(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3827033号
(P3827033)
(45)発行日　平成18年9月27日(2006.9.27)　(24)登録日　平成18年7月14日(2006.7.14)

(51)Int.Cl.		F I		
C22C 38/00	(2006.01)	C22C	38/00	304
C22C 33/02	(2006.01)	C22C	33/02	103F
C22C 38/52	(2006.01)	C22C	38/52	
C22C 38/54	(2006.01)	C22C	38/54	
C22C 38/60	(2006.01)	C22C	38/60	

請求項の数 9　(全 29 頁)

(21)出願番号　特願平9-34449
(22)出願日　平成9年2月3日(1997.2.3)
(65)公開番号　特開平10-219411
(43)公開日　平成10年8月18日(1998.8.18)
審査請求日　平成15年12月9日(2003.12.9)

(73)特許権者　000233572
日立粉末冶金株式会社
千葉県松戸市稔台５２０番地
(73)特許権者　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　100096884
弁理士　末成　幹生
(72)発明者　河田　英昭
千葉県松戸市稔台５２０番地　日立粉末冶金株式会社内
(72)発明者　林　幸一郎
千葉県松戸市稔台５２０番地　日立粉末冶金株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】耐摩耗性焼結合金およびその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

Ｎｉ：１．３５～１９．６１重量％、Ｃｒ：０．９～１１．０５重量％、Ｍｏ：１．４４～９．０９重量％、Ｃｏ：３．６～２０．０５重量％、Ｖ：０．０１８～０．２６重量％、Ｓｉ：０．１～０．７５重量％、Ｃ：０．３５～１．５重量％、およびＦｅ：残部からなる全体組成を有し、

マルテンサイトとソルバイトおよびオーステナイトの混合組織中に、

主としてＭｏ珪化物よりなる硬質相を核としてその周囲をＣｏが拡散してなる拡散相が取り囲む第１の硬質相と、

Ｃｒ炭化物よりなる硬質相を核としてその周囲をフェライトとオーステナイトの混合相が取り囲む第２の硬質相とが、それぞれ分散する金属組織を呈することを特徴とする耐摩耗性焼結合金。

【請求項２】

前記全体組成に、さらに、Ｍｏ：０．０７～０．３３重量％、Ｖ：０．０２～０．５９重量％、Ｗ：０．０５～１．５重量％のうちの１種もしくは２種以上を追加して含有させるとともに、前記第２の硬質相の核にさらにＭｏ炭化物、Ｖ炭化物およびＷ炭化物のうちの１種もしくは２種以上および、ＣｒとＭｏ、ＶおよびＷのうちの１種もしくは２種以上との金属間化合物が分散することを特徴とする請求項１に記載の耐摩耗性焼結合金。

【請求項３】

鉛、硫化マンガン、窒化硼素、メタ珪酸マグネシウム系鉱物のうちの１種もしくは２種

以上が０．３～２．０重量％前記金属組織中に分散していることを特徴とする請求項１または２に記載の耐摩耗性焼結合金。
【請求項４】
請求項１ないし３のいずれかに記載の耐摩耗性焼結合金の気孔中に、鉛、アクリル樹脂または銅もしくは銅合金を含有していることを特徴とする耐摩耗性焼結合金。
【請求項５】
Ｃｒ：２～４重量％、Ｍｏ：０．２～０．４重量％、Ｖ：０．２～０．４重量％、およびＦｅ：残部のＡ合金粉末と、
Ｎｉ：３重量％以下、Ｍｏ：０．５～３重量％、Ｃｏ：５．５～７．５重量％、およびＦｅ：残部のＢ合金粉末と、
Ｍｏ：２６～３０重量％、Ｃｒ：７～９重量％、Ｓｉ：２～３重量％、およびＣｏ：残部のＣ合金粉末と、
Ｃｒ：４～２５重量％、Ｃ：０．２５～２．４重量％およびＦｅ：残部のＤ合金粉末とを用意し、
互いの重量比を２５：７５～７５：２５とした上記Ａ合金粉末と上記Ｂ合金粉末に、Ｎｉ粉末：３～２０重量％、黒鉛粉末：０．６～１．２重量％を添加して予備混合粉末となし（ただし、重量比は予備混合粉末全体に対する割合）、
上記予備混合粉末に、上記Ｃ合金粉末を５～２５重量％と、上記Ｄ合金粉末を５～３０重量％を添加した混合粉末（ただし、重量比は混合粉末全体に対する割合）を用いることを特徴とする耐摩耗性焼結合金の製造方法。
【請求項６】
Ｃｒ：２～４重量％、Ｍｏ：０．２～０．４重量％、Ｖ：０．２～０．４重量％、およびＦｅ：残部のＡ合金粉末と、
Ｎｉ：３重量％以下、Ｍｏ：０．５～３重量％、Ｃｏ：５．５～７．５重量％、およびＦｅ：残部のＢ合金粉末と、
Ｍｏ：２６～３０重量％、Ｃｒ：７～９重量％、Ｓｉ：２～３重量％、およびＣｏ：残部のＣ合金粉末と、
Ｃｒ：４～２５重量％、Ｃ：０．２５～２．４重量％を含有し、Ｍｏ：０．３～３重量％、Ｖ：０．２～２．２重量％、Ｗ：１～５重量％のうちの１種もしくは２種以上を含有し、Ｆｅ：残部のＥ合金粉末とを用意し、
互いの重量比を２５：７５～７５：２５とした上記Ａ合金粉末と上記Ｂ合金粉末に、Ｎｉ粉末：３～２０重量％、黒鉛粉末：０．６～１．２重量％を添加して予備混合粉末となし（ただし、重量比は予備混合粉末全体に対する割合）、
上記予備混合粉末に、上記Ｃ合金粉末を５～２５重量％と、上記Ｅ合金粉末を５～３０重量％を添加した混合粉末（ただし、重量比は混合粉末全体に対する割合）を用いることを特徴とする耐摩耗性焼結合金の製造方法。
【請求項７】
前記混合粉末に、鉛粉末、硫化マンガン粉末、窒化硼素粉末、メタ珪酸マグネシウム系鉱物粉末のうちの１種もしくは２種以上を上記混合粉末全体に対して０．３～２．０重量％配合したことを特徴とする請求項５または６記載の耐摩耗性焼結合金の製造方法。
【請求項８】
請求項５ないし７のいずれかに記載の混合粉末を用いて製造した耐摩耗性焼結合金の気孔中に、鉛、アクリル樹脂または銅もしくは銅合金を含浸もしくは溶浸する事を特徴とする耐摩耗性焼結合金の製造方法。
【請求項９】
請求項５ないし８のいずれかに記載の製造方法で製造した耐摩耗性焼結合金に、さらに深冷処理を施すことを特徴とする耐摩耗性焼結合金の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】

本発明は、高温における耐摩耗性に優れた耐摩耗性焼結合金および製造方法に係り、主として内燃機関用のバルブシートに用いて好適な技術に関する。

【０００２】

【従来の技術】

近年、自動車エンジンは高性能化により作動条件が一段と厳しくなっており、エンジンに用いられるバルブシートにおいても、従来に増して厳しい使用環境条件に耐えることが必要となってきている。このような要請から、本出願人は、先に、特公昭４９－１７９６８号公報、特公昭５５－３６２４２号公報、特公昭５７－５６５４７号公報、特公平５－５５５９３号公報、特公平７－９８９８５号公報等において耐摩耗性に優れた焼結合金を提案してきた。

【０００３】

上記提案に係る耐摩耗性焼結合金のうち、特公昭５７－５６５４７号公報に開示のものは、バルブシートとしての基地を形成するために、上記特公昭４９－１７９６８号公報および特公昭５５－３６２４２号公報で開示の合金から各々黒鉛を除いた成分を合金化して２種の合金粉末を製造し、これら合金粉末に黒鉛粉末を混合した混合粉末を用いて成形および焼結したもので、斑状基地組織を呈することにより耐摩耗性を改善した焼結合金である。具体的には、Ｃｒ：２～４重量％、Ｍｏ：０．２～０．４重量％およびＦｅ：残部よりなるＡ合金粉末と、Ｎｉ：０．５～３重量％、Ｍｏ：０．５～３重量％、Ｃｏ：５．５～７．５重量％およびＦｅ：残部よりなるＢ合金粉末の混合粉末に黒鉛を添加し、Ａ合金粉末とＢ合金粉末の重量比を２５：７５～７５：２５とすることで耐摩耗性を向上させたものである。

【０００４】

また、特公平５－５５５９３号公報に開示の耐摩耗性焼結合金は、上記特公昭５５－３６２４２号公報で開示の合金に、Ｍｏ：２６～３０重量％、Ｃｒ：７～９重量％、Ｓｉ：１．５～２．５重量％およびＣｏ：残部の硬質相が分散した組織を呈するものであり、上記Ｂ合金粉末と、Ｍｏ：２６～３０重量％、Ｃｒ：７～９重量％、Ｓｉ：１．５～２．５重量％およびＣｏ：残部のＣ合金粉末と黒鉛粉末との混合粉末を成形および焼結することで製造することができる。さらに、特公平７－９８９８５号公報に開示の耐摩耗性焼結合金は、上記特公平５－５５５９３号公報で開示の合金を改良したもので、この合金にＮｉ：５～２７重量％を含有させることにより、基地組織を強化したものである。

【０００５】

【発明が解決しようとする課題】

このように、本出願人も時代の要請に従い、より耐摩耗性に優れた焼結合金を提供してきたが、自動車エンジンのさらなる高性能化により作動条件が一段と厳しくなっているのが現状であり、前記した焼結合金よりもさらに高温における耐摩耗性、強度に優れる材料が望まれている。

【０００６】

たとえば、タクシー車に搭載されるＬＰＧ燃料エンジンにおいては、バルブおよびバルブシートの摺接面が乾燥状態で使用されるため、ガソリンエンジンのバルブシートに比べ摩耗が早い。また、高有鉛ガソリンエンジンのようにスラッジが付着するような環境では、バルブシートに対する面圧が高い場合、あるいはディーゼルエンジンのように高温・高圧縮比の場合に、スラッジにより摩耗が促進される。このような厳しい環境で使用される場合には、耐摩耗性が良いことに併せ、へたり現象を生じないような高い強度が要求される。

【０００７】

一方、バルブシートが摩耗してもバルブの位置とバルブ駆動タイミングを自動調節できるラッシュアジャスタ装置を備えた動弁機構も実用化されているが、バルブシートの摩耗によるエンジン寿命の問題が解決されたわけでなく、低コスト化の強い要望からも耐摩耗性に優れたバルブシート用材料の開発が望まれている。

また、近年の自動車開発が高性能化を目指すだけでなく、経済性を重視した安価な自動車

の開発も重要視されつつあり、従ってこれからのバルブシート用焼結合金としては、上記のような付加的な機構を必要としない高温耐摩耗性、高強度を有するものであることが求められるようになってきている。
本発明は、このような事情を背景としてなされたものであって、材料強度が高く、優れた高温耐摩耗性をもつ焼結材料を提供することを目的としている。
【０００８】
【課題を解決するための手段】
本発明の第１の耐摩耗性焼結合金は、本出願人が先に開示した耐摩耗性焼結合金の改良に関するものであり、基地組織として特公昭５７－５６５４７号公報に開示の合金、すなわちＡ合金粉末とＢ合金粉末による斑状組織を呈する合金をベースとして、基地強化のためにＮｉを添加するとともに、特公平５－５５５９３号公報および特公平７－９８９８５号公報で用いたＣ合金粉末と、本発明者等が新たに見出した、Ｃｒ：４～２５重量％、Ｆｅ：残部よりなるＤ合金粉末の２種の合金粉末を硬質相形成のために添加したものである。
【０００９】
すなわち、本発明の第１の耐摩耗性焼結合金は、Ｎｉ：１．３５～１９．６１重量％、Ｃｒ：０．９～１１．０５重量％、Ｍｏ：１．４４～９．０９重量％、Ｃｏ：３．６～２０．０５重量％、Ｖ：０．０１８～０．２６重量％、Ｓｉ：０．１～０．７５重量％、Ｃ：０．３５～１．５重量％、およびＦｅ：残部からなる全体組成を有し、
(１)マルテンサイトとソルバイトおよびオーステナイトの混合組織中に、
(２)主としてＭｏ珪化物よりなる硬質相を核としてその周囲をＣｏが拡散してなる拡散相が取り囲む第１の硬質相と、
(３)Ｃｒ炭化物よりなる硬質相を核としてその周囲をフェライトとオーステナイトの混合相が取り囲む第２の硬質相とが、それぞれ分散する金属組織を呈することを特徴としている。
【００１０】
以下、上記構成の耐摩耗性焼結合金の作用について、図１を参照しながら数値限定の根拠とともに説明する。
(１)基地
図１は上記耐摩耗性焼結合金の表面をナイタール等で腐食した場合の金属組織を示す模式図である。図１に示すように、この耐摩耗性焼結合金の基地は、マルテンサイトとソルバイトおよびオーステナイトの混合組織である。マルテンサイトは、硬く強度が高い組織であり耐摩耗性の向上に寄与する。しかしながら、その硬さ故に、たとえば相手部品となるバルブの摩耗を促進する。そこで、マルテンサイト程硬くないソルバイトと、靱性に富むオーステナイトとを分散させることにより、基地に高い耐摩耗性を付与すると同時に相手部品に対して与えるダメージを軽減した。
【００１１】
(２)第１の硬質相
図１に示すように、基地には、主としてＭｏ珪化物よりなる硬質相を核としてその周囲をＣｏが拡散してなる拡散相が取り囲む第１の硬質相が分散している。拡散相はＣｏ濃度が高く金属顕微鏡で観察すると白く見えるため、図１では白色相と示している。このような第１の硬質相は、硬質なＭｏ珪化物の存在により耐摩耗性を一層向上させる。
【００１２】
(３)第２の硬質相
図１に示すように、基地には、Ｃｒ炭化物よりなる硬質相を核としてその周囲をフェライトとオーステナイトの混合相が取り囲む第２の硬質相が分散している。第２の硬質相は、上記第１の硬質相に比べて硬さは低いが、第１の硬質相と併存することによって第１の硬質相のみで得られる耐摩耗性をさらに向上させる。すなわち、第２の硬質相を形成することにより耐摩耗性が向上することは勿論のこと、オーステナイトとフェライトの混合相はＣｒ濃度が高いため、靱性に富み材料強度を高める。さらに、第２の硬質相のＣｒ炭化物が基地に拡散することにより基地を強化し、耐摩耗性をより一層向上させる。

