



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 C22C 19/00, 19/01, 19/02, 19/03, 19/04, 19/05, 19/06, 19/07	A1	(11) 国際公開番号 WO96/17098 (43) 国際公開日 1996年6月6日 (06.06.96)
(21) 国際出願番号 PCT/JP95/02465 (22) 国際出願日 1995年12月1日 (01.12.95) (30) 優先権データ 特願平6/299921 1994年12月2日 (02.12.94) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) トヨタ自動車株式会社 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒471-71 愛知県豊田市トヨタ町1番地 Aichi, (JP) (71) 出願人 (日本についてのみ) 株式会社 神戸製鋼所(KOBE STEEL LTD.)[JP/JP] 〒651 兵庫県神戸市中央区脇浜町1丁目3番18号 Hyogo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 鈴木良尚(SUZUKI, Yoshinao)[JP/JP] 宮本泰介(MIYAMOTO, Taisuke)[JP/JP] 伊藤与志彦(ITO, Yoshihiko)[JP/JP] 安藤公彦(ANDO, Kimihiko)[JP/JP] 〒471-71 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi, (JP)		(72) 発明者 (日本について) 橋本芳造(HASHIMOTO, Yoshizo) 山本 明(YAMAMOTO, Akira) 〒251 神奈川県藤沢市宮前字裏河内100番1 株式会社 神戸製鋼所 藤沢事業所内 Kanagawa, (JP) (74) 代理人 弁理士 大川 宏(OHKAWA, Hiroshi) 〒450 愛知県名古屋市中村区名駅3丁目2番5号 Aichi, (JP) (81) 指定国 JP, KR, US, 欧州特許(DE, FR, GB, IT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title : HIGH-CHROMIUM NICKEL ALLOY WITH EXCELLENT RESISTANCES TO WEAR AND LEAD CORROSION AND ENGINE VALVE (54) 発明の名称 耐摩耗性及び耐鉛腐食性に優れたNi-高Cr系合金並びにエンジンバルブ (57) Abstract A high-Cr nickel alloy having excellent resistances to wear and lead corrosion and containing 0.01-0.5 wt.% C, 0.01-1.0 wt.% Si, 0.01-10.0 wt.% Mn, 35.0-60.0 wt.% Cr, 5.0-25.0 wt.% Fe, 8.0-15.0 wt.% Nb, and the balance consisting of Ni, and inevitable impurities. As the addition of Nb causes fine rigid particles of Nb-Ni and/or Nb-Fe intermetallic compounds to be dispersed and deposited reticularly in a matrix, a sufficient wear resistance can be attained and the attack to the mating materials can be inhibited. When toughness is of primary concern, it is preferably to add 0.01 to 1.0 wt.% Mn, because the toughness is particularly high and defectives due to cracking in surfacing are reduced in this range. When, however, lead corrosion resistance is of primary concern, it is preferable to add over 1.0 to 10.0 wt.% Mn, because the lead corrosion resistance in a reducing atmosphere such as an actual engine combustion gas is particularly high in this range. ↔ 10 μm		

(57) 要約

本発明の耐摩耗性及び耐鉛腐食性に優れたNi-高Cr系合金は、C: 0. 01~0. 5wt%、Si: 0. 01~1. 0wt%、Mn: 0. 01~10. 0wt%、Cr: 35. 0~60. 0wt%、Fe: 5. 0~25. 0wt%、Nb: 8. 0~15. 0wt%及び残部Niと不可避不純物からなることを特徴とする。Nbの添加によりNb-Ni金属間化合物やNb-Fe金属間化合物よりなる硬質粒子がマトリックス中に微細、かつ網目状に分散析出しているため、耐摩耗性を十分に満足でき、しかも相手攻撃性を抑えることができる。

特に靱性を重要視するならば、Mnの配合量は0. 01~1. 0wt%とすることが好ましい。この範囲で特に靱性が高く、肉盛溶接を行った時のクラック発生による不良が少ないからである。また、特に耐鉛腐食性を重要視するならば、Mnの配合量は1. 0超~10. 0wt%とすることが好ましい。この範囲では、実際のエンジン燃焼ガスのような還元性雰囲気での耐鉛腐食性が特に高いからである。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	DK	デンマーク	LK	スリランカ	PT	ポルトガル
AM	アルメニア	EE	エストニア	LR	リベリア	RO	ルーマニア
AT	オーストリア	ES	スペイン	LS	レソト	RU	ロシア連邦
AU	オーストラリア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SD	スーダン
AZ	アゼルバイジャン	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SE	スウェーデン
BB	バルバドス	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SG	シンガポール
BE	ベルギー	GB	イギリス	MC	モナコ	SI	スロヴェニア
BF	ブルキナ・ファソ	GE	グルジア	MD	モルドバ	SK	スロバキア共和国
BG	ブルガリア	GN	ギニア	MG	マダガスカル	SN	セネガル
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴ	SZ	スワジランド
BR	ブラジル	HU	ハンガリー		スラヴィア共和国	TD	チャド
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	ML	マリ	TG	トーゴ
CA	カナダ	IS	アイスランド	MN	モンゴル	TJ	タジキスタン
CF	中央アフリカ共和国	IT	イタリア	MR	モリタニア	TM	トルクメニスタン
CG	コンゴ	JP	日本	MW	マラウイ	TR	トルコ
CH	スイス	KE	ケニア	MX	メキシコ	TT	トリニダード・トバゴ
CI	コート・ジボアール	KG	キルギスタン	NE	ニジェール	UA	ウクライナ
CM	カメルーン	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NL	オランダ	UG	ウガンダ
CN	中国	KR	大韓民国	NO	ノルウェー	US	米国
CZ	チェコ共和国	KZ	カザフスタン	NZ	ニュージーランド	UZ	ウズベキスタン共和国
DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	PL	ポーランド	VN	ヴェトナム

明細書

耐摩耗性及び耐鉛腐食性に優れたNi－高Cr系合金並びにエンジンバルブ

技術分野

本発明は耐摩耗性及び耐鉛腐食性に優れたNi－高Cr系合金、並びにこのNi－高Cr系合金よりなる材料をバルブフェース部に肉盛したエンジンバルブに関する。

背景技術

従来、耐摩耗性や耐食性を有する自動車エンジンバルブフェース面用肉盛材料として、Co－Cr－W合金に代表されるステライト合金、Ni－Cr－B－Si合金に代表されるコルモノイ合金が広く用いられている。また、特開平5－271841号公報には、高靱性や高耐食性の肉盛材料として、Cr－Ni－W合金が開示されている。

近年、これらの肉盛材料の使用環境は厳しくなる傾向がみられ、特に自動車エンジンバルブフェースにおいては、高出力化・高排気温化に伴い、靱性、耐摩耗性、耐熱衝撃性や、さらには耐鉛腐食性など種々の面からの対応が必要になってきている。

