研 究

自動車エンジン用 Co フリー排気バルブシート材の開発

藤木 章^{☆1}, 宮澤 智則^{☆1}, 小柳 貢士^{☆1}, 藤塚 裕樹^{☆2}, 河田 英昭^{☆2}^{☆1}日産自動車㈱, 〒230-0053 横浜市鶴見区大黒町 6-1.^{☆2}日立粉末冶金㈱, 〒270-229 松戸市稔台 520.

Development of Co-Free Exhaust Valve Seat Insert for Automotive Engines

Akira Fujiki^{☆1}, Tomonori Miyazawa^{☆1}, Mitsushi Oyanagi^{☆1}, Hiroki Fujitsuka^{☆2} and Hideaki Kawata^{☆2}^{☆1}NISSAN MOTOR CO.LTD., 6-1 Daikoku-cho Tsurumi-ku, Yokohama 230-0053.^{☆2}HITACHI Powdered Metals CO.LTD., 520 Minoridai, Matsudo 270-2295.

Received March 7, 2005

SYNOPSIS

Sintered materials have been widely used for valve seat insert (VSI) for automotive engines. They have possessed high flexibility in their alloying design to increase their performance in heat and wear resistance in comparison with that of conventional wrought steel and cast alloys. Especially several high cobalt containing sintered materials are used as exhaust valve seat insert materials because it's high wear and heat resistant properties. Recently, the circumstance of exhaust valve seat inserts has become sever due to A/F ratio (Air/ Fuel ratio) of recent engines are set to leaner than that of conventional. This trend is aim to reduce exhaust gases and fuel consumption. On the other hands, the reduction use of high environmental burden materials such as cobalt has also been continually needed. And cobalt is expensive, reduce cobalt content is good for economy of these materials. This paper reports the development and the application detail of cobalt-free, lead-free and environmentally friendly exhaust valve seat insert.

KEY WORDS

cobalt-free, exhaust valve seat insert, molybdenum sintered steel, lead-free

1 緒 言

最近のエンジンの高出力化, 低燃費化に伴い, 燃焼温度, 燃焼圧が厳しくなる傾向があり¹⁾, これまでは, これらのエンジンの排気バルブシート (本論文では英語の Valve Seat Insert をバルブシートと表記する, バルブの当たり面はバルブフェースと表記する) には高温強度, 潤滑性に優れたコバルト (以下 Co と表記) 含有焼結合金が主として用いられて来た²⁾. Table 1 に従来のコバルト含有焼結材の代表的な組成を示す. しかしながら環境負荷の面からは Co の低減が要求され, また Co は高価で, 産出国, 地域が限られるため, 経済性, 部品の安定生産の面からも低減する事が望まれている.

Table 1 Chemical composition of conventional material (mass%).

Fe	Co	Cr	Mo	Ni	Pb	C
Bal.	13	1.2	5	1.2	0.6	0.8

日産自動車㈱はすでにこれらに対応するために吸気系では Mo 鋼系ベースの材料を採用している^{3,4)}. 排気バルブシートにおいても, 日産自動車-日立粉末冶金の共同で, 高速度鋼ベースの Co フリー, 鉛 (以下 Pb と表記) フリーの排気用バルブシートを開発し⁵⁾, 採用して来た. しかしながら, 特に排気系の高速度鋼ベースの Co フリー, Pb フリー材では, 切削性の面で改良の余地があった. 今回は従来のコバルト含有系の材料とほぼ同等かそれ以上の耐摩耗性を持ち, 且つ①環境負荷の高い, Co, Pb を含まない (Co フリー, Pb フリー) ②切削性が従来のコバルト含有系と同等以上③経済性が高い. 以上の特徴点を有する自動車エンジン用の排気バルブシートの開発の検討を行った. 当然ながら Co フリーの排気バルブシートも高出力や燃費の良好でないでエンジンで実用されているものは存在するが, 今回はこれらではなく, 市場競争力のあるエンジンであり, 従来の Co フリー材料では対応できてはいなかった. 今回はこれらの経緯について, 基礎検討から実用化にいたる過程を報告する.