【００１３】
次に、上記成分組成の数値限定の根拠について説明する。
Ｎｉ：Ｎｉは基地に固溶して基地を強化することで耐摩耗性の向上に寄与し、さらに、基地組織の焼入れ性を改善してマルテンサイト化を促進する。さらに、基地に拡散して基地の固溶強化に働くとともに、Ｎｉ濃度の高い部分は、軟質なオーステナイトとして残留し、基地の靭性を向上させる。Ｎｉの含有量は、１．３５重量％未満であると上記した効果が不充分となり、１９．６１重量％を超えると軟質なオーステナイト相の量が増加することにより耐摩耗性が損なわれるとともに、粉末が固くなって圧縮性が損なわれる。よって、Ｎｉの含有量は１．３５～１９．６１重量％とした。
【００１４】
Ｃｒ：Ｃｒは基地に固溶して基地を強化するとともに、基地組織の焼入れ性を改善する働きがあり、このような働きにより基地の強度と耐摩耗性の向上に寄与する。また、Ｃｒは、Ｃｒ炭化物からなる硬質相を核とする第２の硬質相を形成して耐摩耗性をさらに向上させる。また、第１、第２の硬質相から基地に拡散したＣｒは、第１の硬質相および第２の硬質相を基地に強固に結合するとともに、基地組織をさらに強化し、焼入れ性をさらに向上させる働きがある。さらに、第２の硬質相周囲のＣｒ濃度の高い部分はフェライトとオーステナイトの混合相を形成し、バルブ着座時の衝撃を緩衝する効果、および摩擦摺動面でのＣｒ炭化物等の硬質成分の脱落を防止する効果がある。Ｃｒの含有量は、０．９重量％未満であると上記効果が不充分となり、１１．０５重量％を超えると粉末が固くなって圧縮性が損なわれる。よって、Ｃｒの含有量は、０．９～１１．０５重量％とした。
【００１５】
Ｍｏ：Ｍｏは基地に固溶して基地を強化するとともに、基地組織の焼入れ性を改善する働きがあり、このような働きにより基地の強度と耐摩耗性の向上に寄与する。また、Ｍｏは、主にＳｉとともに硬質なＭｏ珪化物を形成するとともに、一部はＣｏとも反応してＭｏ－Ｃｏ珪化物を形成し、こうして第１の硬質相の核を形成することで耐摩耗性の向上に寄与する。Ｍｏの含有量は、１．４４重量％を下回ると基地強化が不充分になるとともに、充分な量の珪化物が析出しない。一方、９．０９重量％を超えて含有すると、粉末が固くなって圧縮性が損なわれるとともに、珪化物の量が増加して相手部品の摩耗を促進する。よって、Ｍｏの含有量は１．４４～９．０９重量％とした。
【００１６】
Ｃｏ：Ｃｏは基地に固溶して基地の耐熱性を向上させるとともに、高温強度、高温耐摩耗性の向上に働く。また、第１の硬質相のＣｏは、基地に拡散して基地を固溶強化するとともに、第１の硬質相を基地に強固に結合する働きがある。さらに、基地に拡散したＣｏは基地を強化するとともに、基地および硬質相基地の耐熱性の向上に働く。加えて、Ｃｏの一部はＭｏ，ＳｉとともにＭｏ－Ｃｏ珪化物を形成し、第１の硬質相の核となって耐摩耗性の向上に寄与する。Ｃｏの含有量は、３．６重量％未満であると上記した効果が不充分となり、２０．０５重量％を超えると粉末が固くなって圧縮性が損なわれる。よって、Ｃｏの含有量は、３．６～２０．０５重量％とした。
【００１７】
Ｖ：Ｖは基地を固溶強化して基地の強化と耐摩耗性の向上に働く。Ｖの含有量は、０．０１８重量％未満であると上記した効果が不充分となり、０．２６重量％を超えると、粉末が固くなって圧縮性が損なわれる。よって、Ｖの含有量は０．０１８～０．２６重量％とした。
【００１８】
Ｓｉ：Ｓｉは、前述のとおりＭｏ，Ｃｏと化合し、硬質なＭｏ珪化物、Ｍｏ－Ｃｏ珪化物を形成し耐摩耗性の向上に寄与する。Ｓｉの含有量は、０．１重量％未満であると充分な量の珪化物が析出せず、０．７５重量％を超えると粉末が固くなって圧縮性が損なわれるとともに、形成される珪化物の量が増加して相手部品の摩耗を促進する。よって、Ｓｉの含有量は、０．１～０．７５重量％とした。
【００１９】

Ｃ：Ｃは基地の強化に働くとともに、耐摩耗性の向上に寄与する。また、Ｃは、Ｃｒ炭化物を形成して耐摩耗性の向上にさらに寄与する。Ｃの含有量が０．３５重量％未満では、基地組織に耐摩耗性、強度ともに低いフェライトが残留するようになるとともに、炭化物の形成が不充分となって耐摩耗性の向上が不充分となる。一方、Ｃの含有量が１．５重量％を超えると、粒界にセメンタイトが析出し始めて強度が低下するとともに、形成する炭化物の量が増加して相手部品の摩耗を促進し、さらに、粉末が固くなることにより圧縮性が低下する。よって、Ｃの含有量は、０．３５～１．５重量％とした。

【００２０】

次に、本発明の第２の耐摩耗性焼結合金は、上記したＤ合金粉末に代えて、Ｃｒ：４～２５重量％、Ｃ：０．２５～２．４重量を含有し、Ｍｏ：０．３～３重量％、Ｖ：０．２～２．２重量％、Ｗ：１～５重量％のうちの１種もしくは２種以上を含有し、Ｆｅ：残部のＥ合金粉末を添加したものである。すなわち、第２の耐摩耗性焼結合金は、Ｎｉ：１．３５～１９．６１重量％、Ｃｒ：０．９～１１．０５重量％、Ｍｏ：１．４４～９．０９重量％、Ｃｏ：３．６～２０．０５重量％、Ｖ：０．０１８～０．２６重量％、Ｓｉ：０．１～０．７５重量％、Ｃ：０．３５～１．５重量％、およびＦｅ：残部からなる全体組成を有する第１の耐摩耗性焼結合金に、さらに、Ｍｏ：０．０７～０．３３重量％、Ｖ：０．０２～０．５９重量％、Ｗ：０．０５～１．５重量％のうちの１種もしくは２種以上を追加して含有させるとともに、

(１)マルテンサイトとソルバイトおよびオーステナイトの混合組織中に、

(２)主としてＭｏ珪化物よりなる硬質相を核としてその周囲をＣｏが拡散してなる拡散相が取り囲む第１の硬質相と、

(３)主としてＣｒ炭化物よりなる硬質相を核としてその周囲をフェライトとオーステナイトの混合相が取り囲む第２の硬質相が、それぞれ分散する金属組織を呈することを特徴としている。

【００２１】

上記構成の耐摩耗性焼結合金では、Ｍｏ、Ｖの添加量の上限値を大きくするとともに必要に応じてＷを添加することにより、第２の硬質相内の硬質粒子は、Ｃｒ炭化物に加えてＭｏ炭化物、Ｖ炭化物あるいはＷ炭化物や、ＣｒとＭｏ、ＶあるいはＷの金属間化合物から構成される。すなわち、図１の模式図において、「Ｃｒ炭化物よりなる」核を「主としてＣｒ炭化物よりなる核」に置き換えた金属組織となる。さらに、ＶおよびＷは、Ｃと微細な炭化物を形成して耐摩耗性の向上に寄与するとともに、これらの金属間化合物および炭化物は、Ｃｒ炭化物の粗大化を防止する効果を有する。粗大化したＣｒ炭化物は相手部品の摩耗を促進するので、粗大化の防止によって相手部品であるバルブの摩耗が抑制され、耐摩耗性も向上する。したがって、本発明の第２の耐摩耗性焼結合金は、上記した優れた特性を有するのは勿論のこと、耐摩耗性がより一層向上されたものとなる。

【００２２】

ここで、ＭｏＶおよびＷの上限値をそれぞれ９．４２重量％、０．８５重量％および１．５０重量％としたのは、これら上限値を上回ると粉末が固くなって圧縮性が損なわれるとともに、析出する金属間化合物や炭化物の量が増加して相手部品の摩耗を促進するからである。よって、第２の耐摩耗性焼結合金では、Ｍｏの含有量を１．４４～９．４２重量％、Ｖの含有量を０．０１８～０．８５重量％とした。なお、ＭｏおよびＶの含有量の下限値の根拠は第１の耐摩耗性焼結合金の場合と同じであるが、上記した金属間化合物や炭化物を確実に形成するために、Ｍｏは１．５１重量％以上、Ｖは０．０３８重量％以上、Ｗは０．０５重量％以上であることが望ましい。また、その他の成分の含有量は第１の耐摩耗性焼結合金と同じであり、各含有量の上限および下限の根拠も同じである。

【００２３】

ここで、上記第１、第２の耐摩耗性焼結合金の金属組織中には、鉛、硫化マンガン、窒化硼素、メタ珪酸マグネシウム系鉱物のうちの１種もしくは２種以上を０．３～２．０重量％分散させると好適である。これらは被削性改善成分であり、基地中に分散させることによって切削加工の際に切屑のブレーキングの起点となり、焼結合金の被削性を改善するこ

とができる。これら被削性改善成分の含有量は、０．３重量％未満であるとその効果が不充分であり、２．０重量％を超えて含有すると焼結合金の強度が低下する。よって、含有量は０．３～２．０重量％とした。

【００２４】

また、上記した耐摩耗性焼結合金の気孔中に、鉛、アクリル樹脂または銅もしくは銅合金を含有させると好適である。これらも被削性改善成分であり、特に、気孔を有する焼結合金を切削すると断続切削となるが、鉛や銅を気孔中に含有させることによって連続切削となり、工具の刃先への衝撃が緩和される。また、鉛は固体潤滑剤としても機能する他、銅もしくは銅合金は熱伝導性が高いので熱のこもりを防止し、熱による刃先のダメージを軽減する機能があり、アクリル樹脂は切屑のチップブレーキングの起点となる機能がある。

【００２５】

次に、本発明の第１の耐摩耗性焼結合金の製造方法は、Ｃｒ：２～４重量％、Ｍｏ：０．２～０．４重量％、Ｖ：０．２～０．４重量％、およびＦｅ：残部のＡ合金粉末と、Ｎｉ：３重量％以下、Ｍｏ：０．５～３重量％、Ｃｏ：５．５～７．５重量％、およびＦｅ：残部のＢ合金粉末と、Ｍｏ：２６～３０重量％、Ｃｒ：７～９重量％、Ｓｉ：２～３重量％、およびＣｏ：残部のＣ合金粉末と、Ｃｒ：４～２５重量％、Ｃ：０．２５～２．４重量％およびＦｅ：残部のＤ合金粉末とを用意し、互いの重量比を２５：７５～７５：２５とした上記Ａ合金粉末と上記Ｂ合金粉末に、Ｎｉ粉末：３～２０重量％、黒鉛粉末：０．６～１．２重量％を添加して予備混合粉末となし（ただし、重量比は予備混合粉末全体に対する割合）、上記予備混合粉末に、Ｃ合金粉末を５～２５重量％と、Ｄ合金粉末を５～３０重量％を添加した混合粉末（ただし、重量比は混合粉末全体に対する割合）を用いることを特徴としている。

【００２６】

次に各粉末の成分と各成分の割合の限定理由について説明する。まず、予備混合粉末について説明する。

（１）予備混合粉末

Ａ合金粉末

Ｃｒ：Ｃｒは基地に固溶して基地を強化して耐摩耗性を向上させるとともに、基地組織の焼入れ性を改善する元素である。Ａ合金粉末中に固溶して含有されるＣｒ量は、Ａ合金粉末の重量に対して２重量％未満であると上記効果が不充分であり、４重量％を越えると粉末が固くなって圧縮性が損なわれるため２～４重量％とした。

【００２７】

Ｍｏ，Ｖ：Ｍｏ，Ｖは基地に固溶して基地を強化して強度を向上させる働きがある。Ａ合金粉末中に固溶して含有されるＭｏ，Ｖの含有量は、Ａ合金粉末の重量に対してともに０．２重量％未満であるとその効果が不充分であり、ともに０．４重量％を超えると、粉末が固くなって圧縮性が損なわれる。よって、Ｍｏ，Ｖの含有量は、ともに０．２～０．４重量％とした。

【００２８】

Ｂ合金粉末

Ｎｉ：Ｎｉは基地に固溶して基地を強化して耐摩耗性を向上させるとともに、基地組織の焼入れ性を改善する元素である。Ｂ合金粉末中に固溶して含有されるＮｉの含有量は、Ｂ合金粉末の重量に対して３重量％を超えると粉末が固くなって圧縮性が損なわれるため３重量％以下とした。なお、この製造方法ではＮｉを単味粉の形態で予備混合粉末に添加するため、Ｂ合金粉末のＮｉの含有量は０であっても差し支えない。