一方、ガソリンは無鉛のものばかりでなく、有鉛のものが用いられることもある。有鉛ガソリンを使用してエンジンを運転すると、バルブフェースの肉盛合金部の表層が腐食されて表面粗さが大きくなり、バルブシートへの相手攻撃性が増大する。このため、無鉛ガソリンを使用した場合と比較して、バルブシートの摩耗量が増大する。

本発明者等は、高温での耐食性に優れているNi－高Cr系合金に着目して研究を進めた。その結果、従来のNi－高Cr系合金は高温での耐食性に優れているものの、硬度が低く耐摩耗性が十分に満足できるものではなかった。

また、従来の肉盛材料の材料設計においては、炭化物や硼化物等の硬質粒子を析出、分散させることにより耐摩耗性を向上させることが行われてきた。しかし

、これら炭化物や硼化物等の硬質粒子は粗大化する傾向がある。粗大化した硬質粒子が分散していると、使用環境が高温の場合に強度低下した相手材を摩耗させたり、有鉛ガソリン使用時の腐食により強度低下した相手材を摩耗させたりするおそれがあり、相手攻撃性を抑えることが困難であった。

発明の開示

本発明は、耐摩耗性を十分に満足でき、しかも相手攻撃性を抑えることができる耐摩耗性及び耐鉛腐食性に優れたNi－高Cr系合金を提供することを目的とする。

本発明の耐摩耗性及び耐鉛腐食性に優れたNi－高Cr系合金は、C：0.01～0.5wt%、Si：0.01～1.0wt%、Mn：0.01～10.0wt%、Cr：35.0～60.0wt%、Fe：5.0～25.0wt%、Nb：8.0～15.0wt%及び残部Niと不可避不純物からなることを特徴とするものである。

本発明の耐摩耗性及び耐鉛腐食性に優れたNi－高Cr系合金は、Cr及びNi成分が耐酸化性、耐鉛腐食性に寄与する。

そして、本発明合金中にはNbが8.0～15.0wt%添加されており、このNb添加によりNi－Nb金属間化合物やFe－Nb金属間化合物が分散析出している。これらのNi－Nb金属間化合物やFe－Nb金属間化合物よりなる硬質粒子は極めて微細化されて、かつ、網目状に複雑に絡み合って分散析出している。

このようにNi－Nb及びFe－Nb金属間化合物が微細、かつ網目状に分散析出することにより硬度が向上し、耐摩耗性及び耐熱衝撃性が向上する。

また、耐摩耗性等の向上に寄与する上記Ni－Nb及びFe－Nb金属間化合物よりなる硬質粒子は極めて微細化されて分散析出しているため、相手材を摩耗させるおそれが少なく、相手攻撃性を抑えることができる。

さらに上記Ni－Nb及びFe－Nb金属間化合物は熱的に安定なため、熱履歴に左右されない安定した溶接金属組織を形成する。このため、本発明合金を肉盛溶接する場合、微細分散した硬質粒子を安定して得ることができ、広い温度範

囲で自身の耐摩耗性が良く、相手攻撃性の少ないフェース面が得られる。

次に、本発明のNi－高Cr系合金の各元素の作用及び成分限定理由は以下のとおりである。

Cは溶湯の粘性を低下させる。このため、本発明合金を肉盛溶接する場合、溶接作業性向上に寄与し、ビード形状を良好にする。また、Cは脱酸作用があるのでスラグ形成を抑制し、スラグ巻き込み等の欠陥を防止する。これらの特性は0.01wt%以上のC量で得られる。一方、Cの配合量が多過ぎると、Cr炭化物やNb炭化物等の炭化物を形成し易くなる。この炭化物の析出は溶接金属のじん性を低下させ、割れの発生や耐熱衝撃性の劣化につながる。このため、Cの配合量は0.01～0.5wt%とした。なお、Cの配合量の好ましい範囲は0.03～0.47wt%であり、さらに好ましい範囲は0.05～0.30wt%である。

Siは溶湯の粘性を低下させる。このため、本発明合金を肉盛溶接する場合、溶接作業性向上に寄与し、ビード形状を良好にする。また、Siは流動性の良いスラグをビード表面に均一に形成し、スラグ巻き込み等の欠陥を防止する。0.01wt%以上のSi量でこれらの特性が得られる。一方、Siの配合量が多過ぎると、Crケイ化物やNiケイ化物等のケイ化物を形成し易くなる。このケイ化物の析出も炭化物同様、溶接金属のじん性を低下させ、割れの発生や耐熱衝撃性の劣化につながる。このため、Siの配合量は0.01～1.0wt%とした。なお、Siの配合量の好ましい範囲は0.04～0.94wt%であり、さらに好ましい範囲は0.10～0.60wt%である。

Mnは溶湯の粘性を低下させる。このため、本発明合金を肉盛溶接する場合、溶接作業性向上に寄与し、ビード形状を良好にする。またMnは流動性の良いスラグをビード表面に均一に形成し、スラグ巻き込み等の欠陥を防止する。0.01wt%以上のMn量でこれらの特性が得られる。一方、Mnの配合量が多過ぎると、溶接金属のじん性が低下し、割れの発生や耐熱衝撃性の劣化につながる。またポーラスな腐食生成層を形成し、硫黄が侵入しやすくなるため、耐食性が劣化する。このため、Mnの配合量は0.01～10.0wt%とした。なお、Mnの配合量の好ましい範囲は0.04～9.90wt%であり、さらに好ましい範

围は0.15~1.0wt%、1.5~5.5wt%である。

Mnの配合量の好ましい範囲は、靱性を重要視するならば、0.01~1.0wt%である。この範囲で特に靱性が高く、肉盛溶接を行った時のクラック発生による不良が少ないからである。なお、Mnの配合量を0.01~1.0wt%とした場合、本発明範囲内のMn量であって1.0wt%より多い範囲の合金に比べれば、実際のエンジン燃焼ガスのように還元性雰囲気での耐鉛腐食性が若干劣る。但し、Mnの配合量を0.01~1.0wt%とした場合であっても、従来のステライト合金と比べれば、還元性雰囲気での耐鉛腐食性は良好である。したがって、Mn配合量を0.01~1.0wt%とした合金は、無鉛ガソリンを用いるエンジンのバルブフェース用肉盛材料に適している。

