

排気バルブ用低ニッケル耐熱合金の開発

Development of Low-Nickel Heat-Resistance Alloy for Exhaust Valves

佐藤 克明* 坂 勉*

Katsuaki SATO Tsutomu SAKA

大野 丈博** 野田 俊治***

Takehiro OHNO Toshiharu NODA

要 旨

排気バルブ用に、無鉛ガソリン専用品材として、従来のニッケル基耐熱合金に対し、ニッケル含有量を低減した耐熱合金 NCF3015 を開発した。

本合金は、高温強度と長時間使用後の組織の安定性に優れた材料である。この特性は、低ニッケル化に伴う強度低下をガンマプライム生成量の増加で補うと共に添加元素の最適化を図ることにより得られた。

本合金を用いた排気バルブは、1996 年式の Logo より量産適用されている。

ABSTRACT

A reduced nickel content heat-resistant alloy NCF3015 was developed to replace the nickel-base superalloys for exhaust valves applicable to unleaded gasoline only.

This alloy has superior high temperature strength and microstructural stability after long term use. This was obtained by increasing the amount of gamma-prime phase and optimizing additional elements.

This alloy has been employed in the exhaust valves for Logo at 1996 model.

1. まえがき

エンジンの排気バルブは、高温高压の燃焼ガスをシールする役を持ち、シール性が損なわれると出力低下やエンジンの機能停止を引き起こす重要な部品である。排気バルブ材には、機能上、高温時の強度と耐摩耗性および燃焼生成物（硫化物、酸化鉛）における耐腐食性が要求される。

一般的に、四輪車用の排気バルブには、高 Cr-Mn 耐熱鋼である 21-4N (SUH35) 鋼が多く用いられているが、この材料は、高温での強度・硬さが十分でないため、高性能エンジンに於いては必要に応じて、バルブフェース面に盛り金を施したり、ニッケル基耐熱合金を用いている。

ホンダに於いても四輪車の排気バルブ材料は、1979 年以降一貫してニッケル基耐熱合金を採用しており、その時代のニーズに応じた排気バルブ材料を開発して来た。近年は、Inconel 751 のコスト低減を狙った 60Ni-18Cr 材^{1)~3)} が広く使用されていた。

1990 年代も半ばに入ると、自動車に対して、より一層の安全・環境・省資源などの社会的要求が高まり、バルブ材に対しては、機能面よりもむしろコスト低減が要求されて来た。従来、耐鉛腐食性からニッケルの低減が不可能であったが、ガソリンの無鉛化が一段と進んだことから、無鉛専用とすることにより、ニッケルの低減が可能となった。ニッケル 50% 以下の耐熱合金は、多く開発されているが、何れも高温強度に優れるものの、長時間加熱後の組織の安定性が不足していた。

* 栃木研究所

** 日立金属 (株)

*** 大同特殊鋼 (株)

我々はこれらの要求を満たすため、省資源・低コスト化から、高価なニッケルを低減しながら高温疲労強度と長時間使用後の安定性に優れたNCF3015耐熱合金を開発した。

2. 開発の狙い

ホンダの四輪車用排気バルブに、ニッケル基耐熱合金を採用して来た理由は以下の通りである。

- (1) バルブフェース部の盛り金が不要。
 - (2) 高温強度に優れ、バルブシステムの細軸軽量化が可能。
 - (3) 耐食・耐酸化性に優れる。
- (無鉛／有鉛共用材である。)

今回は、低ニッケル化を図る上で、排気バルブに要求される特性を再度検討し、以下の条件で開発を行うこととした。

- (1) 従来、排気バルブ材は、無鉛／有鉛共用を前提としていたが、無鉛ガソリンの使用が増えており、今後もより一層ガソリンの無鉛化が予測されることから、無鉛専用材とする。
- (2) 材料特性については、将来、現行材以上の高強度化ニーズは、低いものと予想されることから、現行排気バルブの要求を満たす強度レベルとする。

これらを踏まえ、材料の具体的開発目標は下記の様に定めた。

- (1) 高温硬さ HV200 以上 (at 800℃)。
- (2) 800℃で400時間加熱後の高温疲労強度が¹147MPa以上 (at 800℃ 10⁶ サイクル)。
- (3) 800℃で400時間加熱後の衝撃値が 49J/cm² 以上 (at R.T)。

3. 合金設計

NCF3015材の特徴は、アルミニウムを高めガンマプライム相の生成量を増やすことにより、組織の安定性を損なうことなく、高強度を達成した点である。

Table 1に開発材と既存の析出硬化型耐熱合金の化学組成を示す。Table 2に固溶化時効後のニッケル基合金のガンマプライム相、マトリックス中のニッケルの理論計算量を示す。

Table 1 Nominal chemical composition

* NCF3015-H (日立金属開発材)
NCF3015-D (大同特殊鋼開発材)

