

排気バルブ用ニッケル基耐熱合金の開発

Development of Nickel-base Superalloy for Exhaust Valves

萩原 好敏*

石田 正雄*

岡 智生*

Yoshitoshi Hagiwara Masao Ishida

Tomoo Oka

要 旨

排気バルブ用に、新しくニッケル基耐熱合金 HI 461 を開発した。

本合金は、従来のニッケル基耐熱合金に対し、同等以上の高温強度及び耐摩耗性を有するが、ニッケル含有量が低減されたため安価である。

排気バルブは、従来フェースに盛り金をした耐熱鋼製のものが大半であったが、本合金を用いることにより、低価格化に加え、高強度のため軽量化も可能となった。

本合金製の排気バルブは、無鉛及び低鉛ガソリンを使用する二輪車に、1990 年より量産適用されている。

ABSTRACT

A new nickel-base superalloy HI461 was developed for exhaust valves.

With its reduced nickel content, this new superalloy is less expensive yet offers greater strength and wear resistance at elevated temperatures as compared with the nickel-base superalloys previously developed.

Lighter weight and lower cost are another advantages of this new superalloy when it is used in place of hard-faced heat resistance steels.

Thus this new superalloy, applicable to both unleaded and low-leaded gasolines, was adopted in the exhaust valves of the production motorcycle engines in 1990.

1. ま え が き

1970 年以降大気汚染防止のため世界各国で進められているガソリンの無鉛化は、排気バルブ用耐熱合金への要求特性に変化をもたらした。即ち、無鉛ガソリンは、鉛腐食の問題を減らし、バルブフェースの摩耗の問題を新たに発生させた。

1978 年に始まったコバルト原料の価格高騰は、フェースに盛り金を必要としない高性能バルブ材料の採用を促した。高性能バルブ合金としては、ニッケル基耐熱合金の Inconel 751 合金等が知られており、一部の四輪乗用車に採用されてきた。

二輪車用の排気バルブは、SUH 35 または SUH 38 鋼にステライト (#6, #12) を盛り金したものが主流であり、ニッケル基耐熱合金を用いた排気バルブは、コスト高のため採用されていなかった。しかし、ここ数年二輪車で

は、エンジンの性能向上の要求が高まり、バルブ軸径のサイズダウンによる重量軽減が進められ、ニッケル基耐熱合金が一部の二輪車の排気バルブに採用された。

現在ニッケル基耐熱合金の中で最も使われている Inconel 751 は、高性能であるが、ニッケルを 70% も多量に含むため高価である。また、ニッケル量を低減した、例えば 60% ニッケル合金 (NCF 6018) は、Inconel 751 に比べては安価であるものの、未だ高価であり、更に低価格化が必要である。更に、ニッケル 50% 以下の低価格合金も開発されているが、耐摩耗性や高温強度が不足している。そのため、安価で耐摩耗性に優れた排気バルブ用材料の要望が高まっている。

我々はこれらの要求を満たすため、新しくニッケル基耐熱合金 (HI 461) を開発、それを用いて安価で軽量の二輪車の排気弁を開発し、現在量産車に適用している。

* 朝霞研究所

2. 開発の狙い

将来の二輪車エンジン用排気バルブ開発の方向は以下と考えられる。

- (1) 軽量化のため高強度材料を使用した細軸バルブ化が進む。
- (2) 無鉛ガソリンの使用が増えるので、従来以上の優れた耐摩耗特性が要求され、有鉛ガソリンを対象としていた耐鉛腐食性の要求は軽減される。
- (3) 生産性向上のためにフェース盛り金なしのバルブとなる。
そこで排気バルブとしての目標を次のように設定した。
- (1) 従来のバルブより 15% 以上軽く、10% 以上廉価となること。
- (2) 無鉛及び低鉛ガソリン使用での耐久性があること。
- (3) 現在のバルブ生産設備の大幅な変更を伴わない仕様であること。
従って材料の具体的設計要件は下記とした。
- (1) 700～900℃ の高温硬さは Inconel 751 合金以上であること。又、熱処理した後の常温での硬さは $H_{RC} 35$ 以上あること。
- (2) 650℃ から 800℃ での高温強度は Inconel 751 と同等以上であること。
- (3) 耐酸化鉛腐食性と耐酸化性は現在使用しているクロム-ニッケル系オーステナイト鋼と同等以上であること。
- (4) 材料コストは Inconel 751 の 30% 減であること。
- (5) 加工性は現在用いている鉄基耐熱鋼やニッケル基耐熱合金と同等であること。

3. 合金設計

Table 1 に HI 461 と既存の析出型耐熱合金の化学組成を示す。HI 461 の主成分組成は Fe-46%Ni-18%Cr で Inconel 751 に比較して、ニッケル含有量は 37% 減である。Table 2 にニッケル基合金の金属間化合物、炭化物及びマトリックス中のニッケルの理論計算量による構造解析を示す。

本合金の特徴は、炭素を高め合金組織中に炭化チタンを 1.4% 晶出させ、耐摩耗性及び高温硬さを従来のニッケル基合金より向上させた点にある。

炭素はチタンと結び付き 1.4% の炭化チタンを生成させるのに、0.27% 必要である。なお、炭化チタンの量は 3% を越えると鍛造性や靱性を害するので好ましくない。

Table 1 Nominal chemical composition

	Composition (weight %)								
Material	C	Si	Mn	Ni	Cr	Fe	Ti	Al	other
Hi 461	0.27	0.02	0.01	46	18	30	4.0	1.2	0.004 B
Inconel 751	0.05	0.10	0.1	72	16	7	2.3	1.2	1.0 Nb
60Ni alloy	0.08	0.20	0.2	60	18	17	2.5	1.0	0.9 Nb 0.004 B
40Ni alloy	0.06	0.15	0.6	40	19	37	2.75	0.65	0.010 B
21 – 4N (SUH 35)	0.53	0.35	9.0	4	21	Bal.	—	—	0.4 N
21 – 11P (SUH 38)	0.30	0.50	1.2	11	20	Bal.	—	—	0.2 P 2.1 Mo 0.005 B
SUH 3	0.40	2.0	0.6	—	11	Bal.	—	—	1.0 Mo
SUH 11	0.50	1.5	0.6	—	8.5	Bal.	—	—	—

