

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3596751号

(P3596751)

(45) 発行日 平成16年12月2日(2004. 12. 2)

(24) 登録日 平成16年9月17日(2004. 9. 17)

(51) Int. Cl.⁷

F I

C 2 2 C 38/00

C 2 2 C 38/00 3 0 4

B 2 2 F 1/00

B 2 2 F 1/00 T

C 2 2 C 33/02

C 2 2 C 33/02 D

C 2 2 C 38/12

C 2 2 C 38/12

C 2 2 C 38/58

C 2 2 C 38/58

請求項の数 12 (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-359022
 (22) 出願日 平成11年12月17日(1999. 12. 17)
 (65) 公開番号 特開2001-181807(P2001-181807A)
 (43) 公開日 平成13年7月3日(2001. 7. 3)
 審査請求日 平成14年3月12日(2002. 3. 12)

(73) 特許権者 000003207
 トヨタ自動車株式会社
 愛知県豊田市トヨタ町1番地
 (74) 代理人 100081776
 弁理士 大川 宏
 (72) 発明者 安藤 公彦
 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
 (72) 発明者 真鍋 明
 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

審査官 鈴木 正紀

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 焼結合金配合用硬質粒子、耐摩耗性鉄基焼結合金、耐摩耗性鉄基焼結合金の製造方法及びパルプシート

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

焼結合金に原料として配合される硬質粒子であって、質量%でMo : 20 ~ 70 %、C : 0.5 ~ 3 %、Ni : 5 ~ 40 %、Mn : 1 ~ 20 %、残部が不可避不純物とFeからなることを特徴とする焼結合金配合用硬質粒子。

【請求項2】

請求項1において、Co : 40 %以下を含むことを特徴とする焼結合金配合用硬質粒子。

【請求項3】

焼結合金に原料として配合される硬質粒子であって、質量%でMo : 20 ~ 60 %、C : 0.2 ~ 3 %、Ni : 5 ~ 40 %、Mn : 1 ~ 15 %、Cr : 0.1 ~ 10 %を含み、残部が不可避不純物とFeからなることを特徴とする焼結合金配合用硬質粒子。 10

【請求項4】

請求項3において、さらにCo : 40 %以下、Si : 4 %以下のうちの少なくとも1種を含むことを特徴とする焼結合金配合用硬質粒子。

【請求項5】

質量%で、全体を100 %としたとき全体成分がMo : 4 ~ 30 %、C : 0.2 ~ 3 %、Ni : 1 ~ 20 %、Mn : 0.5 ~ 12 %、残部が不可避不純物とFeからなり、基地を100 %としたとき基地成分がC : 0.2 ~ 5 %、Mn : 0.1 ~ 12 %、残部が不可避不純物とFeからなり、

硬質粒子を100 %としたとき硬質粒子成分がMo : 20 ~ 70 %、C : 0.5 ~ 3 %、 20

N i : 5 ~ 4 0 %、M n : 1 ~ 2 0 %、残部が不可避不純物と F e からなり、硬質粒子が基地中に面積比で 1 0 ~ 6 0 % 分散していることを特徴とする耐摩耗性鉄基焼結合金。

【請求項 6】

請求項 5 において、全体成分がさらに C o : 2 4 % 以下含み、硬質粒子がさらに C o : 4 0 % 以下を含むことを特徴とする耐摩耗性鉄基焼結合金。

【請求項 7】

質量%で、全体を 1 0 0 % としたとき全体成分が M o : 4 ~ 3 0 %、C : 0 . 2 ~ 3 %、N i : 1 ~ 2 0 %、M n : 0 . 5 ~ 9 %、C r : 0 . 0 5 ~ 5 % を含み、残部が不可避不純物と F e からなり、

10

基地を 1 0 0 % としたとき基地成分が C : 0 . 2 ~ 5 %、M n : 0 . 1 ~ 1 0 %、残部が不可避不純物と F e からなり、

硬質粒子を 1 0 0 % としたとき硬質粒子成分が M o : 2 0 ~ 6 0 %、C : 0 . 2 ~ 3 %、N i : 5 ~ 4 0 %、M n : 1 ~ 1 5 %、C r : 0 . 1 ~ 1 0 % を含み、残部が不可避不純物と F e からなり、

硬質粒子が基地中に面積比で 1 0 ~ 6 0 % 分散していることを特徴とする耐摩耗性鉄基焼結合金。

【請求項 8】

請求項 7 において、全体成分が更に C o : 2 4 % 以下、S i : 2 % 以下の少なくとも 1 種を含むことができ、硬質粒子はさらに C o : 4 0 % 以下、S i : 4 % 以下のうちの少なくとも 1 種を含むことを特徴とする耐摩耗性鉄基焼結合金。

20

【請求項 9】

請求項 5 ~ 8 の少なくともいずれか一項において、質量%で、{ (焼結合金の基地における M n 量) / (焼結合金の基地に分散している硬質粒子における M n 量) } を α とするとき、 α は 0 . 0 5 ~ 1 . 0 の範囲、0 . 1 0 ~ 0 . 8 の範囲、0 . 1 2 ~ 0 . 7 の範囲のいずれかであることを特徴とする耐摩耗性鉄基焼結合金。

【請求項 1 0】

圧縮天然ガスまたは液化石油ガスを燃料とするガスエンジンのバルブシートに用いられることを特徴とする請求項 5 ~ 請求項 9 に係る耐摩耗性鉄基焼結合金。

【請求項 1 1】

30

請求項 1 ~ 請求項 4 のいずれか一項に記載の硬質粒子の粉末を質量%で 1 0 ~ 6 0 % と、炭素粉末 0 . 2 ~ 2 % と、残部となる純 F e 粉末または低合金鋼粉末とを混合した混合材料を用意し、

前記混合材料を成形して圧粉成形体を形成し、前記圧粉成形体を焼結して請求項 5 ~ 請求項 9 のいずれかに記載の組成をもつ焼結合金とすることを特徴とする耐摩耗性鉄基焼結合金の製造方法。

【請求項 1 2】

請求項 5 ~ 請求項 1 0 のいずれか一項に記載の耐摩耗性鉄基焼結合金で形成されていることを特徴とするバルブシート。

【発明の詳細な説明】

40

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は焼結合金配合用硬質粒子、耐摩耗性鉄基焼結合金及びその製造方法に関する。さらに、該焼結合金で形成されたバルブシートに関する。このバルブシートは特に L P G、C N G 等のガスエンジンに好適に用いられる。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

特開昭 5 3 - 1 1 2 2 0 6 号公報 (1 9 7 8 年) には、バルブシートなどに用いられる耐摩耗性焼結合金として、C : 0 . 1 0 % 以下、S i : 0 . 5 ~ 1 0 %、M n : 0 . 4 0 % 以下、M o : 1 0 ~ 5 0 % を基本組成とし、これに N i、C r、C o から選んだ 1 種以上

50

を合計量で40%、残部がFeからなる組成をもつ硬質粒子の粉末を用い、この硬質粒子の粉末を、低合金鋼またはステンレス鋼の組成をもつ母材に、5～40%混入した混合粉末で圧粉成形体を形成し、圧粉成形体1050～1250℃において焼結した焼結合金が開示されている。

【0003】

上記した焼結合金においては、硬質粒子に含まれているMn量が0.40%以下と少なめである。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

上記した焼結合金の更なる耐久性を確保するためには、硬質粒子と基地との密着性が高い方が好ましい。しかし上記した焼結合金においては、硬質粒子と基地との密着性が必ずしも充分ではなく、改善の余地があった。

【0005】

本発明は上記した実情に鑑みてなされたものであり、硬質粒子と母材との密着性を向上でき、焼結合金の密度を確保でき、しかも、Moにより良好な固体潤滑性を確保することができる焼結合金配合用硬質粒子、耐摩耗性鉄基焼結合金、耐摩耗性鉄基焼結合金の製造方法、及び、バルブシートを提供することを課題とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者は焼結合金配合用硬質粒子、硬質粒子を分散させた耐摩耗性鉄基焼結合金について鋭意開発を進めている。そして本発明者は次の(i)(ii)の知見を見だし、かかる知見に基づいて、本発明に係る焼結合金配合用硬質粒子、本発明に係る耐摩耗性鉄基焼結合金及びその製造方法を完成した。

