

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02005/007914

発行日 平成18年11月24日 (2006.11.24)

(43) 国際公開日 平成17年1月27日 (2005.1.27)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 2 2 C 37/04 (2006.01)	C 2 2 C 37/04	A
C 2 2 C 37/08 (2006.01)	C 2 2 C 37/08	Z

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 22 頁)

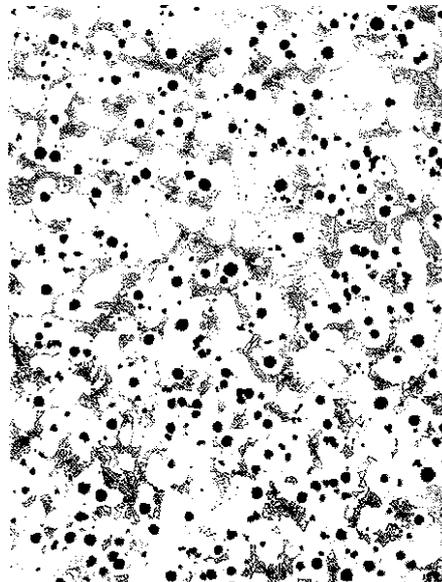
出願番号 特願2005-511882 (P2005-511882)	(71) 出願人 000005083
(21) 国際出願番号 PCT/JP2004/010314	日立金属株式会社
(22) 国際出願日 平成16年7月20日 (2004.7.20)	東京都港区芝浦一丁目2番1号
(31) 優先権主張番号 特願2003-199184 (P2003-199184)	(74) 代理人 100080012
(32) 優先日 平成15年7月18日 (2003.7.18)	弁理士 高石 橋馬
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)	(72) 発明者 伊藤 賢児
	埼玉県さいたま市大宮区東町1丁目16-1
	(72) 発明者 林 啓次郎
	栃木県真岡市大谷台町39
	(72) 発明者 岩永 徹
	栃木県真岡市大谷台町17-10

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オーステナイト系耐熱球状黒鉛鋳鉄

(57) 【要約】

重量比でMo : 1 ~ 4.5%、Sn及び/又はSbを2Sn+Sbで0.001~0.5%含有する組成を有するオーステナイト系耐熱球状黒鉛鋳鉄。好ましくは、重量比でC : 1 ~ 3.5%、Si : 1 ~ 6.5%、Cr : 3%以下、Ni : 10 ~ 40%、Mo : 1 ~ 4.5%、Sn及び/又はSbを2Sn+Sbで0.001~0.5%、黒鉛球状化元素 : 0.1%以下を含有する組成を有するオーステナイト系耐熱球状黒鉛鋳鉄。



【特許請求の範囲】

【請求項1】

重量比でMo含有量が1～4.5%であり、Sn及び/又はSbの含有量が2Sn+Sbで0.001～0.5%であることを特徴とするオーステナイト系耐熱球状黒鉛鑄鉄。

【請求項2】

請求項1に記載のオーステナイト系耐熱球状黒鉛鑄鉄において、重量比でC：1～3.5%、Si：1～6.5%、Cr：3%以下、Ni：10～40%、Mo：1～4.5%、Sn及び/又はSbを2Sn+Sbで0.001～0.5%、黒鉛球状化元素：0.1%以下を含有する組成を有することを特徴とするオーステナイト系耐熱球状黒鉛鑄鉄。

【請求項3】

請求項1又は2に記載のオーステナイト系耐熱球状黒鉛鑄鉄において、さらに0.3重量%以下のNを含有することを特徴とするオーステナイト系耐熱球状黒鉛鑄鉄。

【請求項4】

請求項1～3のいずれかに記載のオーステナイト系耐熱球状黒鉛鑄鉄において、常温伸びが2%以上であり、950の大気雰囲気にて200時間保持したときの酸化減量が30mg/cm²以下であり、950の大気雰囲気における0.2%耐力が55N/mm²以上であることを特徴とするオーステナイト系耐熱球状黒鉛鑄鉄。

【請求項5】

請求項1～4のいずれかに記載のオーステナイト系耐熱球状黒鉛鑄鉄において、上限温度950、温度振幅800、拘束率0.5で加熱冷却する熱疲労試験での熱亀裂寿命が400サイクル以上であることを特徴とするオーステナイト系耐熱球状黒鉛鑄鉄。

【請求項6】

請求項1～5のいずれかに記載のオーステナイト系耐熱球状黒鉛鑄鉄において、常温から1000までの範囲における平均熱膨張係数が 18×10^{-6} 以下であることを特徴とする請求項4又は請求項5に記載のオーステナイト系耐熱球状黒鉛鑄鉄。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、自動車エンジン用のターボチャージャーハウジング、エキゾーストマニホールド、触媒ケース等の排気系部品等に好適なオーステナイト系耐熱球状黒鉛鑄鉄に関する。

【背景技術】

【0002】

ターボチャージャーハウジング、エキゾーストマニホールド、触媒ケース、ターボチャージャーハウジングとエキゾーストマニホールドを鑄造一体化したターボチャージャーハウジング一体エキゾーストマニホールド、触媒ケースとエキゾーストマニホールドを鑄造一体化した触媒ケース一体エキゾーストマニホールド等の自動車エンジン用排気系部品は、内部を通過する排気ガスにより繰り返し高温に曝される等、使用条件が高温かつ過酷であり、また排気ガス中の硫黄酸化物、窒素酸化物等に曝されるので、高い耐酸化性、高温耐力、熱亀裂寿命等の耐熱性が要求されている。そのため、自動車エンジン用排気系部品には従来から、高耐熱性のオーステナイト系球状黒鉛鑄鉄（通称ニレジスト）等の耐熱鑄鉄や、Ni、Cr、W等の元素を多量に含有して耐熱性を向上させたフェライト系やオーステナイト系のステンレス鑄鋼等が用いられてきた。

【0003】

典型的なオーステナイト系球状黒鉛鑄鉄は、重量比でC：2.0%以下、Si：4.0～6.0%、Mn：0.5～1.5%、Ni：34.0～36.0%、及びCr：1.5～2.5%の組成を有し、常温において伸びが10%以上、0.2%耐力が200N/mm²以上のオーステナイト系球状黒鉛鑄鉄（JIS G 5510のFCDA-NiSiCr 35 5 2）である。しかし、このオーステナイト系球状黒鉛鑄鉄は、常温での伸びや耐力及び鑄造性が良好であり、900未満の排気ガス温度での高温耐力も比較的良好であるが、900以上の温度では、亀裂の起点となる酸化膜が生成し（耐酸化性が

10

20

30

40

50

十分ではなく)、熱亀裂寿命も短い。このため、900 以上の高温排気ガスに曝される排気系部品に使用するの難しい。

【0004】

特開昭59-113160号(特許文献1)は、重量比でC:2.5~3.5%、Si:1.5~3%、Mn:0.2~8.0%、Cr:1~3%、Ni:18~35%、P:0.05%以下、S:0.15%以下、Fe及び不純物:残部からなる組成を有する耐熱亀裂性に優れたオーステナイト球状黒鉛鑄鉄を開示している。実施例には、C:2.9%、Si:2.7%、Mn:1.5%、Cr:2.0%、Ni:25.0%、Fe及び不純物:残部の組成とすることにより、排気ガス温度850~200 の条件における300時間耐久試験で全く亀裂が生じなかったと記載している。このオーステナイト球状黒鉛鑄鉄は、Siの含有量を低減して金属組織中に析出する有害な析出物の量を少なくすることにより耐熱亀裂性を向上させたものであるが、常温における引張応力に抗しうる延性(常温伸び)が不足する。

10

【0005】

特開昭63-114938号(特許文献2)は、重量比でC:2.5~3%、Si:2.6~3.2%、Mn:0.6~1.0%、Cr:1.8~5.0%、Ni:16.0~30.0%、P:0.08%以下、S:0.02%以下、Mg:0.03~0.10%、Nb:0.8~3.3%、Ce及び/又はLa:0.18~0.7%、及びFe及び不可避的不純物:残部からなる組成を有し、特に繰り返し加熱冷却を受ける環境下で優れた耐酸化性を発揮する耐熱鑄鉄を開示している。この耐熱鑄鉄は、Nbの添加により不可避的不純物のP、S等の粒界析出を抑制して粒界を強化しつつその腐食を抑制し、またCe及び/又はLaの添加により酸化皮膜を緻密かつ強固にして耐酸化性を向上させたものであるが、拘束された排気系部品に作用する高温での圧縮応力に抗する強度(高温耐力)が不足している。