Table 2 Structural analysis of Ni-base Superalloys

Material	Theoretical amount (weight %)					
	Intermetallic Compound				Carbide	Ni in matrix
	Ni ₃ Al	Ni ₃ Ti	Ni ₃ Nb	γ' Ni ₃ (Al,Ti,Nb)	TiC	NbC
HI 461	9.0	13.6		22.6	1.4	27.5
Inconel 751	9.0	10.8	0.66	20.4		0.87 55.3
60Ni alloy	7.5	11.7	0.81	20.0		0.70 43.8
40Ni alloy	4.9	11.7		16.6	0.3	26.6

クロムは合金に耐酸化性を付与するのに不可欠の元素である。エンジンバルブ用としての耐酸化性を保証するためには最低 15% のクロム量が必要であるが、20% を越えると組織が不安定になり、シグマ相を生成し易くなるため 18% とした。

ニッケルはオーステナイト基地と Ni₃(Al, Ti) のガンマプライム析出強化相を構成する基本元素である。十分な量のガンマプライム相を析出した上で、なお安定なオーステナイト基地を保つために必要なニッケルの最小含有量は 44% であるが、量産での制御を考慮に入れて 46% とした。

チタンは本合金において、炭素と結合して炭化チタンを生成する一方、残部はアルミと共にニッケルと結びついてガンマプライム相を析出させ高温強度を高める。

アルミは安定なガンマプライム相を析出させて目標の高温強度を得るために不可欠な元素であるが、多いと熱間加工性を低下させる。ガンマプライム相中のチタンとアルミの原子比は、強度とガンマプライム相の安定性の点から 6:4 程度が最も望ましく、またガンマプライム相の量は、高温強度と熱間加工性の点から基地に対して

23 原子% 程度が最適である。これらを考慮して、アルミ量を 1.2%、チタン量を 4% とした。

少量のボロンは強度低下を招くイータ相 (Ni_3Ti) の析出を抑える効果があるため 0.004% 添加した。

4. 熱 処 理

HI 461 の熱処理特性を Fig. 1、2、3 に示す。標準の熱処理は溶体化と時効の 2 段階からなる。

溶体化温度は Inconel 751 及び SUH 3 と同じ 1040℃ で良い。時効時間は、Inconel 751 の 4 時間に対し SUH 3 と同じ 1 時間で十分である。HI 461 の熱処理は SUH 3 を用いた吸気バルブと同じ炉のできるため、Inconel 751 よりも熱処理コストが安くなっている。

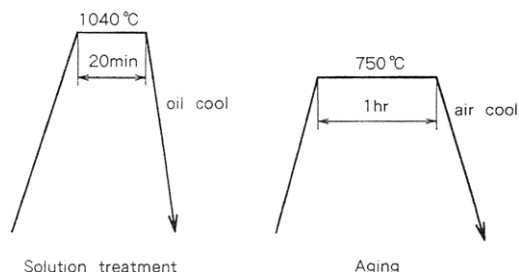


Fig. 1 Heat treatment diagram of HI 461

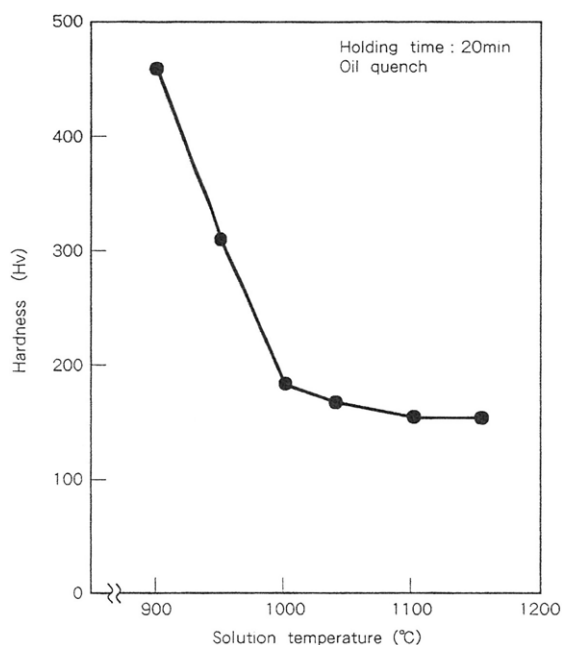


Fig. 2 Hardness of HI 461 after solution treatment

5. 高 温 で の 機 械 的 性 質

5.1. 高温硬さ

高温硬さはパルプフェースの耐摩耗性を示す重要な特性値である。Fig. 4 に HI 461 の室温と高温の硬さを、コバルトベースの盛り金材であるステライト #6 やニッケル基耐熱合金である Inconel 751 と対比して示す。HI 461 は常温と高温の両方で Inconel 751 以上の硬さ特性が得