Mnの配合量の好ましい範囲は、耐鉛腐食性を重要視するならば、1.0超~10.0wt%である。有鉛ガソリン使用時、燃焼生成物としての硫化鉛による硫化腐食が生じるが、Ni基合金は硫化物が生成すると融点が下がる(Ni-Ni₃S₂共晶の融点:645℃)。このため、エンジン運転条件により、バルブフェースの肉盛合金部の温度がこの融点を上回ると、熔融した部分の硫化や酸化が促進され、バルブシートへの相手攻撃性が増大する。しかしながら、Mnの配合量を1.0wt%を超えて10.0wt%までにすると、実際のエンジン燃焼ガスのような還元性雰囲気での耐鉛腐食性が更に向上することが判明した。なお、Mnの配合量を1.0超~10.0wt%とした場合、本発明範囲内のMn量であって1.0wt%以下の範囲の合金に比べれば、靱性が若干劣る。但し、Mnの配合量を1.0超~10.0wt%とした場合であっても、従来のステライト合金と比べれば、靱性は良好である。したがって、Mn配合量を1.0超~10.0wt%とした合金は、有鉛ガソリンを用いるエンジンのバルブフェース用肉盛材料に特に適している。

Crはマトリックスを構成する固溶体として、耐酸化性や耐鉛腐食性向上に寄与する。これらの効果は35wt%以上のCr量で得られる。一方、Crの配合量が多過ぎると、融点上がり、合金溶湯の粘性を増大させる。このため、本発明合金を肉盛溶接する場合、ビード形状を不安定にする。また、肉盛材料として粉末を製造する際の粉末の生産性も低下する。このため、Crの配合量は35.

0～60.0wt%とした。なお、Crの配合量の好ましい範囲は35.5～59.0wt%であり、さらに好ましい範囲は36.0～50.0wt%である。

FeはNbと結合して金属間化合物の微細な硬質粒子を網目状に形成し、耐摩耗性及び耐熱衝撃性を向上させる。また、形成された金属間化合物は熱的に安定なため、熱履歴に左右されない安定した溶接金属組織を形成する。一方、Feの配合量が特許請求範囲より外れると硬質粒子が網目状に形成されず耐摩耗性が劣化する。このため、Feの配合量は5.0～25.0wt%とした。なお、Feの配合量の好ましい範囲は5.7～24.3wt%であり、さらに好ましい範囲は7.5～22.5wt%である。

NbはFeやNiと結合して金属間化合物の微細な硬質粒子を網目状に形成し、耐摩耗性及び耐熱衝撃性を向上させる。また、形成された金属間化合物は熱的に安定なため、熱履歴に左右されない安定した溶接金属組織を形成する。8.0wt%以上のNb量でこれらの効果が得られる。一方、Nbの配合量が多過ぎると、金属間化合物の析出量が多くなり過ぎて溶接金属のじん性が低下し、熱衝撃性が劣化する。このため、Nbの配合量は8.0～15.0wt%とした。なお、Nbの配合量の好ましい範囲は8.3～14.6wt%であり、さらに好ましい範囲は8.5～14.0wt%である。

したがって、本発明の耐摩耗性及び耐鉛腐食性に優れたNi－高Cr系合金は、Nbの添加によりNb－Ni金属間化合物やNb－Fe金属間化合物よりなる硬質粒子が微細、かつ網目状に分散析出しているので、耐摩耗性を十分に満足でき、しかも相手攻撃性を抑えることができる。したがって、本発明合金を用いてバルブフェース部に肉盛溶接することにより、上記特性を備えた自動車用バルブを提供することが可能となる。

また、Mn配合量を0.01～1.0wt%とした場合は、上記特性を有する他、特に靱性が高くなり、肉盛溶接時の割れが起こりにくくなるという効果がある。またMn配合量を1.0超～10.0wt%とした場合は、上記特性を有する他、特に耐鉛腐食性が高くなり、有鉛ガソリン使用時のように還元性雰囲気ではPbO－PbSO₄が生成するような環境で特に優れた効果を発揮する。

図面の簡単な説明

図 1 は、耐摩耗性試験に用いる試験片を作製する様子を示し、耐熱ステンレス丸棒に肉盛部を肉盛溶接した状態を示す斜視図である。

図 2 は、耐摩耗性試験に用いる試験片を作製する様子を示し、上記肉盛溶接後の耐熱ステンレス丸棒から円筒状の試験片を切り出した状態を示す斜視図である。

図 3 は、上記試験片を用いた耐摩耗性試験を説明する斜視図である。

図 4 は、自動車エンジンバルブの部分側断面図である。

図 5 は、本発明の実施例及び比較例における無鉛ガソリン使用の摩耗試験後のバルブ突き出し量を示すグラフである。

図 6 は、本発明の実施例及び比較例における無鉛ガソリン使用の摩耗試験後のシート幅増加量を示すグラフである。

図 7 は、本発明の実施例合金を用いた肉盛部の金属組織を示す顕微鏡写真である。

図 8 は、本発明の実施例合金を用いた肉盛部の金属組織を模式的に示す図である。

図 9 は、本発明の実施例及び比較例における有鉛ガソリン使用の摩耗試験後のバルブ突き出し量を示すグラフである。

図 10 は、本発明の実施例及び比較例における有鉛ガソリン使用の摩耗試験後のシート幅増加量を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施例を具体的に説明する。

(実施例 1)

表 1 及び表 2 に配合組成を示す合金を溶解し、不活性ガスを用いてガスアトマイズし、粉末を製造した。これを $63 \sim 250 \mu\text{m}$ の範囲に分級し、肉盛溶接用

粉末を製造した。なお、表 1 に配合組成を示す試料 N o. 1 ～ 1 2 が本発明の合金組成範囲内にある実施例合金である。また、表 2 に配合組成を示す試料 N o. 1 3 ～ 2 3 が本発明の合金と同一の構成元素よりなるが、いずれか一つの元素の配合量が本発明の合金組成範囲から外れた比較例合金であり、また表 3 に配合組成を示す試料 N o. 2 4 は従来使用されているステライト合金よりなる比較例合金である。

【表 1】

【表 2】

【表 3】

試料 N o	C	S i	M n	C r	W	C o
2 4	1.18	1.35	0.008	29.8	4.68	残部

(評価)

上記試料 N o. 1 ～ 2 4 の粉末について、溶接作業性、耐摩耗性、耐酸化性、耐鉛腐食性及び耐熱衝撃性を評価した。結果を表 4 及び表 5 に示す。評価方法は以下のとおりである。

(溶接作業性)

自動車エンジンバルブフェース面に、出力 1 2 5 A、処理速度 8 m m / s e c の条件でプラズマ盛金を行い、ビード形状、特にビードの幅方向及び厚さ方向の揃いを目視確認により観察し、評価結果を 5 段階で示した。これは、試料 N o. 2 4 の比較例合金（従来使用されているステライト合金）を基準として 3 点とし、点数が大きくなるほど溶接作業性が良好であることを示す。

(耐摩耗性)

