率を基地中の質量%で見ると異なるが、焼結合金全体に対するP (FeP) の比率は同じである。実施例5及び6においては焼結合金全体に対するP (FeP) の比率も異なる。

[0023] これらの混合粉を成形金型に充填し、成形プレスにより面圧6.5t/cm²で圧縮・成形した後、1120℃の真空雰囲気にて焼結し、外径37.6mmφ、内径26mmφ、厚さ8mmのリング状焼結体を作製した。その後、690℃にて焼き戻し処理を行った。このようにして、焼き戻しマルテンサイト相からなる基地部に、硬質粒子（Fe-Mo-Si合金）を分散した実施例1～6のリング状焼結体を得た。比較例としては、基地相を構成する鉄粉及び／又はプレアロイ合金粉末と合金元素粉末のCが1.3質量%未満のもの（比較例1、C : 1.28質量%）、Cが1.85質量%を超えたもの（比較例2及び3、Cはそれぞれ1.88質量%及び1.98質量%）、Pが0.8質量%未満のもの（比較例4、P : 0.63質量%）の混合粉を用い、実施例1～6と同様な工程で比較例1～4のリング状の焼結体を得た。なお、実施例1と後述する実施例9の基地のSi、Cr、Mo、VについてEDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) 分析を行った結果、それぞれ質量%でSi : 0.70%と0.80%、Cr : 10.5%と10.5%、Mo : 4.4%と4.2%、V : 1.6%と1.7%であった。Moが硬質粒子から基地中に多量に拡散していることが分かる。

[0024] 得られた焼結体の密度（及び理論密度を100%とした相対密度）をアルキメデス法により、またHRC硬さをロックウェル硬度計により測定した。さらに、硬質粒子の体積率（面積率に等しい）を、硬質粒子と基地との組成差を利用し、走査電子顕微鏡（SEM）の反射電子像を2値化した画像解析により算出した。その結果を表2に示す。

[0025] [1] 摩耗試験

得られたリング状焼結体をバルブシートに加工し、図1に示した単体摩耗試験機を用いて耐摩耗性を評価した。バルブシート4はシリンダヘッド相当材のバルブシートホルダ2に圧入して試験機にセットされ、摩耗試験は、バーナー1によりバルブ3及びバルブシート4を加熱しながら、カム7の回転に連動してバルブ3を上下させることによって行われる。なお、バルブシート4には熱電対5、6を埋め込み、バルブシートの当たり面が所定の温度になるようにバーナー1の火力を調節する。バルブシート4はバルブ3によって繰り返し叩かれることにより摩耗し、その摩耗量は試験前後のバルブシート及びバルブの形状を測定することにより、当たり面の後退量として算出した。ここで、バルブはS U H合金（JIS規格：JIS G 4311）にステライト（登録商標）#12（Cr：29～31質量%、C：1.4～1.8質量%、W：8質量%、残部：Co）を盛金した上記バルブシートに適合するサイズのものを使用した。試験条件としては、温度250℃（バルブシート当たり面）、カム回転数2000 rpm、試験時間5時間とした。試験結果を、前述した焼結体の密度（相対密度）、HRC硬さとともに、表2に示す。

[0026]

[表2]

	焼結体の密度		ロックウェル 硬度 HRC	硬質粒子 体積率 %	摩耗量		
	密度 g/cm ³	相対密度 %			バルブシート μm	バルブ μm	合計 μm
実施例 1	7.5	95.5	24.5	11.1	20	7.9	27.9
実施例 2	7.57	97.4	26.4	6.3	13	9.7	22.7
実施例 3	7.64	97.3	36.5	11.0	11	12.1	23.1
実施例 4	7.58	96.5	30.3	11.4	9.5	11.5	21.0
実施例 5	7.67	97.7	35.0	10.8	12	11.5	23.5
実施例 6	7.66	97.6	36.0	10.7	11.6	11.8	23.4
比較例 1	7.45	94.8	21.1	11.1	40	8	48
比較例 2	7.64	98.4	40.2	6.2	27.4	32.5	59.9
比較例 3	7.71	98.3	42.8	10.9	13.5	33.3	46.8
比較例 4	7.16	90.8	20.0	11.3	30.4	10.3	40.7