【００２９】

Ｍｏ：Ｍｏは基地に固溶して基地を強化して強度を向上させるとともに、焼入れ性の向上に効果のある元素である。Ｂ合金粉末中に固溶して含有されるＭｏ量は、Ｂ合金粉末の重量に対して０．５重量％未満であるとその効果が乏しく、３重量％を超えると、粉末が固くなって圧縮性が損なわれるため０．５～３重量％とした。

【００３０】

Ｃｏ：Ｃｏは基地に固溶して基地の耐熱性を向上させるとともに、高温強度、高温耐摩耗性を向上させる元素である。Ｂ合金粉末中に固溶して含有されるＣｏ量は、Ｂ合金粉末の重量に対して５．５重量％未満であるとその効果が不充分であり、７．５重量％を超えると粉末が固くなって圧縮性が損なわれるため５．５～７．５重量％とした。

【００３１】

Ａ合金粉末とＢ合金粉末の重量比

Ａ合金粉末を用いた組織は、Ｂ合金粉末を用いた組織と比べて基地硬さが硬いが、耐摩耗性をより向上させるためには、硬さが均一であるよりも斑状で硬さが異なる部分が分布する方が効果的である。そして、２種の合金粉末を混合して用いることにより、硬さが異なる部分が斑状に分散する組織を得ることが可能となる。本発明者等の検討によれば、Ａ合金粉末のみ、もしくはＢ合金粉末のみで基地組織を形成する場合に比べ、Ａ合金粉末とＢ合金粉末の重量比が２５：７５～７５：２５の範囲のときに耐摩耗性が改善され、この範囲を逸脱すると耐摩耗性がさほど改善されないか、場合によっては悪化することが判った。よって、両粉末の重量比は２５：７５～７５：２５とした。

【００３２】

Ｎｉ粉末

上記Ａ合金粉末とＢ合金粉末による基地組織のみでは、現在のエンジンの高出力化に対応しきれないため、基地強化のためにＮｉを単味粉の形態で添加する。Ｎｉは基地に拡散して固溶強化するとともに、基地組織の焼入れ性を改善することで基地のマルテンサイト化を促進し、これにより耐摩耗性の向上に寄与する。また、Ｎｉ濃度の高い基地の部分は、オーステナイトとして残留し、基地の靭性を向上させる。

【００３３】

なお、Ｎｉは、上記Ａ合金粉末またはＢ合金粉末もしくは両者に部分拡散させることにより添加することも可能である。ここで、部分拡散とは、Ａ合金粉末またはＢ合金粉末にＮｉ粉末が拡散固着することをいう。ただし、Ｎｉの単味粉を全く用いずに拡散した合金粉の形態でのみ添加するとＮｉの濃度が均一になり、成分偏析が生じない。このため、上記したような効果が得られず、また、圧縮性も低下するため不適当である。Ｎｉは、予備混合粉の重量に対する比が３重量％未満であると上記効果が不充分であり、２０重量％を超えて添加すると軟質なオーステナイト相の量が増加することにより耐摩耗性が損なわれる。よって、Ｎｉの添加量は、３～２０重量％とした。

【００３４】

黒鉛粉末

ＣをＡ合金粉末もしくはＢに固溶させて与えた場合、合金粉末が固くなって圧縮性が低下するので、黒鉛粉末の形態で添加する。黒鉛粉末の形態で添加されたＣは、基地を強化するとともに、耐摩耗性を向上させる。Ｃの添加量が０．６重量％未満であると基地組織に耐摩耗性、強度ともに低いフェライトが残留するようになり、１．２重量％を超えると粒界にセメンタイトが析出し始めて強度が低下する。よって、添加する黒鉛は、予備混合粉の重量に対して０．６～１．２重量％とした。

【００３５】

（２）混合粉末

Ｃ合金粉末

以上のＡ合金粉末およびＢ合金粉末、Ｎｉ粉末および黒鉛粉末により形成される基地に、第１の硬質相を分散させて耐摩耗性を付与するため、Ｃｏ基合金からなるＣ合金粉末を用意する。

Ｃｏ：Ｃｏは、基地に拡散して第１の硬質相を基地に強固に結合する働きがある。また、基地に拡散したＣｏは基地を強化するとともに、基地および第１の硬質相の基地の耐熱性の向上に働く。さらに、Ｃｏの一部はＭｏ、ＳｉとともにＭｏ－Ｃｏ珪化物を形成し、この珪化物が第１の硬質相の核となって耐摩耗性の向上に寄与する。以上により、Ｃ合金粉末をＣｏ基合金により構成した。以下、Ｃ合金粉末に含有される成分組成の数値限定の根拠について説明する。

【００３６】
Ｍｏ：Ｃ合金粉末中のＭｏは、主にＳｉと結合して硬質なＭｏ珪化物を形成するとともに、一部はＣｏとも反応してＭｏ－Ｃｏ珪化物を形成し、これら珪化物は、第１の硬質相の核となって耐摩耗性の向上に寄与する。Ｃ合金粉末中のＭｏの含有量は、Ｃ合金粉末の重量に対して２６重量％未満であると、充分な量の珪化物が析出せず、３０重量％を超えると形成される珪化物の量が増加して相手部品の摩耗を促進する。よって、Ｃ合金粉末中のＭｏの含有量は、２６～３０重量％とした。
【００３７】
Ｓｉ：Ｃ合金粉末中のＳｉは、Ｍｏ，Ｃｏと結合し、硬質なＭｏ珪化物、Ｍｏ－Ｃｏ珪化物を形成し、第１の硬質相の核となって耐摩耗性の向上に寄与する。Ｃ合金粉末中のＳｉの含有量は、Ｃ合金粉末の重量に対して２重量％未満であると、充分な量の珪化物が析出せず、３重量％を超えると粉末の固さが増大して圧縮性が損なわれるとともに、形成される珪化物の量が増加して相手部品の摩耗を促進する。よって、Ｃ合金粉末中のＳｉの含有量は２～３重量％とした。
【００３８】
Ｃｒ：Ｃ合金粉末中のＣｒは焼結合金の基地に拡散し、基地の固溶強化および基地の焼入れ性の向上に働くとともに、第１の硬質相を基地に強固に結合する働きがある。さらに、Ｃｏとともに第１の硬質相の周囲に拡散相を形成し、相手部品と当接する際の衝撃を緩衝する効果がある。Ｃ合金粉末中のＣｒの含有量は、７重量％未満であると上記効果が不充分となり、９重量％を超えると粉末の固さが増大して圧縮性を損なう。よって、Ｃｒの含有量は７～９重量％とした。
【００３９】
Ｃ合金粉末の添加量
上述のように、Ｃ合金粉末による第１の硬質相は、基地に強固に固着し、元の粉末部分がＭｏ珪化物を主体とする硬質粒子を有する硬質相の核を形成するとともに、この核の周囲をＣｏ，Ｃｒ濃度の高い拡散相（白色相）が取り囲む組織を形成する。Ｃ合金粉末の添加量が混合粉末全体の重量に対して５重量％未満であると、第１の硬質相の形成量が不充分で耐摩耗性の向上に寄与せず、２５重量％を超えて添加しても耐摩耗性のより一層の向上は得られないばかりでなく、硬質であるが靭性の乏しい相が増加することによる材料強度の低下、圧縮性の低下および成形時の金型摩耗の促進等の不具合が生じる。よって、Ｃ合金粉末の添加量は混合粉末の重量全体の５～２５重量％とした。
【００４０】
Ｄ合金粉末
上述のように、耐摩耗性を向上させようとしてもＣ合金粉末のみでは限界がある。よって、さらに耐摩耗性の向上を図るためには、第２の硬質相の形成が有効であることを見い出し、下記組成のＤ合金粉末を用意した。以下、Ｄ合金粉末に含有される成分組成の数値限定の根拠について説明する。
Ｃｒ：Ｄ合金粉末中のＣｒは、Ｄ合金粉末中のＣとｃｒ炭化物を形成し、第２の硬質相の核となって耐摩耗性の向上に寄与する。また、Ｃｒの一部は基地に拡散し、基地の焼入れ性を向上させてマルテンサイト化を促進するとともに、第２の硬質相周囲のＣｒ濃度の高い部分では、フェライトとオーステナイトの混合相を形成し、バルブ着座時の衝撃を緩衝する効果に寄与する。Ｄ合金粉末中のＣｒの含有量は、Ｄ合金粉末全体の重量に対して４重量％未満であると、形成するＣｒ炭化物の量が不充分で耐摩耗性に寄与しなくなる。また、２５重量％を超えると形成する炭化物の量が多くなり、相手部品の摩耗を促進するようになるとともに、粉末の固さが増大して圧縮性が損なわれる。また、フェライトとオーステナイトの混合相の量が増加することにより耐摩耗性も低下する。以上により、Ｄ合金粉末中のＣｒの含有量は、４～２５重量％とした。
【００４１】
Ｃ：Ｄ合金粉末中のＣは、上記ＣｒとＣｒ炭化物を形成し、第２の硬質相の核となって耐摩耗性の向上に寄与する。Ｄ合金粉末中のＣの含有量は、Ｄ合金粉末全体の重量に対して

０．２５重量％未満では炭化物の形成量が不充分で耐摩耗性の向上に寄与せず、２．４重量％を超えると、形成する炭化物の量が増加して相手部品の摩耗を促進するとともに、粉末の固さが増大して圧縮性が低下する。よって、Ｄ合金粉末におけるＣの含有量は、０．２５～２．４重量％とした。

【００４２】

Ｄ合金粉末の添加量

Ｄ合金粉末により形成される第２の硬質相は、元の粉末部分がＣｒ炭化物による硬質粒子を有する硬質相の核を形成するとともに、この核の周囲を軟質なＣｒ濃度の高いオーステナイトとフェライトの混合相が取り囲む組織を形成する。この第２の硬質相は、前述のように、第１の硬質相による耐摩耗性を補完するとともに、靭性に富む混合相の存在により材料強度の低下を防止する機能を有する。Ｄ合金粉末の添加量は、混合粉末全体の重量に対して５重量％未満であると、形成する硬質相の量が不充分で耐摩耗性に寄与せず、３０重量％を超えて添加しても耐摩耗性のより一層の向上は得られないばかりでなく、軟質なＣｒ濃度の高いオーステナイトとフェライトの混合相の量が増加することによる材料強度の低下、圧縮性の低下等の不具合が生じる。よって、Ｄ合金粉末の添加量は、混合粉末全体の重量の５～３０重量％とした。

【００４３】

上記の所定量のＡ合金粉末～Ｄ合金粉末、Ｎｉ粉末および黒鉛粉末からなる混合粉末を用いて製造した耐摩耗性焼結合金は、Ｎｉ：１．３５～１９．６１重量％、Ｃｒ：０．９～１１．０５重量％、Ｍｏ：１．４４～９．０９重量％、Ｃｏ：３．６～２０．０５重量％、Ｖ：０．０１８～０．２６重量％、Ｓｉ：０．１～０．７５重量％、Ｃ：０．３５～１．５重量％、およびＦｅ：残部からなる全体組成を有し、

(１)マルテンサイトとソルバイトおよびオーステナイトの混合組織中に、

(２)主としてＭｏ珪化物よりなる硬質相を核としてその周囲をＣｏが拡散してなる拡散相が取り囲む第１の硬質相と、

(３)Ｃｒ炭化物よりなる硬質相を核としてその周囲をフェライトとオーステナイトの混合相が取り囲む第２の硬質相とが、それぞれ分散する金属組織を呈するものとなる。

【００４４】

次に、本発明の第２の耐摩耗性焼結合金の製造方法は、Ｃｒ：２～４重量％、Ｍｏ：０．２～０．４重量％、Ｖ：０．２～０．４重量％、およびＦｅ：残部のＡ合金粉末と、Ｎｉ：３重量％以下、Ｍｏ：０．５～３重量％、Ｃｏ：５．５～７．５重量％、およびＦｅ：残部のＢ合金粉末と、Ｍｏ：２６～３０重量％、Ｃｒ：７～９重量％、Ｓｉ：２～３重量％、およびＣｏ：残部のＣ合金粉末と、Ｃｒ：４～２５重量％、Ｃ：０．２５～２．４重量％を含有し、Ｍｏ：０．３～３重量％、Ｖ：０．２～２．２重量％、Ｗ：１～５重量％のうちの１種もしくは２種以上を含有し、Ｆｅ：残部のＥ合金粉末とを用意し、互いの重量比を２５：７５～７５：２５としたＡ合金粉末とＢ合金粉末に、Ｎｉ粉末：３～２０重量％、黒鉛粉末：０．６～１．２重量％を添加して予備混合粉末となし（ただし、重量比は予備混合粉末全体に対する割合）、予備混合粉末に、Ｃ合金粉末を５～２５重量％と、Ｅ合金粉末を５～３０重量％を添加した混合粉末（ただし、重量比は混合粉末全体に対する割合）を用いることを特徴としている。

【００４５】

上記した第２の耐摩耗性合金の製造方法は、Ｄ合金粉末に代えてＥ合金粉末を用いることを特徴としている。Ｅ合金粉末は、Ｄ合金粉末にＭｏ，Ｖ必要に応じてＷをさらに加えることで、第２の硬質相内の硬質粒子としてＣｒ炭化物に加えて、Ｍｏ炭化物、Ｖ炭化物もしくはＷ炭化物を析出させて、耐摩耗性の一層の向上を図ったものである。以下、Ｅ合金粉末の成分組成の数値限定の根拠について説明する。