図 1 に示すように耐熱ステンレス鋼丸棒（長さ 25 mm、外径 ϕ 50 mm）1 の端面 1 a にリング状に上記と同様に肉盛溶接して肉盛部 2 を形成した後、図 2 に示すように端面全体に肉盛部 2 が形成された円筒状試験片（長さ 15 mm、外径 ϕ 25.6 mm、内径 ϕ 20 mm）3 を切り出し、これを図 3 に示すように耐熱ステンレス鋼板（50 mm $\times$ 50 mm $\times$ 10 mm）4 上で 200 kgf の荷重をかけたまま、800℃で1000回転回転させ、試験片の表面状態の荒れ具合を目視確認し耐摩耗性を評価し、評価結果を 5 段階で示した。これは、試料 No. 24 の比較例合金（従来使用されているステライト合金）を基準として 3 点とし、点数が大きくなるほど耐摩耗性が良好であることを示す。

（耐酸化性）

軟鋼上に上記と同様に肉盛溶接した後、この肉盛部から試験片（長さ 10 mm、幅 10 mm、厚さ 2 mm）を切り出し、これを 800℃、大気中で 100 時間熱処理し、重量変化量で評価した。

（耐鉛腐食性）

耐酸化性の評価と同様に試験片を切り出し、これを 900℃ $\times$ 10 時間、大気中で PbO と PbSO₄ の合成腐食灰中に浸漬し、減肉量で評価した。

（耐熱衝撃性）

自動車エンジンバブルシート面に、上記と同様に肉盛溶接して、900℃から 100℃まで水冷することを 100 回繰り返す、割れの発生の有無を調べ、割れが発生した場合は、割れが発生した時の繰り返し回数を示した。

【表 4】

【表 5】

表 4 に示す本実施例の合金試料 No. 1～12 は、いずれも評価した全ての特性において満足できる結果が得られた。

一方、表 5 に示す比較例の合金試料 No. 13 は、C の配合量が多すぎるため、耐熱衝撃性が劣っていた。また、C の配合量が少な過ぎる試料 No. 18 は、

溶接金属の粘性が高いため、湯流れが悪く、平滑で均一なビード形状が得られなかった。

Nbの配合量が少な過ぎる試料No. 14は、Nb-Ni金属間化合物やNb-Fe金属間化合物よりなる硬質粒子が形成されないため、耐摩耗性が劣っていた。また、Nbの配合量が多過ぎる試料No. 23は、上記金属間化合物の析出量が多くなり過ぎるため、耐熱衝撃性が劣っていた。

Crの配合量が少な過ぎる試料No. 15は、耐鉛腐食性が劣っていた。また、Crの配合量が多過ぎる試料No. 20は、溶接金属の粘性が高く、溶接作業性が劣っていた。

Siの配合量が多過ぎる試料No. 16は、ケイ化物が形成され易くなるため、耐熱衝撃性が劣っていた。また、Siの配合量が少な過ぎる試料No. 17は、溶接金属の粘性が高いため、湯流れが悪く、平滑で均一なビード形状が得られなかった。

Mnの配合量が少な過ぎる試料No. 19は、溶接金属の粘性が高いため、湯流れが悪く、平滑で均一なビード形状が得られなかった。

Feの配合量が本発明範囲より外れたNo. 21、No. 22は金属間化合物が網目状に析出せず耐摩耗性が劣っていた。

従来使用されているステライト合金よりなる試料No. 24は、溶接作業性、耐摩耗性、耐熱衝撃性などの特性には優れているが、耐鉛腐食性、耐酸化性の特性が劣っていた。

(実施例2)

図4に示すようなエンジンバルブ5のフェース部6に、上記実施例1の合金試料No. 2の粉末を、出力125A、処理速度8mm/secの条件でプラズマ肉盛溶接した。

なお、比較のため、従来のステライト合金（試料No. 24の合金）についても同様に肉盛溶接した。

これらのバルブを使用して、2700ccのガソリンエンジンを用いて300時間の実機耐久試験を行った。これは、無鉛ガソリンを用い、950℃の排気温

度で実施した。試験後のエンジンバルブについて、バルブ突き出し量及びバルブシート幅増加量を測定した。なお、バルブ突き出し量は、バルブフェースの摩耗（耐摩耗性）とバルブシートの摩耗（相手攻撃性）とのトータル量を示す量である。また、バルブシート幅増加量は、バルブシートの摩耗を表す量である。

得られた結果を図5及び図6に示すように、本実施例の試料No. 2は、ステライト6を用いた比較材と比べて、バルブシートの摩耗量（バルブシート幅増加量）が少なく（結果としてバルブ突き出し量が少なくなる）、相手攻撃性を抑えることができることが確認された。

また、本実施例合金は耐酸化性に優れているため、高負荷のエンジンを無鉛ガソリンで作動させるような場合に特に適している。

また、図7に本実施例の試料No. 2を用いた肉盛部の金属組織を示す顕微鏡写真を、図8にこの肉盛部の金属組織の模式図を示すように、本実施例のものは硬質粒子相が微細化していることがわかる。

（実施例3）

表6及び表7に配合組成を示す合金を溶解し、不活性ガスを用いてガスアトマイズし、粉末を製造した。これを $63 \sim 250 \mu\text{m}$ の範囲に分級し、肉盛溶接用粉末を製造した。なお、表6に配合組成を示す試料No. 25～38が本発明の合金組成範囲内にある実施例合金である。また、表7に配合組成を示す試料No. 39～49が本発明の合金と同一の構成元素よりなるが、いずれか一つの元素の配合量が本発明の合金組成範囲から外れた比較例合金である。

【表6】

【表7】

（評価）

上記試料No. 25～49の粉末、及び前記表3に示した試料No. 24の比較例合金（従来使用されているステライト合金）について、溶接作業性、耐摩耗

性、耐鉛腐食性及び耐熱衝撃性を評価した。結果を表 8 及び表 9 に示す。評価方法は以下のとおりである。

(溶接作業性)

評価方法は前記実施例 1 と同様である。

(耐摩耗性)

評価方法は前記実施例 1 と同様である。

(耐鉛腐食性)

軟鋼上に出力 125 A、処理速度 8 mm/sec の条件でプラズマ盛金を行い、この肉盛部から試験片（長さ 10 mm、幅 10 mm、厚さ 2 mm）を切り出した。この試験片を $PbO-PbSO_4$ よりなる合成腐食灰中に浸漬し、燃焼ガス組成に近い還元性の $N_2-10\%CO-9\%CO_2$ 雰囲気中で $900^\circ C \times 10$ 時間保持した後の減肉量で評価した。前記実施例 1 では大気中で評価したが、実際のエンジン燃焼状態により近い還元性雰囲気中で評価したものである。

(耐熱衝撃性)

評価方法は前記実施例 1 と同様である。

【表 8】

【表 9】

表 8 に示す本実施例の合金試料 No. 25～36 は、いずれも評価した全ての特性において満足できる結果が得られた。なお、Mn の配合量が他の実施例の合金試料より少なめの試料 No. 37 及び No. 38 は耐鉛酸化性が他の実施例の合金試料より若干劣っていた。

