研 究

バルブシート用焼結モリブデン鋼の特性

藤木 章^{☆1}, 石橋 章義^{☆2}^{☆1} 日産自動車(株)総研材料技術部第3材料技術課, 〒230 横浜市鶴見区大黒町6-1.^{☆2} (株)リケン精機部品事業部技術開発部, 〒360 熊谷市末広4-14-1.

Characteristics of P/M Mo Steel for Valve Seat Inserts

Akira Fujiki^{☆1} and Akiyoshi Ishibashi^{☆2}^{☆1} Materials Development Section No 3, Materials Development Dept., Nissan Research Center NISSAN Motor Co. Ltd., 6-1 Daikoku-cho Tsurumi-ku, Yokohama 230.^{☆2} Engineering & Development Department, Precision Component Division, Riken Corporation, 4-14-1 Suehiro, Kumagaya 360.

Received February 12, 1993

Mechanical properties of PM alloy steels containing 5%Mo, 5%Ni, 5%Co and 6%Cr were investigated in order to develop an intake valve seat insert for automobile engines. After the rig wear test, corrosion test and actual engine tests, the new intake valve seat insert material was developed.

The material was 5% Mo PM molybdenum steel made through the transient liquid phase sintering, in which the copper phase is precipitated uniformly in the matrix. This material can be used for both leaded and unleaded gasoline engines.

1 緒 言

近年自動車エンジンに対する要求として、高性能化、高出力化、メンテナンスフリー化および低燃費化等が挙げられる。これらに伴って、部品に対する耐摩耗の要求は厳しく、特にバルブ・バルブシートを含む動弁系に対する耐摩耗性要求は特に厳しいものがある。これらに対応するために、焼結高速度鋼等のモリブデン、タングステン含有鋼の適応が検討されてきている¹⁾。著者らは既に、焼結高速度鋼へのFe-B添加による特性改善²⁾、銅溶浸による高密度化³⁾について報告した。さらに高速度鋼粉末を硬質相として用いる方法についても報告した⁴⁾。

一方、今回開発した各焼結モリブデン鋼の適合部位であるバルブシートは、国内での'70年代のガソリ

ンの無鉛化に伴い、耐摩耗性を向上させる必要があり、さらに合金設計の自由度の大きさと歩留まりの高さから焼結化が急速に進んだ部品であるが、従来材では従来のエンジンの通常の使用状況では問題ないが、高性能な新エンジン開発においては、耐摩耗性向上のために添加している硬質相が基地と十分拡散しないため摩耗やすかったり、あるいは硬質相の種類によっては基地と拡散しやすくして焼結温度の変動によっては、過剰拡散することによって、耐摩耗性が不十分になるといった場合があった。また潤滑のために行なっている鉛溶浸処理材もガソリン中の鉛の影響を受けやすく、高性能高有鉛ガソリン用バルブシートの場合では除外しなくてはならず、無鉛ガソリン・高有鉛ガソリンに対する共用化が進んでいなかった。

最近では粉末の製造技術の進歩がめざましく、高合金鋼系でも圧縮性の良い粉末が開発されてきている。今回は合金型(固溶型)・析出型の無鉛高有鉛共用焼結バルブシート材をめざし、種々のブレアロイ粉末(完全合金粉)を検討し、さらに潤滑成分として銅の分散析出を検討した。その結果、新たに焼結モリブデン鋼系吸気用焼結バルブシートを開発できたので報告する。

2 実験方法

実験は基地となる合金成分の検討と、基地中において潤滑の役目を果たす配合成分の分散方法の検討の2段階で行なった。

2.1 合金元素決定のための実験

2.1.1 試料作成

合金鋼粉としては、重量比で0.2~0.3% (以下特にことわりがないかぎりすべて重量%とする)の炭素を含む6%Cr, 5%Mo, 5%Coおよび5%Ni鋼粉を原料とし、これに共析成分になるように黒鉛を添加し、さらに、ステアリン酸亜鉛を加え637MPaの圧力で成形し、真空(0.1~1Pa)中で1200℃で60分間焼結した。焼結後ガス冷却しているの、後熱処理としては、硬さがHRCで90~100になるように、Co及びNi鋼は水焼き入れ焼き戻し、Mo及びCr鋼は焼き戻しのみを行なった。

2.1.2 摩耗評価試験

2.1.1で得られた各焼結鋼の摩耗評価試験をエンジンヘッドを模した摩耗試験機⁴⁾を用いて行なった。すなわち今回試作した各焼結鋼からバルブシートを作成し、模擬シリンダーヘッドに圧入し摩耗試験を行なった。摺動相手のバルブはFe-21%Cr-4%Ni合金を用いた。