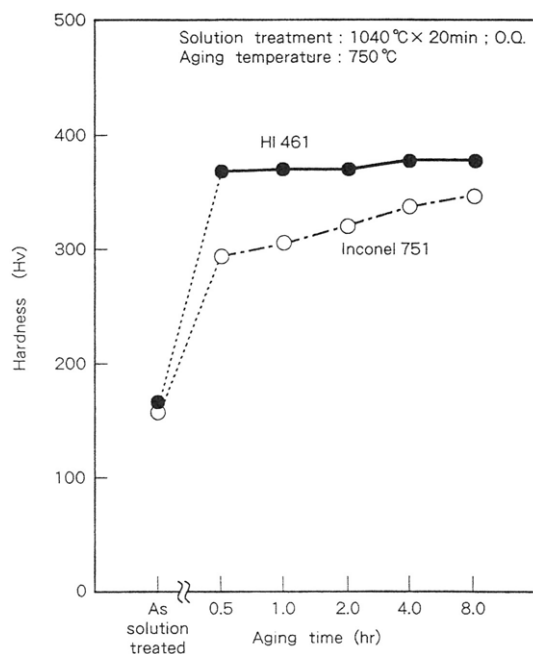


Fig. 3 Hardness after aging treatment

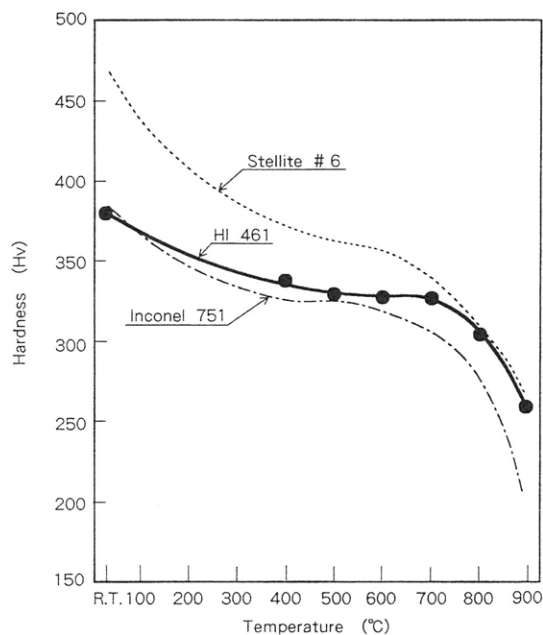


Fig. 4 Hot hardness

られた。特に、バルブフェースの温度である 600℃ 以上の高温硬さが優れ、800℃ 以上ではステライト # 6 と同等の性能である。

従って、HI 461 を用いた排気バルブは、フェース盛り金なしでも、無鉛ガソリン使用によるフェースの摩耗に耐える高いポテンシャルを持つと言える。

5.2. 引っ張り強さ

引っ張り強さはバルブ首部の静的強度を示す特性値である。Fig. 5 に HI 461 の常温と高温の引っ張り特性を耐熱鋼や他のニッケル基耐熱合金と対比して示す。HI 461 は耐熱鋼に対し 700~800℃ の高温領域で約 2 倍の強度を有し、Inconel 751 と同等以上の強度特性が得られた。

5.3. クリープ破断強度

クリープ破断強度は高温で長時間使用された時のバルブ首部の強度を示す特性値である。Fig. 6 に 800℃ でのクリープ破断強度の結果を示す。HI 461 は Inconel 751 より劣るが 40% ニッケル合金より優れ、耐熱鋼に対しては 1.3 倍のラプチャー強度を持っている。

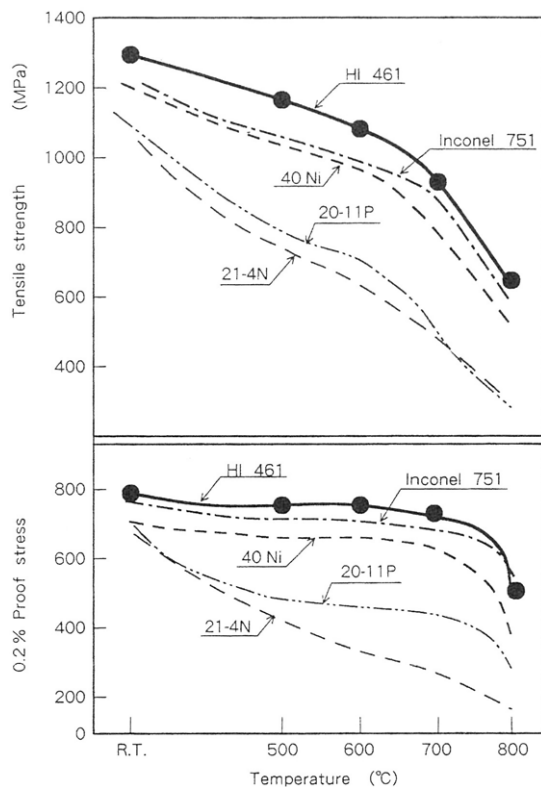


Fig. 5 Tensile properties at elevated temperature

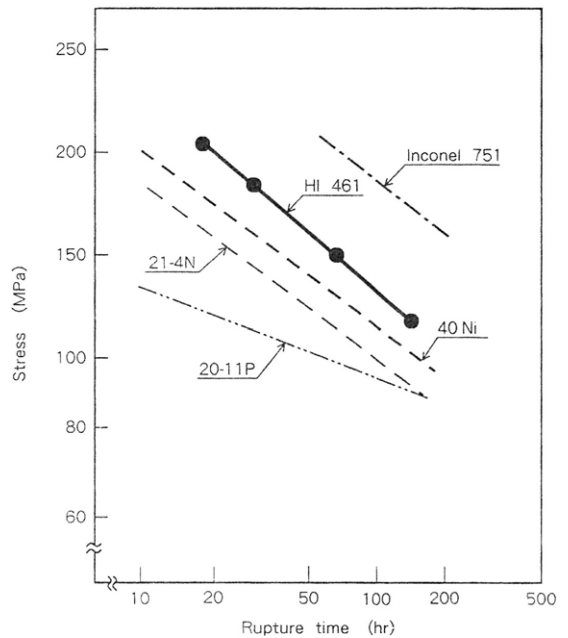


Fig. 6 Creep-rupture strength at 800°C

5.4. 疲労強度

高温疲労強度はバルブ首部の疲労強度を示す最も重要な特性値である。Fig. 7 に 800℃ における回転曲げ疲労試験の結果を示す。HI 461 の強度は、耐熱鋼に対し約 1.5 倍で、他の低ニッケル基耐熱合金より優れ、ほぼ Inconel 751 と同等である。