一方、表 9 に示す比較例の合金試料 No. 39 は、C の配合量が多すぎるため、耐熱衝撃性が劣っていた。また、C の配合量が少な過ぎる試料 No. 44 は、溶接金属の粘性が高いため、湯流れが悪く、平滑で均一なビード形状が得られなかった。

Nb の配合量が少な過ぎる試料 No. 40 は、Nb-Ni 金属間化合物や Nb

— F e 金属間化合物よりなる硬質粒子が形成されないため、耐摩耗性が劣っていた。また、N b の配合量が多過ぎる試料 N o . 4 9 は、上記金属間化合物の析出量が多くなり過ぎるため、耐熱衝撃性が劣っていた。

C r の配合量が少な過ぎる試料 N o . 4 1 は、耐鉛腐食性が劣っていた。また、C r の配合量が多過ぎる試料 N o . 4 5 は、溶接金属の粘性が高く、溶接作業性が劣っていた。

S i の配合量が多過ぎる試料 N o . 4 2 は、ケイ化物が形成され易くなるため、耐熱衝撃性が劣っていた。また、S i の配合量が少な過ぎる試料 N o . 4 3 は、溶接金属の粘性が高いため、湯流れが悪く、平滑で均一なビード形状が得られなかった。

M n の配合量が多過ぎる試料 N o . 4 8 は、ポーラスな腐食生成物が形成されるため、かえって耐鉛腐食性が劣っていた。

F e の配合量が本発明範囲より外れた試料 N o . 4 6 及び N o . 4 7 は、金属間化合物が網目状に析出せず耐摩耗性が劣っていた。

従来使用されているステライト合金よりなる試料 N o . 2 4 は、溶接作業性、耐摩耗性、耐熱衝撃性は優れているが、耐鉛腐食性が劣っていた。

(実施例 4)

図 4 に示すようなエンジンバルブ 5 のフェース部 6 に、上記実施例 3 の合金試料 N o . 2 7 の粉末を、出力 1 2 5 A、処理速度 8 m m / s e c の条件でプラズマ肉盛溶接した。

また同様に、エンジンバルブ 5 のフェース部 6 に上記実施例 3 の合金試料 N o . 3 8 の粉末をプラズマ肉盛溶接した。

なお、比較のため、従来のステライト合金（試料 N o . 2 4 の合金）についても同様に肉盛溶接した。

これらのバルブを使用して、2 7 0 0 c c のガソリンエンジンを用いて 3 0 0 時間の実機耐久試験を行った。この試験は、有鉛ガソリンを用い、従来のステライト合金（試料 N o . 2 4 の合金）については 8 0 0 ℃ の排気温度で、試料 N o . 3 8 の合金については 8 0 0 ℃ 及び 8 5 0 ℃ の排気温度で、試料 N o . 2 7 の

合金については 850℃の排気温度でそれぞれ実施した。試験後のエンジンバルブについて、バルブ突き出し量及びバルブシート幅増加量を測定した。

得られた結果を図 9 及び図 10 に示すように、Mn 配合量が 0.43wt%と比較的に少ない本実施例の試料 No. 38 は、排気温度が 800℃の場合、従来のステライト合金を用いた比較材と比べて、バルブシートの摩耗量が少なかったが、排気温度が 850℃と高温になり摩耗条件が厳しくなると、耐摩耗性の良い試料 No. 38 であってもバルブシートの摩耗量が増大した。これに対し、Mn 配合量が 7.99wt%と比較的多い本実施例の試料 No. 27 は、排気温度が 850℃と高温になり摩耗条件が厳しくなっても、本実施例の試料 No. 38 が排気温度 800℃時に示すバルブシートの摩耗量と同程度に少なくすることができた。

(実施例 5)

Mn 配合量と肉盛性（肉盛部の割れ発生率）との関係を調べるため、上記実施例 3 の合金試料 No. 36 の粉末及び合金試料 No. 38 の粉末を、下記表 10 に示す重量比で混合し、Mn 配合量を変えた肉盛用粉末を準備し、図 4 に示すようなエンジンバルブ 5 のフェース部 6 に出力 125A、処理速度 8mm/sec の条件でプラズマ肉盛した。その後、バルブフェース部 6 を製品形状に加工し、素のときの肉盛部の割れ発生率を目視により調査した。その結果を表 10 に併せて示す。

【表 10】

混合比率 (w t %)		M n 配合量 (w t %)	割れ発生率 (不良数／調査数)
No. 36	No. 38		
0	100	0.43	0／22
25	75	2.80	0／22
50	50	5.17	0／22
75	25	7.53	1／22
100	0	9.90	2／23

表 10 から明らかなように、M n 配合量が 0.01～10.0 w t % と本発明範囲内にあれば、いずれも割れ発生率が小さいが、その中でも M n 配合量が少ない方がより割れ発生率が小さくなる傾向にある。従って、靱性を重要視するならば、M n 配合量は上記本発明範囲内でも低い方が好ましいことがわかる。

本発明の合金を肉盛材料として使用する場合、合金の形態は粉末、ソリッドワイヤ（ロッド）等のいずれでもよく、溶接方法はアーク溶接、プラズマ溶接、レーザー、電子ビーム等のいずれかの方法を用いてもよい。

【符号の説明】

2 は肉盛部、3 は試験片、5 はエンジンバルブ、6 はフェース部である。

【表 1】

		配合組成 (w t %)						
試料 N o		C	S i	M n	C r	F e	N b	N i
実 施 例	1	0.09	0.42	0.36	58.2	13.5	10.8	残部
	2	0.45	0.12	0.46	39.4	22.1	9.4	残部
	3	0.12	0.33	0.28	41.6	9.5	8.4	残部
	4	0.03	0.55	0.61	46.8	6.8	9.5	残部
	5	0.22	0.05	0.52	42.6	13.5	8.8	残部
	6	0.36	0.92	0.33	44.2	10.5	9.9	残部
	7	0.11	0.42	0.04	43.7	23.7	10.7	残部
	8	0.29	0.36	0.22	35.5	23.5	10.1	残部
	9	0.21	0.26	0.77	41.3	5.8	8.7	残部
	1 0	0.41	0.28	0.82	39.4	13.5	14.6	残部
	1 1	0.18	0.78	0.30	48.5	24.3	10.1	残部
	1 2	0.24	0.38	0.97	40.2	21.0	9.6	残部