【００４６】

Ｅ合金粉末

Ｃｒ：Ｅ合金粉末中のＣｒは、Ｅ合金粉末中のＣとＣｒ炭化物を形成し、第２の硬質相の核となって耐摩耗性の向上に寄与する。また、Ｃｒの一部は基地に拡散し、基地の焼入れ

性を向上させてマルテンサイト化を促進するとともに、第２の硬質相の周囲のＣｒ濃度の高い部分では、フェライトとオーステナイトの混合相を形成し、相手部品と当接する際の衝撃を緩衝する効果を有する。Ｅ合金粉末中のＣｒの含有量は、Ｅ合金粉末全体の重量に対して４重量％未満であると、形成する炭化物の量が不充分で耐摩耗性の向上に寄与しなくなる。一方、Ｃｒの含有量が２５重量％を超えると、形成する炭化物の量が多くなって相手部品の摩耗を促進するとともに、粉末の固さが増大して圧縮性が損なわれる。また、フェライトとオーステナイトの混合相の量が増加することにより耐摩耗性も低下する。よって、Ｅ合金粉末中のＣｒの含有量は４～２５重量％とした。

【００４７】

Ｍｏ：Ｅ合金粉末中のＭｏは、Ｃｒと金属間化合物を形成するとともにＥ合金粉末中のＣと炭化物を形成し、上記したＣｒ炭化物とともに第２の硬質相の核となって耐摩耗性の向上に寄与する。また、炭化物もしくは金属間化合物を形成しなかったＭｏは第２の硬質相中に固溶し、第２の硬質相の高温硬さ、高温強度を向上させる働きを有する。Ｅ合金粉末中のＭｏの含有量は、Ｅ合金粉末全体の重量に対して０．３重量％未満であると上記効果が不充分となり、３重量％を超えると析出する炭化物の量が増加して相手部品の摩耗を促進する。よって、Ｅ合金粉末中のＭｏの含有量は０．３～３重量％とした。

【００４８】

Ｖ，Ｗ：Ｅ合金粉末中のＶ，Ｗは、Ｅ合金粉末中のＣｒと金属間化合物を形成するとともにＥ合金粉末中のＣと微細な炭化物を形成して耐摩耗性の向上に寄与する。また、上記金属間化合物および炭化物は、Ｃｒ炭化物の粗大化を防止する効果を有し、これにより、相手部品の摩耗が抑制されて耐摩耗性も向上する。Ｅ合金粉末中のＶ，Ｗの含有量は、Ｅ合金粉末全体の重量に対してそれぞれ０．２重量％未満、１重量％未満であると、上記効果が不充分となり、それぞれ２．２重量％、５重量％を超えると、析出する炭化物の量が増加して相手部品の摩耗を促進する。よって、Ｅ合金粉末中のＶの含有量は０．２～２．２重量％、Ｗの含有量は１～５重量％とした。

【００４９】

Ｃ：Ｅ合金粉末中のＣは、前述したようにＣｒ，Ｍｏ，Ｖ，ＷとＣｒ炭化物を形成し、第２の硬質相の核となって耐摩耗性の向上に寄与する。Ｅ合金粉末中のＣの含有量は、Ｅ合金粉末全体の重量に対して０．２５重量％未満では、炭化物の形成量が不充分で耐摩耗性の向上に寄与しなくなる。一方、Ｃの含有量が２．４重量％を超えると、形成する炭化物の量が増加し、相手部品の摩耗を促進するとともに、粉末が固くなって圧縮性が低下する。よって、Ｅ合金粉末中のＣの含有量は０．２５～２．４重量％とした。

【００５０】

Ｅ合金粉末の添加量

Ｅ合金粉末により形成される第２の硬質相は、元の粉末部分が主としてＣｒ炭化物による硬質粒子を有する硬質相の核を形成するとともに、この核の周囲を軟質なＣｒ濃度の高いオーステナイトとフェライトの混合相が取り囲む組織を形成する。Ｅ合金粉末の添加量が混合粉末全体の重量に対して５重量％未満であると、形成する硬質相が乏しく耐摩耗性に寄与しなくなる。一方、３０重量％を超えて含有しても耐摩耗性のより一層の向上は得られないばかりでなく、軟質なＣｒ濃度の高いオーステナイトとフェライトの混合相の量が増加することによる材料強度の低下、粉末の圧縮性の低下等の不具合が生じる。よって、Ｅ合金粉末の添加量は混合粉末全体の重量に対して５～３０重量％とした。

【００５１】

上記の所定量のＡ合金粉末～Ｃ合金粉末、Ｅ合金粉末、Ｎｉ粉末および黒鉛粉末からなる混合粉末を用いて製造した耐摩耗性焼結合金は、Ｎｉ：１．３５～１９．６１重量％、Ｃｒ：０．９～１１．０５重量％、Ｍｏ：１．４４～９．４２重量％、Ｃｏ：３．６～２０．０５重量％、Ｖ：０．０１８～０．８５重量％、Ｗ：０～１．５０重量％、Ｓｉ：０．１～０．７５重量％、Ｃ：０．３５～１．５重量％、およびＦｅ：残部からなる全体組成を有し、マルテンサイトとソルバイトおよびオーステナイトの混合組織中に、主としてＭｏ珪化物よりなる硬質相を核としてその周囲をＣｏが拡散してなる拡散相が取り囲む第１

の硬質相と、主としてＣｒ炭化物よりなる硬質相を核としてその周囲をフェライトとオーステナイトの混合相が取り囲む第２の硬質相が、それぞれ分散する金属組織を呈するものとなる。

【００５２】

鉛、硫化マンガン、窒化硼素、メタ珪酸マグネシウムの粉末

本発明の耐摩耗性焼結合金の被削性を改善するために、上記混合粉末には、鉛粉末、硫化マンガン粉末、窒化硼素粉末、メタ珪酸マグネシウム粉末のうち、１種もしくは２種以上を、混合粉末に対して０．３～２．０重量％添加することができる。なお、この添加量の数値限定の根拠は前述のとおりである。

【００５３】

鉛、アクリル樹脂、ＣｕまたはＣｕ合金の含有

本発明の耐摩耗性焼結合金の気孔中に、鉛、アクリル樹脂、ＣｕまたはＣｕ合金を溶浸もしくは含浸することもできる。具体的には、混合粉末中に鉛や銅あるいは銅合金の粉末を添加し、粉末の成形体を焼結することで気孔中にそれら金属を含有させる（溶浸）。あるいは、密閉容器内に溶融したアクリル樹脂と耐摩耗性焼結合金とを充填し、密閉容器の内部を減圧することでアクリル樹脂を気孔内に充填することができる（含浸）。なお、アクリル樹脂に代えて溶融した鉛またはＣｕもしくはＣｕ合金を用いることにより、これら金属を気孔内に含浸させることもできる。

【００５４】

深冷処理：

本願発明の耐摩耗性焼結合金に深冷処理を施すことにより、オーステナイト相の一部が強度の高いマルテンサイトに変態し、強度、耐摩耗性をさらに向上させることが可能となる。ただし、上述のアクリル樹脂の含浸を施す場合には、深冷処理により含浸した樹脂が劣化することを防ぐため、樹脂を含浸する前に深冷処理を施す必要がある。

【００５５】

【実施例】

以下本発明の実施例を説明する。

評価試験１

Ｆｅ－３Ｃｒ－０．３Ｍｏ－０．３ＶのＡ合金粉末、Ｆｅ－６．５Ｃｏ－１．５ＭｏのＢ合金粉末、Ｎｉ粉末、黒鉛粉末を表１に示す配合比で混合し、表１に示す粉末組成を有する本発明の予備混合粉末（Ｙ１～Ｙ１０）と、いずれかの範囲が本発明範囲から逸脱した比較用の予備混合粉末（Ｙ１１～Ｙ２０）の合計２０種の予備混合粉末を作製した。また、Ｃｏ－２８Ｍｏ－８Ｃｒ－２．５ＳｉのＣ合金粉末、および表２に示す粉末組成を有する本発明のＤ合金粉末（Ｄ１～Ｄ６）と、いずれかの成分が本発明範囲から逸脱した比較用のＤ合金粉末（Ｄ７、Ｄ８）の合計８種のＤ合金粉末と、本発明の７種のＥ合金粉末（Ｅ１～Ｅ７）を作製した。

【００５６】

上記予備混合粉末、Ｃ合金粉末、Ｄ合金粉末またはＥ合金粉末を表３に示す配合比で混合した後、成形圧力６．５ｔｏｎ／ｃｍ^{2}で成形し、アンモニア分解ガス雰囲気中１１８０℃で６０分間焼結して、表４に示す成分組成を有する本発明合金（試料番号１～３１）と、いずれかの成分組成が本発明範囲から逸脱した比較合金（試料番号３２～５０）を得た。なお、試料番号Ａ９の比較合金は、すでに参照した従来例の特公平５－５５５９３号公報に開示の合金であり、試料番号５０の比較合金は、特公平７－９８９８５号公報に開示の合金である。

【００５７】

以上の合金について、圧環強さの測定と簡易摩耗試験を行った。その結果を表５および図２～８に示す。なお、簡易摩耗試験は、アルミ合金製ハウジングにバルブシート形状に加工した焼結合金を圧入嵌合し、バルブをモータ駆動による偏心カムの回転で上下ピストン運動させることにより、バルブのフェース面とバルブシートのシート面とを繰り返し衝突させる試験である。また、この試験での温度の設定は、バルブの傘をバーナーで加熱する

ことにより行い、簡易的にエンジン室内での使用環境を模した試験とした。今回の試験では、偏心カムの回転数を２７００ｒｐｍ、バルブシート部分の試験温度を２５０℃、繰り返し時間を１５時間に設定し、試験後のバルブシートおよびバルブの摩耗量を測定して評価を行った。

【００５８】

表１に示すように、予備混合粉末番号Ｙ１、Ｙ５、Ｙ１０、Ｙ１１～Ｙ１４は、Ａ合金粉末とＢ合金粉末の粉末の重量比を互いに異ならせたもので、予備混合粉末Ｙ１、Ｙ５、Ｙ１０、Ｙ１１～Ｙ１４を用いた表３の試料番号１、１１、３１～３５の焼結合金の試験結果を比較することにより、Ａ合金粉末とＢ合金粉末の重量比の相異がもたらす影響を調べる。上記した試験の結果を試料番号４９、５０の従来の焼結合金の合計摩耗量とともに図２にまとめた。

【００５９】

図２（ａ）に示すように、Ａ合金粉末とＢ合金粉末の重量比が２５：７５～７５：２５の範囲である焼結合金（試料番号１、１１、３１）では、バルブシート摩耗量、バルブ摩耗量は安定して低くなっており、良好な耐摩耗性を示すことが判る。一方、重量比が２５：７５～７５：２５の範囲を逸脱した焼結合金（試料番号３２～３５、４９、５０）では、バルブシート摩耗量、バルブ摩耗量ともに大きくなっていることが判る。また、図２（ｂ）に示すように、圧環強さは、Ａ合金粉末とＢ合金粉末の比が０：１００～１００：０の全ての範囲でほぼ等しくなっている。このように、Ａ合金粉末とＢ合金粉末の重量比が２５：７５～７５：２５の範囲であれば、強度の低下を招くことなく耐摩耗性が向上することが確認された。

【００６０】

次に、表１の予備混合粉末Ｙ２、Ｙ３、Ｙ５、Ｙ８、Ｙ９、Ｙ１５～Ｙ１７は、予備混合粉末に添加するＮｉ粉末の添加量を互いに異ならせたもので、予備混合粉末Ｙ２、Ｙ３、Ｙ５、Ｙ８、Ｙ９、Ｙ１５～Ｙ１７を用いた表３の試料番号２、３、１１、２９、３０、３６～３８の焼結合金の試験結果を比較することにより、予備混合粉末に添加するＮｉ粉末の添加量の相異がもたらす影響を調べる。上記した試験の結果を試料番号４９、５０の従来の焼結合金の合計摩耗量とともに図３にまとめた。

【００６１】

図３（ａ）に示すように、予備混合粉末中のＮｉ粉末の添加量が３～２０重量％の範囲である焼結合金（試料番号２、３、１１、２９、３０）では、バルブシート摩耗量、バルブ摩耗量は安定して低くなっており、良好な耐摩耗性を示すことが判る。また、図３（ｂ）に示すように、本発明範囲の焼結合金では圧環強さが高いことが判る。一方、Ｎｉ粉末の添加量が３～２０重量％の範囲を逸脱した焼結合金（試料番号３６～３８、４９、５０）では、バルブシート摩耗量、バルブ摩耗量ともに大きく、圧環強さも低いことが判る。このように、Ｎｉ粉末の添加量が２０重量％を超えると、軟質なオーステナイト相が増加しすぎるため強度、耐摩耗性がかえって低下することが確認された。

【００６２】

次に、表１の予備混合粉末Ｙ４～Ｙ７、Ｙ１８、Ｙ１９は、予備混合粉末に添加する黒鉛粉末の添加量を互いに異ならせたもので、予備混合粉末Ｙ４～Ｙ７、Ｙ１８、Ｙ１９を用いた表３の試料番号４、１１、２７、２８、３９、４０の焼結合金の試験結果を比較することによって、予備混合粉末に添加する黒鉛粉末の添加量の相異がもたらす影響を調べる。上記した試験の結果を試料番号４９、５０の従来の焼結合金の合計摩耗量とともに図４にまとめた。

【００６３】

図４（ａ）から判るように、予備混合粉末中の黒鉛粉末の添加量が増加するに従い基地が強化され、１．２重量％まではバルブシート摩耗量は低下する傾向を示すが、逆に、バルブ摩耗量は緩やかに増加する傾向を示している。しかしながら、黒鉛粉末の添加量が１．２重量％を超えると、セメンタイトが析出してくるため基地が脆くなり、かえって耐摩耗性が損なわれてバルブシート摩耗量が増大するとともに、バルブ攻撃性が高まってバルブ

の摩耗量も急激に増加することが判る。このように、黒鉛粉末の添加量が０．６～１．２重量％の範囲では、バルブとバルブシートの合計摩耗量が安定した低い値を示している。また、図４（ｂ）に示すように、黒鉛粉末の添加量の増加にともない、基地が強化されて圧環強さも増加するが、黒鉛粉末の添加量が１．２重量％を超えると、セメンタイトの析出による基地の脆化により圧環強さがかえって低下している。このように、予備混合粉末中への黒鉛粉末の添加量が０．６～１．２重量％の範囲であると、耐摩耗性、強度ともに良好であることが確認された。