従って、HI 461 バルブは耐熱鋼バルブに対して軸径を小さくすることが可能で、Inconel 751 と同等の軽量化が達成できる。

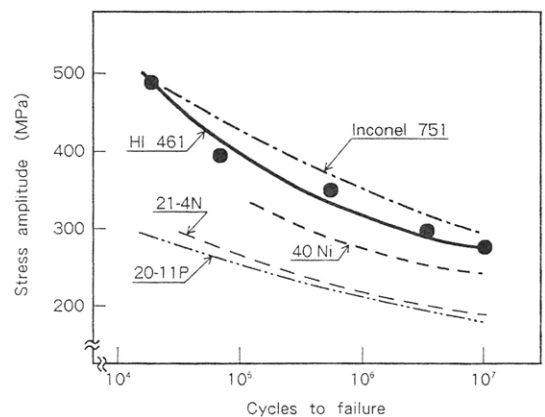


Fig. 7 Fatigue strength at 800°C

6. 高温耐食性

6.1. 鉛腐食

鉛腐食は加鉛ガソリンの燃焼で生じる酸化鉛デポジットによりバルブ傘部全体が腐食し、フェース部吹抜けに至る重大な現象である。Fig. 8と9に鉛腐食試験の結果を示す。

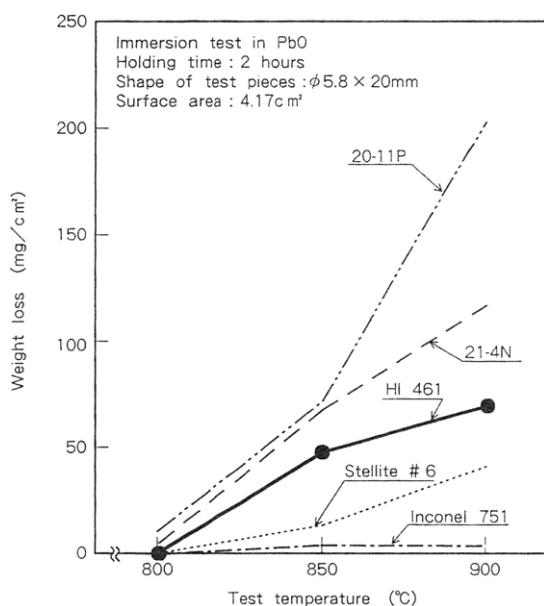


Fig. 8 Resistance to PbO corrosion

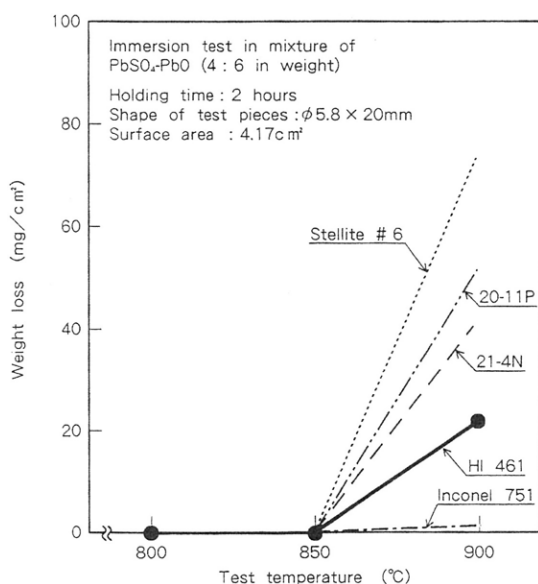


Fig. 9 Resistance to PbO-PbSO₄ corrosion

HI 461の耐酸化鉛腐食性はInconel 751と比較するとNi含有量に比例して低下しているが耐熱鋼よりはるかに優れており、低鉛ガソリンの使用に対し十分な対食性を持っていると言える。

尚、Fig. 10に鉛腐食テスト後のバルブの外観と組織を示す。

6.2. 酸化

バルブの酸化はアブレップスケールを生じ、摩耗を増加させる。Fig. 11に800℃の大気中で400時間加熱した後の酸化増量を示す。HI 461の耐酸化性は他のニッケル基合金とほぼ同等であり、耐熱鋼より優れている。

7. 物理的性質

Fig. 12に熱膨張係数を、Fig. 13に熱伝導率を、Table 3に密度を示す。熱膨張係数及び密度はInconel 751と耐熱鋼の中間的な性質を示す。熱伝導率は小さいが、実用上の問題とはならない。

Material	External appearance	Microstructure of surface
HI 461		
Inconel 751		
20-11P hard-faced with Stellite		

Fig. 10 Valves after lead oxide corrosion test (PbO, 850°C × 2Hr)

8. 二輪車用排気バルブへの適用

8.1. 排気バルブの軽量化

排気バルブの軽量化手法はいくつかあるが、二輪車のバルブ軸径は大多数が4.5mmから5.5mmの小径であり、中空弁のための穴加工は困難である。従って実際に可能な手法は、軸径のサイズダウンである。