[0027] 焼結体の密度は7.5～7.67 g/cm³、相対密度にして95.5～97.7%となり、非常に緻密な焼結体を得られている。また焼結体のロックウェル硬度HRCは24.5～36.5であった。これらはC量の増加とともに増加する傾向にあった。本発明の組成範囲では、Cは炭化物を形成して硬度を高めるだけでなく、焼結性も高めていることが明らかになった。図2はバルブシート摩耗量、バルブ摩耗量、及びそれらの合計摩耗量を、基地中のC%に対してプロットしたものである。バルブの摩耗量はC%が低いと極僅かであるが、C%が高くなると著しく多くなる。一方、バルブシートの摩耗量は、C%が低ければ多いが、C%が高くて一定の量より少なくなることはなくやや増加する傾向も示している。バルブとバルブシートの合計摩耗量という観点では、Cが1.2質量%より低くなれば急激に摩耗量が増加し、1.6質量%より高くなればやはり急激に摩耗量が増加する。Cの1.2～1.6質量%の数値範囲で、バルブとバルブシートの合計摩耗量が極めて低く抑えられるということが見出された。

[0028] 比較例4の焼結体は、密度が7.16 g/cm³、相対密度にして90.8%と緻密化が進んでいなかったため、硬度も低く、バルブシートの自己摩耗量も多かった。Pの0.8質量%以上（FeP：焼結合金全体に対し約3.0質量%以上）の添加が緻密化に有効であることが見出された。

[0029] 実施例7

硬質粒子としてビッカース硬さがHv 980で平均粒径 $28\mu\text{m}$ のCr-W-Co-Fe合金を15質量%配合した以外は、実施例4と同様に混合、成形、焼結してリング状焼結体を作製した。ここで、使用したCr-W-Co-Fe合金は、質量%でCr : 31.8%、W : 22.0%、Co : 8.4%、C : 2.1%、残部 : Fe及び不可避免の不純物からなる組成を有していた。焼結体の密度及び硬度を測定し、摩耗試験も実施例4と同様に行った。基地組成並びに硬質粒子の種類及び混合比率を表3に、焼結体の密度及び硬度並びに摩耗試験の結果を表4に示す。

[0030] 実施例8

硬質粒子として実施例4で使用したFe-Mo-Si合金を10質量%と実施例7で使
用したCr-W-Co-Fe合金を5質量%配合した以外は、実施例4と同様に混合、成
形、焼結してリング状焼結体を作製した。焼結体の密度及び硬度を測定し、
摩耗試験も実施例4と同様に行った。基地組成並びに硬質粒子の種類及び混合
比率を表3に、焼結体の密度及び硬度並びに摩耗試験の結果を表4に実施例7
の結果とともに示す。

[0031] 実施例9

1120℃の真空雰囲気代わりに、1120℃の $\text{N}_2 + \text{H}_2$ 混合ガス雰囲気で焼成した
以外は、実施例4と同様にリング状焼結体を作製した。焼結体の密度及び硬度
を測定し、摩耗試験も実施例4と同様に行った。基地組成並びに硬質粒子の種
類及び混合比率を表3に、焼結体の密度及び硬度並びに摩耗試験の結果を表
4に実施例7及び8の結果とともに示す。 $\text{N}_2 + \text{H}_2$ 混合ガス雰囲気での焼成により
、表面が窒化され、HRC 46.3の高硬度が得られた。

[0032] 比較例5

比較例5として金属間化合物の硬質粒子の代わりに平均粒径 $10\mu\text{m}$ のTiNを10
質量%とした以外は、実施例4と同様にリング状焼結体を作製した。焼結体の
密度及び硬度を測定し、摩耗試験も実施例4と同様に行った。基地組成並びに
硬質粒子の種類及び混合比率を表3に、焼結体の密度及び硬度並びに摩耗試
験の結果を表4に実施例7～9の結果とともに示す。比較例5の硬さの測定値は
、TiNの高硬度 (Hv 2000～2400) が焼結体の硬さを上げていることを示して

いる。また、摩耗量はバルブシートもバルブも摩耗量が多い傾向にあった。
 なお、焼結体全体の組成成分を実施例1～9及び比較例1～5のデータとともに
 表5に示す。

[0033] [表3]

	基地組成、質量%							Fe-Mo-Si	Cr-W-Co-Fe	TiN
	Cr	Mo	V	Si	C	P	Fe	質量%	質量%	質量%
実施例 7	10.9	0.92	1.83	0.75	1.69	0.94	残	0	15	0
実施例 8	10.9	0.92	1.83	0.75	1.69	0.94	残	10	5	0
実施例 9*	10.9	0.92	1.83	0.75	1.69	1.25	残	15	0	0
比較例 5	10.9	0.92	1.83	0.75	1.98	0.89	残	0	0	10