【００６４】

次に、表３の試料番号５、６、１１、２５、２６、４１～４３は、混合粉末へのＣ合金粉末の添加量を互いに異ならせたもので、これらの焼結合金の試験結果を比較することにより、混合粉末に添加するＣ合金粉末の添加量の相異がもたらす影響を調べる。上記した試験の結果を試料番号４９、５０の従来の焼結合金の合計摩耗量とともに図５にまとめた。

【００６５】

図５（ａ）に示すように、Ｃ合金粉末の添加によりバルブシート摩耗量は低下し、Ｃ合金粉末の添加量が、５．０～２５．０重量％の範囲でバルブシートは良好な耐摩耗性を示す。しかしながら、添加量が２５．０重量％を超えると、圧縮性が低下して成形体密度が低下し、焼結体の強度が低下する結果、耐摩耗性も低下するため急激な摩耗を示す。また、バルブ摩耗量は、Ｃ合金粉末の添加量が１５重量％を超えたあたりからバルブ攻撃性の増加により徐々に増加し、２５．０重量％を超えると、粉末の圧縮性が損なわれるため基地強度が低下するとともに、バルブの摩耗粉が研磨粒子として作用する結果バルブシートの摩耗も進行する。したがって、Ｃ合金粉末の添加量は５．０～２５．０重量％で耐摩耗性が良好であることが判る。なお、同図（ｂ）に示すように、Ｃ合金粉末の添加量が２５．０重量％を超えると圧環強さが急激に低下していることからも、成形体密度が低下して強度が低下していることが判る。

【００６６】

次に、表２のＤ合金粉末Ｄ１～Ｄ８は、Ｄ合金粉末中のＣｒ量を互いに異ならせたもので、Ｄ合金粉末Ｄ１～Ｄ８を用いた表３の試料番号７、８、１１、２２～２４、４４、４５の焼結合金の試験結果を比較することにより、Ｄ合金粉末中のＣｒ含有量の相異がもたらす影響を調べる。上記した試験の結果を試料番号４９、５０の従来の焼結合金の合計摩耗量とともに図６にまとめた。

【００６７】

図６（ａ）に示すように、Ｄ合金粉末中のＣｒの含有量が４．０～２５．０重量％の範囲ではバルブシートの摩耗量は約１６０μｍ以下という低い値を示しており、Ｄ合金粉末中のＣｒの含有量を４．０～２５．０重量％（試料番号７、８、１１、２２、２３、２４）にすることで、試料番号５０の比較合金（特公平７－９８９８５号の合金）よりも耐摩耗性が良好になることが確認された。Ｄ合金粉末中のＣｒの含有量が４．０重量％を下回ると、Ｃｒ炭化物による硬質相形成量が乏しいことと、基地に拡散し基地を強化するＣｒ量が乏しいことにより、バルブシートの摩耗量が多くなる。一方、Ｄ合金粉末中のＣｒの含有量が２５．０重量％を超えると、硬質相の形成量が多くなるためバルブの攻撃性が高まり、その結果、バルブ摩耗量が急激に増加する。さらに、粉末の圧縮性が損なわれるため基地強度が低下するとともに、バルブの摩耗粉が研磨粒子として作用する結果、バルブシート摩耗量も大きくなり、両者の合計摩耗量が大きくなる。また、Ｄ合金粉末中のＣｒの含有量の影響は、図６（ｂ）に示すように、バルブシートの圧環強さにも顕著に現れており、Ｃｒの含有量が４．０～２５．０重量％の範囲で高い値を示している。

【００６８】

このように、Ｄ合金粉末中のＣｒの含有量が４．０～２５．０重量％のときに、耐摩耗性、強度ともに良好であることが確認された。なお、図６（ａ）から判るように、Ｄ合金粉末中のＣｒの含有量が２０．０重量％以下の場合には、バルブシートとバルブの摩耗量はかなり低い値で安定している。よって、Ｄ合金粉末中のＣｒの含有量は、２０．０重量％以下であればより好適である。

【００６９】
次に、表３の試料番号９～１４、４６～４８は、混合粉末に対するＤ粉末合金の添加量が互いに異なっており、これらの焼結合金の試験結果を比較することによって、Ｄ合金粉末の添加量の相異がもたらす影響を調べる。上記した試験の結果を試料番号４９、５０の従来の焼結合金の合計摩耗量とともに図７にまとめた。図７（ａ）に示すように、Ｄ合金粉末の添加量が３．０重量％では、添加量が乏しいために耐摩耗性改善の効果が不充分であるが、添加量が５．０重量％から増加するにつれて耐摩耗性改善の効果が顕著となり、５．０～３０．０重量％でバルブシート摩耗量が低く安定した値となる。しかしながら、添加量が３０．０重量％を超えると粉末の圧縮性が損なわれるため基地強度が低下し、その結果、バルブシート摩耗量が大きくなるとともに、バルブ攻撃性が高まるためバルブ摩耗量も増大して合計摩耗量が増大する。また、Ｄ合金粉末中の添加量の影響は、同図（ｂ）に示すバルブシートの圧環強さにも顕著に現れており、添加量が５．０～３０．０重量％の範囲で高い値を示している。このように、Ｄ合金粉末の添加量が５．０～３０．０重量％のときに、耐摩耗性、強度ともに良好であることが確認された。

【００７０】
次に、表２のＥ合金粉末Ｅ１～Ｅ７は、Ｄ合金粉末にＭｏ、Ｖ、Ｗをさらに含有させたもので、Ｅ合金粉末Ｅ１～Ｅ７を用いた表３および表４に示す試料番号１５～２１の焼結合金の試験結果を比較することによって、Ｄ合金粉末へのＭｏ、Ｖ、Ｗの添加の影響を調べる。上記した試験の結果をＭｏ、Ｖ、Ｗを含有しない試料番号１１の焼結合金（Ｄ合金粉末を添加したもの）と、試料番号４９、５０の従来の焼結合金の合計摩耗量とともに図８にまとめた。
図８（ａ）に示すように、Ｄ合金粉末にＭｏ、Ｖ、Ｗを添加したＥ合金粉末を用いた焼結合金は、同図（ｂ）から判るように強度の低下を招くことなく、Ｄ合金粉末を用いた焼結合金よりもバルブシート摩耗量が少なくなるとともに合計摩耗量も少なくなり、耐摩耗性がさらに改善されることが判る。

【００７１】
評価試験２
次に、表１の粉末番号Ｙ５の予備混合粉末、Ｆｅ－２８Ｍｏ－８Ｃｒ－２．５ＳｉのＣ合金粉末、および表２の粉末番号Ｄ３のＤ合金粉末に、硫化マンガン粉末、鉛粉末、窒化硼素粉末、もしくはメタ珪酸マグネシウム系鉱物粉末として$MgSiO_3$粉末を表６に示す配合比で添加・混合し、評価試験１と同一の条件で成形および焼結を行い、表７に示す成分組成を有する本発明合金５１～６６と、被削性改善成分量が本発明範囲から逸脱する比較合金６７～７４を作製した。また、試料番号１１の本発明合金の気孔中に、鉛、銅もしくはアクリル樹脂を溶浸もしくは含浸して本発明合金７５～７７を作製した。

【００７２】
以上の焼結合金について、圧環強さ、簡易摩耗試験、および被削性試験を行った。その結果を表８および図９～図１３に示す。なお、被削性試験は、卓上ボール盤を使用して一定の荷重でドリルで試料に穴をあけ、その可能な加工数を比較する試験であり、今回の試験では荷重は１．０ｋｇ、使用ドリルはφ３超硬ドリル、試料の厚さを３ｍｍに設定して行った。

【００７３】
次に、表６および７の試料番号１１、５１～５４、６７、６８の焼結合金の試験結果を比較することによって、硫化マンガン粉末の添加量の影響を調べる。この試験結果を試料番号４９、５０の従来の焼結合金の合計摩耗量とともに図９にまとめた。図９（ｂ）に示すように、硫化マンガン粉末の添加量の増加に伴い、基地中に分散した硫化マンガン粒子の効果で被削性は向上するが、硫化マンガン粉末が焼結時に粉末同士の拡散を阻害する結果、基地強度が低下するため圧環強さは低下することがわかる。また、同図９（ａ）に示すように、バルブシート摩耗量は、硫化マンガン粉末の添加量が２．０重量％までは若干の増加傾向を示すものの低い値であり、良好な耐摩耗性を示すが、２．０重量％を超えると基地強度低下の影響により摩耗量が増大する。このことから、硫化マンガン粉末の添加量

が２．０重量％以下のときに、強度、耐摩耗性を損なわない範囲で被削性を改善できることが判った。

【００７４】

次に、表６および７の試料番号１１、５５～５８、６９、７０の焼結合金の試験結果を比較することによって、鉛粉末の添加量の影響を調べる。上記した試験の結果を試料番号４９、５０の従来の焼結合金の合計摩耗量とともに図１０にまとめた。図１０（ｂ）に示すように、鉛粉末の添加量の増加に従って被削性が向上することが判る。また、鉛粉末の添加量が２．０重量％までは、基地中に微細な鉛相が分散した金属組織となり、強度、耐摩耗性ともに無添加の場合とほぼ同等の良好な特性値を示すが、鉛粉末の添加量が２．０重量％を超えると、耐摩耗性が低下する傾向を示すことが判る（同図（ａ）参照）。その理由は以下のように考えられる。すなわち、鉛粉末を２．０重量％を超えて添加すると、鉛粉末が凝集して基地中に粗大な鉛相が生じる。この基地中の粗大な鉛相により、高温下において鉛の膨張現象により基地を押し広げようとする力が大きくなり、その結果、基地の強度が低下するものと考えられる。ただし、この傾向は常温下での圧環試験では顕著には現れていない。このことから、鉛粉末を２．０重量％以下で添加することにより、強度、耐摩耗性を損なうことなく被削性を改善することができることが判る。

【００７５】

次に、表６および７の試料番号１１、５９～６２、７１、７２を比較することによって、窒化硼素（ＢＮ）粉末の添加量の影響を調べる。上記試験の結果を試料番号４９、５０の従来の焼結合金の合計摩耗量とともに図１１にまとめた。図１１（ｂ）に示すように、窒化硼素粉末の添加量の増加に伴い基地中に分散した窒化硼素粒子の効果で被削性は向上するが、窒化硼素粉末が焼結時に粉末同士の拡散を阻害する結果、基地強度が低下するため圧環強さは低下することが判る。また、同図（ａ）に示すように、バルブシート摩耗量は、窒化硼素粉末の添加量が２．０重量％までは若干の増加傾向を示すものの低い値であり、良好な耐摩耗性を示すが、２．０重量％を超えると基地強度低下の影響により摩耗量が増大する。このことから、窒化硼素粉末を２．０重量％以下で添加することにより、強度、耐摩耗性を損なわない範囲で被削性を改善できることが判る。

【００７６】

次に、表６および７の試料番号１１、６３～６６、７３、７４の焼結合金の試験結果を比較することによって、$MgSiO_3$ 粉末の添加量の影響を調べる。上記の試験の結果を試料番号４９、５０の従来の焼結合金の合計摩耗量とともに図１２にまとめた。図１２（ｂ）に示すように、$MgSiO_3$ 粉末の添加量の増加に伴い基地中に分散した$MgSiO_3$ 粒子の効果で被削性は向上するが、$MgSiO_3$ 粉末が焼結時に粉末同士の拡散を阻害する結果、基地強度が低下するため圧環強さは低下することが判る。また、同図（ａ）に示すように、バルブシート摩耗量は$MgSiO_3$ 粉末の添加量が２．０重量％までは若干の増加傾向を示すものの低い値であり、良好な耐摩耗性を示すが、２．０重量％を超えると基地強度低下の影響により摩耗量が増大する。このことから、$MgSiO_3$ 粉末を２．０重量％以下で添加することにより、強度、耐摩耗性を損なわない範囲で被削性を改善できることが判る。

【００７７】

次に、表６および７の試料番号１１、７５～７７を比較することによって、鉛等の溶浸もしくは含浸の影響を調べる。上記試験の結果を試料番号４９、５０の従来の焼結合金とともに図１３にまとめた。図１３に示すように、鉛、銅、アクリル樹脂を溶浸もしくは含浸することによって、耐摩耗性は、溶浸もしくは含浸しない場合と同等以上であり、良好な耐摩耗性を維持したまま被削性が大幅に改善できることが判る。

【００７８】

評価試験３

次に、表４の試料番号１１の本発明焼結合金に、焼結後直ちに液体窒素中に浸漬し、１５分間保持後引き上げて深冷処理を施した。この合金（試料番号７８）と深冷処理を行わない試料番号１１の本発明合金の比較を表９に示す。表９から明らかなように、深冷処理を

施すことにより、施さない場合に比べて強度を高くすると同時に、耐摩耗性をさらに向上させることが可能になることが判る。
なお、本発明の耐摩耗性焼結合金は、上記実施例のようなバルブシートに限定されるものではなく、耐摩耗性が要求されるあらゆる部品に適用可能である。