Material	Composition (weight %)									
	C	Si	Mn	Ni	Cr	Fe	Ti	Al	Nb	other
NCF3015-H	0.03	0.10	0.10	32	15	47	2.6	1.9	0.7	0.70Mo 0.004B
NCF3015-D	0.03	0.10	0.10	32	16	47	2.7	1.2	0.8	0.004B
Inconel 751	0.04	0.10	0.10	72	16	7	2.4	1.2	1.0	
60Ni-18Cr	0.05	0.10	0.10	60	18	17	2.5	1.0	1.0	0.004B
40Ni-15Cr	0.03	0.10	0.10	40	15	37	2.4	1.6	1.0	0.004B
21-4N (SUH35)	0.58	0.16	9.0	4	21	Bal.	—	—	—	0.4N
21-11P (SUH38)	0.32	0.31	1.0	11	21	Bal.	—	—	—	0.2P 2.0Mo

Table 2 Structural analysis of Ni-base superalloys

Material	Theoretical amount (atomic %)	
	γ' Ni ₃ (Al, Ti, Nb)	Ni in matrix
NCF3015-H	28.5	21.1
NCF3015-D	23.6	16.3
Inconel 751	23.4	68.3
60Ni-18Cr	20.3	52.4
40Ni-15Cr	28.5	23.6

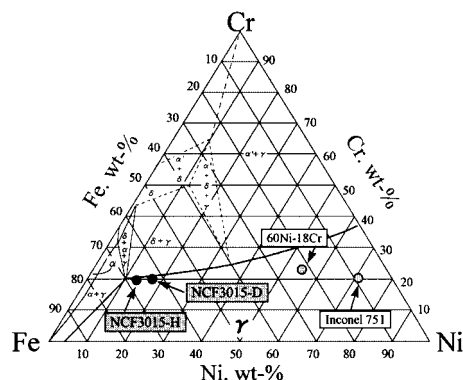


Fig.1 Phase diagrams of matrix after heat treatment at 800°C

Fig.1にマトリックスの固溶化時効後の三元状態図での位置付けを示す。ニッケル量を下げて、耐酸化性を保ちながらオーステナイト単層領域を狙うと図中に示す位置となる。

ニッケルはオーステナイト基地とガンマプライム相を構成する基本元素である。ニッケル量は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最小含有量を30%とした。

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。多量に添加すると、シグマ相を生成し易く、組織が不安定になるため、エンジン用バルブ材としての耐酸化性を考慮し15%とした。

チタンはアルミニウムと共にニッケルと結び付いてガンマプライム相を析出させ高温強度を高める。

アルミニウム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、添加量の増加に伴って熱間加工性を低下させるため過度の添加は不可とされてきた。今回、このアルミニウムの添加増量の検討を行い、ある成分領域のみ熱間加工が可能となることが判った。この結果、添加量を1.9% (NCF3015-H)、1.2% (NCF3015-D) とした。この高いアルミニウム量は、高温加熱時に表面に選択的に Al_2O_3 を生成し耐酸化性の向上にも付与する。

ボロンは強度低下を招くイータ相の析出を押さえる効果があるため0.004%添加した。

4. 機械的性質

4. 1. 高温硬さ

高温硬さはバルブフェースの耐摩耗性を示す重要な特性値である。Fig.2にNCF3015（以下開発材と記す）の室温と高温の硬さを示す。開発材は800℃の高温において目標を超えるHV260以上の硬さが得られた。

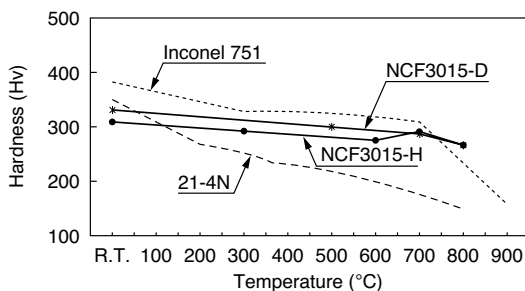


Fig.2 Hot hardness at elevated temperature

4. 2. 引張り強さ

引張り強さはバルブ首部の強度を支配する特性値である。Fig.3に開発材の室温と高温での引張り特性を示す。開発材の強度は、Inconel 751と比較するとニッケル含有量の低下に伴い、高温側の強度は低下している。

4. 3. 疲労強度

高温疲労強度はバルブ首部の疲労強度を支配する最も重要な特性値である。Fig.4に800℃における回転曲げ疲労試験の結果を示す。開発材の高温疲労強度は196MPa以上の強度が得られた。これは、ガンマプライム相の析出量を増加させた効果によるものである。（開発材は800℃で400時間加熱後の疲労強度を示す）