2 材料開発のコンセプト(基本概念)

今回開発材の比較検討相手となる Table 1 記載の従来の Co 含有合金は Co 含有鋼基地相に Co 主体の硬質相が分散し、若干 Pb を加工性および潤滑性のために含有しており、2P2S (2回成形2回焼結) で製造されている。この従来の Co 含有バルブシートをテストエンジンにて燃焼温度、燃焼圧等を変化させ、耐久評価を行ない、バルブ、バルブシートの摩耗形態を SEM, EPMA 等で観察した結果以下の点が明らかになった。

- (1) バルブシートの表面に塑性流動が見られた。さらにバルブシートの材料がバルブのフェース面に付着(移着)していた。
- (2) 上記の観察結果およびエンジンの運転条件からいって、この凝着摩耗はエンジンの燃焼圧および燃焼温度に影響を受ける可能性が高く、表面の潤滑状態や酸化物の生成状況にも影響される可能性がある。

以上の結果を踏まえ新材料開発を行う事として、以下の材料開発コンセプトを決定した。

- (1) 新材料も従来材と同じく、基地相と硬質相から構成するが、共に高温での機械的強さ、硬さを持つこと。また十分な耐摩耗および酸化膜形成性を有していること。これにより従来材と同等以上の耐摩耗性を有すること。
- (2) Pb を含有しなくても、加工性は従来材と同等以上。

3 材料開発のフローとその方法について

材料は上記のように基地相と硬質相からなる材料とするために、材料の開発手順としては基礎的な材料選定と次に選定された材料系の中での最適組成の決定という2ステップで行なった。すなわち、

ステップ1 基地組成と硬質相組成の合金系の決定

ステップ2 最適組成の決定

各ステップにはおいてそれぞれ、基地相、硬質相についての検討を行った。これらについて順に実験方法と結果を示す。但し誌面の都合上ステップ1の部分は簡単に記述し、ステップ2の最適組成の決定についてデータを示して詳細に記述する。

4 実験方法とその結果

4.1 基地組成と硬質相組成の合金系の決定

4.1.1 基地組成の決定

Coフリーの新材料を開発するにあたり、大別して3種の基地材を候補とし、選定試験を実施することとした。具体的には、Cr酸化皮膜生成により耐摩耗性を確保することを狙いとした Fe-Cr, Mo炭化物による高温硬度確保を狙いとした Fe-Mo 系、および Fe-Mo 系に Ni を添加することで焼結時の緻密化による強度確保⁹⁾を狙いとした Fe-Ni-Mo 系の3種である。選定に際し、特に着目すべき点として、高温強度、高温耐力、および熱伝導率を挙げ、最終確認として単体摩耗試験を実施した。なお、組み合わせる硬質粒子の種類、添加量により、各特性値が変化するため、基礎試験についても、後述する今回開発した新硬質粒子と組み合わせた値で評価した。単体摩耗試験は、実バルブおよび作成した試料から切り出したバルブ

シートを用いた。この試験機については Fig.1 に示す。試験条件は、たたき回数 3000 回 /60 sec にて 36000 sec (10 Hr), バルブシート温度はバルブをガス火炎加熱することにより 300°C とした。その結果、Fe-Cr 系は残留オーステナイト量が少なく、高温耐力が十分なものの、特に低 Cr では単体摩耗評価では摩耗量が大であり、候補から除外した。また、Fe-Ni-Mo 系は Ni の含有量が増加するに伴い、高温耐力の低下が著しく、単体摩耗試験での摩耗量も大きいと、強度不足により耐摩耗性が維持できないと判断した。そこで、Fe-Mo 系に着目すると、高温耐力は目標である従来材と同等の 550 MPa 程度を満足し、単体摩耗試験結果も良好であったことから、これを基地に選定した。

4.1.2 硬質相の決定

硬質相(粉末)としては、JIS SKD11 (Fe-Cr-C), タングステン-バナジウム系高速度鋼, Fe-Mo, Fe-Mo-Si, Mo-Ni-Cr, Co-Mo-Cr-Si について検討した。なお Fe-Mo-Si は Mo および Si が Fe 基地中に拡散して Mo 珪化物を形成し、優れた高温硬さを得る事を目的に新たに開発した硬質粉末(粒子)である。硬さ、基地との親和性(焼結時に相互拡散して、基地ときちんと結合するか)、経済性の3つの観点から判断し、第1硬質相として、Fe-Mo-Si を選択し、第2硬質相として SKD11 を選択した。第1硬質相だけにしなかったのは、基地相に添加して、全てこれで硬質相を賄おうとすると、圧強さ等の機械的特性が低下し、バルブシートに要求される衝撃-滑り⁹⁾が連続的に生じるような摩耗には有効でなく、添加しても機械的強さを劣化させない且つある程度の硬さを維持できる第2硬質相が必要だと判断したためである。