【００７９】
【表１】

予備混合粉末番号	配合比 重量%				粉末組成 重量%							
	A合金粉末	B合金粉末	Ni粉末	黒鉛粉末	A:B	Fe	Ni	Cr	Co	Mo	V	C	
Y1	66.90	22.30	10.00	0.80	75:25	残部	10.00	2.01	1.45	0.54	0.20	0.80	
Y2	44.60	44.60	3.00	0.80	50:50	残部	3.00	1.34	2.90	0.80	0.13	0.80	
Y3	44.60	44.60	6.00	0.80	50:50	残部	6.00	1.34	2.90	0.80	0.13	0.80	
Y4	44.60	44.60	10.00	0.60	50:50	残部	10.00	1.34	2.90	0.80	0.13	0.60	
Y5	44.60	44.60	10.00	0.80	50:50	残部	10.00	1.34	2.90	0.80	0.13	0.80	
Y6	44.60	44.60	10.00	1.00	50:50	残部	10.00	1.34	2.90	0.80	0.13	1.00	
Y7	44.60	44.60	10.00	1.20	50:50	残部	10.00	1.34	2.90	0.80	0.13	1.20	
Y8	44.60	44.60	15.00	0.80	50:50	残部	15.00	1.34	2.90	0.80	0.13	0.80	
Y9	44.60	44.60	20.00	0.80	50:50	残部	20.00	1.34	2.90	0.80	0.13	0.80	
Y10	22.30	66.90	10.00	0.80	25:75	残部	10.00	0.67	4.35	1.07	0.07	0.80	
Y11	89.20		10.00	0.80	100:0	残部	10.00	2.68		0.27	0.27	0.80	本発明範囲外
Y12	71.36	17.84	10.00	0.80	80:20	残部	10.00	2.14	1.16	0.48	0.21	0.80	本発明範囲外
Y13	17.84	71.36	10.00	0.80	20:80	残部	10.00	0.54	4.64	1.12	0.05	0.80	本発明範囲外
Y14		89.20	10.00	0.80	0:100	残部	10.00		5.80	1.34		0.80	本発明範囲外
Y15	44.60	44.60		0.80	50:50	残部		1.34	2.90	0.80	0.13	0.80	本発明範囲外
Y16	44.60	44.60	0.75	0.80	50:50	残部	0.75	1.34	2.90	0.80	0.13	0.80	本発明範囲外
Y17	44.60	44.60	22.00	0.80	50:50	残部	22.00	1.34	2.90	0.80	0.13	0.80	本発明範囲外
Y18	44.60	44.60	10.00	0.40	50:50	残部	10.00	1.34	2.90	0.80	0.13	0.40	本発明範囲外
Y19	44.60	44.60	10.00	1.40	50:50	残部	10.00	1.34	2.90	0.80	0.13	1.40	本発明範囲外
Y20		89.20		0.80	0:100	残部			5.80	1.34		0.80	本発明範囲外

A合金粉末：Fe-3Cr-0.3Mo-0.3V
B合金粉末：Fe-6.5Co-1.5Mo

【００８０】
【表２】

	粉末番号	粉末組成 重量% Fe	Cr	Mo	V	W	C	
D合金粉末	D1	96.00	4.00				1.40	
	D2	92.00	8.00				1.40	
	D3	88.00	12.00				1.40	
	D4	85.00	15.00				1.40	
	D5	80.00	20.00				1.40	
	D6	75.00	25.00				1.40	
	D7	98.00	2.00				1.40	本発明範囲外
	D8	73.00	27.00				1.40	本発明範囲外
E合金粉末	E1	85.60	12.00	1.00			1.40	
	E2	86.10	12.00		0.50		1.40	
	E3	84.60	12.00			2.00	1.40	
	E4	85.10	12.00	1.00	0.50		1.40	
	E5	83.60	12.00	1.00		2.00	1.40	
	E6	84.10	12.00		0.50	2.00	1.40	
	E7	83.10	12.00	1.00	0.50	2.00	1.40	

【００８１】
【表３】

試料番号	配合比　重量%					
	予備混合粉末		C合金粉末添加量	D、E合金粉末		
	粉末番号	添加量		粉末番号	添加量	
1	Y1	70.00	15.00	D3	15.00	
2	Y2	70.00	15.00	D3	15.00	
3	Y3	70.00	15.00	D3	15.00	
4	Y4	70.00	15.00	D3	15.00	
5	Y5	80.00	5.00	D3	15.00	
6	Y5	75.00	10.00	D3	15.00	
7	Y5	70.00	15.00	D1	15.00	
8	Y5	70.00	15.00	D2	15.00	
9	Y5	80.00	15.00	D3	5.00	
10	Y5	75.00	15.00	D3	10.00	
11	Y5	70.00	15.00	D3	15.00	
12	Y5	65.00	15.00	D3	20.00	
13	Y5	60.00	15.00	D3	25.00	
14	Y5	55.00	15.00	D3	30.00	
15	Y5	70.00	15.00	E1	15.00	
16	Y5	70.00	15.00	E2	15.00	
17	Y5	70.00	15.00	E3	15.00	
18	Y5	70.00	15.00	E4	15.00	
19	Y5	70.00	15.00	E5	15.00	
20	Y5	70.00	15.00	E6	15.00	
21	Y5	70.00	15.00	E7	15.00	
22	Y5	70.00	15.00	D4	15.00	
23	Y5	70.00	15.00	D5	15.00	
24	Y5	70.00	15.00	D6	15.00	
25	Y5	65.00	20.00	D3	15.00	
26	Y5	60.00	25.00	D3	15.00	
27	Y6	70.00	15.00	D3	15.00	
28	Y7	70.00	15.00	D3	15.00	
29	Y8	70.00	15.00	D3	15.00	
30	Y9	70.00	15.00	D3	15.00	
31	Y10	70.00	15.00	D3	15.00	
32	Y11	70.00	15.00	D3	15.00	本発明範囲外
33	Y12	70.00	15.00	D3	15.00	本発明範囲外
34	Y13	70.00	15.00	D3	15.00	本発明範囲外
35	Y14	70.00	15.00	D3	15.00	本発明範囲外
36	Y15	70.00	15.00	D3	15.00	本発明範囲外
37	Y16	70.00	15.00	D3	15.00	本発明範囲外
38	Y17	70.00	15.00	D3	15.00	本発明範囲外
39	Y18	70.00	15.00	D3	15.00	本発明範囲外
40	Y19	70.00	15.00	D3	15.00	本発明範囲外
41	Y5	85.00	0.00	D3	15.00	本発明範囲外
42	Y5	82.00	3.00	D3	15.00	本発明範囲外
43	Y5	55.00	30.00	D3	15.00	本発明範囲外
44	Y5	70.00	15.00	D7	15.00	本発明範囲外
45	Y5	70.00	15.00	D8	15.00	本発明範囲外
46	Y5	85.00	15.00	D3	0.00	本発明範囲外
47	Y5	82.00	15.00	D3	3.00	本発明範囲外
48	Y5	50.00	15.00	D3	35.00	本発明範囲外
49	Y20	75.00	15.00			特公平5-55593号合金
50	Y11	75.00	15.00			特公平7-98985号合金

【００８２】
【表４】

試料番号	全体の成分組成 重量%									
	Fe	Ni	Cr	Co	Mo	V	W	Si	C	
1	残部	7.00	4.40	10.24	4.57	0.14		0.38	0.77	
2	残部	2.10	3.94	11.25	4.76	0.09		0.38	0.77	
3	残部	4.20	3.94	11.25	4.76	0.09		0.38	0.77	
4	残部	7.00	3.94	11.25	4.76	0.09		0.38	0.63	
5	残部	8.00	3.27	5.39	2.04	0.11		0.13	0.85	
6	残部	7.50	3.60	8.32	3.40	0.10		0.25	0.81	
7	残部	7.00	2.74	11.25	4.76	0.09		0.38	0.77	
8	残部	7.00	3.34	11.25	4.76	0.09		0.38	0.77	
9	残部	8.00	2.87	11.54	4.84	0.11		0.38	0.71	
10	残部	7.50	3.40	11.40	4.80	0.10		0.38	0.74	
11	残部	7.00	3.94	11.25	4.76	0.09		0.38	0.77	
12	残部	6.50	4.47	11.11	4.72	0.09		0.38	0.80	
13	残部	6.00	5.00	10.96	4.68	0.08		0.38	0.83	
14	残部	5.50	5.54	10.82	4.64	0.07		0.38	0.86	
15	残部	7.00	3.94	11.25	4.91	0.09		0.38	0.77	
16	残部	7.00	3.94	11.25	4.76	0.17		0.38	0.77	
17	残部	7.00	3.94	11.25	4.76	0.09	0.30	0.38	0.77	
18	残部	7.00	3.94	11.25	4.91	0.17		0.38	0.77	
19	残部	7.00	3.94	11.25	4.91	0.09	0.30	0.38	0.77	
20	残部	7.00	3.94	11.25	4.76	0.17	0.30	0.38	0.77	
21	残部	7.00	3.94	11.25	4.91	0.17	0.30	0.38	0.77	
22	残部	7.00	4.39	11.25	4.76	0.09		0.38	0.77	
23	残部	7.00	5.14	11.25	4.76	0.09		0.38	0.77	
24	残部	7.00	5.89	11.25	4.76	0.09		0.38	0.77	
25	残部	6.50	4.27	14.18	6.12	0.09		0.50	0.73	
26	残部	6.00	4.60	17.11	7.48	0.08		0.63	0.69	
27	残部	7.00	3.94	11.25	4.76	0.09		0.38	0.91	
28	残部	7.00	3.94	11.25	4.76	0.09		0.38	1.05	
29	残部	10.50	3.94	11.25	4.76	0.09		0.38	0.77	
30	残部	14.00	3.94	11.25	4.76	0.09		0.38	0.77	
31	残部	7.00	3.47	12.27	4.95	0.05		0.38	0.77	
32	残部	7.00	4.87		4.39	0.19		0.38	0.77	本発明範囲外
33	残部	7.00	4.50	10.04	4.54	0.15		0.38	0.77	本発明範囲外
34	残部	7.00	3.37	12.47	4.99	0.04		0.38	0.77	本発明範囲外
35	残部	7.00	3.00	13.28	5.14			0.38	0.77	本発明範囲外
36	残部	0.00	3.94	11.25	4.76	0.09		0.38	0.77	本発明範囲外
37	残部	0.53	3.94	11.25	4.76	0.09		0.38	0.77	本発明範囲外
38	残部	15.40	3.94	11.25	4.76	0.09		0.38	0.77	本発明範囲外
39	残部	7.00	3.94	11.25	4.76	0.09		0.38	0.49	本発明範囲外
40	残部	7.00	3.94	11.25	4.76	0.09		0.38	1.19	本発明範囲外
41	残部	8.50	2.94	2.46	0.68	0.11			0.89	本発明範囲外
42	残部	8.20	3.14	4.22	1.50	0.11		0.08	0.87	本発明範囲外
43	残部	5.50	4.94	20.04	8.84	0.07		0.75	0.65	本発明範囲外
44	残部	7.00	2.44	11.25	4.76	0.09		0.38	0.77	本発明範囲外
45	残部	7.00	6.19	11.25	4.76	0.09		0.38	0.77	本発明範囲外
46	残部	8.50	2.34	11.69	4.88	0.11		0.38	0.68	本発明範囲外
47	残部	8.20	2.66	11.60	4.86	0.11		0.38	0.70	本発明範囲外
48	残部	5.00	6.07	10.67	4.60	0.07		0.38	0.89	本発明範囲外
49	残部		1.20	13.57	5.20			0.38	0.60	特公平5-55593号合金
50	残部	7.50	1.20	13.57	5.20			0.38	0.60	特公平7-98985号合金

【００８３】

【表５】

試料番号	評価項目				
	摩耗量 μm			圧環強さ MPa	
	バルブシート	バルブ	合計		
1	136	11	147	1074	
2	156	7	163	970	
3	131	9	140	1032	
4	140	8	148	1025	
5	165	11	176	1110	
6	142	10	152	1084	
7	153	5	158	980	
8	136	7	143	1040	
9	149	9	158	1006	
10	129	9	138	1036	
11	126	10	136	1056	
12	123	11	134	1072	
13	130	15	145	1030	
14	142	21	163	960	
15	110	14	124	1048	
16	114	13	127	1058	
17	109	14	123	1054	
18	101	18	119	1040	
19	99	19	118	1042	
20	96	21	117	1050	
21	90	25	115	1024	
22	120	14	134	1041	
23	122	17	139	1000	
24	154	35	189	900	
25	119	15	134	1020	
26	134	24	158	950	
27	113	16	129	1100	
28	107	24	131	1080	
29	120	10	130	1068	
30	144	6	150	1005	
31	134	12	146	1061	
32	170	32	202	1100	本発明範囲外
33	158	25	183	1080	本発明範囲外
34	148	20	168	1070	本発明範囲外
35	166	24	190	1091	本発明範囲外
36	250	9	259	834	本発明範囲外
37	220	7	227	869	本発明範囲外
38	187	6	193	875	本発明範囲外
39	189	4	193	920	本発明範囲外
40	163	80	243	960	本発明範囲外
41	279	14	293	1133	本発明範囲外
42	200	13	213	1123	本発明範囲外
43	167	51	218	740	本発明範囲外
44	212	3	215	840	本発明範囲外
45	202	76	278	820	本発明範囲外
46	180	10	190	945	本発明範囲外
47	171	10	181	988	本発明範囲外
48	218	56	274	730	本発明範囲外
49	220	11	231	850	特公平5-55593号合金
50	181	12	193	930	特公平7-98985号合金