【表 2】

		配合組成 (w t %)						
試料 N o		C	S i	M n	C r	F e	N b	N i
比較例	1 3	0.55	0.08	0.21	42.6	22.6	9.7	残部
	1 4	0.38	0.32	0.61	35.4	12.2	7.5	残部
	1 5	0.24	0.72	0.43	34.8	6.5	11.4	残部
	1 6	0.11	1.11	0.60	44.8	9.9	8.8	残部
	1 7	0.36	0.007	0.75	37.5	23.4	10.2	残部
	1 8	0.008	0.63	0.22	42.0	20.2	9.1	残部
	1 9	0.41	0.28	0.008	39.5	15.1	10.0	残部
	2 0	0.24	0.44	0.21	61.4	21.3	9.4	残部
	2 1	0.23	0.50	0.30	40.3	26.1	10.1	残部
	2 2	0.17	0.37	0.52	43.3	4.5	8.7	残部
2 3	0.40	0.41	0.65	45.7	18.7	16.1	残部	

【表 4】

実 施 例	試料 N o	溶接作業性	耐摩耗性	耐酸化性 (mg/cm ²)	耐食性 (μm)	耐熱衝撃性
	1	3	4	0.25	100	割れなし
	2	3	4	0.33	150	割れなし
	3	3	4	0.19	140	割れなし
	4	3	4	0.27	180	割れなし
	5	3	4	0.25	120	割れなし
	6	4	4	0.25	120	割れなし
	7	3	4	0.27	170	割れなし
	8	3	4	0.30	180	割れなし
	9	3	4	0.29	120	割れなし
	10	4	4	0.27	160	割れなし
	11	3	4	0.31	120	割れなし
	12	3	4	0.22	120	割れなし

【表 5】

	試料 N o	溶接作業性	耐摩耗性	耐酸化性 (mg/cm ²)	耐食性 (μm)	耐熱衝撃性
比較例	13	3	4	0.85	320	28
	14	3	2	0.28	140	割れなし
	15	3	4	0.95	800	割れなし
	16	3	4	0.30	160	28
	17	1	4	0.25	140	割れなし
	18	1	4	0.22	120	割れなし
	19	1	4	0.27	180	割れなし
	20	2	4	0.22	120	割れなし
	21	3	2	0.33	140	割れなし
	22	3	2	0.31	160	割れなし
	23	3	4	0.21	110	42
	24	3	3	0.44	450	割れなし

【表 6】

		配合組成 (w t %)						
試料 N o		C	S i	M n	C r	F e	N b	N i
実 施 例	2 5	0.13	0.28	3.27	59.0	21.4	9.7	残部
	2 6	0.47	0.33	2.56	44.2	12.3	12.3	残部
	2 7	0.22	0.13	7.79	42.8	10.8	8.3	残部
	2 8	0.04	0.41	5.44	39.7	7.9	9.6	残部
	2 9	0.31	0.04	5.90	52.9	11.7	11.6	残部
	3 0	0.27	0.94	4.75	55.5	9.8	10.5	残部
	3 1	0.08	0.34	1.58	47.0	22.1	9.5	残部
	3 2	0.34	0.49	6.91	35.7	16.4	13.1	残部
	3 3	0.41	0.58	4.95	45.3	5.7	9.9	残部
	3 4	0.30	0.38	6.01	47.6	10.3	14.5	残部
	3 5	0.25	0.29	5.27	38.9	24.1	11.9	残部
	3 6	0.11	0.68	9.90	48.4	19.1	10.7	残部
	3 7	0.19	0.49	1.44	37.0	7.5	9.3	残部
	3 8	0.32	0.34	0.43	45.2	12.4	9.7	残部

【表 7】

		配合組成 (w t %)						
試料 N o		C	S i	M n	C r	F e	N b	N i
比較例	3 9	0.53	0.12	2.33	44.9	18.9	8.9	残部
	4 0	0.22	0.39	4.47	36.4	21.6	7.6	残部
	4 1	0.36	0.68	3.28	34.2	10.3	9.2	残部
	4 2	0.28	1.09	8.22	46.2	12.3	12.3	残部
	4 3	0.16	0.008	5.57	40.7	9.3	13.8	残部
	4 4	0.008	0.27	7.35	45.8	17.6	10.1	残部
	4 5	0.36	0.33	9.41	60.9	11.4	11.2	残部
	4 6	0.03	0.71	5.31	53.9	25.9	9.3	残部
	4 7	0.11	0.29	7.82	47.8	4.4	8.6	残部
	4 8	0.09	0.75	10.9	57.3	18.1	13.4	残部
4 9	0.27	0.85	6.77	48.1	12.2	15.5	残部	

【表 8】

	試料 N o	溶接作業性	耐摩耗性	耐食性 (μm)	耐熱衝撃性
実 施 例	2 5	3	4	3 0	割れなし
	2 6	3	4	5 0	割れなし
	2 7	3	4	1 0	割れなし
	2 8	3	4	3 0	割れなし
	2 9	3	4	2 0	割れなし
	3 0	3	4	2 0	割れなし
	3 1	3	4	5 0	割れなし
	3 2	3	4	4 0	割れなし
	3 3	4	4	3 0	割れなし
	3 4	3	4	1 0	割れなし
	3 5	3	4	4 0	割れなし
	3 6	4	4	2 0	割れなし
	3 7	3	4	6 0	割れなし
	3 8	4	4	1 0 0	割れなし

【表 9】

	試料 N o	溶接作業性	耐摩耗性	耐食性 (μm)	耐熱衝撃性
比較例	3 9	3	4	7 0	2 5
	4 0	3	2	5 0	割れなし
	4 1	4	4	4 0 0	割れなし
	4 2	4	4	3 0	1 4
	4 3	1	4	4 0	割れなし
	4 4	1	4	2 0	割れなし
	4 5	2	4	3 0	割れなし
	4 6	3	2	2 0	割れなし
	4 7	4	2	3 0	割れなし
	4 8	4	4	2 0 0	割れなし
	4 9	4	4	1 0	2 2
	2 4	3	3	2 5 0	割れなし

請求の範囲

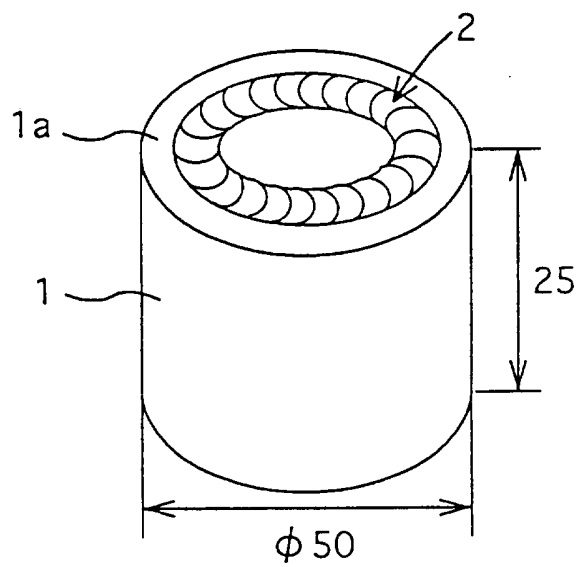
【請求項 1】 C : 0.01 ~ 0.5 wt %、Si : 0.01 ~ 1.0 wt %、Mn : 0.01 ~ 10.0 wt %、Cr : 35.0 ~ 60.0 wt %、Fe : 5.0 ~ 25.0 wt %、Nb : 8.0 ~ 15.0 wt % 及び残部 Ni と不可避不純物からなることを特徴とする耐摩耗性及び耐鉛腐食性に優れた Ni - 高 Cr 系合金。