4.2 最適組成の決定

4.2.1 全般的な試験片作成手順および機械的特性調査について

4.1 までの結果を踏まえて最適組成決定の実験に使用した原料水アトマイズ粉の組成を Table 2 に示す。これとは別に炭素(以下 C) 源として黒鉛粉を使用した。これらに対して全量の 0.5 mass% (以下本論文での mass% は全て % で表記) のステアリン酸亜鉛を加えて V 型ブレンダーで 1800 sec 混合し、試料用混合粉とした。この混合粉を試料毎に所定の金型で 640 MPa の圧力で成形体とした。この成形体を分解アンモニア雰囲気

Fig.1 Valve seat insert (VSI) test apparatus.

Table 2 Chemical composition of raw material powders (mass%).

	Fe	Cr	Mo	V	Si	C	
Fe-Mo	Bal.	-	1.5 5.0	-	-	-	Base iron powder
Fe-Cr-C	Bal.	12.0	1.0	0.8	0.4	1.5	Hard particle
Fe-Mo-Si	Bal.	-	35	-	1.4	-	

Table 3 VSI test condition by VSI test apparatus.

Duration Time	10 h
Valve Temperature	Approx. 923 K
Medium	LPG
Contact Number	3000 time/min
VSI Temperature at O.D.	523 K
Valve Train	Lift-bar with Crank Shaft
Valve Spring Force	240 N
Valve Rotation	< 1 rpm
Valve Face	Fe-21Cr-8Mn-2Ni

Table 4 Mixing rate of test samples (mass%).

Base powder	Hard particles		Gr.	Lub.
Fe-Mo	Fe-Cr-C	Fe-Mo-Si		
75.0	15.0	10.0	0.65	0.5

中で1433 Kで3600 sec保持し、焼結体とした。得られた焼結体について、密度、機械的強さ、高温硬さ、耐摩耗性評価を行なった。耐摩耗試験はFig.1に示した評価装置を用いて、Table 3に示す条件で評価した。また後述する実エンジンによる評価も最終的に行なった。

4.2.2 基地相の最適組成決定

Table 4に各原料の配合割合を示すこの中で基地組織になるFe-Mo合金粉中のMo量を1.5%から5.0%まで変化させて高温硬さと常温での圧環強さを測定した。

4.2.3 基地相の最適組成決定

Fig.2にMo含有量別の高温での硬さの評価結果を示す。また従来のCo系の材料の高温硬さも併せて示した。この図からわかるようにMoの含有量が増加するほど、高温硬さは上昇していることが認められた。特に、2.1%以上のMoを含有すれば、従来材よりも高温硬さが高い事が認められた。Fig.3にMo含有量と常温での各試料の圧環強さを示す。1.5%Moから3.5%Moまでは、Moの増加に伴い、圧環強さも上昇するが、5%Moでは3.5%Moより低くなっている。以上の実験結果から、基地のMo含有量は3.5%とした。

Fig.2 Relationship molybdenum content and hot hardness.

Fig.3 Relationship molybdenum content and radial crushing strength.

4.3 硬質相の最適組成の決定.

4.3.1 第1硬質相の最適組成決定

4.1.2で述べた様に第1硬質相としてはFe-Mo-Siを選定した。Moの含有量は予備試験等から35%に決定したが、Si含有量は添加して焼結する焼結体の機械的強さに特に影響を与える事が判って来た。そこでFe-Mo-Si硬質粒子中のMo量を35%に固定して、Si量を変化させて、これを前述のTable 4の割合で基地相粉、第2硬質相粉(JIS SKD11粉)、黒鉛粉と混合し、4.2.1の条件で成形、焼結し、圧環強さを測定した。Fig.4にMo含有量と圧環強さ、およびFe-Mo-Si硬質粒子中のO含有量を示す。O含有量が増えると圧環強さが低下する事がわかる。これは基本的には、硬質相のSi含有量の増加に伴い、Siと結びつくOが増えて焼結が阻害されと考えられる。高Si側でO含有量が減り、圧環強さが上昇するのは、今回実験の約10%のSi含有量では、硬質相表面の酸化膜の生成が顕著で、

Fig. 4 Relationship Silicon and Oxygen content and radial crushing strength.

Fig. 5 Hot hardness of hard particles.