* 実施例 9 の焼成雰囲気は N_2+H_2 混合ガス雰囲気である。

[0034] [表4]

	焼結体の密度		ロックウェル 硬度 HRC	硬質粒子 体積率 %	摩耗量		
	密度 g/cm^3	相対密度 %			バルブシート μm	バルブ μm	合計 μm
実施例 7	7.71	95.9	25.5	9.8	17.2	7.5	24.7
実施例 8	7.69	97.2	26.8	10.5	14.2	10.2	24.4
実施例 9	7.59	96.8	46.3	11.1	8.9	13.2	22.1
比較例 5	7.15	96.0	39.0	12.3	20.1	22.1	42.2

[0035] [表5]

	焼結体全体の成分、質量%									
	Cr	Mo	V	Si	C	P	W	Co	Ti	Fe
実施例 1	9.2	9.92	1.55	0.82	1.24	0.80	—	—	—	残
実施例 2	9.8	6.92	1.64	0.80	1.44	0.80	—	—	—	残
実施例 3	9.2	9.92	1.55	0.82	1.54	0.80	—	—	—	残
実施例 4	9.2	9.92	1.55	0.82	1.44	0.80	—	—	—	残
実施例 5	9.1	9.91	1.53	0.82	1.44	1.06	—	—	—	残
実施例 6	9.0	9.90	1.51	0.81	1.44	1.33	—	—	—	残
実施例 7	14.0	0.78	1.55	0.64	1.44	0.80	3.3	1.26	—	残
実施例 8	10.8	6.87	1.55	0.76	1.44	0.80	1.1	0.42	—	残
実施例 9	9.1	9.91	1.53	0.82	1.44	1.06	—	—	—	残
比較例 1	9.2	9.92	1.55	0.83	1.09	0.80	—	—	—	残
比較例 2	9.7	6.92	1.64	0.80	1.69	0.80	—	—	—	残
比較例 3	9.2	9.92	1.54	0.82	1.68	0.80	—	—	—	残
比較例 4	9.3	9.93	1.57	0.83	1.44	0.53	—	—	—	残
比較例 5	9.7	0.83	1.64	0.67	1.68	0.80	—	—	7.7	残

[0036] [2] 被削性試験

続いて、前述の実施例1～9及び比較例1～5の焼結体について被削性試験を

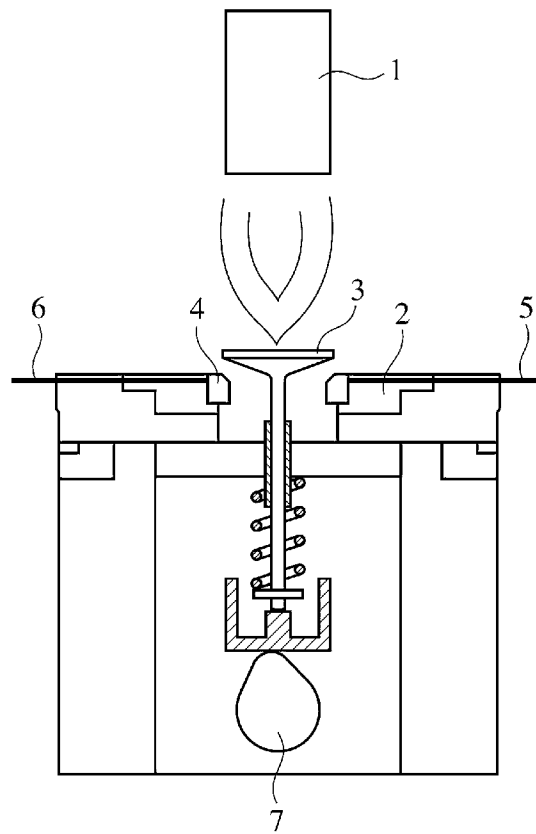
行った。試験条件は汎用旋盤を用いた切削速度100 m/min、切り込み量0.1 mm、送り速度0.1 mm/revの乾式（切削液を使用しない）で、所謂トラバース方式の切削試験を行った。切削工具としてはCBNチップを使用し、被削性は逃げ面摩耗量が所定量となった時点の切削距離により評価した。結果を図3に示す。

[0037] 図3は、比較例5の切削距離を1とした相対比較を示している。硬質粒子がTiNの比較例5に比べ、金属間化合物を硬質粒子とした本発明は優れた被削性を示し、また鉄基焼結バルブシートのCが1.6質量%を超えると、被削性が低下する傾向にあった。