【0007】

(i) 硬質粒子を分散させた耐摩耗性鉄基焼結合金においては、加熱領域で使用されると、硬質粒子に含まれているMoは、硬質粒子に含まれているCrよりも、比較的低い温度でも、固体潤滑性をもつ酸化皮膜を生成し易いことを、本発明者は知見した。殊に、温度が比較的低い条件下で耐摩耗性鉄基焼結合金が使用されるときには、各請求項に係る組成をもつ硬質粒子を採用し、Moを含む硬質粒子においてMoを含有させつつCr量をなくしたり低減したりすれば、硬質粒子の硬さによる耐摩耗性の他に、硬質粒子の表面に生成した酸化皮膜による固体潤滑性を良好に確保することができ、焼結合金の耐摩耗性を高めるのに一層有利となることを、本発明者は新たに知見した。

【0008】

(ii) 硬質粒子に含まれているMnは、硬質粒子に含まれているNiやMo等よりも焼結合金の基地に拡散し易く、これにより各請求項に係るようにMo、Niと共にMnを積極的元素として含む組成をもつ硬質粒子を採用すれば、硬質粒子を分散させた耐摩耗性鉄基焼結合金においては、硬質粒子から焼結合金の基地に拡散するMnの拡散量が多くなり、硬質粒子と基地との界面の密着性を一層強化することができ、耐摩耗性鉄基焼結合金の密度や硬さを高めたり、摩耗量を低減させたりするのに有利であることを、本発明者は新たに知見した。

【0009】

即ち、請求項1に相当する第1発明に係る焼結合金配合用硬質粒子は、焼結合金に原料として配合される硬質粒子であって、質量%でMo：20～70%、C：0.5～3%、Ni：5～40%、Mn：1～20%、残部が不可避不純物とFeからなることを特徴とするものである。なお本明細書では、特に断らない限り、%は質量%(mass%)を意味する。第1発明に係る硬質粒子は、更にCo：40%以下を含むことができる。

【0010】

請求項3に相当する第2発明に係る焼結合金配合用硬質粒子は、焼結合金に原料として配合される硬質粒子であって、質量%でMo：20～60%、C：0.2～3%、Ni：5～40%、Mn：1～15%、Cr：0.1～10%を含み、残部が不可避不純物とFe

10

20

30

40

50

からなることを特徴とするものである。第2発明に係る硬質粒子においては、更にC o : 4 0 % 以下、S i : 4 % 以下の少なくとも1種を含むことができる。

【0011】

請求項5に相当する第3発明に係る耐摩耗性鉄基焼結合金は、質量%で、全体を100%としたとき全体成分がM o : 4 ~ 3 0 %、C : 0 . 2 ~ 3 %、N i : 1 ~ 2 0 %、M n : 0 . 5 ~ 1 2 %、残部が不可避不純物とF e からなり、

基地を100%としたとき基地成分がC : 0 . 2 ~ 5 %、M n : 0 . 1 ~ 1 2 %、残部が不可避不純物とF e からなり、

硬質粒子を100%としたとき硬質粒子成分がM o : 2 0 ~ 7 0 %、C : 0 . 5 ~ 3 %、N i : 5 ~ 4 0 %、M n : 1 ~ 2 0 %、残部が不可避不純物とF e からなり、

硬質粒子が基地中に面積比で10~60%分散していることを特徴とするものである。

10

【0012】

なお第3発明に係る焼結合金においては、全体成分が更にC o : 2 4 % 以下を含むことができ、硬質粒子が更にC o : 4 0 % 以下を含むことができる。

【0013】

請求項7に相当する第4発明に係る耐摩耗性鉄基焼結合金は、質量%で、全体を100%としたとき全体成分がM o : 4 ~ 3 0 %、C : 0 . 2 ~ 3 %、N i : 1 ~ 2 0 %、M n : 0 . 5 ~ 9 %、C r : 0 . 0 5 ~ 5 %を含み、残部が不可避不純物とF e からなり、

基地を100%としたとき基地成分がC : 0 . 2 ~ 5 %、M n : 0 . 1 ~ 1 0 %、残部が不可避不純物とF e からなり、

硬質粒子を100%としたとき硬質粒子成分がM o : 2 0 ~ 6 0 %、C : 0 . 2 ~ 3 %、N i : 5 ~ 4 0 %、M n : 1 ~ 1 5 %、C r : 0 . 1 ~ 1 0 %を含み、残部が不可避不純物とF e からなり、

硬質粒子が基地中に面積比で10~60%分散していることを特徴とするものである。

20

【0014】

第4発明に係る焼結合金においては、全体成分が更にC o : 2 4 % 以下、S i : 2 % 以下の少なくとも1種を含むことができ、硬質粒子組成が更にC o : 4 0 % 以下、S i : 4 % 以下の少なくとも1種を含むことができる。

【0015】

請求項9に相当する第5発明に係る耐摩耗性鉄基焼結合金は、請求項5~8の少なくともいずれか一項において、質量%で、{ (焼結合金の基地におけるM n 量) / (焼結合金の基地に分散している硬質粒子におけるM n 量) } を α とすると、 α は0 . 0 5 ~ 1 . 0 の範囲、0 . 1 0 ~ 0 . 8 の範囲、0 . 1 2 ~ 0 . 7 の範囲のいずれかであることを特徴とする。

30

【0016】

請求項11に相当する第6発明に係る耐摩耗性鉄基焼結合金の製造方法は、請求項1~請求項4のいずれか一項に記載の硬質粒子の粉末を質量%で10~60%と、炭素粉末0 . 2 ~ 2 %と、純F e 粉末または低合金鋼粉末とを混合した混合材料を用意し、

混合材料を成形して圧粉成形体を形成し、圧粉成形体を焼結して請求項5~請求項9のいずれかに記載の組成をもつ焼結合金とすることを特徴とするものである。

40

【0017】

請求項12に相当する第7発明に係るバルブシートは、請求項5~請求項10のいずれか一項に記載の耐摩耗性鉄基焼結合金で形成されていることを特徴とするものである。

【0018】

【発明の実施の形態】

(硬質粒子)

第1発明に係る硬質粒子によれば、質量%でM o : 2 0 ~ 7 0 %、C : 0 . 5 ~ 3 %、N i : 5 ~ 4 0 %、M n : 1 ~ 2 0 %、残部が不可避不純物とF e からなることを特徴とするものである。第1発明に係る硬質粒子によれば、C r 量を積極的元素として含まない形態を採用できる。C r は硬質粒子の酸化開始温度を上昇させる傾向をもつからである。従

50

って、第1発明に係る硬質粒子は、比較的低い温度から酸化皮膜を生成するため、加熱領域においても比較的低温領域、中温領域において固体潤滑性を確保することができる。

【0019】

第1発明に係る硬質粒子の実施形態によれば、熱へたり性に対する抵抗の確保を考慮すると、上記した組成の他に、さらに質量%でCo:40%以下を含むことができる。

【0020】

第2発明に係る硬質粒子によれば、質量%でMo:20~60%、C:0.2~3%、Ni:5~40%、Mn:1~15%、Cr:0.1~10%を含み、残部が不可避不純物とFeからなることを特徴とするものである。

【0021】

各発明に係る硬質粒子の組成の下限値及び上限値としては、後述する組成限定理由、更には、要請される硬さ、要請される固体潤滑性、要請される密着性、要請されるコストなどの各特性の重視度合に応じて適宜変更することができる。従って、Moとしては下限値を22%、23%、25%にでき、上限値を40%、45%、50%、55%に設定することができる。Cとしては下限値を0.3%、0.5%、0.6%、0.7%にでき、上限値を1.8%、2.0%にできる。Niとしては下限値を7%、9%にでき、上限値を20%、22%、30%にできる。Mnとしては下限値を1.5%、2%、3%、4%、5%にでき、上限値を10%、12%、15%、18%にできる。