2.1.3 耐食試験

一般に有鉛ガソリンには掃鉛剤とよばれるハロゲン系の化合物が含まれている。掃鉛剤は有鉛ガソリン中の鉛(アルキル鉛)がエンジンの燃焼室で燃焼して生じた酸化鉛を、より揮発性の高い物質に変えてエンジンの外へ排出し、酸化鉛の堆積を防ぐ作用がある。掃鉛剤は具体的には臭化エチレン・塩化エチレンが用いられており、これらはバルブ・バルブシート等を腐食させ、摩耗を促進する。そこで今回は簡易的にこれらのハロゲン系の物質に対する耐食性を調べる目的で、2.1.1で得られた各試料を20℃, 5vol% (約pH1)の希塩酸中に75hr浸漬しその重量減少を測定し、耐食性を評価した。

2.2 銅の分散手法に関する実験

バルブシートはシリンダーヘッドへ圧入した後に、バルブとのあたり面を加工するために、加工性は重要な要素であり、そのための潤滑材は必要である。また無鉛ガソリンでは、燃料中の鉛化合物による摩擦時の潤滑も期待できないため、そのための潤滑材も必要である。一般にはこれらを考慮して、鉛を溶浸することでも多く行なわれるが、高性能エンジンでは、有鉛ガソリン中の鉛と相互作用し、悪作用がある場合があるので⁵⁾、今回は銅を選択した。バルブシートではこの銅は通常、溶浸することが行なわれていて、特に高熱伝導が要求される排気系のバルブシートでは有用であるが、今回は吸気を目的としているためにその点は必要ない。また溶浸の場合には溶浸された比較的粗大な銅の部分が摩擦中に塑性流動し、摩耗する懸念があり、さらに経済性も考慮すると銅の配合は少ない方が有利であるので、本研究では少量の銅を分散析出させることを目的とした。

銅配合は2.1の結果より5%Mo鋼が特性が良かったのでこれを基本とした。即ち5%Mo鋼粉に銅粉を γ 相鋼の固溶限界内の5%加え、黒鉛は1.1%加え共析組成とした。さらにステアリン酸亜鉛を加え637MPaで成形し、その後650℃で脱ろうし、焼結は真空(0.1~1Pa)中で900~1300℃まで50℃間隔で各60min行ない、その後窒素ガス焼き入れを行なった。その後は700℃で60min保持後窒素ガス冷却を行なって試料とした。

2.3 機械的特性の調査

2.3.1 組織観察

2.2で得られた試料の金属組織観察を行い、気孔状況、銅の分散状況、炭化物の析出形態を観察した。

2.3.2 圧環強さ試験

2.2で得られた試料から圧環強さ試験片を作成し、従来の硬質相分散タイプのバルブシート材と比較して、常温から500℃までの圧環強さを測定した。

2.3.3 エンジン試験

2.2で得られた試料からバルブシートを作成し、有鉛・無鉛の各高性能テストエンジンで耐摩耗性を評価した。

3 実験結果及び考察

3.1 合金元素決定のための実験の結果

3.1.1 摩耗評価試験結果

Fig. 1に2.1.2で述べた摩耗試験の結果を示す。この

図から判るように、バルブシートの温度が250、350℃いずれの場合も5%Mo焼結鋼が高い耐摩耗性を示すことが認められた。また相手のバルブの摩耗についても、5%Mo鋼は6%Cr鋼とならんで摩耗量が少なく、攻撃性が低いことが認められる。5%Co鋼、5%Ni鋼はバルブへの付着物 (deposit)が多い。今回耐摩耗試験で用いているガス燃料では、燃料成分に起因する付着物は少ないと思われるので、これはバルブシート材がバルブに移着したのちに、酸化したものと考えられる。

3.1.2 耐食試験結果

Fig.2に2.1.3で説明した耐食試験の結果を示す。この図から判るように5%Mo鋼が最も優れた耐食性を示し、最も耐食性の良くない6%Cr鋼の約半分程度の腐食であった。

3.1.1および3.1.2の結果より5%Mo焼結鋼がこれらの系のなかで最も優れた特性を示したので、以後の試験片はこれを基材として選定することにした。

3.2 銅の分散手法に関する実験の結果

3.2.1 組織観察結果

Photo 1に2.2の各温度で焼結した試料のエッチング処理無しの組織を示す。Moを含有し、黒鉛を添加したために銅の融点以下でも液相が発生する可能性があるものと考えたが、この組織からは少なくとも1050℃までは銅は粉末のままで残存している。1100℃ではやや銅粉が溶融し始めた形態になっている。1150℃以上では銅が溶融し、組織内の気孔を経て均一に流出、分布している。この組織から推定すると銅は熱処理の段階で基体組織中に拡散しているのではなく、主として焼