内部へのOの侵入を抑制し、このような結果になったものと考え、この現象の解明には更なる分析が必要と考えられる。次に圧環強さの一番強かったFe-35%Mo-1.4%Siの高温硬さを調査した。Fig.5に従来のCo鋼系材料に用いられているCo-Mo-Cr-Si系硬質相の高温硬さと併せて実験結果を示す。この図から開発したFe-35%Mo-1.4%Si硬質相は従来材の硬質相とほぼ同等の硬さを有していることが認められる。次に圧環強さの1番高かったFe-35%Mo-1.4%Siおよび2番目に高いFe-35%Mo-10%Siについて熱伝導度と熱膨張率を測定した。結果をTable 5に示す。この表から判るように、熱伝導度はFe-35%Mo-1.4%Siが高いことが認められる。熱膨張率は 14×10^{-6} 前後で大きな差はなかった。

以上より、第1硬質相の組成としては、Fe-35%Mo-1.4%Siを選定した。

4.3.2 第2硬質相の配合割合の決定

前述のように第2硬質相の添加の目的は高温硬さの維持と共に、バルブシート材の機械的強さを維持するためである。選定したSKD11鋼は焼結中にクロム(Cr)が拡散して、全体の機

Table 5 Thermal conductivity and coefficient of thermal expansion of developed materials.

	Thermal conductivity ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)	Coefficient of thermal expansion (10^{-6})
1.4mass%Si	20	13.7
10.0mass%Si	16	14.5

Fig. 6 Relationship JIS SKD11 (Fe-Cr-C) content and radial crushing strength.

械的強さを向上させる事が期待できる。SKD11の添加量を決定するために、基地を構成するFe-Mo鋼粉に、SKD11鋼粉を単体で添加した場合の焼結体の圧環強さを測定した。結果をFig.6に示す。この図から判るように、5%を越えて添加しても圧環強さは上昇していない上に、25%添加では逆に低下傾向が認められる。

4.3.3 第1硬質相および第2硬質相の最適添加量決定

第1硬質相と第2硬質相の最適添加量を決定するために、Fe-35%Mo-1.4%Si粉とSKD11粉の添加量をそれぞれ変えて、Fe-Mo基地相粉に添加して焼結した場合の単体摩耗試験による耐摩耗性と圧環強さと調べた。その実験結果をFig.7, Fig.8に示す。これらの図から判るように、Fe-35%Mo-1.4%Siの添加量が増加すると、耐摩耗性は向上するが、圧環強さは低下する。単体摩耗試験では、実エンジンのような燃焼圧力がかからないので、圧環強さ等の機械的強さも考慮しないと実エンジンに最適な材料は選定できない⁹⁾。このためFe-35%Mo-1.4%Siの添加量は10%とした。次にSKD11粉の効果を見てみると、耐摩耗性は5%から15%へ増加するに従い、向上するが、25%添加しても15%と殆ど変わらない。圧環強さは5%添加と15%添加では殆ど変わらず、25%添加すると低下する。以上より、Fe-35%Mo-1.4%Siは10%添加、SKD11粉は15%添加とすることとした。

5 開発バルブシート材の機械的特性とミクロ組織観察結果

以上の実験により開発した新バルブシート材の機械的特性

Fig.7 Relationship hard particles content and wear amount.

Fig.8 Relationship hard particles content and radial crushing strength.

Table 6 Mechanical Properties conventional and developed material.

	Radial crushing strength at 573 K (MPa)	Hardness HRA	Density (Mg/m ³)
New material	>830	60	7.0
Current material	>780	60	7.2

とミクロ組織をそれぞれ Table 6 と Fig.9 に示す。機械的特性については、開発材が 1P1S、従来材が 2P2S で製造されるので、新材料の密度がやや低いにも関わらず、硬さはほぼ同等で圧縮強さは開発材が高い事が認められ、硬質相と基相との親和性が高い事が想定される。ミクロ組織では、Fe-Mo からなる基相はベーナイトとなっており、硬質相として、Fe-35% Mo-1.5%Si と、SKD11 相が観察される。

Fig.9 Microstructure of developed material.

Fig.10 Machining test by CNC lathe.