【0022】

硬質粒子に含まれるMoは酸化し易いため、使用環境温度が高温域である場合のように使用条件によっては、酸化皮膜が過剰気味となることもある。過剰となると、硬質粒子における酸化皮膜が剥離するおそれがある。このように酸化皮膜が過剰となり易い場合には、第2発明に係る硬質粒子のように、硬質粒子にMoと共にCrを上記した範囲で含有させることとする。硬質粒子に含まれるCrが酸化皮膜を形成すると、後述するように、Crの酸化皮膜が硬質粒子における酸化皮膜の成長を抑制する働きを奏すると推察されるからである。

【0023】

上記した点を考慮すると、第1発明、第2発明に係る硬質粒子としては、次の形態(1-a)~(1-f)を採用することができる。

【0024】

(1-a) 質量%でMo:20~70%、C:0.5~3%、Ni:5~40%、Mn:1~20%、残部が不可避不純物とFeからなる組成をもつ硬質粒子 (1-b) 質量%でMo:20~70%、C:0.5~3%、Ni:5~40%、Mn:1~20%、Co:40%以下、残部が不可避不純物とFeからなる組成をもつ硬質粒子

(1-c) 質量%でMo:20~60%、C:0.2~3%、Ni:5~40%、Mn:1~15%、Cr:0.1~10%、残部が不可避不純物とFeからなる組成をもつ硬質粒子

(1-d) 質量%でMo:20~60%、C:0.2~3%、Ni:5~40%、Mn:1~15%、Cr:0.1~10%、Si:4%以下、Co40%以下、残部が不可避不純物とFeからなる組成をもつ硬質粒子

(1-e) 質量%でMo:20~60%、C:0.2~3%、Ni:5~40%、Mn:1~15%、Cr:0.1~10%、Si:4%以下、残部が不可避不純物とFeからなる組成をもつ硬質粒子

(1-f) 質量%でMo:20~60%、C:0.2~3%、Ni:5~40%、Mn:1~15%、Cr:0.1~10%、Co40%以下、残部が不可避不純物とFeからなる組成をもつ硬質粒子

(第1発明、第2発明に係る硬質粒子における組成の限定理由)

硬質粒子における組成の限定理由は次のようである。Moは、Mo炭化物を形成して硬質粒子の硬さ、耐摩耗性を向上させると共に、固溶しているMoおよびMo炭化物がMo酸化皮膜を形成し、良好なる固体潤滑性を向上させる。Mo量が上記した下限値未満では、

10

20

30

40

50

硬質粒子における固体潤滑性が不十分となる。上記した上限値を超えると、Moが多すぎ、アトマイズ法等による粉末製造において歩留まりが低下する。このためMo量は上記した範囲に規定する。なお、硬質粒子にCrが含まれる第2発明の硬質粒子の場合には、Crの含有に伴い、Mo量が相対的に低くなるため、Mo量の上限値を低減させる。

【0025】

Cは、Moと結合してMo炭化物を形成し、硬質粒子の硬さ、耐摩耗性を向上させる。Cが上記した下限値よりも少なすぎると、耐摩耗性が不十分となり、Cが上記した上限値よりも多すぎると、焼結合金の密度が低下する。このためC量は上記した範囲に規定する。Moの他にCrを含む第2発明の硬質粒子の場合には、Mo炭化物より硬い硬さをもつCr炭化物が形成されるため、C量は少な目とし、C量の下限値を低減(0.2%)する。

10

【0026】

Niは硬質粒子の基地におけるオーステナイトを増加させて、Moの固溶量を増加させ、耐摩耗性を向上させる。また硬質粒子のNiは、焼結合金の基地に拡散して基地におけるオーステナイトを増加させて、Moの固溶量を増加させ、耐摩耗性を向上させる。Ni量が多すぎても、上記した効果が飽和するため、Ni量は上記した範囲とした。

【0027】

Mnは後述するように上記した硬質粒子の組成のもとでは、焼結時に硬質粒子から焼結合金の基地へ効率よく拡散するため、硬質粒子と基地との密着性を向上させる。更にMnは基地におけるオーステナイト増加作用を期待できる。Mn量が多すぎても、上記した効果が飽和するため、Mn量は上記した範囲とする。Crを含む第2発明の硬質粒子の場合には、Cr量が含有される分、Mn量が相対的に小さくなるため、Mn量の上限値が低減されている。

20

【0028】

Coは硬質粒子の基地、焼結合金の基地におけるオーステナイトを増加させると共に、硬質粒子の硬さも向上させる。Co量が多すぎても、上記した効果が飽和するため、Co量は上記範囲に規定する。上記した事情に鑑み、Co量としては下限値を10%、15%にでき、上限値を30%、35%にできる。

【0029】

使用環境温度が高いため、硬質粒子における酸化皮膜の生成が多くなり、硬質粒子における酸化皮膜の剥離が生じる場合には、第2発明の硬質粒子のようにCrを添加する。Crは硬質粒子の酸化を抑制する。Cr量が多すぎると、硬質粒子における酸化皮膜の形成が抑制され過ぎるため、Cr量は上記した範囲に規定する。第2発明の硬質粒子では、上記した事情に鑑み、Cr量としては下限値を2%、4%にでき、上限値を7%、8%にできる。

30

【0030】

Siは硬質粒子における酸化皮膜の密着性を向上させる。Si量が多すぎると焼結合金の密度が低下する。このためSi量は上記した範囲に規定する。

【0031】

第1発明、第2発明に係る硬質粒子は、溶湯を噴霧化するアトマイズ処理で製造されたものでも良いし、溶湯を凝固させた凝固体を機械的粉碎で粉末化したものでも良い。アトマイズ処理としては、非酸化性雰囲気(窒素ガスやアルゴンガスなどの不活性ガス雰囲気や真空中)でアトマイズ処理したものを採用できる。

40

【0032】

第1発明、第2発明に係る硬質粒子の平均粒径としては、鉄基焼結合金の用途、種類などに応じて適宜選択できるが、一般的には、20~250 μ m程度、30~200 μ m程度、40~180 μ m程度にすることができる。但しこれに限定されるものではない。硬質粒子の硬さは、Mo炭化物等の量にもよるが、一般的にはHv350~750程度、Hv450~700程度にすることができる。但しこれに限定されるものではなく、要するに、焼結合金の基地などのように硬質粒子の使用対象物に対して硬ければ良い。

【0033】

50

(硬質粒子の酸化開始温度)

図1は、後述するように、本発明者が行った試験結果を示し、硬質粒子におけるCr量と硬質粒子の酸化開始温度との関係を示す。図1に示す特性に基づけば、Cr量を低減すれば、硬質粒子の酸化開始温度を低温領域、中温領域側に移行させることができる。これにより、使用環境温度が低温領域または中温領域においても、硬質粒子の固体潤滑機能を期待できる酸化皮膜の生成を多くするためには、硬質粒子においてCrを含まないか、Cr量を低減させれば良いことがわかる。また、使用環境温度が比較的高くて硬質皮膜における酸化皮膜が過剰となりがちのときには、その固体潤滑性を確保しつつ酸化皮膜の成長を抑えて使用環境温度に適応させる必要がある。この場合には、酸化皮膜の過剰の成長を抑制すべく、硬質粒子におけるCr量を少量含有(10%以下、好ましくは8%以下)させれば良いことがわかる。

10

【0034】

その理由は次のように推察される。硬質粒子の表面に酸化皮膜が生成する場合には、硬質粒子に含まれている合金元素の酸化速度とその合金元素の拡散速度とが影響すると考えられる。Crは酸化され易く酸化速度が速いものの、拡散速度が遅いと推察される。またCrは緻密な酸化皮膜を生成し、酸素の進入を抑え易いと推察される。従って硬質粒子中のCr量をなくしたり低減させたりすれば、酸化皮膜の成長が抑えられ、酸化開始温度が下がるものと推察される。これに対して、Moは酸化され易く酸化速度が速く、さらに、拡散速度も速いと推察される。さらにMoはCrほど緻密な酸化皮膜を生成するものではなく、酸素の進入を許容し易いと推察される。故に、Moは加熱領域のうち比較的低い温度領域でも、固体潤滑性を期待できる酸化皮膜を生成し易いと推察される。