【請求項 2】 請求項 1 において、Mn : 0.01 ~ 1.0 wt % であることを特徴とする耐摩耗性及び耐鉛腐食性に優れた Ni - 高 Cr 系合金。

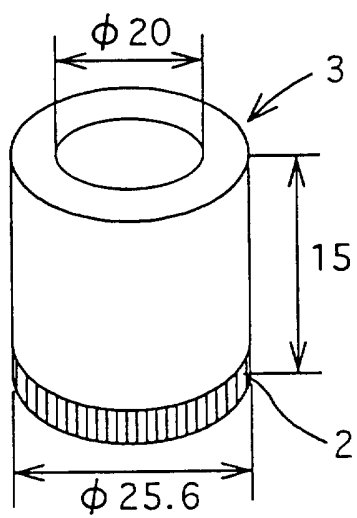
【請求項 3】 請求項 1 において、Mn : 1.0 超 ~ 10.0 wt % であることを特徴とする耐摩耗性及び耐鉛腐食性に優れた Ni - 高 Cr 系合金。

【請求項 4】 請求項 1 乃至 3 記載の耐摩耗性及び耐鉛腐食性に優れた Ni - 高 Cr 系合金よりなる材料をバルブフェース部に肉盛してなることを特徴とするエンジンバルブ。