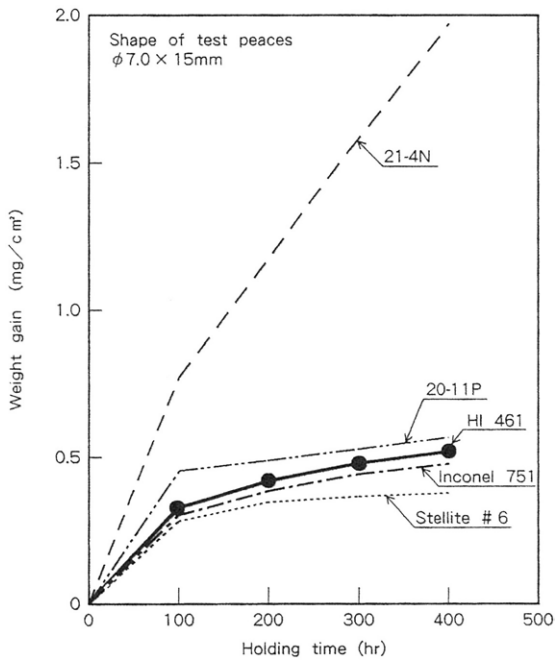


Fig. 11 Oxidation resistance at 800°C

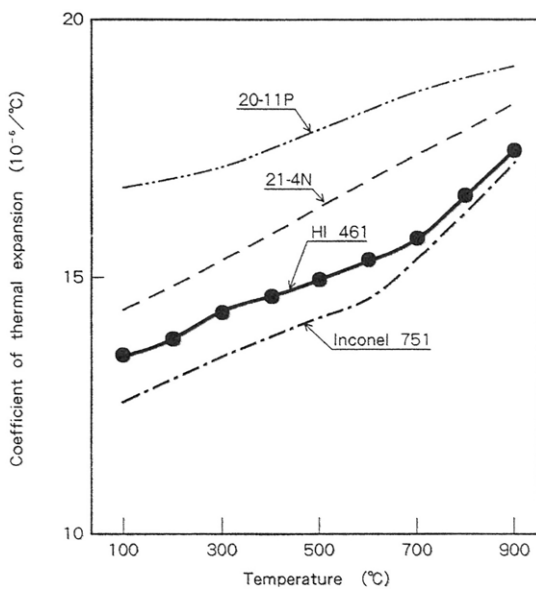


Fig. 12 Coefficient of thermal expansion

Table 3 Density

HI 461	Inconel 751	60 % Ni alloy	21 - 4N	20 - 11P
7.9	8.5	8.3	7.7	7.9

(g/cm³)

Fig. 14 に HI 461 を用いた排気バルブの細軸化による軽量化率を、理論上可能な上限値と実際に達成した値の比較で示す。軸径 5mm 以下のバルブでは 15% 以上の軽量化率を達成している。また、軸径 6mm 以上については中空化による軽量化率もあわせて示す。

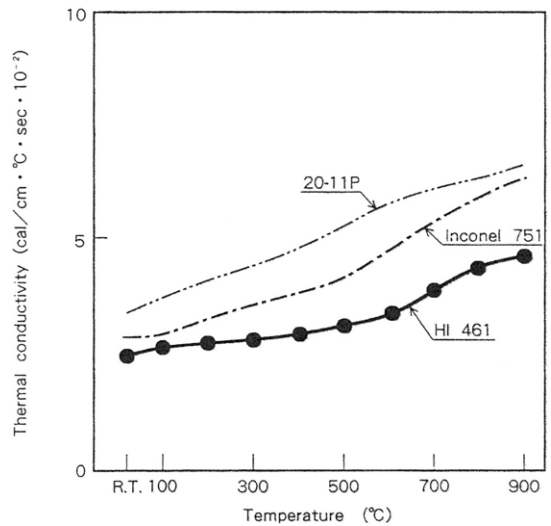


Fig. 13 Thermal conductivity

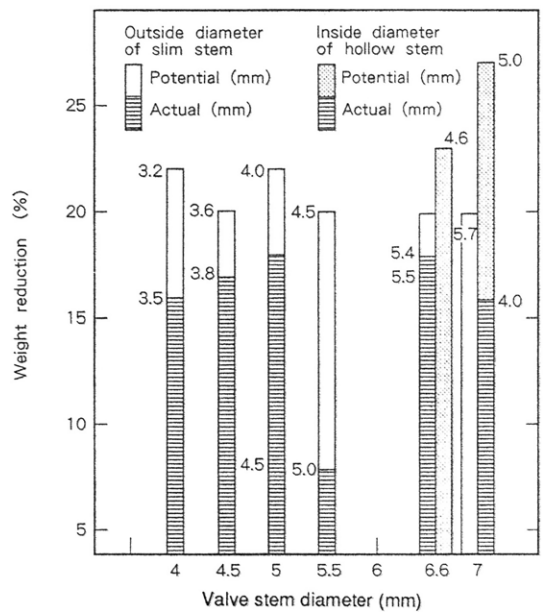


Fig. 14 Weight reduction of exhaust valves

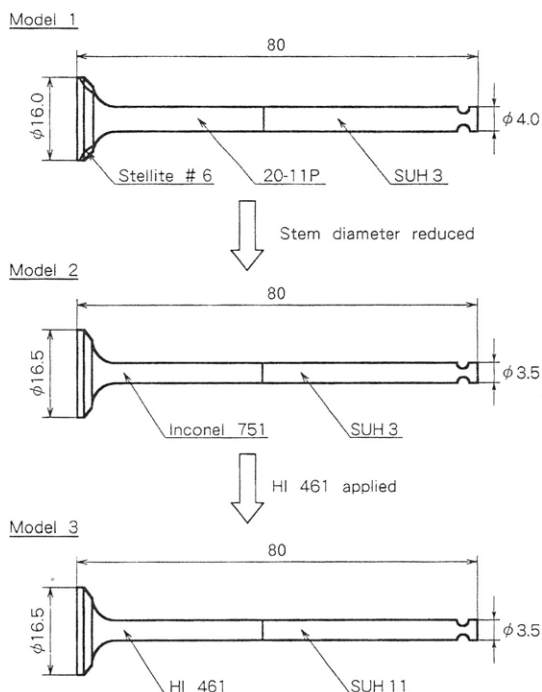


Fig. 15 Reduction of valve stem diameter and application of HI 461 to exhaust valves