20

【0035】

(耐摩耗性鉄基焼結合金)

第3発明に係る耐摩耗性鉄基焼結合金は請求項5に規定されている。これによれば、基地を100%としたとき、基地成分がC:0.2~5%、Mn:0.1~12%、残部が不可避不純物とFeからなる組成をもつ、第4発明に係る耐摩耗性鉄基焼結合金は請求項6に規定されている。これによれば、基地を100%としたとき、基地成分がC:0.2~5%、Mn:0.1~10%、残部が不可避不純物とFeからなる組成をもつ。

【0036】

なお、各請求項に係る焼結合金の基地は、硬質粒子からの拡散の影響で、Moを例えば0~5%、Niを例えば0~5%を含むことができる。第3発明、第4発明に係る焼結合金の基地は、Crを例えば0~3%を含むことができる。

30

【0037】

焼結合金の基地の組成の限定理由としては、主として、鉄基焼結合金の耐摩耗性を確保すべく、鉄基焼結合金の基地の硬さを確保するためである。硬さを確保するため、鉄基焼結合金の基地としては、パーライトを含む組織を採用することができる。パーライトを含む組織としては、パーライト組織、パーライト-オーステナイト系の混合組織、パーライト-フェライト系の混合組織、パーライト-セメンタイト系の混合組織にすることができる。耐摩耗性を確保するには、硬さが低いフェライトは少ない方が好ましい。基地の硬さは組成にもよるが、一般的にはHv120~300程度、Hv150~250程度にすることができるが、これらに限定されるものではない。硬質粒子の硬さは、基地よりも硬質であり、一般的にはHv350~750程度、Hv450~700程度にすることができるが、これらに限定されるものではない。

40

【0038】

焼結合金の基地に含まれているMn量は、焼結時に硬質粒子から拡散したものと考えられる。焼結合金の基地を構成する純Fe粉末や低合金鋼粉末がMn量を含有していないとき、質量%に基づけば、(焼結合金の基地におけるMn量/基地に分散している硬質粒子におけるMn量)を α とすると、 α は硬質粒子の組成や硬質粒子の配合割合などによっても相違するものの、前記したように、 $\alpha=0.05\sim1.0$ 程度、 $0.10\sim0.8$ 程度、 $0.12\sim0.7$ 程度にすることができる。

50

【0039】

焼結合金において、硬質粒子は基地中に面積比で10～60%分散している。この場合、要請される耐摩耗性の確保を考慮し、面積比で硬質粒子の下限値は15%、20%にでき、上限値は55%、50%にできる。

【0040】

本発明（第3発明、第4発明）に係る耐摩耗性鉄基焼結合金によれば、硬質粒子の組成限定理由、硬質粒子の好ましい組成範囲は、上記した硬質粒子の欄で記載したのと基本的には同様である。硬質粒子の平均粒径としては、鉄基焼結合金の用途、種類などに応じて適宜選択できるが、一般的には、20～250 μ m程度、30～200 μ m程度、40～180 μ m程度にすることができる。硬質粒子の硬さは、Mo炭化物等の量にもよるが、一般的にはHv350～750程度、Hv450～700程度にすることができる。但しこれに限定されるものではない。

10

【0041】

本発明（第3発明、第4発明）に係る耐摩耗性鉄基焼結合金によれば、次の（2-a）～（2-f）の形態を採用することができる。

【0042】

（2-a）質量%で、全体を100%としたとき全体成分がMo：4～30%、C：0.2～3%、Ni：1～20%、Mn：0.5～12%、残部が不可避不純物Feからなり、
基地を100%としたとき基地成分がC：0.2～5%、Mn：0.1～12%、残部が不可避不純物とFeからなり、
硬質粒子を100%としたとき硬質粒子成分がMo：20～70%、C：0.5～3%、Ni：5～40%、Mn：1～20%、残部が不可避不純物とFeからなり、
硬質粒子が基地中に面積比で10～60%分散している耐摩耗性鉄基焼結合金。

20

【0043】

（2-b）質量%で、全体を100%としたとき全体成分がMo：4～30%、C：0.2～3%、Ni：1～20%、Mn：0.5～12%、Co：24%以下、残部が不可避不純物Feからなり、
基地を100%としたとき基地成分がC：0.2～5%、Mn：0.1～12%、残部が不可避不純物とFeからなり、
硬質粒子を100%としたとき硬質粒子成分がMo：20～70%、C：0.5～3%、Ni：5～40%、Mn：1～20%、Co：40%以下、残部が不可避不純物とFeからなり、
硬質粒子が基地中に面積比で10～60%分散している耐摩耗性鉄基焼結合金。

30

【0044】

（2-c）質量%で、全体を100%としたとき全体成分がMo：4～30%、C：0.2～3%、Ni：1～20%、Mn：0.5～9%、Cr：0.05～5%、残部が不可避不純物Feからなり、
基地を100%としたとき基地成分がC：0.2～5%、Mn：0.1～10%、残部が不可避不純物とFeからなり、
硬質粒子を100%としたとき硬質粒子成分がMo：20～60%、C：0.2～3%、Ni：5～40%、Mn：1～15%、Cr：0.1～10%、残部が不可避不純物とFeからなり、
硬質粒子が基地中に面積比で10～60%分散している耐摩耗性鉄基焼結合金。

40

【0045】

（2-d）質量%で、全体を100%としたとき全体成分がMo：4～30%、C：0.2～3%、Ni：1～20%、Mn：0.5～9%、Cr：0.05～5%、Si：2%以下、Co：24%以下、残部が不可避不純物Feからなり、
基地を100%としたとき基地成分がC：0.2～5%、Mn：0.1～10%、残部が不可避不純物とFeからなり、

50

硬質粒子を100%としたとき硬質粒子成分がMo: 20~60%、C: 0.2~3%、Ni: 5~40%、Mn: 1~15%、Cr: 0.1~10%、Si: 4%以下、Co: 40%以下、残部が不可避不純物とFeからなり、
硬質粒子が基地中に面積比で10~60%分散している耐摩耗性鉄基焼結合金。

【0046】

(2-e) 質量%で、全体を100%としたとき全体成分がMo: 4~30%、C: 0.2~3%、Ni: 1~20%、Mn: 0.5~9%、Cr: 0.05~5%、Si: 2%以下、残部が不可避不純物Feからなり、
基地を100%としたとき基地成分がC: 0.2~5%、Mn: 0.1~10%、残部が不可避不純物とFeからなり、

10

硬質粒子を100%としたとき硬質粒子成分がMo: 20~60%、C: 0.2~3%、Ni: 5~40%、Mn: 1~15%、Cr: 0.1~10%、Si: 4%以下、残部が不可避不純物とFeからなり、
硬質粒子が基地中に面積比で10~60%分散している耐摩耗性鉄基焼結合金。

【0047】

(2-f) 質量%で、全体を100%としたとき全体成分がMo: 4~30%、C: 0.2~3%、Ni: 1~20%、Mn: 0.5~9%、Cr: 0.05~5%、Co: 24%以下、残部が不可避不純物Feからなり、
基地を100%としたとき基地成分がC: 0.2~5%、Mn: 0.1~10%、残部が不可避不純物とFeからなり、

20

硬質粒子を100%としたとき硬質粒子成分がMo: 20~60%、C: 0.2~3%、Ni: 5~40%、Mn: 1~15%、Cr: 0.1~10%、Co: 40%以下、残部が不可避不純物とFeからなり、
硬質粒子が基地中に面積比で10~60%分散している耐摩耗性鉄基焼結合金。

【0048】

(耐摩耗性鉄基焼結合金の製造方法)

本発明に係る耐摩耗性鉄基焼結合金の製造方法によれば、請求項1~請求項4のいずれか一項に記載の硬質粒子の粉末を質量%で10~60%と、炭素粉末0.2~2%と、残部となるFe粉末または低合金鋼粉末とを混合した混合材料を用意し、混合材料を成形して圧粉成形体を形成し、圧粉成形体を焼結して請求項5~請求項9のいずれかに記載の組成をもつ焼結合金とする。