【００８４】

【表６】

試料番号	配合比　重量%									
	予備混合粉末		C合金粉末	D合金粉末		MnS粉	Pb粉	BN粉	MgSiO3粉	
	番号	添加量	添加量	番号	添加量	添加量	添加量	添加量	添加量	
11	Y5	70.00	15.00	D3	15.00					
51	Y5	69.70	15.00	D3	15.00	0.30				
52	Y5	69.50	15.00	D3	15.00	0.50				
53	Y5	69.00	15.00	D3	15.00	1.00				
54	Y5	68.00	15.00	D3	15.00	2.00				
55	Y5	69.70	15.00	D3	15.00		0.30			
56	Y5	69.50	15.00	D3	15.00		0.50			
57	Y5	69.00	15.00	D3	15.00		1.00			
58	Y5	68.00	15.00	D3	15.00		2.00			
59	Y5	69.70	15.00	D3	15.00			0.30		
60	Y5	69.50	15.00	D3	15.00			0.50		
61	Y5	69.00	15.00	D3	15.00			1.00		
62	Y5	68.00	15.00	D3	15.00			2.00		
63	Y5	69.70	15.00	D3	15.00				0.30	
64	Y5	69.50	15.00	D3	15.00				0.50	
65	Y5	69.00	15.00	D3	15.00				1.00	
66	Y5	68.00	15.00	D3	15.00				2.00	
67	Y5	69.80	15.00	D3	15.00	*0.20*				本発明範囲外
68	Y5	67.00	15.00	D3	15.00	*3.00*				本発明範囲外
69	Y5	69.80	15.00	D3	15.00		*0.20*			本発明範囲外
70	Y5	67.00	15.00	D3	15.00		*3.00*			本発明範囲外
71	Y5	69.80	15.00	D3	15.00			*0.20*		本発明範囲外
72	Y5	67.00	15.00	D3	15.00			*3.00*		本発明範囲外
73	Y5	69.80	15.00	D3	15.00				*0.20*	本発明範囲外
74	Y5	67.00	15.00	D3	15.00				*3.00*	本発明範囲外
75	Y5	70.00	15.00	D3	15.00					Pb溶浸
76	Y5	70.00	15.00	D3	15.00					Cu溶浸
77	Y5	70.00	15.00	D3	15.00					樹脂含浸

【００８５】

【表７】

試料番号	全体の成分組成　重量%												
	Fe	Ni	Cr	Co	Mo	V	Si	C	MnS	Pb	BN	MgSiO3	
11	残部	7.00	3.94	11.25	4.76	0.09	0.38	0.77	0.00				
51	残部	6.97	3.93	11.25	4.76	0.09	0.38	0.77	0.30				
52	残部	6.95	3.93	11.24	4.76	0.09	0.38	0.77	0.50				
53	残部	6.90	3.92	11.23	4.75	0.09	0.38	0.76	1.00				
54	残部	6.80	3.91	11.20	4.75	0.09	0.38	0.75	2.00				
55	残部	6.97	3.93	11.25	4.76	0.09	0.38	0.77		0.30			
56	残部	6.95	3.93	11.24	4.76	0.09	0.38	0.77		0.50			
57	残部	6.90	3.92	11.23	4.75	0.09	0.38	0.76		1.00			
58	残部	6.80	3.91	11.20	4.75	0.09	0.38	0.75		2.00			
59	残部	6.97	3.93	11.25	4.76	0.09	0.38	0.77			0.30		
60	残部	6.95	3.93	11.24	4.76	0.09	0.38	0.77			0.50		
61	残部	6.90	3.92	11.23	4.75	0.09	0.38	0.76			1.00		
62	残部	6.80	3.91	11.20	4.75	0.09	0.38	0.75			2.00		
63	残部	6.97	3.93	11.25	4.76	0.09	0.38	0.77				0.30	
64	残部	6.95	3.93	11.24	4.76	0.09	0.38	0.77				0.50	
65	残部	6.90	3.92	11.23	4.75	0.09	0.38	0.76				1.00	
66	残部	6.80	3.91	11.20	4.75	0.09	0.38	0.75				2.00	
67	残部	6.98	3.93	11.25	4.76	0.09	0.38	0.77	0.20				本発明範囲外
68	残部	6.70	3.90	11.17	4.74	0.09	0.38	0.75	3.00				本発明範囲外
69	残部	6.98	3.93	11.25	4.76	0.09	0.38	0.77		0.20			本発明範囲外
70	残部	6.70	3.90	11.17	4.74	0.09	0.38	0.75		3.00			本発明範囲外
71	残部	6.98	3.93	11.25	4.76	0.09	0.38	0.77			0.20		本発明範囲外
72	残部	6.70	3.90	11.17	4.74	0.09	0.38	0.75			3.00		本発明範囲外
73	残部	6.98	3.93	11.25	4.76	0.09	0.38	0.77				0.20	本発明範囲外
74	残部	6.70	3.90	11.17	4.74	0.09	0.38	0.75				3.00	本発明範囲外
75	残部	7.00	3.94	11.25	4.76	0.09	0.38	0.77					Pb溶浸
76	残部	7.00	3.94	11.25	4.76	0.09	0.38	0.77					Cu溶浸
77	残部	7.00	3.94	11.25	4.76	0.09	0.38	0.77					樹脂含浸

【００８６】

【表８】

試料番号	評価項目					
	摩耗量 μm			圧環強さ MPa	加工孔数 孔	
	ﾊﾞﾙﾌﾞｼｰﾄ	ﾊﾞﾙﾌﾞ	合計			
１１	126	10	136	1056	9	
５１	127	8	135	1053	14	
５２	135	10	145	1034	16	
５３	144	9	153	1000	19	
５４	155	12	167	970	21	
５５	126	9	135	1054	14	
５６	127	8	135	1050	16	
５７	130	7	137	1043	19	
５８	142	12	154	1021	22	
５９	131	10	141	1046	11	
６０	136	11	147	1040	12	
６１	143	13	156	1029	13	
６２	153	12	165	992	16	
６３	127	8	135	1051	11	
６４	134	7	141	1045	13	
６５	140	9	149	1031	16	
６６	156	11	167	996	19	
６７	125	10	135	1054	12	本発明範囲外
６８	186	21	207	880	23	本発明範囲外
６９	125	9	134	1054	13	本発明範囲外
７０	182	21	203	971	24	本発明範囲外
７１	130	9	139	1050	9	本発明範囲外
７２	181	18	199	870	19	本発明範囲外
７３	125	8	133	1053	11	本発明範囲外
７４	185	19	204	940	22	本発明範囲外
７５	101	7	108	1063	24	Ｐｂ溶浸
７６	118	11	129	1112	18	Ｃｕ溶浸
７７	122	10	132	1057	41	樹脂含浸

【００８７】
【表９】

試料番号	配合比 重量% 予備混合粉末 番号	予備混合粉末 添加量	C合金粉末 添加量	D合金粉末 番号	D合金粉末 添加量	深冷処理	評価項目 摩耗量 μm バルブシート	摩耗量 μm バルブ	摩耗量 μm 合計	圧環強さ MPa
11	Y10	70.00	15.00	D4	15.00	なし	126	10	136	1056
78	Y10	70.00	15.00	D4	15.00	あり	108	13	121	1112

【００８８】

【発明の効果】

以上説明したとおり本発明の耐摩耗性焼結合金およびその製造方法では、内燃機関のバルブシート用焼結合金として、従来の技術と比較して高い耐摩耗性を付与することができる。また、硫化マンガン粉末、鉛粉末、窒化硼素粉末もしくはメタ珪酸マグネシウム系鉱物粉末の添加、あるいは鉛、アクリル樹脂、銅もしくは銅合金を溶浸もしくは含浸することによって、良好な耐摩耗性を維持しつつ被削性を改善することができる。

【図面の簡単な説明】

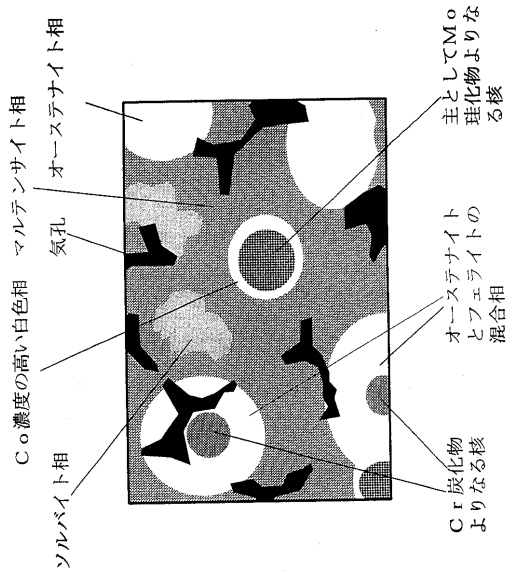
【図１】　本発明の耐摩耗性焼結合金の金属組織を模式的に表す図である。

【図２】　本発明の実施例において、予備混合粉末におけるＡ合金粉末とＢ合金粉末の割合の変化が特性に与える影響を示す線図である。

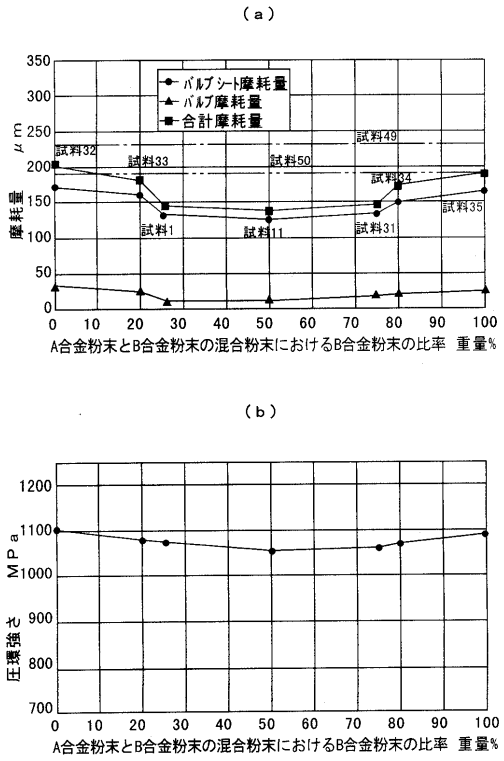
【図３】　本発明の実施例において、予備混合粉末中のＮｉ粉末の添加量の変化が特性に与える影響を示す線図である。

【図４】　本発明の実施例において、予備混合粉末中の黒鉛粉末の添加量の変化が特性に与える影響を示す線図である。
【図５】　本発明の実施例において、Ｃ合金粉末の添加量の変化が特性に与える影響を示す線図である。
【図６】　本発明の実施例において、Ｄ合金粉末中のＣｒの含有量の変化が特性に与える影響を示す線図である。
【図７】　本発明の実施例において、Ｄ合金粉末の添加量の変化が特性に与える影響を示す線図である。
【図８】　本発明の実施例において、Ｅ合金粉末中のＭｏ、Ｖ、Ｗが特性に与える影響を示す線図である。
【図９】　本発明の実施例において、硫化マンガン粉末の添加量の変化が特性に与える影響を示す線図である。
【図１０】　本発明の実施例において、鉛粉末の添加量の変化が特性に与える影響を示す線図である。
【図１１】　本発明の実施例において、窒化硼素粉末の添加量の変化が特性に与える影響を示す線図である。
【図１２】　本発明の実施例において、$MgSiO_3$ 粉末の添加量の変化が特性に与える影響を示す線図である。
【図１３】　本発明の実施例において、鉛、銅およびアクリル樹脂の溶浸もしくは含浸が特性に与える影響を示す線図である。

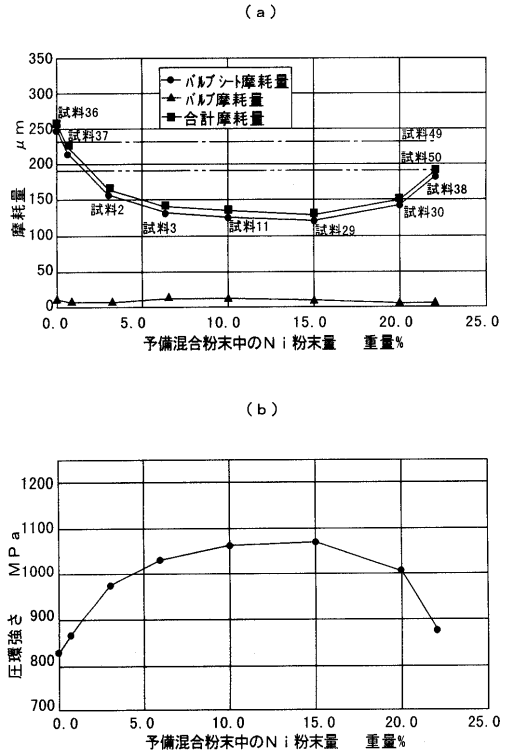
【図１】



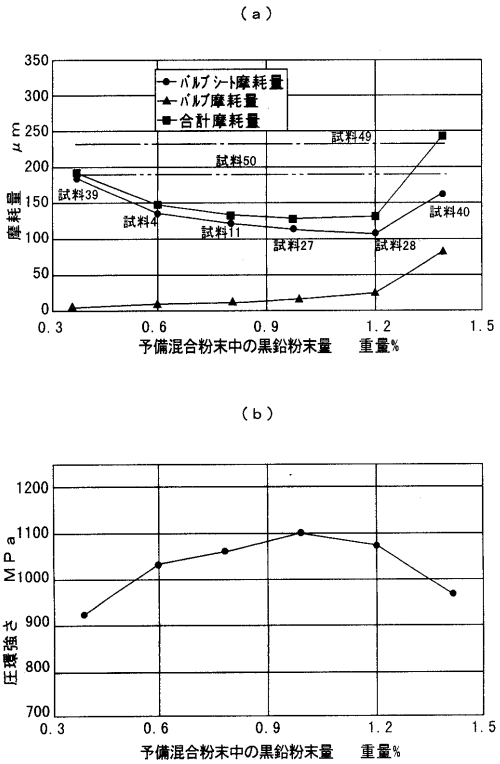
【図２】



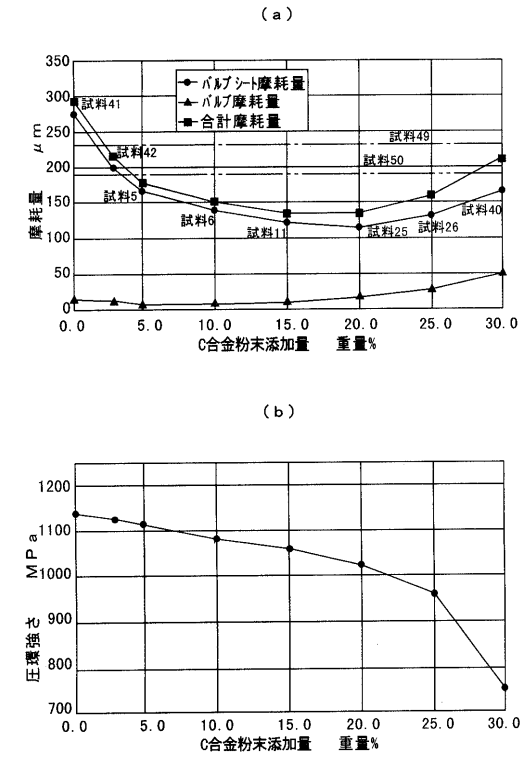
【図３】


(a)
バルブシート摩耗量
バルブ摩耗量
合計摩耗量
摩耗量 μm
試料36
試料37
試料2
試料3
試料11
試料29
試料49
試料50
試料38
試料30
予備混合粉末中のＮｉ粉末量　重量%
(b)
圧環強さ MPa
予備混合粉末中のＮｉ粉末量　重量%