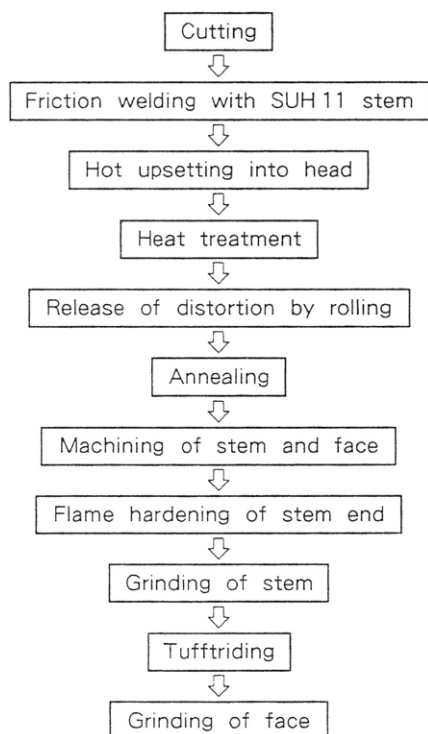


Fig. 16 Fabrication process of exhaust valves

Table 4 Weight and cost reduction ratios of exhaust valves

Valve material	Weight (g)	Cost ratio (%)
	Weight reduction ratio (%)	Cost reduction ratio (%)
20-11P (with stellite)	11.2	100
Inconel 751	9.2	88.5
	- 17.9	- 11.5
HI 461	9.2	86.7
	- 17.9	- 13.3

8.2. 排気バルブへの適用例

本合金を使用したバルブの例を Fig. 15 に示す。従来、量産車のバルブ軸径は 4.0 mm が最小であったが Inconel 751 の適用により 3.5 mm まで可能になった。細軸化による軽量化率と HI 461 の適用によるコスト低下率を Table 4 に示す。17.9%の軽量化と 13.3%のコスト低減が達成された。

その製造工程を Fig. 16 に示す。HI 461 合金の鍛造、SUH 11 との摩擦溶接は、共に Inconel 751 と同じで問題はない。しかし、細軸化に伴い摩擦溶接条件と研磨加工精度には工夫が必要である。