30

【0049】

上記した硬質粒子は、焼結合金の基地に分散し、焼結合金の耐摩耗性を高める硬質相を構成する。硬質粒子の割合が少ないと、焼結合金の耐摩耗性は充分でない。硬質粒子の割合が過剰であると、相手攻撃性が高まるし、硬質粒子の保持性が確保されにくい。このため硬質粒子の粉末の配合量は質量%で10~60%とする。炭素粉末としては一般的には黒鉛粉末を採用できる。炭素粉末の炭素(C)は焼結合金の基地または硬質粒子に拡散し、固溶したり炭化物(Mo炭化物またはCr炭化物等)を生成したりする。このため炭素粉末の配合量は0.2~2%とする。

【0050】

Fe粉末または低合金鋼粉末は、耐摩耗性鉄基焼結合金の基地を構成する。上記した製造方法によれば、出発原料のコストの低減を図ることができ、さらに、圧粉成形体の圧縮成形性を図ることができ、圧粉成形体ひいては焼結合金の高密度化に有利となる。

40

【0051】

上記した製造方法によれば、硬質粒子と基地とにおいては、焼結時に、一方に含まれている合金元素は他方に拡散するため、硬質粒子と基地との密着性が高まる。殊に、本発明に係る組成をもつ硬質粒子を採用したときには、本発明者が知見したように、硬質粒子に含まれているMnは基地に効率よく拡散するため、硬質粒子と基地との密着性が高まる。これにより焼結合金の密度の向上、焼結合金の硬さの向上、焼結合金の耐摩耗性の向上を図り得る。

50

【0052】

Fe粉末または低合金鋼粉末は、前記したように耐摩耗性鉄基焼結合金の基地を構成するものである。低合金鋼粉末はFe-C系粉末を採用することができ、例えば、低合金鋼粉末を100%としたとき、C:0.2~5%、残部が不可避不純物とFeからなる組成をもつものを採用することができる。

【0053】

焼結温度としては、1050~1250℃程度、殊に1100~1150℃程度を採用できる。上記した焼結温度における焼結時間としては、30分~120分、殊に45~90分を採用できる。焼結雰囲気としては、不活性ガス雰囲気などの非酸化性雰囲気が好ましい。非酸化性雰囲気としては、窒素雰囲気、アルゴンガス雰囲気、真空雰囲気があげられ

10

【0054】

本発明に係る耐摩耗性鉄基焼結合金の製造方法によれば、硬質粒子の組成限定理由、硬質粒子の好ましい組成範囲は、上記した硬質粒子の欄に記載したのと基本的には同様である。硬質粒子の硬さ、平均粒径としては、上記した焼結合金の欄に記載したのと基本的には同様である。

【0055】

(4) 好ましい用途

一般的には、圧縮天然ガス(CNG: compressed natural gas)や液化石油ガス(LPG: liquified petroleum gas)を燃料とするガスエンジンのバルブ系では、ガソリンエンジンのバルブ系に比べて、摺動領域の固体潤滑性が弱い傾向がある。ガソリンエンジンに比較して燃焼雰囲気の酸化力が弱いため、固体潤滑性をもつ酸化皮膜が生成されにくいためと推察されている。

20

【0056】

本発明に係る耐摩耗性鉄基焼結合金によれば、硬質粒子に含まれているMoは、Crよりも低い温度で良好なる酸化皮膜を生成し易いため、使用環境温度が低温領域または中温領域であっても、勿論、高温領域であっても、酸化皮膜による固体潤滑性が確保される。従って硬質粒子は硬さの他に固体潤滑性を有する。このため本発明に係る耐摩耗性鉄基焼結合金は、圧縮天然ガスや液化石油ガスを燃料とする車両用などのガスエンジンのバルブシートやバルブフェースなどでバルブ系で使用される焼結合金に適する。勿論、ガソリンエンジンやディーゼルエンジンのバルブシートやバルブフェースなどで使用される焼結合金にも適用することができる。但し、これらの用途に限られものではなく、例えば、バルブガイド、ターボウェストゲートバルブブッシュなどのように、加熱領域で使用される摺動部材として利用することもできる。

30

【0057】

【実施例】

本発明を具体的に実施した実施例について比較例と共に説明する。

【0058】

本実施例では、不活性ガス(窒素ガス)を用いたガスアトマイズにより、表1に示す試料A~試料Mに示す組成をもつ合金粉末を製造した。これらを44μ~180μmの範囲に分級し、硬質粒子の粉末とした。試料Nの組成をもつ硬質粒子は、溶解した溶湯を凝固させた凝固体(フェロモリブデン)を粉碎して作製した。

40

【0059】

【表1】

	硬質粒子の組成							酸化開始 温度 °C	
	Mo	C	Ni	Mn	Co	Cr	Si	Fe	
A	39	1.7	20	12				残部	発明材
B	40	1.8	12	9	25			残部	
C	35	0.9	18	12		5		残部	
D	33	0.8	10	6	30	5	1	残部	
E	15	0.9	10	6	30	5	1.1	残部	比較材
F	40	4.5	20	12				残部	
G	33	0.9		7	30	5	1	残部	
H	31	0.9	11		29	5	1	残部	
I	32	0.8	10	6	30	18	1	残部	従来材
J	37	1.7	19	12			5	残部	
K		1.2	0.2		残部	29	1.3	0.3	ステライト No.6
L	28	0.07	0.3		残部	9.5	2.2	0.4	トリバロイ T400
M	25	3	残部			20.5	1.1	17.3	従来材
N	63						1.1	残部	フェロモリブデン

【0060】

上記した試料A～試料Dは、本発明の範囲内にある硬質粒子に相当する粉末であり、本発明材に相当する。試料EはMoが15%と少なく、比較材に相当する。試料FはCが4.5%と多く、比較材に相当する。試料GはNiを含んでおらず、比較材に相当する。試料Hは拡散効率がよいMnを含んでおらず、比較材に相当する。試料IはCrが18%と多量に含まれており、比較材に相当する。試料JはSiを5%と多めに含んでおり、比較材に相当する。試料KはステライトNo. 6であり、Mo、Mnを含まず、従来材に相当する。試料LはトリバロイT400であり、Mnを含まず、従来材に相当する。試料MはMnを含まず、またNi基であるから、従来材に相当する。試料Nはフェロモリブデン（FeMo）であり、Ni、Mnを含まず、従来材に相当する。

【0061】

これらの試料A～試料Nに係る硬質粒子の粉末を用い、各硬質粒子の粉末を大気中で加熱して酸化させ、この場合における酸化に伴う重量増加が急に始まる温度を調査した。この温度を酸化開始温度とみなし、酸化開始温度を表1に示す。表1に示す試料について、Cr量を横軸に、酸化開始温度を縦軸に採った特性グラフを作成し、図1に示す。

【0062】

図1において、Cr量の0%は試料Aを示し、Cr量の5%は試料Cを示し、Cr量の9.5%は試料Lを示し、Cr量の20.5%は試料Mを示し、Cr量の29%は試料Kを

示す。

【0063】

図1から理解できるように、硬質粒子に含まれるCr量が減少するにつれて、酸化開始温度は低温側に移行する傾向が得られた。

【0064】

表1に示すように、本発明の硬質粒子に相当する試料A～試料Dにおいては、酸化開始温度が610～660℃程度であり、従来材料である試料K（酸化開始温度が930℃、ステライトNo. 6、Crが29%）、試料L（酸化開始温度が750℃、トリバロイT400、Crが9.5%）等よりも、酸化開始温度が低かった。

【0065】

【表2】

	硬質粒子の粉末の混合比														質量%		Fe粉末混合比
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	黒鉛混合比		
実施例 1	40														0.6	残部	
実施例 2		40													0.6	残部	
実施例 3			40												0.6	残部	
実施例 4				40											0.6	残部	
実施例 5				15											0.6	残部	
実施例 6				55											0.6	残部	
実施例 7				40											0.4	残部	
実施例 8				40											1.8	残部	
比較例 1					40										0.6	残部	
比較例 2						40									0.6	残部	
比較例 3							40								0.6	残部	
比較例 4								40							0.6	残部	
比較例 5									40						0.6	残部	
比較例 6										40					0.6	残部	
比較例 7											40				0.6	残部	
比較例 8												40			0.6	残部	
比較例 9													40		0.6	残部	
比較例 10														40	0.6	残部	
比較例 14				5											0.6	残部	
比較例 15				70											0.6	残部	