20

【0006】

特開平6-128682号(特許文献3)は、重量比でNi:13.0~40.0%、Si:3.0~10.0%、Fe:実質的に残部、及びNb、Mo、V、Ti及びTaの一種以上の元素:Siの5~30重量%からなる組成を有し、酸化減量が小さい高耐熱性鑄鉄を開示している。実施例には、2.83重量%のC、6.17重量%のSi、0.85重量%のMn、0.056重量%のMg、20.3重量%のNi、1.99重量%のCr、及び1.6重量%のMoの組成を示している。この耐熱鑄鉄は、Siを3.0~10.0重量%と多量に含有するうえに、MoをSiの5~30重量%含有するので、耐熱性及び高温疲労強度が向上している。しかしこの鑄鉄は、多量のSiの添加により靱性が低下している。その上、単にMoを添加しただけでは黒鉛の球状化が阻害されるとともに炭化物が増加し、特に常温での延性が不足する。

30

【0007】

特公平7-6032号(特許文献4)は、片状黒鉛鑄鉄として、重量比でC:3.2~3.7%、Si:2.0~2.4%、Mn:0.2~0.8%、P:0.1%以下、S:0.1%以下、Cr:0.1~0.4%、Ni:0.2~0.6%、Mo:0.3~0.6%、Sb:0.02~0.05%、及びFe:残部からなる組成を有し、特にSbにより耐熱疲労特性が向上したシリンダヘッド用鑄鉄を開示している。この鑄鉄では黒鉛が球状化していないので、常温伸び、高温耐力及び熱亀裂寿命が不足し、特に900 以上と高温の排気ガスに曝されたときの耐熱性は不十分である。

40

【0008】

近年環境保全の観点から自動車の排気ガスのさらなる削減や燃費の向上が求められ、エンジンの高出力化及び高温燃焼化が進められている。それに応じて自動車エンジン用排気系部品を通過する排気ガスの温度は上昇してきている。

【0009】

現在主流の自動車のエンジンは、インテークマニホールドやコレクタ等の吸気系部品内でガソリンと空気を混合し、これを燃焼室に供給する構造を有するが、この構造であると、

50

自動車が一衝突したときに吸気系部品が破損し、その中のガソリンが漏洩し、引火するおそれがある。これを防止するため、従来はエンジンの後方に吸気系部品を配置し、エンジンの前方にエキゾーストマニホールド、ターボチャージャーハウジング等の排気系部品を配置していた。しかし、エンジンの高出力化及び高温燃焼化のために、近年燃焼室内にガソリンを直接噴射する、いわゆる直噴型エンジンが普及しつつある。直噴型エンジンではガソリンが燃料タンクから燃焼室に直接導かれるので、自動車が一衝突しても外部に漏洩するガソリンの量は僅かであり、大事故になるおそれが小さい。このため、エンジンの前方に吸気系部品を配置し、エンジンの後方に排気系部品を配置する構造が採用されつつある。

【 0 0 1 0 】

10

さらにエンジンの後方に排気系部品を配置し、これを排気ガス浄化装置と直結してエンジン始動時の排気ガス温度の低下を抑制し、排気ガス浄化用触媒の初期機能を向上させることも行なわれている。ところが、エンジンの後方に排気系部品を配置すると、自動車の走行時に排気系部品に風が当たりにくいこと、排気系部品の表面温度が上昇し過ぎるといった問題がある。その上、自動車エンジン用排気系部品は排気ガスに含まれる硫黄酸化物、窒素酸化物等に曝される。

【 0 0 1 1 】

このため、自動車エンジン用排気系部品には、高い耐酸化性に加えて、通過する排気ガス温度の上昇や、後方に配置することによる表面温度の上昇等、従来に増して高温で過酷な使用条件への対応が求められている。

20

【 0 0 1 2 】

具体的には、900 以上、特に1000 近い高温の排気ガスに曝されるので、一層高い耐熱性が要求される。ここで耐熱性に優れているとは、硫黄酸化物、窒素酸化物等を含む高温の排気ガスに曝されても亀裂の起点となる酸化膜が生成されにくい（耐酸化性に優れている）こと、拘束された排気系部品が高温になることにより発生する圧縮応力に抗する強度を有する（高温耐力が大きい）こと、さらに望ましくは、運転と停止の繰り返しで生じる亀裂により熱疲労破壊に至るまでのサイクル数が多い（熱亀裂寿命が長い）ことを意味する。

【 0 0 1 3 】

排気系部品には優れた耐熱性だけでなく、延性も要求される。排気系部品には、生産工程、エンジンへの組み付け工程、自動車の始動時や運転中等に、振動や衝撃が加わる。排気系部品には、振動や衝撃により生ずる引張応力に抗して、亀裂や割れを発生しないように十分な延性が要求される。特に金属は低温で靱性が低下するので、常温以下の低温における延性は重要である。一般に常温以下における延性は、常温伸びで代表される特性である。

30

【 0 0 1 4 】

オーステナイト系球状黒鉛鋳鉄等の耐熱鋳鉄の代わりに、より高温の条件に対応可能なフェライト系やオーステナイト系のステンレス鋳鋼を排気系部品等に使用することも提案された。これらのステンレス鋳鋼は、優れた耐熱性及び高温強度を有するものの、Ni、Cr、W等の元素を含有するために高価であるという問題がある。

40

【 0 0 1 5 】

またこれらのステンレス鋳鋼はオーステナイト系球状黒鉛鋳鉄に比べてCの含有量が低くかつ融点が高いために、鑄造性が悪いという問題がある。このためステンレス鋳鋼を用いて薄肉で複雑形状の排気系部品を製造する場合、原材料だけでなく製造コストも高いために、排気系部品が高価になるという問題がある。

【 0 0 1 6 】

【特許文献1】特開昭59-113160号

【特許文献2】特開昭63-114938号

【特許文献3】特開平6-128682号

【特許文献4】特公平7-6032号

50

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0017】

従って本発明の目的は、常温伸びを損うことなく、900以上の排気ガスに曝されたときの耐酸化性、高温耐力、熱亀裂寿命等の耐熱性が向上された製造コストの低いオーステナイト系耐熱球状黒鉛鋳鉄を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0018】

オーステナイト系球状黒鉛鋳鉄の900以上（特に1000付近）における耐酸化性、高温耐力及び熱亀裂寿命を、常温伸びを損うことなく向上させることに関して鋭意研究した結果、（a）炭化物形成元素でありながら黒鉛球状化を阻害する傾向が小さいMoを適量含有すると、鑄造基地組織の析出強化が図られ、オーステナイト系球状黒鉛鋳鉄の高温耐力が向上し、かつ1000付近までの平均熱膨張係数が小さくなって、熱膨張係数と温度の積で定まる高温域における熱ひずみが少なくなり、その結果発生する熱応力が低くなること、（b）Si、Cr及びMoの相乗効果により、表面に形成される不働態膜が緻密で強固なものとなり、その結果表面酸化が抑えられて熱亀裂寿命が長くなること、さらに（c）Sn及び/又はSbを適量含有すると、黒鉛球状化率が75%以上に保たれて常温伸びが確保されるとともに、内部酸化による黒鉛の酸化脱落が防止されることを発見し、本発明に想到した。

【0019】

すなわち、本発明のオーステナイト系耐熱球状黒鉛鋳鉄は、重量比でMo含有量が1～4.5%であり、Sn及び/又はSbの含有量が $2S_n + S_b$ で0.001～0.5%であることを特徴とする。

【0020】

本発明の好ましい実施態様では、オーステナイト系耐熱球状黒鉛鋳鉄は、重量比でC：1～3.5%、Si：1～6.5%、Cr：3%以下、Ni：10～40%、Mo：1～4.5%、Sn及び/又はSbを $2S_n + S_b$ で0.001～0.5%、黒鉛球状化元素：0.1%以下を含有する組成を有する。本発明のオーステナイト系耐熱球状黒鉛鋳鉄はさらに0.3重量%以下のNを含有するのが好ましい。

【0021】

上記オーステナイト系耐熱球状黒鉛鋳鉄は、常温伸びが2%以上であり、950の大気雰囲気にて200時間保持したときの酸化減量が 30mg/cm^2 以下であり、950の大気雰囲気における0.2%耐力が 55N/mm^2 以上であるのが好ましい。また上限温度950、温度振幅800、拘束率0.5で加熱冷却する熱疲労試験での熱亀裂寿命が400サイクル以上であるのが好ましい。さらに常温から1000までの範囲における平均熱膨張係数が $18 \times 10^{-6}/$ 以下であるのが好ましい。

【発明の効果】

【0022】

本発明のオーステナイト系耐熱球状黒鉛鋳鉄は、常温伸びを損うことなく、900以上（特に1000付近）の排気ガスに曝されたときの耐酸化性、高温耐力及び熱亀裂寿命等の耐熱性に優れ、安価に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図1】実施例12のオーステナイト系耐熱球状黒鉛鋳鉄の金属組織を示す顕微鏡写真（倍率100倍）である。