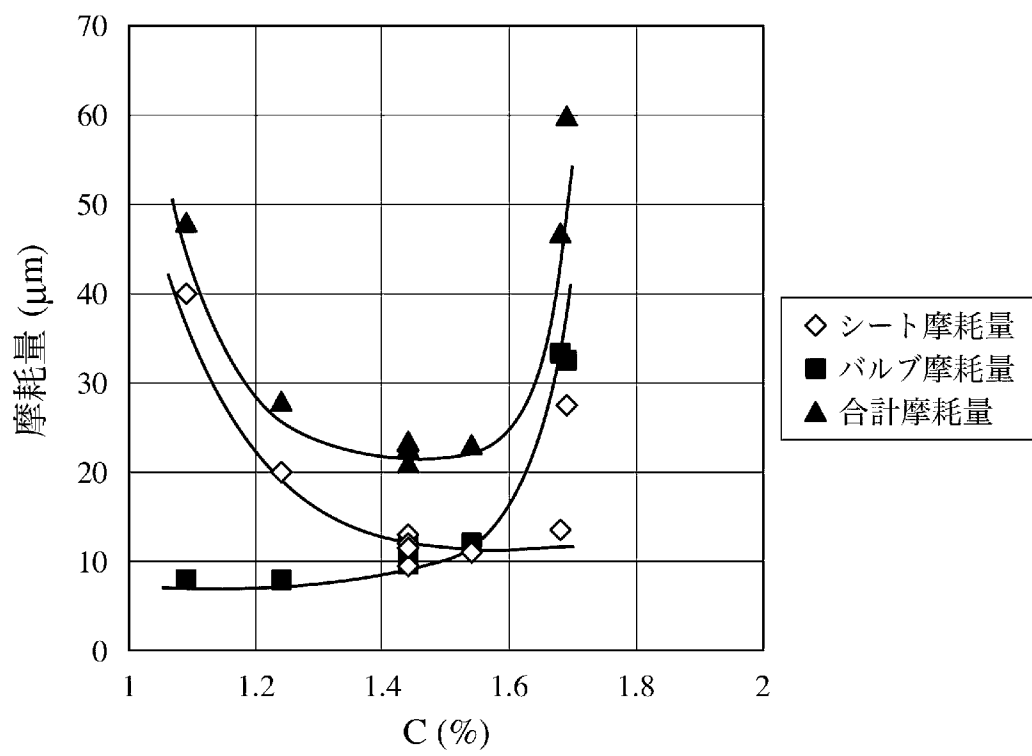
請求の範囲

- [請求項1] 基地中に、平均粒径5～200 μm 、ビッカース硬さHv 800～1200の金属間化合物からなる硬質粒子を体積％で5～14％分散させた鉄基焼結バルブシートであって、前記基地の組成がC、Si、Cr、Mo、V、P、並びに残部がFe及び不可避免的不純物からなり、前記C及び前記Pは質量％で前記鉄基焼結バルブシートに対しC：1.2～1.6％、P：0.80～1.35％であることを特徴とする鉄基焼結バルブシート。
- [請求項2] 請求項1に記載の鉄基焼結バルブシートにおいて、前記基地の組成が質量％で、C：1.3～1.85％、Si：0.4～0.8％、Cr：10.0～13.0％、Mo：0.8～1.2％、V：1.7～2.2％、P：0.80～1.72％、並びに残部：Fe及び不可避免的不純物からなるように配合した原料粉末を使用することを特徴とする鉄基焼結バルブシート。
- [請求項3] 請求項1又は2に記載の鉄基焼結バルブシートにおいて、前記硬質粒子がFe-Mo-Si合金及び／又はCr-W-Co-Fe合金からなることを特徴とする鉄基焼結バルブシート。
- [請求項4] 請求項3に記載の鉄基焼結バルブシートにおいて、前記Fe-Mo-Si合金が質量％で、Mo：40～70％、Si：0.4～2.0％、C：0.1％以下、並びに残部：Fe及び不可避免的不純物、前記Cr-W-Co-Fe合金が質量％で、Cr：27～33％、W：22～28％、Co：8～12％、並びに残部：Fe及び不可避免的不純物からなることを特徴とする鉄基焼結バルブシート。
- [請求項5] 請求項4に記載の鉄基焼結バルブシートにおいて、前記Si、Cr、Mo、及びVが質量％で鉄基焼結バルブシートに対しSi：0.5～0.9％、Cr：8.0～11.0％、Mo：5.0～10.0％、及びV：1.4～1.9％であることを特徴とする鉄基焼結バルブシート。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれかに記載の鉄基焼結バルブシートにおいて、密度が7.5～7.8 g/cm³であることを特徴とする鉄基焼結バルブシート。