更に、表 2 に示す割合で、上記した試料 A ～試料 N に係る硬質粒子の粉末と、黒鉛粉末と、純 Fe 粉末とを混合機により混合し、混合材料としての混合粉末を形成した。表 2 に示すように、質量 % で大部分の実施例では硬質粒子の粉末を 40 % とし、黒鉛粉末を 0.6 % とした。なお実施例 5 では硬質粒子の粉末の割合を 15 % とし、少なくした。実施例 6 では硬質粒子の粉末の割合を 55 % とし、多くした。また実施例 7 では黒鉛粉末の割合を 0.4 % と少なめとした。実施例 8 では黒鉛粉末の割合を 1.8 % と多めとした。

【0067】

そして、成形型を用い、上記したように配合した混合粉末を $78.4 \times 10^7 \text{ Pa}$ (8 tonf/cm^2) の加圧力でリング形状をなす試験片を圧縮成形し、圧粉成形体を形成した。試験片はバルブシート形状をもつ。

10

【0068】

その後、各圧粉成形体を 1120°C の不活性雰囲気（窒素ガス雰囲気）中で 60 分間、焼結し、試験片に係る焼結合金（バルブシート）を形成した。

【0069】

更に比較例 1 ～比較例 10、比較例 14、15 についても、リング形状をなす試験片を圧縮成形し、試験片に係る焼結合金（バルブシート）を製造した。

【0070】

また表 3 に示す条件に基づいて、比較例 11 ～13 についても試験片に係る焼結合金（バルブシート）を製造した。表 3 に示すように、比較例 11 は、硬質粒子として試料 L（トリバロイ T400）を用い、試料 L を 15 % 混合した混合粉末を圧縮成形した圧粉成形体を焼結し、焼結合金の密度を高めるために、圧粉成形体の気孔に鉛を溶浸処理したものである。比較例 12 は、硬質粒子として試料 L（トリバロイ T400）を用い、40 % 混合して、焼結合金の密度、耐摩耗性などを高めるために、2 回圧縮成形して圧粉成形体を形成し、圧粉成形体を 2 回焼結したものである。比較例 13 は、硬質粒子として試料 N（フェロモリブデン）を用い、10 % 混合した混合粉末を圧縮成形した圧粉成形体について、密度、耐摩耗性などを高めるために、焼結鍛造したものである。表 3 に示す組成は焼結合金の全体組成を示す。

20

【0071】

【表 3】

	焼結合金の全体の組成										硬質 粒子 種類	硬質 混合比 mass%	子	
	Mo	C	Ni	Co	Cr	Si	Pb	W	Ca	Fe				
比較例11	3.5	0.9		10	1.1	0.35	16			残部	L	15		鉛溶浸
比較例12	11.5	1	6	24	5	1				残部	L	40		2回焼結
比較例13	6.5	0.4	9.5	9.5				0.8	0.5	残部	N	10		2回焼結 焼結鍛造

10

20

30

40

図2は前記した実施例1に係る光学顕微鏡写真（倍率：100倍）を示す。実施例1に係る焼結合金では、図2に示すように、焼結合金の海状の基地に、丸みを帯びた円粒形状をなす黒みをおびた島状の硬質粒子が多数分散しており、気孔はほとんど認められなかった。図2では焼結合金（基地＋硬質粒子）を100%としたとき、硬質粒子の割合は面積比で20～50%程度であった。図2において、基地における海状の黒色部分はパーライトと推察され、基地における硬質粒子の周りの白色部分はオーステナイトと推察される。

【0073】

図3は比較例8に係る光学顕微鏡写真（倍率：100倍）を示す。比較例8に係る焼結合金では、図3に示すように、焼結合金の基地に、丸みを帯びた円粒形状をなす白色の硬質粒子（トリバロイT400相当）が多数分散しており、さらに、硬質粒子間にかなりの気孔（硬質粒子間の黒色部分）が認められた。

10

【0074】

図4は比較例10に係る光学顕微鏡写真（倍率：100倍）を示す。比較例10に係る焼結合金では、図4に示すように、焼結合金の基地に、黒みを帯びた硬質粒子（フェロモリブデン相当）が多数分散しており、さらに、硬質粒子間にかなりの気孔（硬質粒子間の黒色部分）が認められた。

【0075】

焼結合金において硬質粒子が焼結合金の基地に接合している接合状態を把握するため、各試験片について、焼結合金の全体の組成、硬質粒子の組成、基地の組成をEPMA分析により測定した。上記した分析結果を表4に示す。表4において、全体組成は、質量%で焼結合金の全体を100%としたときにおける組成の意味である。硬質粒子組成は、質量%で硬質粒子を100%としたときにおける組成の意味である。基地組成は、質量%で基地を100%としたときにおける組成の意味である。

20

【0076】

【表4】

		質量%									
		組成					組成				
		Mo	C	Ni	Mn	Co	Cr	Si	Fe		
実施例1	全体組成	15.6	1.25	8	4.8				70.4		
	基地組成	0.67	0.95	0.67	2.3				95.4		
	硬質粒子組成	38	1.7	19	8.5				32.8		
実施例2	全体組成	16	1.3	4.8	3.6	10			64.3		
	基地組成	0.67	0.97	0.33	2.3	0.67			95		
	硬質粒子組成	39	1.8	11.5	5.5	24			18.2		
実施例3	全体組成	14	0.93	7.2	4.8		2		71.1		
	基地組成	0.67	0.95	0.33	2.3		0.13		95.6		
	硬質粒子組成	34	0.9	17.5	8.5		4.8		34.3		
実施例4	全体組成	13.2	0.9	4	2.4	12	2	0.4	65.1		
	基地組成	0.67	0.97	0.33	1.3	0.33	0.2	0.03	96.1		
	硬質粒子組成	32	0.8	9.5	4	29.5	4.7	0.95	18.6		
実施例5	全体組成	4.95	0.7	1.5	0.9	4.5	0.75	0.15	86.6		
	基地組成	0.18	0.68	0.09	0.53	0.18	0.04	0.01	98.3		
	硬質粒子組成	32	0.8	9.5	3	29	4.8	0.95	20		
実施例6	全体組成	18.15	1	5.5	3.3	16.5	2.75	0.55	52.3		
	基地組成	1.2	1.2	0.61	1.8	1.2	0.24	0.06	93.6		
	硬質粒子組成	32	0.8	9.5	4.5	29	4.8	0.95	18.5		
実施例7	全体組成	13.2	0.7	4	2.4	12	2	0.4	65.3		
	基地組成	0.67	0.67	0.33	1.3	0.67	0.2	0.03	96.1		
	硬質粒子組成	32	0.75	9.5	4	29	4.7	0.95	19.1		
実施例8	全体組成	13.2	2	4	2.4	12	2	0.4	64		
	基地組成	0.67	2.3	0.33	1.3	0.33	0.2	0.03	94.8		
	硬質粒子組成	32	1.6	9.5	4	29.5	4.7	0.95	17.8		
比較例4	全体組成	12.4	0.9	4.4		11.6	2	0.4	68.3		
	基地組成	0.67	0.9	0.33		0.67	0.13	0.03	97.3		
	硬質粒子組成	30	0.9	10.5		28	4.8	0.95	24.9		
比較例8	全体組成	11.2	0.6	0.1		23.8	3.8	0.88	59.6		
	基地組成	0.67	0.53	0.03		0.33	0.33	0.13	98		
	硬質粒子組成	27	0.7	0.2		59	9	2	2.1		
比較例10	全体組成	25.2	0.6					0.44	73.8		
	基地組成	0.67	0.53					0.03	98.8		
	硬質粒子組成	62	0.7					1.05	36.3		