【図2】比較例9のオーステナイト系耐熱球状黒鉛鋳鉄の金属組織を示す顕微鏡写真（倍率100倍）である。

【図3】オーステナイト系耐熱球状黒鉛鋳鉄の黒鉛球状化率と常温伸びとの関係を示すグラフである。

【図4】オーステナイト系耐熱球状黒鉛鋳鉄のMo含有量と常温伸びとの関係を示すグラ

フである。

【図 5】オーステナイト系耐熱球状黒鉛鑄鉄の Mo 含有量と酸化減量の関係を示すグラフである。

【図 6】実施例 12 のオーステナイト系耐熱球状黒鉛鑄鉄の酸化試験後の金属組織を示す顕微鏡写真（倍率：400 倍）である。

【図 7】比較例 4 のオーステナイト系耐熱球状黒鉛鑄鉄の酸化試験後の金属組織を示す顕微鏡写真（倍率：400 倍）である。

【図 8】オーステナイト系耐熱球状黒鉛鑄鉄の Mo 含有量と高温耐力との関係を示すグラフである。

【図 9】オーステナイト系耐熱球状黒鉛鑄鉄の Mo 含有量と熱亀裂寿命との関係を示すグラフである。 10

【図 10】エキゾーストマニホールド、ターボチャージャーハウジング及び触媒ケースを有する排気系部品を示す斜視図である。

【図 11】ターボチャージャーハウジングの一例を示す側面図である。

【図 12】図 11 の A - A 断面図である。

【図 13】実施例 12 のオーステナイト系耐熱球状黒鉛鑄鉄で作製したターボチャージャーハウジングのウェイトゲート部付近の外観（1000 サイクルの耐久試験終了後）を示す斜視図である。

【図 14】比較例 4 のオーステナイト系耐熱球状黒鉛鑄鉄で作製したターボチャージャーハウジングのウェイトゲート部付近の外観（540 サイクルの耐久試験終了後）を示す斜視図である。 20

【発明を実施するための最良の形態】

【0024】

本発明を以下の実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はそれらに限定されるものではない。

【0025】

[1] オーステナイト系耐熱球状黒鉛鑄鉄の組成

本発明のオーステナイト系耐熱球状黒鉛鑄鉄の組成及び特性を以下詳細に説明する。なお割合に関しては、特に断りがない限り重量基準である。

【0026】

(1) C (炭素) : 1 ~ 3.5 %

C は、黒鉛を晶出させるとともに溶湯の流動性を向上する元素である。C が 1.0 % 未満では球状黒鉛を晶出することができず、かつ溶湯の流動性も低すぎる。一方 C が 3.5 % を超えると、粗大黒鉛粒子が形成されて、球状黒鉛鑄鉄の常温伸びが不足し、また鑄造時に引け巣が発生しやすくなる。従って、C は 1 ~ 3.5 % であり、好ましくは 1.5 ~ 2.5 % である。

【0027】

(2) Si (珪素) : 1 ~ 6.5 %

Si は黒鉛の晶出に寄与する元素である。Si を 1 % 以上含有すると表面付近に珪素酸化物からなる不働態皮膜が形成されて、球状黒鉛鑄鉄の耐酸化性が向上する。一方、Si が 6.5 % を超えると基地が硬くなり、常温伸びの低下が顕著となり、また被削性も悪化する。従って、Si は 1 ~ 6.5 % であり、好ましくは 4.5 ~ 6 % である。 40

【0028】

(3) Cr (クロム) : 3 % 以下

Cr は鑄鉄基地中で炭素と結合して炭化物を析出させ、基地の析出強化により球状黒鉛鑄鉄の高温耐力を向上させる作用を有する。また表面付近に緻密なクロム酸化物からなる不働態皮膜を形成して耐酸化性を向上させる。しかし、Cr が 3 % を超えると、加工性が低下するとともに黒鉛の球状化に悪影響を及ぼす。従って、Cr は 3 % 以下であり、好ましくは 1 ~ 3 % である。

【0029】

(4) Ni (ニッケル) : 10 ~ 40 %

Niは基地組織をオーステナイト化するのに重要な元素である。Niが10%未満では、オーステナイトを安定化する効果が不十分である。一方、Niが40%を超えるとオーステナイト化効果が飽和し、材料コストの高騰を招くだけである。従って、Niは10~40%であり、好ましくは25~40%である。Niのより好ましい下限値は30%であり、またNiのより好ましい上限値は36%である。

【0030】

(5) Mo (モリブデン) : 1 ~ 4.5 %

Moは鑄鉄基地中において炭素と結合して炭化物を析出させ、基地の析出強化により使用温度の全域にわたり耐力を大幅に向上させる。Moは炭化物形成元素でありながら黒鉛球状化を阻害する傾向が小さいが、さらにMoをSn及び/又はSbと併用することにより、黒鉛粒数及び黒鉛球状化率の低下を招くことなく、常温伸びを向上させることができる。

10

【0031】

Moは熱膨張係数の小さな元素であるので、1000 付近までの平均熱膨張係数を小さくし、熱膨張係数と温度の積で求まる高温域における熱ひずみが少なくなり、その結果発生する熱応力を低くする。またMoはSiやCrとの相乗効果により、表面に形成される珪素酸化物やクロム酸化物等の不働態皮膜を緻密で強固なものとし、表面酸化を抑えて耐酸化性を向上させる。熱応力発生抑制と耐酸化性の向上との相乗効果により、熱亀裂寿命を長くする。

20

【0032】

Moが4.5%を超えると、黒鉛球状化の悪化と析出炭化物の増加とにより常温伸びと被削性が低下する。一方、Moが1%未満であると、炭化物形成による基地の析出強化が不十分である。従って、Moは1~4.5%であり、好ましくは2~4%である。

【0033】

(6) 2Sn + Sb : 0.001 ~ 0.5 %

Sn及びSbはいずれも黒鉛の粒数を増加して黒鉛の偏析を緩和し、また黒鉛の球状化率を75%以上に増加することによりMoの含有による延性の低下を抑える。延性を低下させる傾向を有するSiを6.5%まで含有しても、Sn及び/又はSbを含有することにより、黒鉛粒数及び黒鉛球状化率の低下を招くことなく、常温伸びを確保することができる。またSn及びSbは、内部酸化による黒鉛の酸化脱落を防止し、オーステナイト系耐熱球状黒鉛鑄鉄の耐酸化性を向上させる。このメカニズムは必ずしも明確ではないが、Sn及び/又はSbは黒鉛と基地組織との界面で基地組織側に濃化し、黒鉛から基地中へのCの拡散、及び基地に侵入した酸素の黒鉛との反応を抑制するためと推察される。

30

【0034】

Sbの効果はSnの効果の2倍であるので、Sn及び/又はSbの量を2Sn + Sbで表す。2Sn + Sbが0.5%を超えると、共晶セル境界に鱗片状の異常黒鉛を生成したり、基地組織にセメントイトを形成して靱性の低下、特に常温伸びの低下を招いたり、逆に内部酸化を助長したりする。一方、Sn及び/又はSbが0.001%未満であると、上記効果は得られない。従って、2Sn + Sbは0.001~0.5%であり、好ましくは0.005~0.5%であり、より好ましくは0.01~0.4%である。

40

【0035】

(7) N (窒素) : 0.3 % 以下

Nはオーステナイト組織の安定化と基地の高温耐力を向上させる効果がある。しかし、Nが0.3%を超えると、窒化物の析出量が増加するとともに黒鉛球状化が阻害され、靱性が低下するとともに、鑄造時にピンホール等のガス欠陥を発生しやすくなる。従って、Nは0.3%以下とする。Nは通常オーステナイト系球状黒鉛鑄鉄中に0.002~0.006%程度不可避免的に含まれる元素であるが、高い高温耐力が必要な場合、Nを所定量含有させる。Nは好ましくは0.01~0.3%であり、より好ましくは0.03~0.2%である。Nを添加するには、例えば、溶湯に石灰窒素や窒化クロム(Cr₃N)を添

50

加するか、窒素ガスを吹き込む。

【0036】

(8) 黒鉛球状化元素：0.1%以下

鑄放しで黒鉛を球状に晶出させて、常温伸び、高温耐力等の特性を向上させるため、純Mg、Fe-Si-Mg合金等のMg系の黒鉛球状化元素、又はCa系の黒鉛球状化元素を0.1%以下含有させる。Mgの含有量は好ましくは0.02~0.08%である。

【0037】

(9) その他の元素

本発明のオーステナイト系耐熱球状黒鉛鑄鉄は、常温伸び、耐酸化性、高温耐力及び熱亀裂寿命を損わない範囲で、Mn及びCuを含有してもよい。Mnはオーステナイト組織の安定化に必要な元素であるが、1.5%を超えると靱性を低下させるほか、ブローホール等のガス欠陥が発生しやすくなり、耐熱性を低下させる。CuはNiと同様に基地に固溶してオーステナイト組織を安定化するとともに、基地組織の結晶粒を微細化して高温耐力の向上に寄与するほか、耐酸化性や耐食性を向上する効果も有する。しかしCuが3%を超えると黒鉛球状化が阻害されるとともに、炭化物の生成により延性が低下する。従って、Mn及びCuを含有する場合、Mnは1.5%以下、Cuは3%以下とするのが好ましい。