気孔の内壁に存在しているのではないかと考えられる。1150℃以上では組織があまり変化無いので、経済性を考慮して、焼結温度は1150℃に設定した。

Photo2に硝酸アルコールで腐食した1150℃焼結の組

Materials Weight Loss by Corrosion (mg/cm²/Hr)

Test Conditions
Acid Concentration: 5 vol% HCl (approx. pH=1)
Acid Temperature : 20℃
Duration : 75hr

Fig.2 Corrosion resistance test results

A : Mo-Carbide
B : Precipitated Cu
C : Pore

	Chemical Composition (wt%)				Density (g/cm ³)	Hardness HRB
	Fe	Mo	Cu	C		
PM Mo steel	Bal.	4.7	5.0	1.2	7.1	97

Photo.2 Microstructure of P/M Mo steel for valve seat insert (etched by nital)

Test Conditions
Valve Material 21-4N (Fe-21Cr-4Ni)
Cam Rotation Speed 3000 rpm
Duration 3600 sec.(1hr)

Fig.1 Wear resistance test results

Photo.1 Effect of sintering temperature on microstructures of the P/M Mo steel (unetch)

Fig.3 Relationship between radial crushing strength of P/M materials and temperature

織を示す。元の鋼粉粒界に沿ってモリブデン炭化物が析出しており、組織形態的からこの部分は焼結中はCuを主体とするCu-Fe-C-Moの共晶液相であったものが、鋼粉の粒界に介在し、過渡的液相焼結が行なわれたと考えられる⁹⁾。銅はPhotolのエッチング無しの組織で見られたように均一に分散している。

3.2.2 圧環強さ試験結果

Fig. 3に今回開発した材料と従来の硬質相分散型(溶浸無し)の材料の室温及び高温の圧環強さを示す。本開発材はすべての温度で強さが高く、特に従来材が400℃以上で大幅に強さが低下するのに対して、本開発材は高強度を保っている。これは本開発材が過渡的液相焼結が行なわれたものであり、硬質相も含んでいないためと考えられる。バルブシート材という観点からは圧環強さは耐脱落や耐へたり性などを表わすもので、特に高温でも高いことが望ましく、本開発材はこの点でも優れているといえる。

3.2.3 エンジン試験結果

Fig. 4に無鉛ガソリン用エンジンでの摩耗評価試験の結果を示す。この従来材は圧環強さの試験で比較評価した硬質相分散材料である。このように今回開発した材料はそれ自体の耐摩耗性も高い上に相手バルブの攻撃性も低いことが認められる。Fig. 5に高有鉛ガソリンエンジンでの摩耗評価試験結果を示す。ここでの従来材は無鉛ガソリンでの比較に示した材料とは異なり、硬質相分散タイプではない、この結果から有鉛ガソリンの場合でも本開発材は高い耐摩耗性を示すことが認められる。

Fig.4 Endurance test results
(actual engine, unleaded gasoline is used)

Fig.5 Endurance test results
(actual engine, leaded gasoline is used)

4 結 言

- 1) 5%Mo鋼粉を主体として、共析組成となるように黒鉛を添加したのちに、5%銅粉を加え、1150℃で真空焼結し、銅を焼結中に基地に拡散させその後の熱処理で分散析出させることにより、耐摩耗性・耐食性・強さに優れた焼結Mo鋼を開発することができた。
- 2) 本材料は自動車用の内燃機関の吸気バルブシート材としてガソリンの有無鉛にかかわらず高い耐摩耗性を示し、実用化する事ができた。

謝 辞

本論文に対してご助言いただきました早稲田大学材料技術研究所渡辺尚教授に感謝の意を表わします。

文 献

- 1) Kishor M.Kulkarni:SAE Tech. Paper 860154.
- 2) 藤木, 馬木, 加納, 谷本: 粉体および粉末冶金, **35** (1988) 118.
- 3) 藤木, 有田, 野尻, 渡辺: 粉体および粉末冶金, **37** (1990) 214.
- 4) 藤木, 谷本, 石橋, 武村: 粉体および粉末冶金, **38** (1991) 27.
- 5) Akira Fujiki, Makoto Kano:SAE Tech.Paper, 920570.
- 6) R.M.German: Modern Developments in Powder Metallurgy, **15** (1985) 253~273.