【0077】

各実施例によれば、焼結合金の基地を構成する出発原料であるFe粉末にはMn、Mo、Ni、Coが含まれていないにもかかわらず、表4に示すように、焼結合金の基地にはMn、Mo、Ni、Coが含まれている。硬質粒子中のMn、Mo、Ni、Coが焼結時に、熱拡散したものと推察される。

【0078】

殊に、表4から理解できるように、基地に含まれているMn量はほとんどが1%を超えており、かなり高い。硬質粒子に含まれているMnは、焼結時に焼結合金の基地に拡散し易いものと考えられる。

【0079】

即ち、基地を構成する出発原料であるFe粉末のMnは含有されていないにもかかわらず、焼結合金の基地に含まれているMn量としては、実施例1では2.3%であり、実施例2では2.3%であり、実施例3では2.3%であり、実施例4では1.3%であり、実施例6では1.8%であり、実施例7では1.3%であり、実施例8では1.3%であり、かなり高かった。実施例5では硬質粒子の粉末の添加配合量が少め（実施例1～4に比較して約37%＝15/40）であるため、0.53%であった。

【0080】

硬質粒子から基地に拡散した拡散量が多ければ、基地に対する硬質粒子の保持性が向上し、焼結合金の密度の向上、焼結合金の硬さの向上、焼結合金の摩耗量の低減を図り得る。しかし本実施例であっても、硬質粒子の粉末の添加割合が多い実施例6を除いて、焼結合

10

20

30

40

50

金の基地中のNi量、Co量は1%を超えていなかった。

【0081】

なお質量%に基づいて、(焼結合金の基地におけるMn量/基地に分散している硬質粒子におけるMn量)を α とすると、 α としては、実施例1では2.3/8.5 0.270であり、実施例2では2.3/5.5 0.418であり、実施例3では2.3/8.5 0.270であり、実施例4では1.3/4 0.325であり、実施例5では0.53/3 0.176であり、実施例6では1.8/4.5 0.4であり、実施例7では1.3/4 0.325であり、実施例8では1.3/4 0.325であった。従って α としては、0.10~0.7程度の範囲、殊に、0.15~0.45程度の範囲となり、Mnの拡散効率が高いことがわかる。

10

【0082】

ちなみにモリブデンの拡散をみると、(基地に含まれているMo量/硬質粒子に含まれているMo量)を β とすると、 β としては、実施例1では0.67/38 0.017であり、実施例2では0.67/39 0.017であり、実施例3では0.67/34 0.019であり、実施例4では0.67/32 0.020であり、実施例5では0.18/32 $5.6 \times 10^{-3} = 0.0056$ であり、実施例6では1.2/32 0.0375であり、実施例7では0.67/32 0.020であり、実施例8では0.67/32 0.020であった。従ってMoの拡散効率を意味する β としては、0.005~0.04程度の範囲となり、Mnの拡散効率を意味する α に比較して1桁小さく、マンガン(Mn)の拡散効率がいかに高いかわかる。

20

【0083】

更に、上記した事項を確認するため、各試験片である焼結合金について、焼結合金の密度、焼結合金の硬さをそれぞれ測定した。測定した焼結合金の硬さは、マクロ的なビッカース硬さ(荷重:10kgf)である。測定結果を表5に示す。

【0084】

【表5】

	鉄基焼結合金			
	密度	硬さ	摩耗量 mm	
	g/cm ³	Hv(10kgf)	200℃	300℃
実施例1	7.08	195	0.02	0.045
実施例2	7.1	210	0.012	0.035
実施例3	7.1	205	0.04	0.025
実施例4	7.15	222	0.035	0.015
実施例5	7.17	200	0.045	0.03
実施例6	7.09	185	0.04	0.03
実施例7	7.05	175	0.045	0.035
実施例8	7.11	270	0.05	0.045
比較例1	7.18	195	0.07	0.06
比較例2	6.73	172	0.1	0.08
比較例3	7.11	210	0.08	0.07
比較例4	6.88	145	0.1	0.08
比較例5	7.08	190	0.1	0.08
比較例6	6.98	190	0.09	0.07
比較例7	6.9	135	0.2	0.15
比較例8	6.97	93	0.1	0.08
比較例9	6.95	185	0.18	0.14
比較例10	6.96	135	0.12	0.13
比較例14	6.97	170	0.09	0.06
比較例15	6.95	135	0.1	0.08

30

40

【0085】

次に、図5の試験機を用い焼結合金の耐摩耗性について摩耗試験を行い、耐摩耗性を評価した。この摩耗試験では、図5に示すように、プロパンガスバーナ10を加熱源として用い、前記のように作製した焼結合金からなる試験片であるリング形状のバルブシート12

50

と、バルブ 13 のバルブフェース 14 との摺動部をプロパンガス燃焼雰囲気とした。バルブフェース 14 は S U H 11 に軟窒化処理を行ったものである。バルブシート 12 の温度を 200℃ に制御し、スプリング 16 によりバルブシート 12 とバルブフェース 14 との接触時に 18 kg f の荷重を付与して、2000 回／分の割合で、バルブシート 12 とバルブフェース 14 とを接触させ、8 時間の摩耗試験を行った。バルブシート 12 の温度を 300℃ に制御した場合についても同様に耐摩耗性試験を行った。試験温度が 200℃、30℃ における各試験片の摩耗量を表 5 に示す。

【0086】

表 5 に示すように、実施例 1～8 に係る焼結合金の密度は $7 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以上あり、高かった。更に実施例 1～8 に係る焼結合金の硬さは H v 175 以上あり、高かった。実施例 1～8 に係る焼結合金の摩耗量は 0.05 mm 以下であり少なく、耐摩耗性は良好であった。

【0087】

これに対して、表 5 に示すように、比較例 1～15 においては、焼結合金の密度も低く、硬さも低く、摩耗量も多く、耐摩耗性は劣っていた。殊に比較例 3 では、密度及び硬さが高いにもかかわらず、摩耗量としては試験温度が 200℃ の場合には 0.08 mm であり、試験温度が 300℃ の場合には 0.07 mm であり、摩耗が多く、焼結合金の耐摩耗性が劣っていた。

【0088】

次に、実施例 1、実施例 4 のバルブシート 12 をエンジンに組み込んだ。このエンジンは、L P G を燃料とする排気量 2700 cc のものである。そしてこのエンジンを用いて 300 時間の耐久試験を行った。表 3 に示す比較例 11～実施例 13 のバルブシートについても同様に耐久試験を行った。そして、バルブ突き出し量 (mm)、バルブシート 12 の当り幅増加量 (mm) を測定した。この場合にはエンジンの吸気側と排気側とについて行った。吸気側の条件としては、バルブフェースは S U H 11 に軟窒化処理を行ったものである。排気側の条件としては、バルブフェースは M o 基合金を盛金したものである。

【0089】

バルブ突き出し量はバルブシート 12 の摩耗とバルブフェース 14 の摩耗により、バルブ閉鎖時のバルブ位置がエンジン外方へ変位 (突出) する量である。バルブシート 12 の当り幅増加量は、バルブシート 12 とバルブフェース 14 とが接触することによってバルブシート 12 が摩耗し、バルブシート 12 におけるバルブフェース 14 との接触部位の幅が増加する量である。これらの測定結果を表 6 に示す。

【0090】

表 6 に示すように、実施例 1、4 では、吸気側及び排気側共に、バルブ突き出し量、バルブシート当り幅増加量がかなり低減しており、耐摩耗性が優れていることがわかった。しかし比較例 11～比較例 13 では、バルブ突き出し量、バルブシート当り幅増加量が吸気側及び排気側共にかなり多く、耐摩耗性は必ずしも充分ではなかった。

【0091】

【表 6】

	吸 気		排 気	
	バルブ突き出し 量 mm	シート当り幅 増加量 mm	バルブ突き出し 量 mm	シート当り幅 増加量 mm
実施例 1	0.02	0.07	0.05	0.2
実施例 4	0.04	0.18	0.03	0.12
比較例 11	0.2	0.75	0.1	0.4
比較例 12	0.2	0.75	0.1	0.4
比較例 13	0.15	0.55	0.15	0.55