10

【0038】

不可避的不純物としてはP及びSがある。Pは黒鉛の球状化に有害であるとともに、結晶粒界に析出して耐酸化性と室温伸びを低下させるので、0.08%以下にするのが好ましい。またSも黒鉛球状化に有害であるので、0.025%以下にするのが好ましい。

20

【0039】

[2] オーステナイト系耐熱球状黒鉛鑄鉄の特性

本発明のオーステナイト系耐熱球状黒鉛鑄鉄は、900以上、特に1000付近の排気ガスに曝される自動車エンジン用排気系部品に使用するので、常温伸び、耐酸化性及び高温耐力を兼備する必要がある。このため、2%以上の常温伸び、950の大気雰囲気における200時間保持したときの 30 mg/cm^2 以下の酸化減量、及び950の大気雰囲気における 55 N/mm^2 以上の0.2%耐力の条件を満たすのが好ましい。このような条件を満たすためには、特に常温伸びの確保及び高温耐力の向上のために、オーステナイト系耐熱球状黒鉛鑄鉄の黒鉛球状化率は75%以上であるのが好ましい。

30

【0040】

常温伸びが2.0%未満では、排気系部品の生産中、エンジンへの組み付け中、さらには自動車の始動時や運転中等に加わる振動や衝撃により、亀裂や割れが発生するおそれがある。実用上十分なレベルとして、常温伸びは2%以上であるのが好ましい。

【0041】

自動車エンジン用排気系部品に使用するオーステナイト系耐熱球状黒鉛鑄鉄としては、常温伸びの他に耐熱性(耐酸化性及び高温耐力)が要求される。950の大気雰囲気における酸化減量及び0.2%耐力は、耐熱性の優劣を表す指標である。酸化減量が少ないほど、また高温耐力が大きいほど、耐熱性は優れている。

【0042】

排気系部品は、エンジンからの排気ガスに含まれる硫黄酸化物、窒素酸化物等に曝される。酸化が起こるとまず表面に酸化膜が形成され、これを起点にして微小亀裂が入り、微小亀裂がまた酸化して亀裂が増幅し、これが繰り返されて亀裂が内部まで大きく進展する。950の大気雰囲気における200時間保持したときの酸化減量が 30 mg/cm^2 を超えると、亀裂の起点となる表面酸化膜が多く生成され、耐酸化性が不十分となる。従って、酸化減量は 30 mg/cm^2 以下であるのが好ましい。

40

【0043】

また950の大気雰囲気における0.2%耐力が 55 N/mm^2 未満では、高温で拘束された排気系部品に作用する圧縮応力に抗しうる強度を確保することが困難である。従って、950の大気雰囲気における0.2%耐力は 55 N/mm^2 以上であり、好まし

50

くは 60 N/mm^2 以上である。

【0044】

排気系部品はさらにエンジンの運転（加熱）と停止（冷却）の繰り返しに対する熱亀裂寿命が長いことが要求される。具体的には、上限温度 950 、温度振幅 800 、拘束率 0.5 で加熱冷却する熱疲労試験において亀裂により破壊に至るまでのサイクル数（熱亀裂寿命）は、 400 サイクル以上であるのが望ましい。この条件での熱亀裂寿命は耐熱性の優劣を表す指標である。熱亀裂寿命が 400 サイクル未満では、 900 以上、特に 1000 付近の排気ガスに曝される排気系部品の熱亀裂寿命は十分ではない。

【0045】

排気系部品には、加熱時の膨張と冷却時の収縮との繰り返しにより発生する熱応力に起因して、亀裂が発生する。熱応力を抑制するために、排気系部品は上記常温伸び、耐酸化性及び高温耐力を有するだけでなく、常温から高温域まで小さい平均熱膨張係数を有するのが好ましい。熱膨張係数と温度の積で求まる高温域における熱ひずみが少なくなり、その結果発生する熱応力が低くなると、排気系部品の熱亀裂寿命は向上する。十分な熱亀裂寿命の向上を得るためには、常温から 1000 までの範囲における平均熱膨張係数は $18 \times 10^{-6} /$ 以下であるのが好ましい。

10

【実施例】

【0046】

本発明を以下の実施例によってさらに詳細に説明するが、本発明はそれらに限定されるものではない。

20

【0047】

実施例 1 ~ 17、比較例 1 ~ 13

表 1 に示す化学組成（重量％）を有するオーステナイト系耐熱球状黒鉛鋳鉄を、 100 kg 用高周波炉を用いて大気溶解した後、 1450 以上で出湯し、 1300 以上で注湯し、 $25 \text{ mm} \times 25 \text{ mm} \times 165 \text{ mm}$ のブロック状供試材を鑄造した。実施例 1 ~ 17 は本発明の範囲内の供試材であり、比較例 1 ~ 13 は本発明の範囲外の供試材である。比較例 1 ~ 3 は Mo 含有量が 1% 未満の供試材であり、比較例 4 ~ 9 及び 11 は Sn 及び Sb を全く含有しない供試材であり、比較例 10 は Mo 含有量が 4.5% 超の供試材であり、比較例 12 は $2 \text{ Sn} + \text{Sb}$ が 0.5% 超の供試材であり、比較例 13 は N の含有量が 0.3% 超の供試材である。比較例 4 は Mo、Sn 及び Sb を含有しないニレジスト D5S

30

【0048】

【表 1】

例 No.	化学組成 (重量%)									
	C	Si	Cr	Ni	Mo	Sn	Sb	2Sn+Sb	N	Mg
実施例 1	1.97	3.75	1.70	28.5	1.18	—	0.0012	0.0012	0.0065	0.072
実施例 2	2.01	3.94	1.61	26.9	1.23	0.0007	—	0.0014	0.0053	0.066
実施例 3	2.05	4.52	1.78	30.4	2.01	—	0.0052	0.0052	0.0107	0.063
実施例 4	2.11	4.56	1.65	31.3	2.04	0.0054	—	0.0108	0.0123	0.071
実施例 5	1.87	4.85	1.72	32.6	2.21	—	0.0201	0.0201	0.0507	0.069
実施例 6	1.94	5.13	1.68	31.5	3.05	0.0109	—	0.0218	0.0713	0.075
実施例 7	2.04	4.54	1.72	34.1	1.41	0.0067	0.0078	0.0212	0.0042	0.071
実施例 8	2.03	4.47	1.67	34.1	1.40	0.0005	0.0005	0.0015	0.0104	0.077
実施例 9	2.03	4.98	1.65	35.3	1.82	0.0052	0.0104	0.0208	0.0153	0.078
実施例 10	2.08	5.03	1.74	34.6	2.03	0.0102	0.0098	0.0302	0.0268	0.076
実施例 11	2.03	5.01	1.61	35.1	2.15	0.0082	0.0097	0.0261	0.0302	0.071
実施例 12	2.02	5.03	1.74	34.7	2.86	0.0095	0.0104	0.0294	0.0511	0.072
実施例 13	2.08	5.05	1.58	34.2	3.47	0.0126	0.0146	0.0398	0.0456	0.078
実施例 14	1.98	5.00	1.61	35.7	3.96	0.0064	0.0213	0.0341	0.1993	0.077
実施例 15	2.08	4.95	1.60	34.4	4.23	0.0003	0.0005	0.0011	0.2897	0.079
実施例 16	2.03	5.01	1.69	35.9	4.36	0.2053	0.0678	0.4784	0.1872	0.075
実施例 17	1.99	4.99	1.64	35.5	4.49	0.2014	0.0897	0.4925	0.2974	0.072
比較例 1	2.18	4.89	1.78	32.7	0.12	0.0004	0.0006	0.0014	0.0026	0.070
比較例 2	2.15	4.86	1.77	32.6	0.18	—	0.0335	0.0335	0.0061	0.068
比較例 3	2.16	4.88	1.72	33.1	0.23	0.0122	—	0.0244	0.0058	0.073
比較例 4	2.16	5.01	1.72	34.2	—	—	—	—	0.0025	0.062
比較例 5	2.06	4.99	1.72	34.1	1.46	—	—	—	0.0048	0.068
比較例 6	2.05	4.97	1.68	34.4	1.96	—	—	—	0.0034	0.071
比較例 7	2.05	4.98	1.70	34.7	2.88	—	—	—	0.0042	0.076
比較例 8	2.05	4.96	1.64	34.6	4.02	—	—	—	0.0027	0.075
比較例 9	2.05	5.04	1.63	34.2	4.87	—	—	—	0.0033	0.071
比較例 10	2.07	4.98	1.66	34.9	4.73	0.2185	0.0603	0.4973	0.0041	0.070
比較例 11	2.08	5.04	1.67	34.0	2.82	—	—	—	0.0498	0.078
比較例 12	2.01	5.03	1.68	34.4	3.04	0.1984	0.2887	0.6855	0.0457	0.078
比較例 13	2.05	5.05	1.74	34.1	2.94	0.0105	0.0126	0.0336	0.4185	0.078