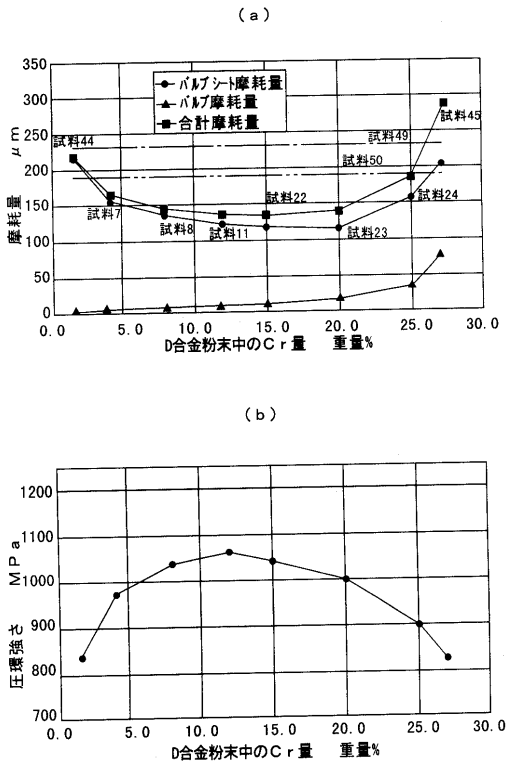
【図４】


(a)
バルブシート摩耗量
バルブ摩耗量
合計摩耗量
摩耗量 μm
試料39
試料4
試料11
試料27
試料28
試料49
試料50
試料40
予備混合粉末中の黒鉛粉末量　重量%
(b)
圧環強さ MPa
予備混合粉末中の黒鉛粉末量　重量%

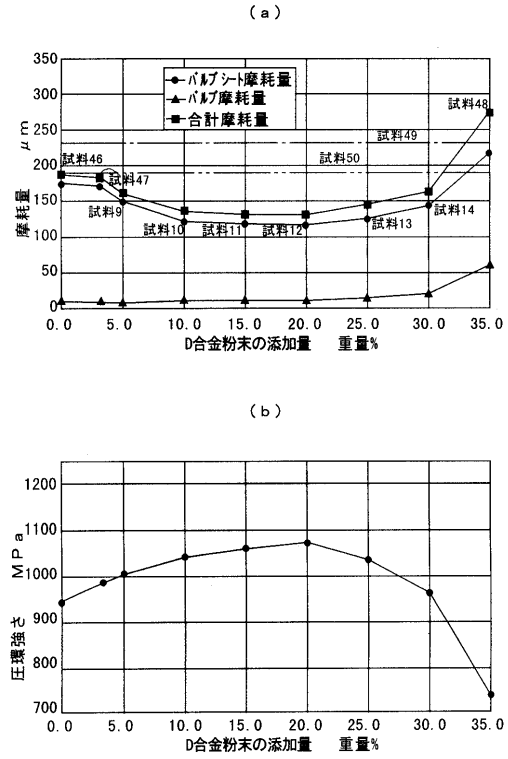
【図５】


(a)
バルブシート摩耗量
バルブ摩耗量
合計摩耗量
摩耗量 μm
試料41
試料42
試料5
試料6
試料11
試料25
試料26
試料49
試料50
試料40
C合金粉末添加量　重量%
(b)
圧環強さ MPa
C合金粉末添加量　重量%

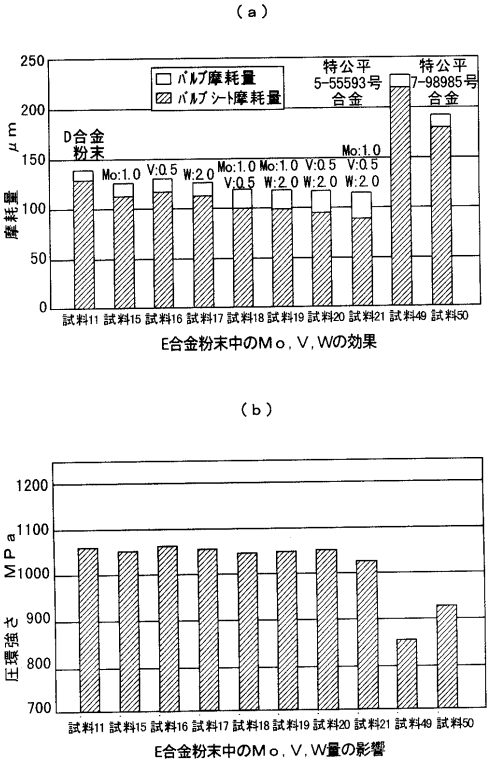
【図６】


(a)
バルブシート摩耗量
バルブ摩耗量
合計摩耗量
摩耗量 μm
試料44
試料7
試料8
試料11
試料22
試料23
試料49
試料50
試料45
試料24
D合金粉末中のＣｒ量　重量%
(b)
圧環強さ MPa
D合金粉末中のＣｒ量　重量%

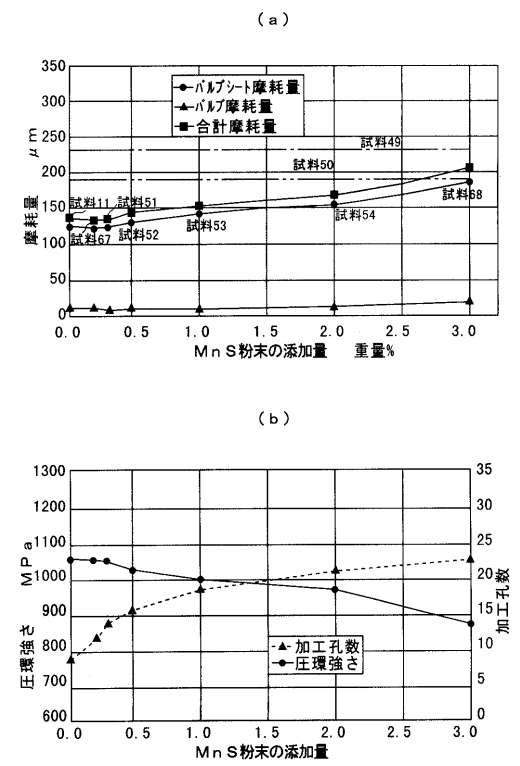
【図７】


(a)
バルブシート摩耗量
バルブ摩耗量
合計摩耗量
摩耗量 μm
試料46
試料47
試料48
試料49
試料50
試料9
試料10
試料11
試料12
試料13
試料14
D合金粉末の添加量 重量%
(b)
圧環強さ MPa
D合金粉末の添加量 重量%

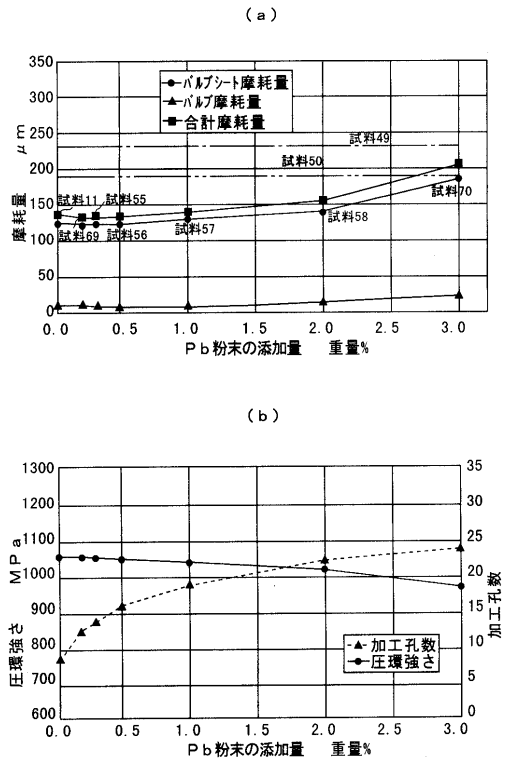
【図８】


(a)
バルブ摩耗量
バルブシート摩耗量
特公平5-55593号合金
特公平7-98985号合金
D合金粉末
Mo:1.0
V:0.5
W:2.0
摩耗量 μm
試料11 試料15 試料16 試料17 試料18 試料19 試料20 試料21 試料49 試料50
E合金粉末中のMo, V, Wの効果
(b)
圧環強さ MPa
E合金粉末中のMo, V, Wの量の影響

【図９】

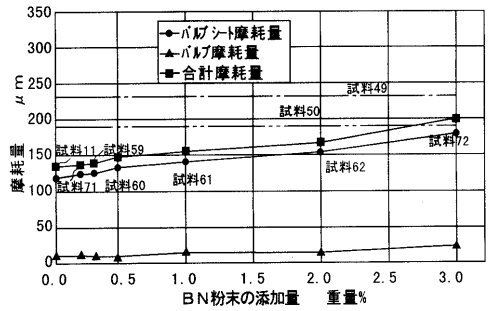

(a)
バルブシート摩耗量
バルブ摩耗量
合計摩耗量
摩耗量 μm
試料49
試料50
試料11 試料51
試料67
試料52
試料53
試料54
試料68
MnS粉末の添加量 重量%
(b)
圧環強さ MPa
加工孔数
MnS粉末の添加量

【図１０】

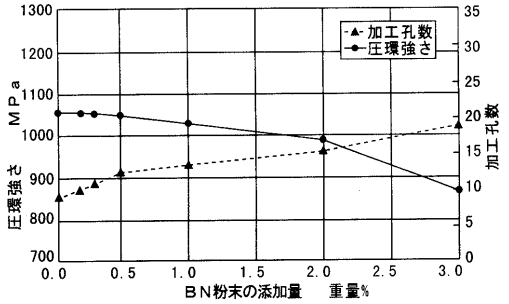

(a)
バルブシート摩耗量
バルブ摩耗量
合計摩耗量
摩耗量 μm
試料49
試料50
試料11 試料55
試料69
試料56
試料57
試料58
試料70
Pb粉末の添加量 重量%
(b)
圧環強さ MPa
加工孔数
Pb粉末の添加量 重量%

【図１１】

（ａ）

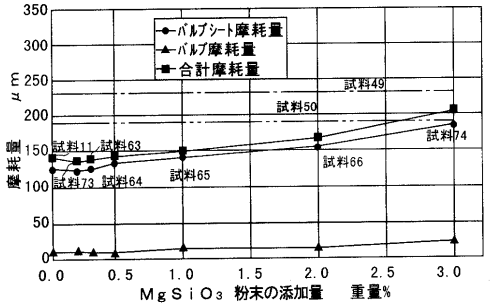


（ｂ）

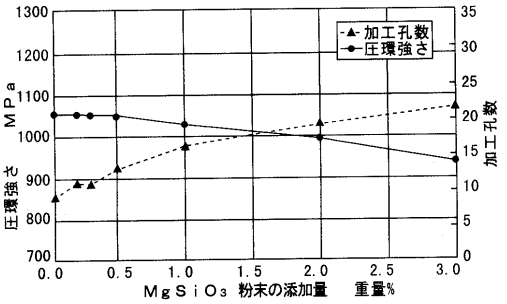


【図１２】

（ａ）

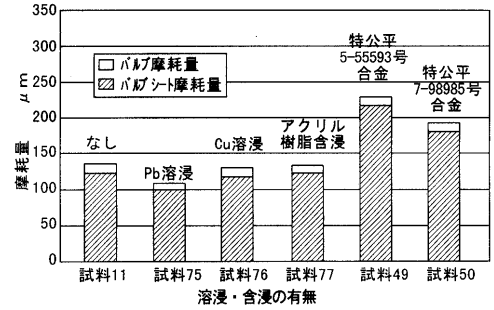


（ｂ）

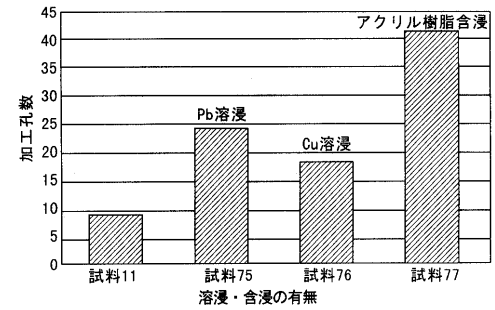


【図１３】

（ａ）



（ｂ）



フロントページの続き

(72)発明者　佐藤　克明
埼玉県和光市中央１丁目４番１号　株式会社本田技術研究所内
(72)発明者　坂　勉
埼玉県和光市中央１丁目４番１号　株式会社本田技術研究所内

審査官　鈴木　正紀

(56)参考文献　特開昭５６－１５２９４７（ＪＰ，Ａ）
特開昭５５－０７３８５２（ＪＰ，Ａ）
特開平８－１９３２５０（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C22C 38/00
C22C 33/02
C22C 38/52
C22C 38/54
C22C 38/60