【0092】

(付記) 上記した記載から次の技術的思想も把握できる。

【0093】

・表１～表６に示す硬質粒子、基地、焼結合金に係る各組成値を、各請求項における上限値または下限値として規定することもできる。

【００９４】

・表１～表６に示す硬質粒子、基地、焼結合金に係る物性値を、各請求項における上限値または下限値として規定することもできる。

【００９５】

・クロムを含んでいないことを特徴とする請求項１～請求項４のいずれかに係る硬質粒子。

【００９６】

・クロムを積極元素として含んでいないことを特徴とする請求項１～請求項４のいずれかに係る硬質粒子。 10

【００９７】

・耐摩耗性鉄基焼結合金に使用されることを特徴とする請求項１～請求項４のいずれかに係る硬質粒子。

【００９８】

・エンジンのバルブ系（例えばバルブシート、バルブガイド）に用いられる耐摩耗性鉄基焼結合金に使用されることを特徴とする請求項１～請求項４のいずれかに係る硬質粒子。

【００９９】

・圧縮天然ガスや液化石油ガスを燃料とするエンジンのバルブ系（例えばバルブシート、バルブガイド）に用いられる耐摩耗性鉄基焼結合金に使用されることを特徴とする請求項 20
１～請求項４のいずれかに係る硬質粒子。

【０１００】

・エンジンのバルブ系（例えばバルブシート、バルブガイド）に用いられることを特徴とする請求項５～請求項１０のいずれかに係る耐摩耗性鉄基焼結合金。

【０１０１】

・圧縮天然ガスや液化石油ガスを燃料とするエンジンのバルブ系（例えばバルブシート、バルブガイド）に用いられることを特徴とする請求項５～請求項１０のいずれかに係る耐摩耗性鉄基焼結合金。

【０１０２】

・硬質粒子はクロムを含んでいないことを特徴とする請求項５～請求項１０のいずれかに 30
係る耐摩耗性鉄基焼結合金。

【０１０３】

・硬質粒子はクロムを積極元素として含んでいないことを特徴とする請求項５～請求項 10
１０のいずれかに係る耐摩耗性鉄基焼結合金。

【０１０４】

・請求項５～請求項１１のいずれかに係る耐摩耗性鉄基焼結合金で形成され、圧縮天然ガスや液化石油ガスを燃料とするエンジンに使用されるバルブシートまたはバルブガイド。

【０１０５】

・請求項５～請求項１１のいずれかに係る耐摩耗性鉄基焼結合金で形成され、エンジンに 40
使用されるバルブシートまたはバルブガイドの製造方法。

【０１０６】

・請求項５～請求項１１のいずれかに係る耐摩耗性鉄基焼結合金で形成され、圧縮天然ガスや液化石油ガスを燃料とするエンジンに使用されるバルブシートまたはバルブガイドの製造方法。

【０１０７】

【発明の効果】

各発明によれば、硬質粒子に含まれているマンガン（Mn）が焼結合金の基地に拡散する量が多いため、焼結合金において硬質粒子と基地との密着性を向上させることができる。これにより硬質粒子の保持性の向上、焼結合金の密度の向上、硬さの向上、耐摩耗性の向上を図り得る。

【0108】

第1発明に係る焼結合金配合用硬質粒子、第3発明に係る焼結合金によれば、硬質粒子はクロム（Cr）を積極的元素としては含まず、硬質粒子においてモリブデン（Mo）の酸化皮膜を形成しやすくする。このMo酸化皮膜は固体潤滑剤として機能できるため、硬質粒子における硬さ及び耐摩耗性の他に、硬質粒子における固体潤滑性が確保される。

【0109】

前述したようにクロム（Cr）は酸化皮膜を形成しやすいものの、拡散速度が小さいため、硬質粒子の表面にいったんクロム（Cr）の酸化皮膜が生成されると、それ以後の酸化皮膜の成長が抑制され易い。このため第1発明に係る硬質粒子、第3発明に係る焼結合金によれば、クロム（Cr）を積極的元素としては含まない組成としている。

10

【0110】

第2発明に係る焼結合金配合用硬質粒子、第4発明に係る焼結合金によれば、硬質粒子にはモリブデン（Mo）の他にクロム（Cr）が積極的元素として含まれている。前記したようにクロム（Cr）は酸化皮膜を形成しやすいものの、硬質粒子の表面にいったんクロム（Cr）の酸化皮膜が生成されると、それ以後の酸化皮膜の成長を抑制しがちである。このため第2発明に係る焼結合金配合用硬質粒子、第4発明に係る焼結合金によれば、硬質粒子における酸化皮膜の過剰成長により酸化皮膜が剥離するおそれが低減される。従って使用環境温度が高温域であり、酸化が進行し易い環境で使用する場合に適する。

【0111】

第5発明に係る焼結合金によれば、拡散効率を意味する α が規定されており、硬質粒子に含まれているマンガン（Mn）が焼結合金の基地に拡散する量が確保されているため、焼結合金において硬質粒子と基地との密着性を向上させることができ、基地における硬質粒子の保持性を高めるのに有利となる。

20

【0112】

第6発明に係る焼結合金の製造方法によれば、上記したように硬質粒子の保持性の向上、焼結合金の密度の向上、硬さの向上、耐摩耗性の向上を図り得るため、耐久性のある焼結合金を製造することができる。

【0113】

第7発明に係るバルブシートによれば、上記した優れた効果をもつ焼結合金で形成されているため、耐久性のあるバルブシートを提供でき、圧縮天然ガスまたは液化天然ガスを燃料とするガスエンジンの高性能化、耐久性の向上に貢献できる。

30

【図面の簡単な説明】

【図1】硬質粒子の粉末のCr量と硬質粒子の粉末の酸化開始温度との関係を示すグラフである。

【図2】実施例1に係る光学顕微鏡写真（倍率：100倍）である。

【図3】比較例8に係る光学顕微鏡写真（倍率：100倍）である。

【図4】比較例10に係る光学顕微鏡写真（倍率：100倍）である。

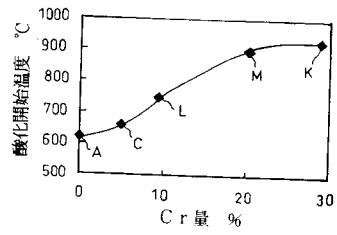
【図5】耐久試験を実施している際の装置の断面図である。

【符号の説明】

図中、12はバルブシート、14はバルブフェースを示す。

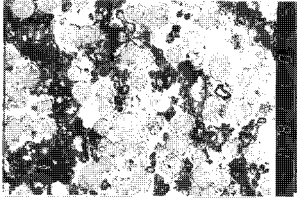
40

【図 1】



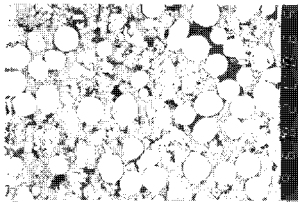
【図 2】

図面代用写真



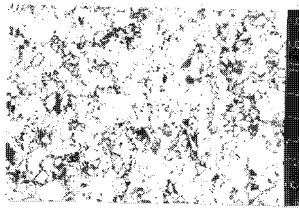
【図 3】

図面代用写真

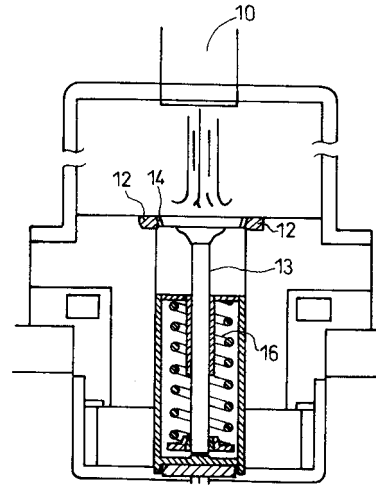


【図 4】

図面代用写真



【図 5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷ F I
F 0 1 L 3/02 F 0 1 L 3/02 F

(56)参考文献 特許第2716575 (JP, B2)
特許第2970670 (JP, B2)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
C22C 38/00 ～ 38/60
B22F 1/00 ～ 8/00
C22C 1/04 ～ 1/05、 33/02
B22F 9/00 ～ 9/30