10

20

30

【0049】

各供試材に対して以下の評価試験を行った。

(1) 常温伸び

実施例 1 ~ 17 及び比較例 1 ~ 13 の各供試材に対して、JIS G 5502 10.7.4 の黒鉛球状化率判定試験法により黒鉛球状化率を測定した。結果を表 2 に示す。また実施例 12 と比較例 9 の供試材の金属組織を顕微鏡観察した。図 1 は実施例 12 の供試材の金属組織を示す顕微鏡写真 (倍率 100 倍) であり、図 2 は比較例 9 の供試材の金属組織を示す顕微鏡写真 (倍率 100 倍) である。

【0050】

各供試材から標点間距離が 50 mm、標点の直径が 10 mm の鋳付き試験片を切り出し、各試験片を電気 - 油圧サーボ方式の引張試験機にセットし、25 における常温伸び (%) を測定した。各供試材について、黒鉛球状化率と常温伸びとの関係を調べた。図 3 は黒鉛球状化率と常温伸びとの関係を示す。さらに各供試材について、Mo 含有量と常温伸びとの関係を調べた。図 4 は Mo 含有量と常温伸びとの関係を示す。

40

【0051】

表 1 及び 2 から明らかなように、実施例 1 ~ 17 の全ての供試材において黒鉛球状化率は 77 ~ 90 % と 75 % 以上の条件を満たしており、常温伸びは 2.1 ~ 5.3 % と 2 % 以上の条件を満たした。一方、Mo のみを含有了比較例 5 ~ 9 の供試材は、黒鉛球状化率が 64 ~ 73 % と 75 % 未満であり、常温伸びは 0.9 ~ 1.9 % と 2.0 % 未満であった。

50

【0052】

金属組織については、図1に示すように、実施例12の供試材の組織では、黒鉛粒子は多数でかつ良好な球状を呈していた。また実施例12の黒鉛球状化率は84%で、常温伸びは2.3%といずれも高かった。一方図2に示すように、Moを4.87%と過剰に含有し、Sn及び/又はSbを含有しない比較例9の供試材の組織では、黒鉛粒数が少なく、球状化していない黒鉛が多く観察された。また比較例9の黒鉛球状化率は64%で、常温伸びは0.9%といずれも低かった。

【0053】

図3から、実用上十分な常温伸び(2%以上)を得るには、黒鉛球状化率は75%以上必要であることが分かる。オーステナイト系球状黒鉛鑄鉄では、組織中の黒鉛の球状が壊れて黒鉛球状化率が75%未満となると、ねずみ鑄鉄(片状黒鉛鑄鉄)やパーミキュラ鑄鉄に近くなり、いかに基地組織を強化しても、必要な強度、特に常温伸びを得ることができない。

【0054】

図4に示すように、Mo含有量の増加にともない常温伸びが低下するが、Mo含有量が4.5%以下であれば、Sn及び/又はSbを含有することにより2%以上の常温伸びを確保できることが分かる。一方、Mo含有量が4.73%と多すぎる比較例10の場合、 $2Sn + Sb$ が0.5%近くであっても、常温伸びは1.1%と低かった。また $2Sn + Sb$ が0.6855%と多すぎる比較例12の場合、Mo含有量が3.04%と本発明の範囲内であっても、靱性が低く、常温伸びは1.3%と低かった。

【0055】

以上から、オーステナイト系耐熱球状黒鉛鑄鉄に1~4.5%のMo及び0.001~0.5%($2Sn + Sb$)のSn及び/又はSbを含有させることにより、黒鉛粒数及び黒鉛球状化率の低下を招くことなく、実用上十分な2%以上の常温伸びを確保できることが分かる。

【0056】

(2) 耐酸化性

900以上、特に1000付近の排気ガスに曝される排気系部品への使用を想定し、950の大気雰囲気における耐酸化性を評価した。具体的には、各供試材から直径10mm、長さ20mmの丸棒試験片を切り出し、各試験片を950の大気中に200時間保持した後、ショットブラストを施して酸化スケールを除去し、酸化試験前後の単位面積当たりの重量変化(酸化減量)を求めた。重量減量が少ないほど耐酸化性が良い。結果を表2に示す。また各供試材について、Mo含有量と酸化減量との関係を調べた。結果を図5に示す。

【0057】

図5から明らかのように、Mo含有量が約3%のとき酸化減量は最小であり、また十分に少ない酸化減量を得るにはMo含有量を1~4.5%とする必要がある。実施例1~17の供試材では、酸化減量は $12.3 \sim 25.4 \text{ mg/cm}^2$ と 30 mg/cm^2 未満であった。これに対して、比較例1~12の供試材では、酸化減量は $32.5 \sim 59.0 \text{ mg/cm}^2$ と多かった。特にMo、Sn及びSbを含有しない従来のオーステナイト系球状黒鉛鑄鉄(ニレジストD5S)である比較例4の供試材に較べて、Mo、Sn及びSbを含有する実施例1~17の供試材は極めて優れた耐酸化性を有していた。

【0058】

表面酸化及び内部の黒鉛の酸化脱落を調べるため、酸化試験後の供試材の金属組織を顕微鏡観察した。図6は実施例12の供試材の酸化試験後の金属組織を示す顕微鏡写真(倍率:400倍)であり、図7はMo、Sn及びSbを含有しない比較例4の供試材の酸化試験後の金属組織を示す顕微鏡写真(倍率:400倍)である。実施例12の供試材は表面酸化が僅かで、黒鉛の酸化脱落が防止されているのに対し、比較例4の供試材は表面酸化が激しく、酸化脱落した黒鉛の空洞跡に酸化膜が侵入し、さらに内部の黒鉛の一部まで酸化脱落していた。

10

20

30

40

50

【0059】

Mo含有量が約1.4%とほぼ同じで、Sn及びSbの含有の有無が相違する実施例7及び比較例5の供試材の酸化減量を比較すると、 $2Sn + Sb$ が0.0212%の実施例7の酸化減量は 19.2 mg/cm^2 であるのに対し、Sn及びSbを含有しない比較例5の酸化減量は 48.6 mg/cm^2 と約2.5倍も多かった。同様に、Mo含有量が約2.8%でほぼ同量の実施例12及び比較例11の供試材を比較すると、 $2Sn + Sb$ が0.0294%の実施例12の供試材では、酸化減量は 13.5 mg/cm^2 であるのに対し、Sn及びSbを含有しない比較例11の供試材では、酸化減量は 35.7 mg/cm^2 と約2.5倍も多かった。

【0060】

従って、耐酸化性の向上には、MoのみならずSn及びSbも大きく寄与していることが分かる。このような酸化減量の著しい低減は、Moによる表面での耐酸化性の向上と、Sn及び/又はSbによる内部での耐酸化性の向上との相乗効果によるものと考えられる。従って、比較例1~3のようにMo含有量が1%未満の場合、 $2Sn + Sb$ が0.0014~0.0335%と本発明の範囲内であっても、酸化減量が $34.3 \sim 37.1 \text{ mg/cm}^2$ と比較的多かった。また比較例12のようにMo含有量が本発明の範囲内であっても、 $2Sn + Sb$ が0.6855%と上限(0.5%)を超えると、酸化減量は 55.6 mg/cm^2 と大幅に増加した。これは、Sn及びSbを過剰に含有すると、かえって内部酸化が助長されるためであると考えられる。

【0061】

以上から、950の大気雰囲気にて200時間保持したときの酸化減量が 30 mg/cm^2 以下となるように耐酸化性を向上させるには、Mo含有量を1~4.5%とし、 $2Sn + Sb$ を0.001~0.5%とする必要があることがわかる。とりわけ実施例3~6及び10~14では酸化減量が 15 mg/cm^2 未満であるが、このように低い酸化減量を得るには、Mo含有量を2~4%とするのが好ましい。

【0062】

(3) 高温耐力

各供試材の高温耐力は、各供試材から標点間距離が50mm、標点の直径が10mmの鏝付き試験片を切り出し、各試験片を電気-油圧サーボ方式の引張試験機にセットし、950の大気雰囲気中で0.2%耐力を測定することにより求めた。結果を表2に示す。また図8はMo含有量と高温耐力との関係を示す。