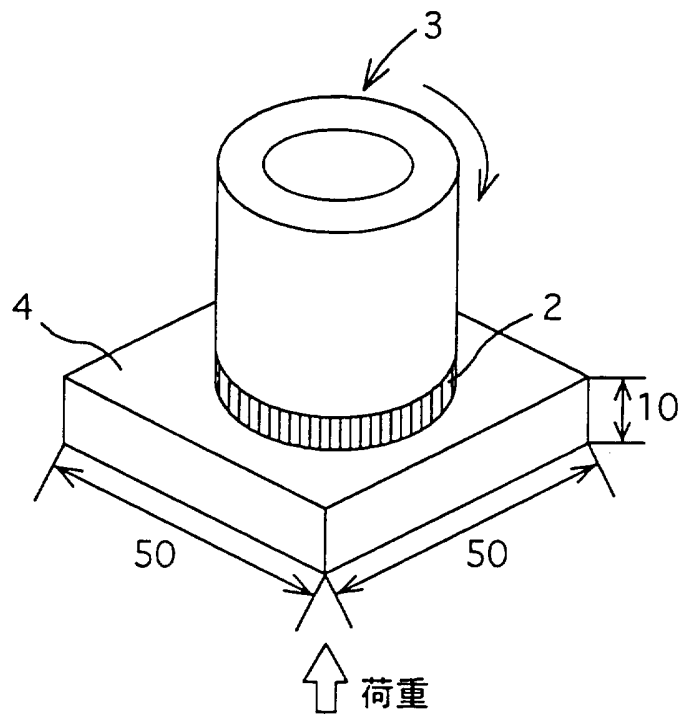
第1図



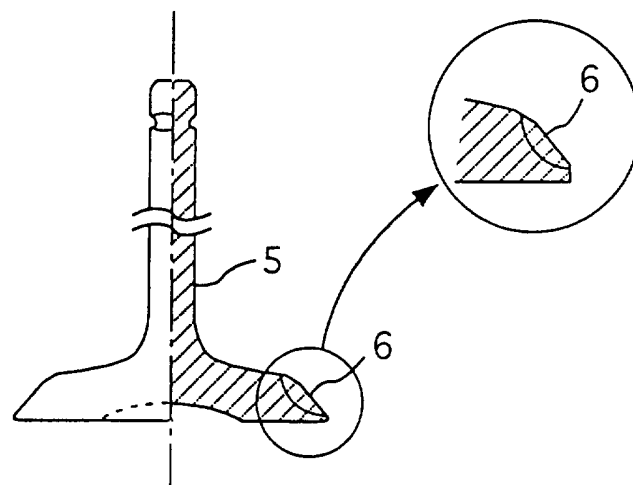
第2図



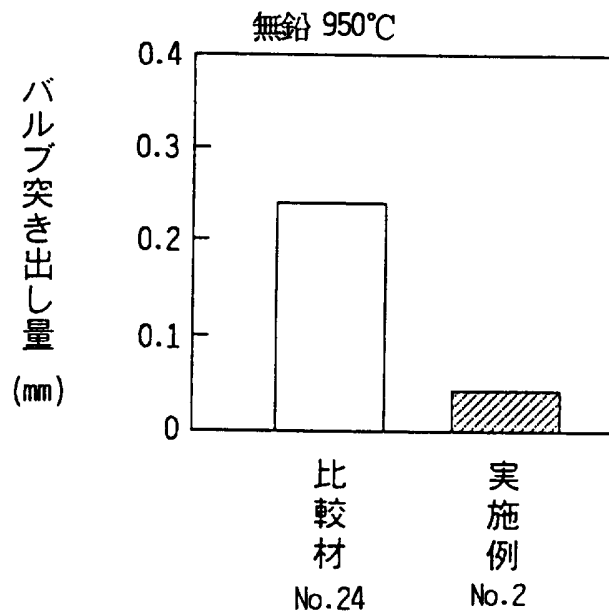
第3図



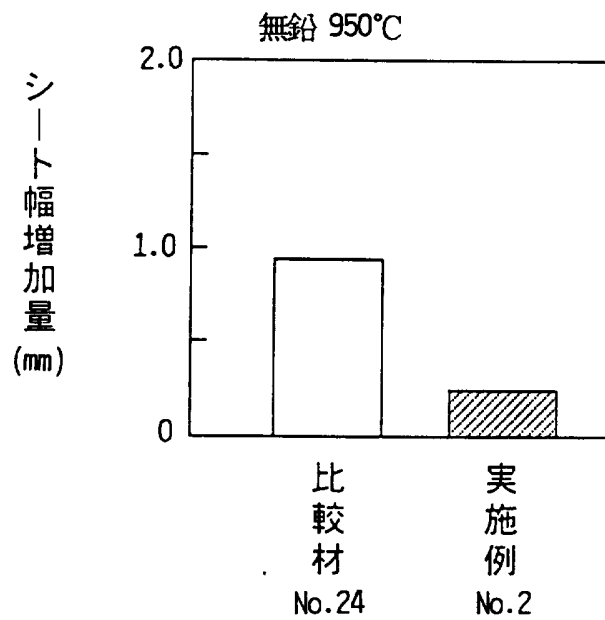
第4図



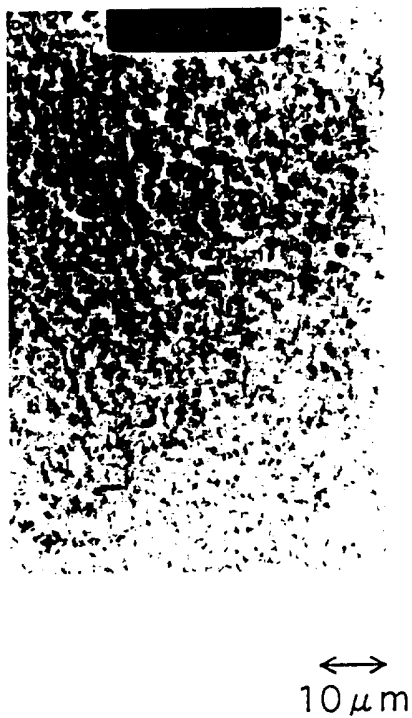
第5図



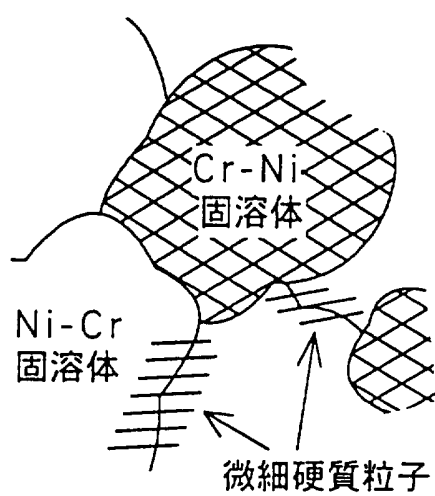
第6図



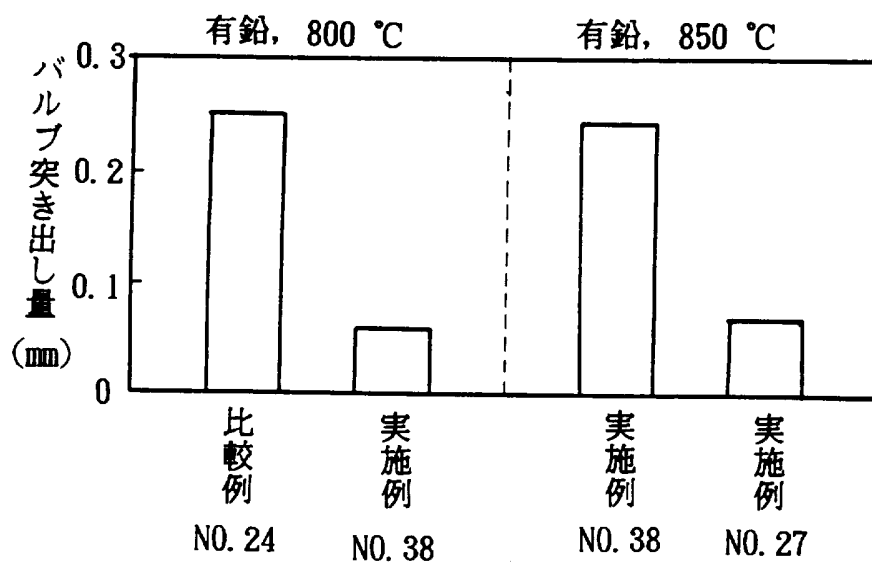
第7図



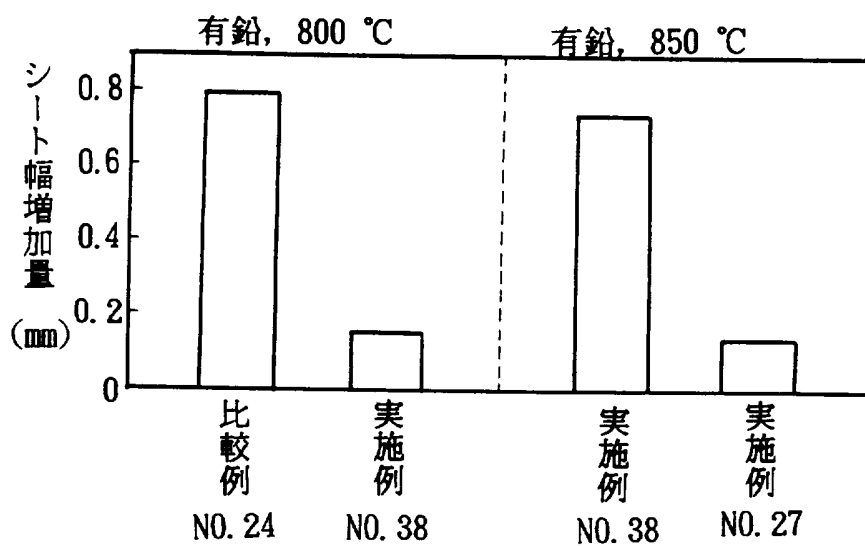
第8図



第9図



第10図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP95/02465

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C22C19/00-19/07

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)

Int. Cl⁶ C22C19/00-19/07

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

Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1995

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1995

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	JP, 1-273693, A (Kobe Steel, Ltd.), November 1, 1989 (01. 11. 89)	1 - 4
A	JP, 59-9147, A (Mitsubishi Metal Corp.), January 18, 1984 (18. 01. 84) & JP, 62-006631, B2, February 12, 1987 (12. 02. 87)	1 - 4



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 document 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

February 9, 1996 (09. 02. 96)

Date of mailing of the international search report

March 5, 1996 (05. 03. 96)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. ⁸ C22C19/00-19/07		
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 (IPC))		
Int. Cl. ⁸ C22C19/00-19/07		
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 1926-1995年 日本国公開実用新案公報 1971-1995年		
国際調査で使っ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*	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 請求の範囲の番号
A	JP, 1-273693, A (株式会社 神戸製鋼所), 1. 11月. 1989 (01. 11. 89)	1-4
A	JP, 59-9147, A (三菱金属株式会社), 18. 1月. 1984 (18. 01. 84) & JP, 62-006631, B2, 12. 2月. 1987 (12. 02. 87)	1-4
☐ 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 「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」 先行文献ではあるが、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	国際調査報告の発送日	
09. 02. 96	05.03.96	
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100 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) 鈴木正紀 印	4 K 8 5 2 0
	電話番号 03-3581-1101 内線	3435