Fig. 17 に組織写真を示す。ミクロ組織はバルブ傘内にて均質であり、安定している。

Fig. 18 に溶接部強度を示す。HI 461 の溶接部は Inconel 751 を上回る強度を有する。

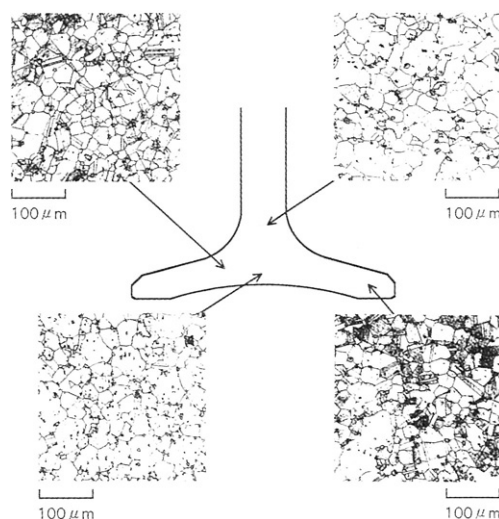


Fig. 17 Microstructure of HI 461 in an actual exhaust valve

8.3. 耐久試験結果

Table 5 にベンチテスト条件を示す。

Fig. 19 にベンチテストでのフェース摩耗量を示す。

HI 461 は無鉛低鉛ガソリンに対し、ステライト # 6 や Inconel 751 と同等以上のフェースの耐摩耗性を有する。

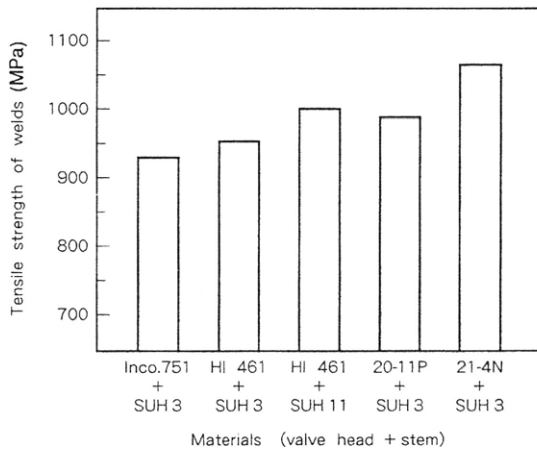


Fig. 18 Tensile strength of welds

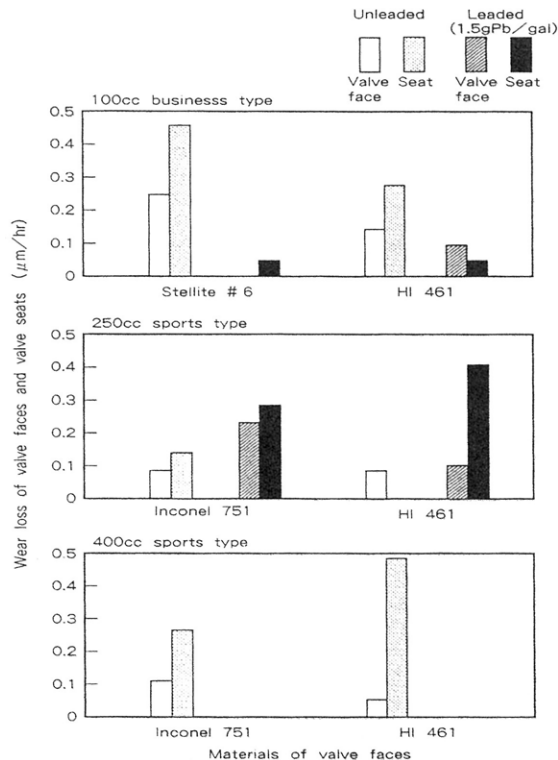


Fig. 19 Wear loss of exhaust valve faces and valve seats in bench tests

Table 5 Engine specification and condition of bench test

Engine spec and test condition	Type of motorcycle		
	100cc business	250cc sports	400cc sports
Engine specification			
Displacement (cm ³)	100	250	400
Cylinder layout	Single	In-line 4	In-line 4
Number of valves	Intake 1 Exhaust 1	Intake 2 Exhaust 2	Intake 2 Exhaust 2
Materials of exhaust valve face	Stellite # 6 and HI 461	Inconel 751 and HI 461	Inconel 751 and HI 461
Materials of exhaust valve seat	Iron base sintered alloy	Iron base sintered alloy	Iron base sintered alloy
Output (kW/rpm)	5.5/8000	34.6/15000	46.3/13000
Torque (N·m/rpm)	17.2/6000	22.6/11000	39.0/10000
Condition of bench test			
Engine speed (rpm)	8500	13500	10400
Load	Full	Full	Full
Duration (hr)	200	200	200
Gasoline	Unleaded Leaded (1.5g Pb/gal)	Unleaded	Unleaded

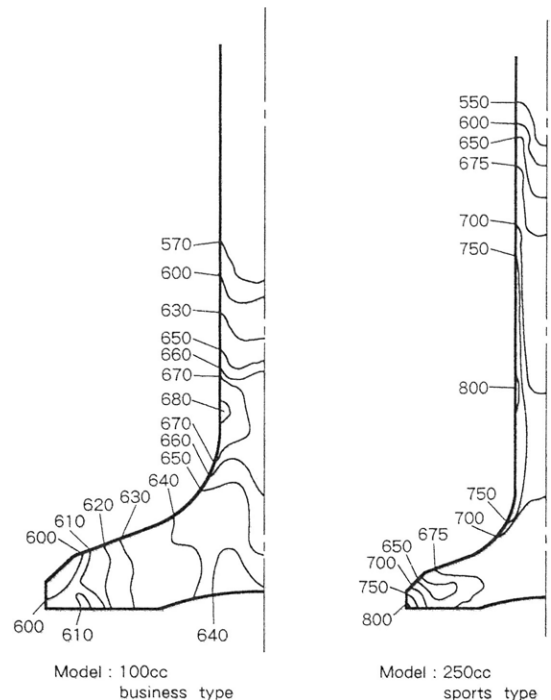


Fig. 20 Valve temperature in bench test (°C)

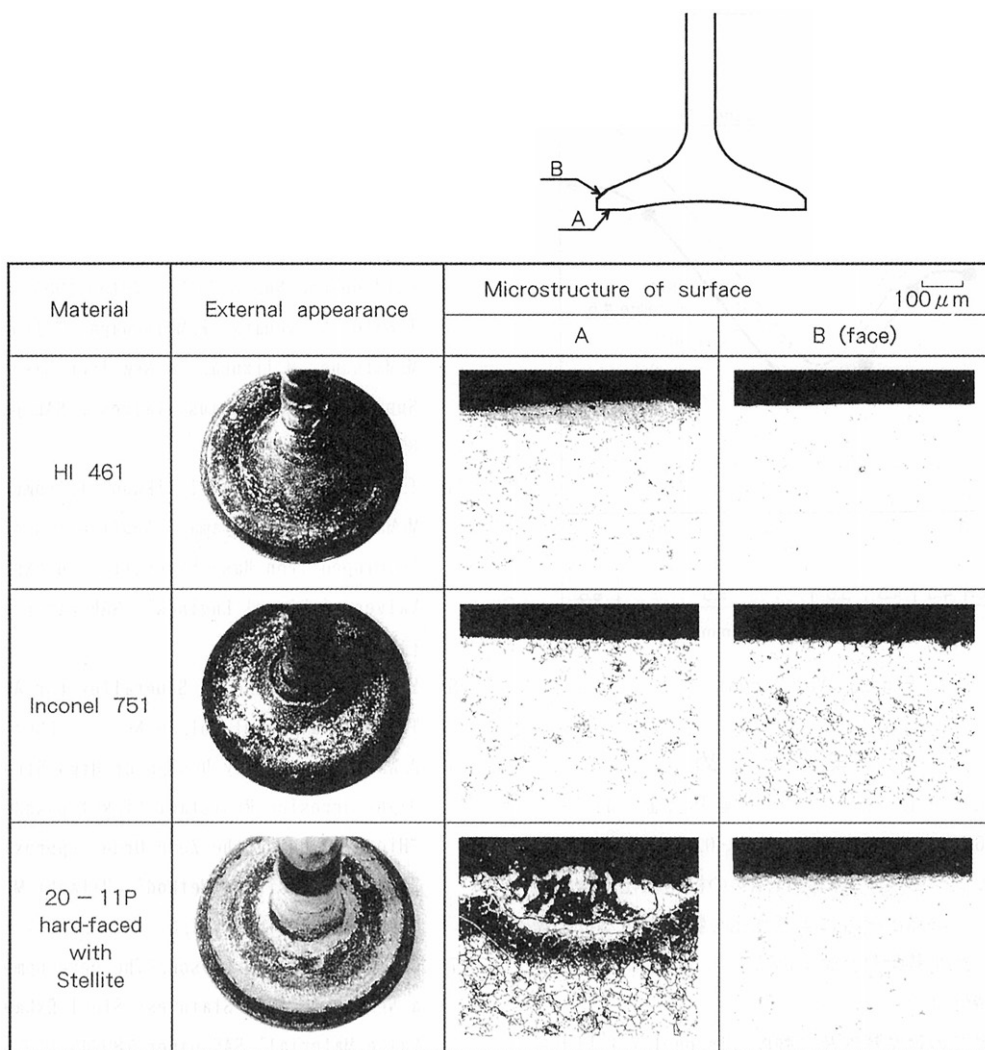


Fig. 21 Valves after bench test using leaded gasoline (1.5gPb/gal)