【0063】

図8から、Mo含有量の増加にともない高温耐力が増加し、かつ実施例1~17の供試材は比較例1~13の供試材より高温耐力が優れていることが分かる。特にMo、Sn及びSbを含有しない比較例4の供試材の高温耐力が 51.0 N/mm^2 であるのに対し、実施例1~17の供試材は $56.2 \sim 71.6 \text{ N/mm}^2$ と高い高温耐力を有していた。これから、950の大気雰囲気における0.2%耐力を 55 N/mm^2 以上とするには、1~4.5%のMoを含有する必要があることが分かる。なお、比較例5~13の高温耐力は 55 N/mm^2 超であるが、いずれも常温伸びが2.0%未満と不十分であり、さらにほとんどの供試材は酸化減量が 30 mg/cm^2 を超えていた。

【0064】

Mo含有量がほぼ同じでNの含有量が相違する供試材として、Moを約1.4%とほぼ同量含有する実施例7及び8、及び比較例5を高温耐力について比較すると、Nをそれぞれ0.0042%、0.0048%(いずれも不可避的レベル)含有する実施例7及び比較例5の供試材の高温耐力は約 57 N/mm^2 であるのに対し、Nを意図的に0.0104%含有した実施例8の供試材では高温耐力は 64.4 N/mm^2 と約 7 N/mm^2 高かった。またMoをほぼ同量含有する実施例10と比較例6、実施例12と比較例7、及び実施例14と比較例8とをそれぞれ対比すると、Nを不可避的レベルで含有する比較例6、7、8の供試材の高温耐力はそれぞれ約58、62、 62 N/mm^2 であるのに対し、Nを意図的に0.01%以上含有させた実施例10、12、14の高温耐力はそれぞれ約

10

20

30

40

50

67、71、72 N/mm² と約9～10 N/mm² 高かった。

【0065】

以上から、高温耐力の向上にはMoの他にNも大きく寄与していることが分かる。これは、Nがオーステナイト組織の安定化と基地強化により高温耐力を向上させるためであると考えられる。60 N/mm² 以上と高い高温耐力が要求される場合、Nを不可避的レベルを超えて含有させるのが有効であることが分かる。しかし比較例13のようにNを約0.42%と上限を超えて含有させると、高温耐力は向上するものの、常温伸びが0.8%と低下するとともに熱亀裂寿命も大幅に短くなる。これは、過剰なNにより、窒化物の析出量の増加と黒鉛球状化率の悪化により靱性が低下し、かつ鑄造時にピンホール等のガス欠陥が発生したためであると考えられる。

10

【0066】

(4) 熱亀裂寿命

各供試材から標点間距離が20 mm、標点の直径が10 mmの丸棒試験片を切り出し、各試験片を電気-油圧サーボ方式の熱疲労試験機にセットし、0.5の伸縮の機械的拘束率、150 の下限温度、それぞれ750、800 及び950 の上限温度(それぞれ600、650 及び800 の温度振幅)、及び1サイクル7分の条件で、加熱冷却サイクルを繰り返して亀裂による熱疲労破壊を起こさせ、破壊までのサイクル数を測定し、熱亀裂寿命を求めた。

【0067】

拘束率は、(自由熱膨張伸び-機械的拘束下の熱膨張伸び)/(自由熱膨張伸び)により表される。例えば1.0の拘束率は、試験片が例えば150 から950 まで加熱されたときに全く伸びないように機械的に拘束された場合である。また0.5の拘束率は、例えば自由熱膨張伸びが2 mmのところを1 mmしか伸びないように機械的に拘束された場合である。通常ターボチャージャーハウジング、エキゾーストマニホールド、触媒ケース等の排気系部品は拘束率1.0で拘束されているわけではなく、ある程度加熱冷却に伴う伸びを許容する拘束率0.25～0.5程度で組み付けられる。このため熱亀裂寿命は、実際の使用状態に近い拘束率0.5で評価した。結果を表2に示す。

20

【0068】

図9はMo含有量と温度950 及び拘束率0.5における熱亀裂寿命との関係を示す。図9から、Mo含有量が約3%のとき熱亀裂寿命がピークとなること、及びMo含有量が1～4.5%の範囲内(実施例1～17)のとき熱亀裂寿命は400サイクル以上であることが分かる。一方、比較例1～13の供試材の熱亀裂寿命はいずれも400サイクル未満であった。このように実施例1～17の供試材が比較例1～13の供試材より長い熱亀裂寿命を有するのは、Moの含有による高温域での熱応力の抑制と、Sn及び/又はSbの含有による常温から高温域にわたる延性の確保及び耐酸化性の向上との相乗効果によるものと推察される。Moが4.87%超と多量の比較例9では黒鉛球状化が悪化し、熱亀裂寿命は195サイクルと非常に短かった。Sn及びSbが多すぎる比較例12、及びNが多すぎる比較例13の場合も、熱亀裂寿命はそれぞれ291サイクル及び122サイクルと短かった。これから、Mo、Sn、Sb及びNのいずれも過剰であると、オーステナイト系耐熱球状黒鉛鑄鉄の熱亀裂寿命は短いことが分かる。

30

40

【0069】

以上から、上限温度950、温度振幅800 及び拘束率0.5で加熱冷却する熱疲労試験において400サイクル以上の熱亀裂寿命を得るためには、Mo含有量を1～4.5%とし、かつ2Sn+Sbを0.001～0.5%とする必要があることが分かる。

【0070】

(5) 平均熱膨張係数

各供試材から直径5 mm及び長さ20 mmの丸棒試験片を切り出し、各試験片を熱機械分析装置(理学電機株式会社製のTAS200)にセットし、昇温速度10 /分で常温から1000 まで加熱し、100 ごとの膨張量から常温～1000 における平均熱膨張係数を測定した。結果を表2に示す。表3は実施例12及び比較例4の各温度域での

50

熱膨張係数の測定値を示す。

【 0 0 7 1 】

【 表 2 】

例 No.	黒鉛球 状化率 (%)	常温 伸び (%)	酸化減量 (mg/cm ²)	高温耐力 (N/mm ²)	熱亀裂寿命 (サイクル)			平均熱膨張係数 常温~1000℃ (×10 ⁻⁶ /℃)
			950℃	950℃	750℃	800℃	950℃	
実施例 1	88	4.8	25.4	58.4	623	531	428	17.9
実施例 2	86	4.2	23.1	56.2	637	519	416	17.8
実施例 3	84	3.2	14.4	63.7	705	611	457	17.6
実施例 4	82	2.8	13.9	67.5	886	742	525	17.5
実施例 5	82	2.4	12.5	68.6	894	757	582	17.4
実施例 6	79	2.5	12.6	70.7	952	823	675	17.4
実施例 7	90	5.3	19.2	57.2	734	632	477	17.8
実施例 8	85	2.9	22.4	64.4	655	541	412	17.6
実施例 9	86	3.3	16.8	65.3	743	594	497	17.5
実施例 10	84	3.0	12.4	66.5	939	834	632	17.4
実施例 11	83	2.4	12.6	69.8	753	660	461	17.5
実施例 12	84	2.3	13.5	70.6	971	889	712	17.4
実施例 13	81	2.8	12.3	68.6	908	775	581	17.4
実施例 14	80	2.2	12.7	71.6	962	842	661	17.3
実施例 15	79	2.1	16.1	71.3	711	593	476	16.9
実施例 16	78	2.2	16.8	69.8	984	861	697	16.8
実施例 17	77	2.1	18.7	70.6	634	548	426	16.8
比較例 1	92	8.7	35.4	55.2	548	392	355	19.1
比較例 2	94	8.9	34.3	56.4	560	409	362	18.9
比較例 3	91	8.4	37.1	56.0	593	411	376	18.8
比較例 4	86	11.5	59.0	51.0	455	374	298	19.5
比較例 5	73	1.9	48.6	57.0	463	381	309	17.9
比較例 6	72	1.7	41.5	58.1	547	472	342	17.7
比較例 7	69	1.6	39.8	61.9	623	501	398	17.4
比較例 8	66	1.4	37.2	62.3	552	482	376	17.3
比較例 9	64	0.9	47.4	64.3	244	218	195	16.8
比較例 10	68	1.1	32.5	63.6	536	502	372	16.9
比較例 11	70	1.6	35.7	68.3	617	496	383	17.6
比較例 12	65	1.3	55.6	58.8	498	395	291	17.5
比較例 13	66	0.8	21.4	69.9	196	162	122	17.5

10

20

【 0 0 7 2 】

30

【表 3】

測定温度域	熱膨張係数 ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	
	実施例 12	比較例 4
常温 \sim 300 $^{\circ}\text{C}$	13.9	15.9
常温 \sim 400 $^{\circ}\text{C}$	14.6	16.6
常温 \sim 500 $^{\circ}\text{C}$	15.3	17.2
常温 \sim 600 $^{\circ}\text{C}$	15.8	17.6
常温 \sim 700 $^{\circ}\text{C}$	16.1	17.7
常温 \sim 800 $^{\circ}\text{C}$	16.4	17.9
常温 \sim 900 $^{\circ}\text{C}$	16.7	18.5
常温 \sim 1000 $^{\circ}\text{C}$	17.4	19.5