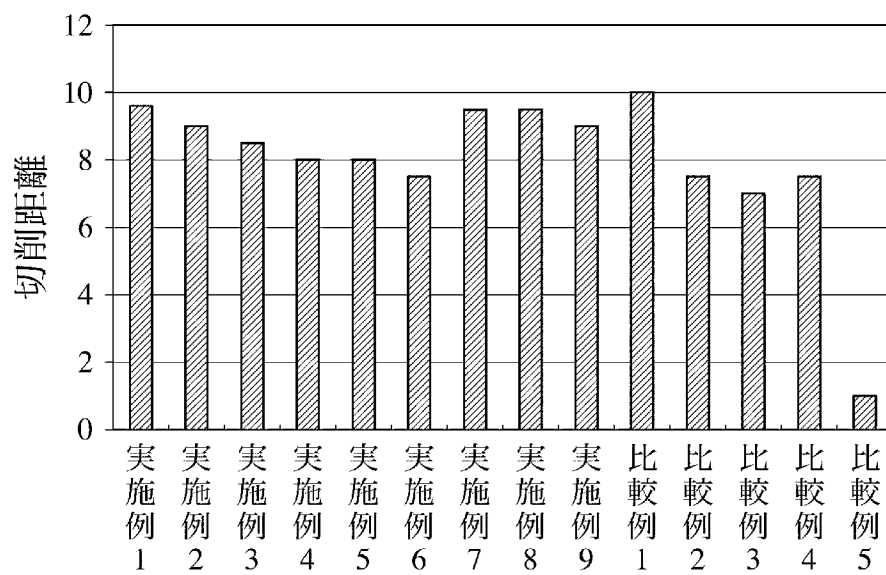
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/068228

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C38/00(2006.01)i, B22F5/00(2006.01)i, C22C27/04(2006.01)i, C22C30/00(2006.01)i, F01L3/02(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C22C38/00, B22F5/00, C22C27/04, C22C30/00, F01L3/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2011/105338 A1 (Riken Corp.), 01 September 2011 (01.09.2011), entire text & US 2012/0319026 A1 & EP 2540852 A1 & WO 2011/105338 A1 & CN 102762755 A	1-6
A	JP 6-101429 A (Mitsubishi Materials Corp.), 12 April 1994 (12.04.1994), entire text (Family: none)	1-6
A	JP 3784003 B2 (Hitachi Powdered Metals Co., Ltd.), 07 June 2006 (07.06.2006), entire text & US 2002/0139448 A1 & DE 10203376 A	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
27 August, 2013 (27.08.13)

Date of mailing of the international search report
03 September, 2013 (03.09.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/068228

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-129296 A (Nippon Piston Ring Co., Ltd.), 09 May 2002 (09.05.2002), entire text & US 2002/0084004 A1 & GB 2370281 A	1-6
A	JP 6-306409 A (Mitsubishi Materials Corp.), 01 November 1994 (01.11.1994), entire text & US 5507257 A & EP 621347 A1 & KR 10-0127658 B	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C22C38/00(2006.01)i, B22F5/00(2006.01)i, C22C27/04(2006.01)i, C22C30/00(2006.01)i,
F01L3/02(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C22C38/00, B22F5/00, C22C27/04, C22C30/00, F01L3/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2011/105338 A1 (株式会社リケン) 2011.09.01, 文書全体 & US 2012/0319026 A1 & EP 2540852 A1 & WO 2011/105338 A1 & CN 102762755 A	1-6
A	JP 6-101429 A (三菱マテリアル株式会社) 1994.04.12, 文書全体 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 3784003 B2 (日立粉末冶金株式会社) 2006.06.07, 文書全体 & US 2002/0139448 A1 & DE 10203376 A	1-6

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 7 . 0 8 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

0 3 . 0 9 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

宮部 裕一

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 3 5

4 K

3 8 4 0

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2002-129296 A (日本ピストンリング株式会社) 2002.05.09, 文書全体 & US 2002/0084004 A1 & GB 2370281 A	1-6
A	JP 6-306409 A (三菱マテリアル株式会社) 1994.11.01, 文書全体 & US 5507257 A & EP 621347 A1 & KR 10-0127658 B	1-6