6 機械加工性について

バルブシートはバルブとの着座の精度を上げるため、シリンダーヘッドに圧入後、超硬等の工具で、面出しの加工を行うのが一般的である。このため高い耐摩耗性と共に、良好な機械加工性(被加工性)を有しなければならないと言う非常に困難な2面的特性を有しなければならない。従来材は Pb 含有のため被加工性は高い、今回新材料について被加工性を確保するために、焼結後、樹脂含浸をすることとした。次に被加工性を確認するために、CNC 旋盤を用いて、Fig.10 に示したようなバルブシートを模した円環状の試験片を旋盤に取り付け、工具ホルダーに WC 系の超硬工具(チップ)を取り付けて、バルブシート相当の試験片の内面を加工するという試験方法で被加工性を評価した。Fig.11 に従来材、開発材料の樹脂含浸無しおよび開発材料に樹脂含浸した材料の被加工性の実験結果を示す。開発材の焼結まま(樹脂含浸無し)の材料の被加工性は従来材より悪いが樹脂含浸により、従来材より向上する事が認められる。

7 実エンジンでの評価

7.1 実用領域の確認

以上述べて来た開発材は、耐摩耗のスクリーニング(選定)

Fig.11 Relationship tool wear and cutting distance.

を燃焼圧力の存在しない単体摩耗評価で行なっている事や、組成、製造工程その他が現行と大幅に異なるため、実エンジン(実機)環境での耐摩耗性を確認する必要があった。今回実機環境の中でバルブシートの摩耗に与える影響が大きいと考えられる①空燃費(A/F)、②燃焼温度、③燃焼圧に及ぼす影響について検討した結果、特に空燃費が高く(リーン燃焼)、且つ燃焼圧がかなり高い部分では、摩耗が進行する事が認められた。但しこのような領域で使うエンジンはまれであり、限界領域未満で使用するには、十分な耐摩耗性がある事が確認された。

7.2 実機耐久試験

最終の確認試験として、得られた新バルブシートと従来のバルブシートを7.1の適用範囲内で運転される実エンジンに取り付け、所定の回転数で所定の時間維持し、耐久試験を行なった結果の摩耗量をFig.12に示す。開発材自身の摩耗および相手バルブ(バルブフェース)の摩耗は現行材と同等である事が認められる。また耐久試験後の摩耗面観察の結果では硬質相の脱落や基地相の亀裂等は認められず、定常摩耗の形態を呈しており、良好と判断した。

8 ま と め

鉄系焼結合金製バルブシートのCoフリーによる環境負荷低減、経済性の改良を目的として、種々の基地成分と硬質粒子の組み合わせを検討した結果、次の特徴を持つ排気バルブシート用新材料を開発した。

- (1) 耐熱性、高温強度等に優れるFe-Mo基地中に、Fe-Mo-SiおよびJIS SKD11相当の硬質粉末を分散させると共に、その

Fig.12 Actual engine endurance test results.

配合量を最適化することにより、摩耗量低減が可能である。

- (2) A/Fおよび燃焼圧が極端に高い領域以外では、Coを含有した現行材と同等の耐摩耗性を有することができる。
- (3) Coフリーおよび1P1S化により、大幅な環境負荷低減とともに約35%のコスト低減を図る事が出来た。

文 献

- 1) T.Takahashi et al: "Development of Exhaust Valve Seat Inserts Material for High Performance Engines", JSAE Paper 20024310, (2002).
- 2) K.Suzuki, Y.Ikenoue, H.Endoh and M.Uchino: "New Sintered Valve Seats for Internal Combustion LPG Engines", Modern Development in Powder Metallurgy, 18-21(1988)157-170.
- 3) A.Fujiki and M.Kano: "New PM Valve Seat Insert Materials for High Performance Engines", SAE Technical Paper Series 920570, (1992).
- 4) A.Fujiki and A.Ishshibashi: "Characteristics of P/M Steel for Valve Seat Inserts", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 40 (1993)585-588.
- 5) H.Kawata, K.Hayashi, K.Ishii, K.Maki, A.Ehira and M.Toriumi: "The Development of a High Performance Exhaust Valve Seat Inserts", SAE Technical Paper Series 980328, (1998).
- 6) R.M.German: "Modern Development in Powder Metallurgy", THE IDENTIFICATION OF ENHANCED SINTERING SYSTEMS THROUGH PHASE DIAGRAM, 15(1985)253-273.
- 7) T.Ootani, N.Yahata, A.Fujiki and A.Ehira: "Impact wear Characteristics of engine valve and valve seat insert materials at high temperature", WEAR, 188(1995)175-184.
- 8) A.Fujiki: Dr. Thesis of WASEDA University, "Development of Production Process of PM Molybdenum Steels and Their Applications to Automotive Engines", (1997)121.