10

20

【0073】

表 2 から、Mo 含有量の増加にともない常温 \sim 1000 の範囲における平均熱膨張係数は減少し、Mo 含有量が 1% を超えると平均熱膨張係数が $18 \times 10^{-6} /$ 以下となることが分かる。また表 3 から、常温から 300 \sim 1000 における 100 ほどの温度域において、実施例 12 の熱膨張係数は、Mo、Sn 及び Sb を含有しない比較例 4 より $1.5 \sim 2.1 \times 10^{-6} /$ だけ小さいことが分かる。オーステナイト系耐熱球状黒鉛鋳鉄を自動車エンジン用排気系部品として使用する場合、熱応力に起因する亀裂を抑制するために、常温 \sim 1000 の範囲における平均熱膨張係数は $18 \times 10^{-6} /$ 以下であるのが望ましい。そのためには、Mo 含有量を 1% 以上とする必要がある。

30

【0074】

図 10 は、本発明のオーステナイト系耐熱球状黒鉛鋳鉄を使用する排気系部品の例として、エキゾーストマニホールド 1、ターボチャージャーハウジング 2、及び触媒ケース 4 を有する排気系部品を示す。例示した排気系部品はエンジン（図示せず）からの排気ガス（矢印 A で示す）をエキゾーストマニホールド 1 で集合させ、排気ガスの運動エネルギーでターボチャージャーハウジング 2 内のタービン（図示せず）を回転させ、このタービンと同軸の圧縮機を駆動して吸入した空気（矢印 B で示す）を圧縮し、高密度の空気をエンジンに供給する（矢印 C で示す）ことにより、エンジンの出力を高める。ターボチャージャーハウジング 2 から出る排気ガスは接続部 3 を経由して触媒ケース 4 に入り、触媒ケース 4 内の触媒により有害物質が削減された後、消音マフラー 5 を経由して大気中に放出（矢印 D で示す）される。エキゾーストマニホールド 1、ターボチャージャーハウジング 2、接続部 3 及び触媒ケース 4 には排気ガス通路が形成されている。排気ガス通路の肉厚は、例えば、エキゾーストマニホールド 1 で 2.0 \sim 4.5 mm であり、ターボチャージャーハウジング 2 で 2.5 \sim 5.5 mm であり、接続部 3 で 2.5 \sim 3.5 mm であり、触媒ケース 4 で 2.0 \sim 2.5 mm である。

40

【0075】

図 11 はターボチャージャーハウジング 2 の一例を示し、図 12 はその A - A 断面を示す。ターボチャージャーハウジング 2 は、スクロール部 2a が巻き貝状の空洞を有し、そ

50

の空洞は一方から他方向に向かって空洞の面積が増大する複雑な形状をしている。またターボチャージャーハウジング2には、バルブ（図示せず）を開閉することにより余剰の排気ガスをバイパスして排出するウェイトゲート部2bが設けられている。ウェイトゲート部2bは、高温の排気ガスが流れるため特に耐酸化性が要求される。

【0076】

エキゾーストマニホールド1とターボチャージャーハウジング2を実施例12の組成を有するオーステナイト系耐熱球状黒鉛鋳鉄により鑄造した後、機械加工を実施した。得られたエキゾーストマニホールド1とターボチャージャーハウジング2には、引け巣、湯廻り不良、ガス欠陥等の鑄造欠陥が発生しておらず、また機械加工を施しても切削不具合等の問題が生じなかった。

10

【0077】

接続部3及び触媒ケース4も同様に本発明のオーステナイト系耐熱球状黒鉛鋳鉄で鑄造することができる。また型分割（見切り）や造型が可能であれば、ターボチャージャーハウジング2とエキゾーストマニホールド1とを一体的に鑄造することも、またターボチャージャーハウジング2を介在させない場合、触媒ケース4とエキゾーストマニホールド1とを一体的に鑄造することもできる。

【0078】

直列4気筒で排気量2000ccの高性能ガソリンエンジンに相当する排気シミュレータに、実施例12のオーステナイト系耐熱球状黒鉛鋳鉄からなるエキゾーストマニホールド1及びターボチャージャーハウジング2を組み付け、耐久試験を実施した。試験条件は、加熱10分、冷却10分を1サイクルとする加熱冷却サイクルを1000サイクル繰り返すものであった。

20

【0079】

全負荷時の排気ガス温度は、ターボチャージャーハウジング2の入口で980度であった。この条件下で、エキゾーストマニホールド1の集合部での表面温度は約900度であり、ターボチャージャーハウジング2のウェイトゲート部2bの座面2cでの表面温度は約950度であった。

【0080】

図13は、実施例12のオーステナイト系耐熱球状黒鉛鋳鉄で作製したターボチャージャーハウジング2のウェイトゲート部2b付近の外観（1000サイクルの耐久試験の終了後）を示す。図13に示すように、高温の排気ガスが通過するウェイトゲート部2bでも酸化が少なく、熱亀裂は発生せず、また熱変形によるガスの漏洩もなく、優れた耐久性及び信頼性を有していた。またエキゾーストマニホールド1でも、1000サイクルの耐久試験後に熱亀裂や熱変形は発生しなかった。

30

【0081】

実施例12のオーステナイト系耐熱球状黒鉛鋳鉄からなるエキゾーストマニホールド1及びターボチャージャーハウジング2には、鑄造、機械加工、耐久試験等（例えば、湯道切断、鑄仕上げ、搬送、切削、組み付け等）の間に常温で振動や衝撃が加わったが、亀裂や割れは発生せず、十分な延性を有することが確認された。

【0082】

比較のため、Mo、Sn及びSbを含有しない比較例4のオーステナイト系耐熱球状黒鉛鋳鉄からなるターボチャージャーハウジング2をエキゾーストマニホールド1に組み付け、実施例と同一の試験条件で排気シミュレータにより耐久試験を実施した。図14は、このターボチャージャーハウジング2のウェイトゲート部2b付近の外観（耐久試験後）を示す。図14に示すように、急激な酸化により実施例12の約半分の加熱冷却サイクル（540サイクル）でウェイトゲート部2bに大きな亀裂2dが発生し、また座面2cも変形した。

40

【産業上の利用可能性】

【0083】

以上の通り、本発明のオーステナイト系耐熱球状黒鉛鋳鉄は十分な常温伸びと優れた耐

50

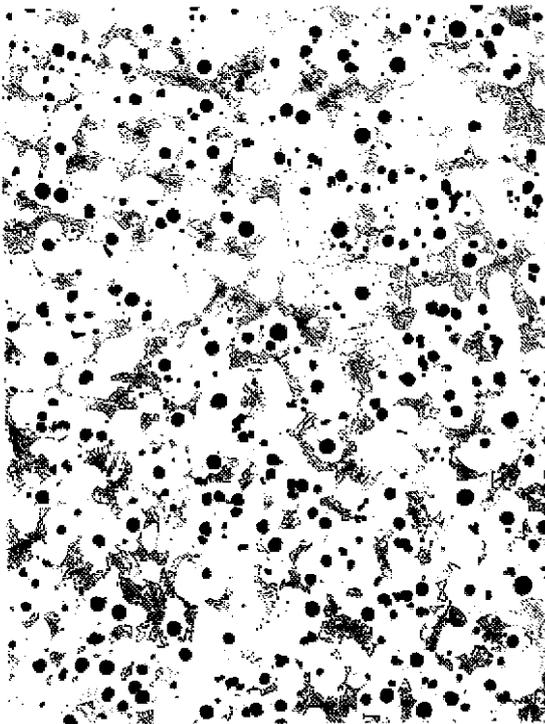
熱性（耐酸化性、高温耐力及び熱亀裂寿命）を有する。また本発明のオーステナイト系耐熱球状黒鉛鑄鉄は、高価なNiを含有するもののステンレス鑄鋼に較べてCの含有量が多い鑄鉄をベースとしているので、融点が低くて鑄造性が良く、また被削性も良好である。従って、本発明のオーステナイト系耐熱球状黒鉛鑄鉄を用いれば、高度な鑄造技術を必要とせず高い歩留りで、900以上、特に1000付近の排気ガスに曝される薄肉で複雑形状の自動車エンジン用排気系部品（エキゾーストマニホールド、ターボチャージャーハウジング及び触媒ケース等）を安価に製造することができる。この排気系部品は過酷な温度環境であるエンジンの後方に配置しても十分な耐熱性を有し、排気ガス浄化用触媒の初期性能を上昇させることができる。