Fig. 20 にベンチテストでのバルブ温度を示す。高温強度が要求されるバルブ首部の温度は 680～800℃、耐摩耗性が要求されるバルブフェースの温度は 600～700℃である。

Fig. 21 にベンチテスト終了後のバルブの外観とマイクロ組織を示す。HI 461 は 1.5gPb/gal の加鉛ガソリンの使用に対し十分な耐腐食性を有する。

8.4. コスト

Fig. 22 にニッケル量による材料費の変化を示す。これは Inconel 751 を 1.0 とした時のコストレシオで表している。Fig. 23 に各種仕様によるコスト比を示す Inconel 751 を用いた重量 10g のバルブを 1.0 とした時のコストレシ

オで表している。軸径 5.5mm 以下では HI 461 に、6.6mm 以上ではフェース盛り金した耐熱鋼にメリットがある。

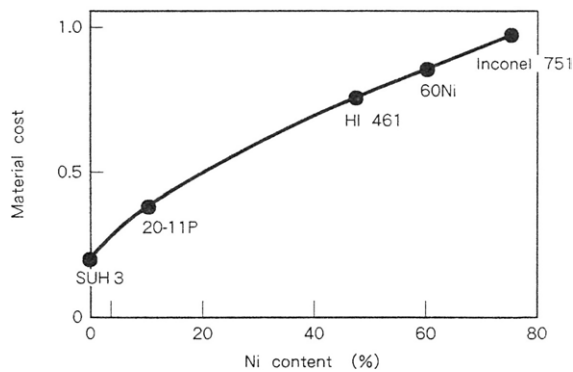


Fig. 22 Material cost

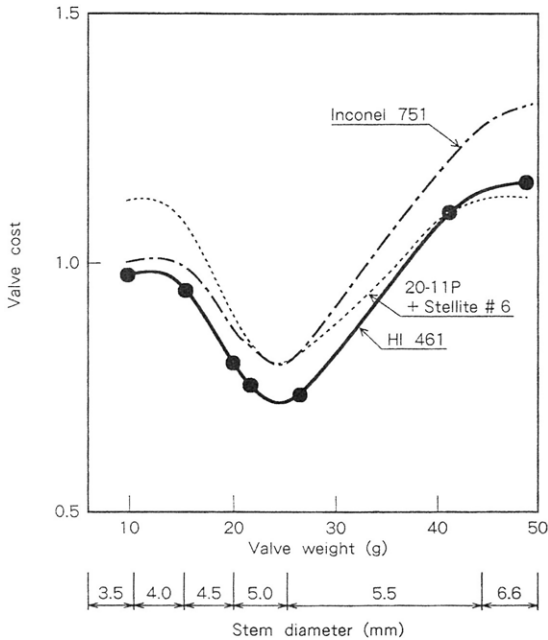


Fig. 23 Valve cost

9. ま と め

- (1) 開発した新しい排気バルブ用耐熱合金 (HI 461) は Fe-46Ni-18Cr-4Ti-1Al-0.3C-0.004B を基本生成とし、ガンマプライム $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Al})$ の析出強化と微細な炭化チタンの晶出分散による強化を特徴とする析出硬化型ニッケル基耐熱合金である。
- (2) その特性は、
 - 1) 高温での耐摩耗性及び強度は Inconel 751 以上である。
 - 2) 耐酸化鉛腐食性は SUH 38 以上である。
 - 3) 無鉛及び 1.5gPb/gal 以下の低鉛ガソリンの両方が使用できる。
- (3) 本合金を用いた排気バルブは、従来のステライトでフェース盛り金した耐熱鋼仕様に対し、重量が 18% 軽くコストを 13% 低減できる高性能な二輪車用排気バルブとして、1990 年に CBR 250RR にて初めて量産適用され、現在ではオンロードスポーツ系のほぼ全機種に適用されつつある。

10. 謝 辞

本合金の開発において共同開発メーカーとして日立金属(株)、排気バルブの量産開始に対し日鍛バルブ(株)の方々に多大なるご協力を頂いたことに感謝の意を表します。

参 考 文 献

- (1) S. Isobe, K. Matsunaga, Y. Takagi, N. Sato, "Superalloy for Exhaust Valves", Japanese Patent Application Laid-opened No.60-46343 (46343/1985)
- (2) R. Watanabe, Y. Takagi, "Nickel-base Superalloy for Exhaust Valves", Japanese Patent Application Laid-opened No.60-70155 (70155/1985)
- (3) T. Kato, N. Uyehara, K. Matsunaga, T. Isomura, M. Matsuno, M. Iizuka, "A New Iron-Base Superalloy for Exhaust Valves", SAE paper 810032 (1981)
- (4) T. Kato, M. Fujikura, T. Iikubo, T. Isomura, M. Matsuno, H. Hirayama, "Application of a Newly Developed Iron-Base Superalloy to Exhaust Valves of Diesel Engines", SAE paper 830253 (1983)
- (5) Y. Hagiwara, "Trend of Superalloy for Automobiles", The Special Steel Vol.39 No.10 (1990)
- (6) R. Watanabe, "Alloy Design of High Strength, High Corrosion Resistant Nickel-based Alloy, "Hicory", Using the Zero-Order Approximation Phase Synthesizing Method", Hitachi Metals Technical Review, Vol.3 (1987), 2, P.7
- (7) L. F. Jenkins, J. M. Larson, "The Development of a New Austenitic Stainless Steel Exhaust Valve Material", SAE paper 780245 (1978)
- (8) S. B. Caird, D. M. Trela, "High Temperature Corrosion-Fatigue Test Method for Exhaust Valve Alloys", SAE paper 810033 (1981)

■ 著 者 ■



萩原 好敏



石田 正雄



岡 智生