【0084】

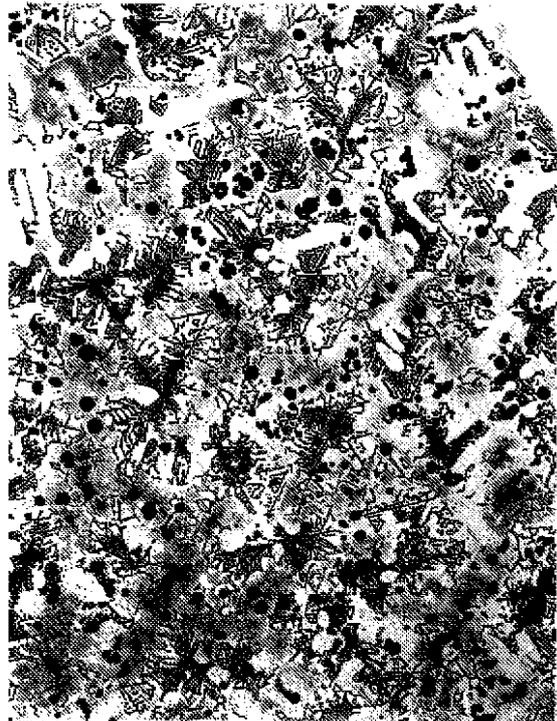
本発明のオーステナイト系耐熱球状黒鉛鑄鉄を自動車エンジン用排気系部品に使用する場合について説明したが、限定的ではなく、常温伸びとともに耐熱性が要求される焼却炉や熱処理炉用の炉床や台車等の燃焼用部品等にも使用可能である。

10

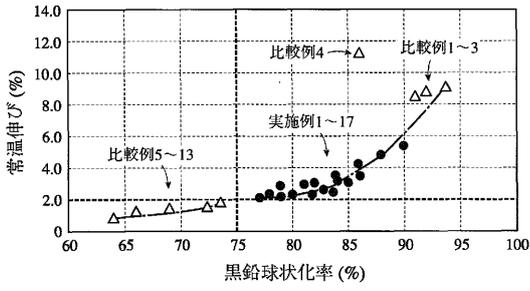
【図1】



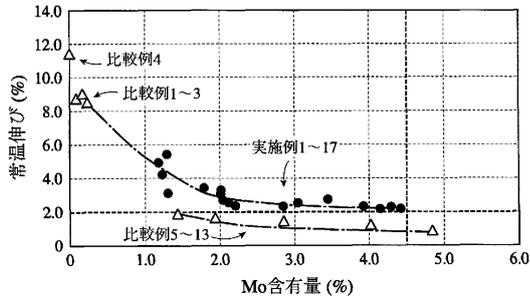
【図2】



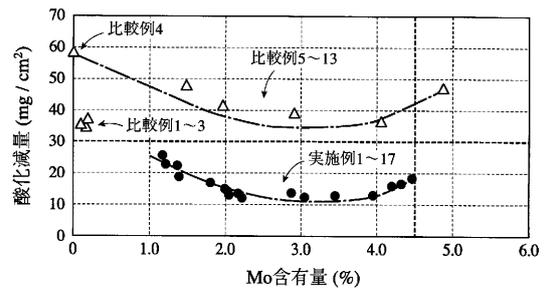
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



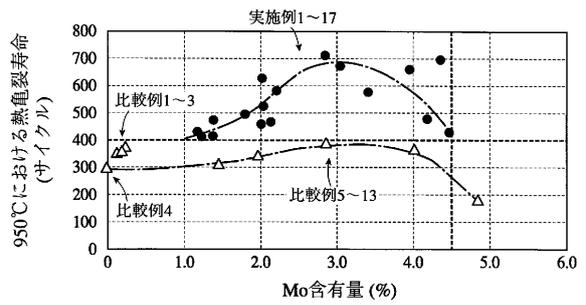
【 図 6 】



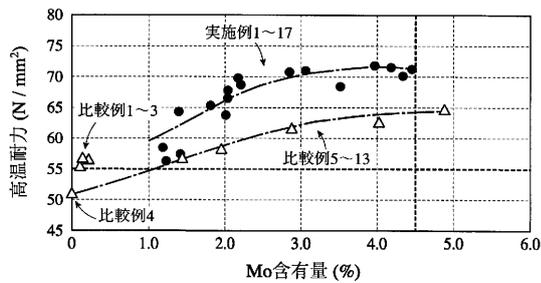
【 図 7 】



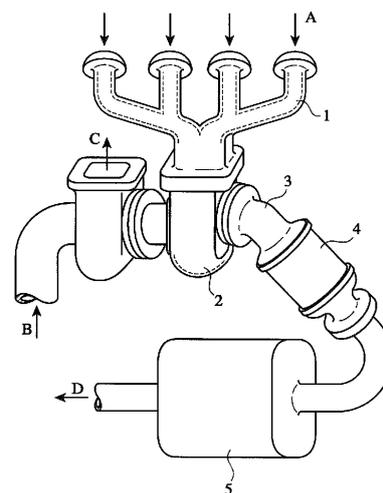
【 図 9 】



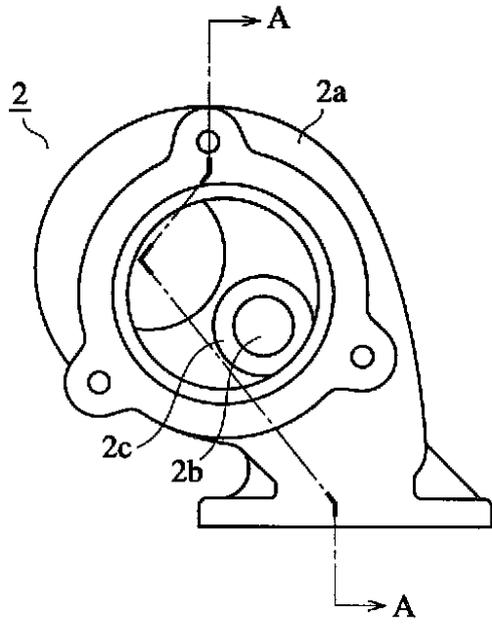
【 図 8 】



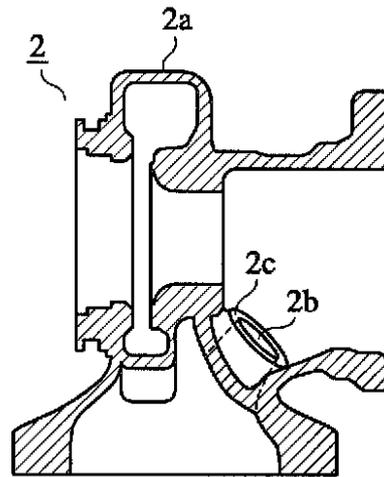
【 図 10 】



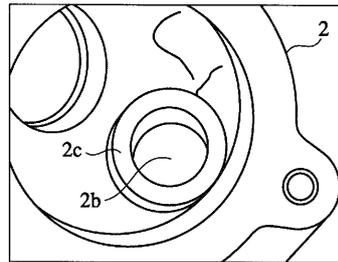
【 図 1 1 】



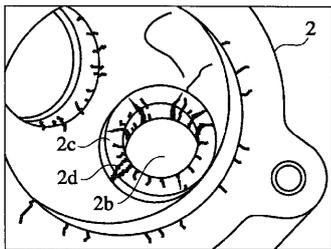
【 図 1 2 】



【 図 1 3 】



【 図 1 4 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2004/010314
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ C22C37/04		
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.Cl ⁷ C22C37/04		
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 1996-2004 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004		
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 64-36747 A (Hitachi Metals, Ltd.), 07 February, 1989 (07.02.89), (Family: none)	1-6
A	JP 48-52620 A (Toyo Kogyo Kabushiki Kaisha), 24 July, 1973 (24.07.73), (Family: none)	1-6
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 "I" 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 15 October, 2004 (15.10.04)		Date of mailing of the international search report 02 November, 2004 (02.11.04)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2004/010314	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))			
Int. Cl ⁷ C22C 37/04			
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 ⁷ C22C 37/04			
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 1922-1996年			
日本国公開実用新案公報 1971-2004年			
日本国実用新案登録公報 1996-2004年			
日本国登録実用新案公報 1994-2004年			
国際調査で使用了電子データベース (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 請求の範囲の番号	
A	JP 64-36747 A (日立金属株式会社) 1989. 02.07 (ファミリーなし)	1-6	
A	JP 48-52620 A (東洋工業株式会社) 1973. 07.24 (ファミリーなし)	1-6	
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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		の日の後に公表された文献	
「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		「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	
「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		「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	
「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)		「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	
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」同一パテントファミリー文献	
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願			
国際調査を完了した日 15.10.2004		国際調査報告の発送日 02.11.2004	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 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	4K 8520
		電話番号 03-3581-1101 内線 3475	

フロントページの続き

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。