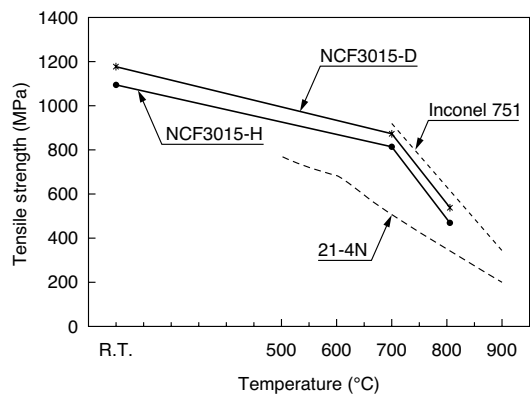


Fig.3 Tensile properties at elevated temperature

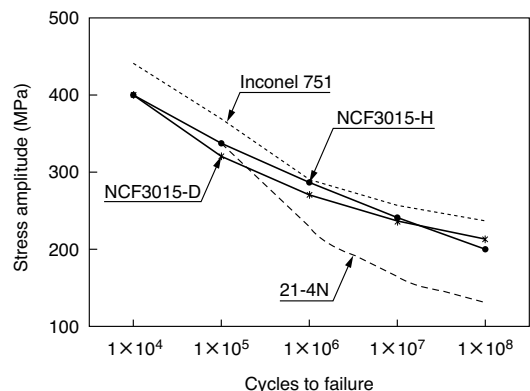


Fig.4 Fatigue strength at 800°C

5. 組織の安定性

5. 1. 衝撃値

衝撃値はバルブ首部の靱性を示す特性値である。

組織の安定性に欠けると、高温で長時間使用後の衝撃特性が低下し、オーバレブ（過回転）時にバルブ折損等が心配される。Fig.5に800℃で400時間加熱後の衝撃値を示す。開発材は、Inconel 751 以上の高靱性が得られた。したがって、NCF3015は高温長時間加熱後の組織の安定性に優れている。

5. 2. 組織

Fig.6に固溶化時効熱処理後と800℃で400時間加熱後の組織写真を示す。（×400）

開発材は、何れも800℃で400時間加熱に於いて、強度劣化を及ぼす析出物の生成は見られない。

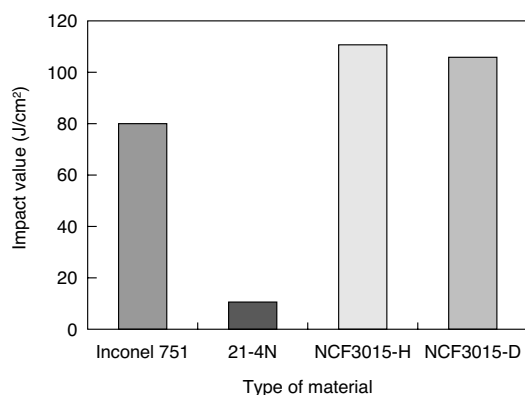
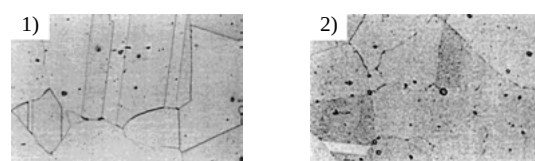
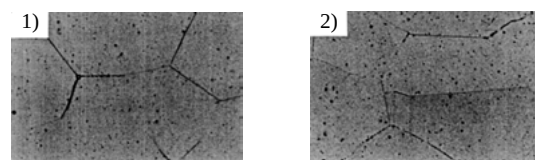


Fig.5 Impact value



1) NCF3015-H after solution and aging treatment
2) NCF3015-H after 800℃ × 400hr



3) NCF3015-D after solution and aging treatment
4) NCF3015-D after 800℃ × 400hr

Fig.6 Microstructure of developed materials

6. 耐酸化性

大気中酸化は無鉛ガソリンでの酸化性を評価するものである。Fig.7に800℃で400時間加熱後の酸化増量を示す。開発材は、何れも Inconel 751 と同等の耐酸化性が得られた。

7. 物理的性質

物理的性質の中で熱膨張係数はバルブの伸び、即ちタペットクリアランスに影響を及ぼす。熱伝導はバルブの熱引き性に、比重はバルブ重量に影響を及ぼす。Table 3に比重、Fig.8に熱膨張係数、Fig.9に熱伝導率を示す。開発材の熱膨張係数、熱伝導率は、何れも、Inconel 751 と同等で、問題ない。開発材の比重は、低ニッケル化に伴い、低くなっている。

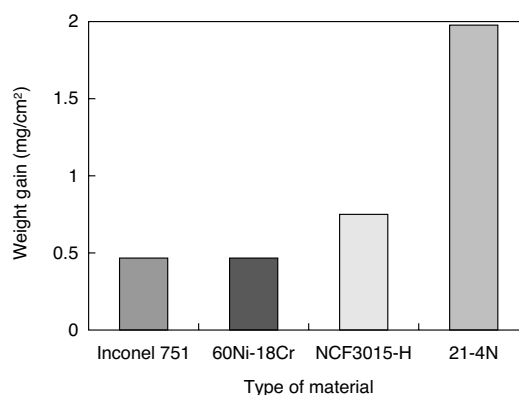


Fig.7 Oxidation resistance at 800℃

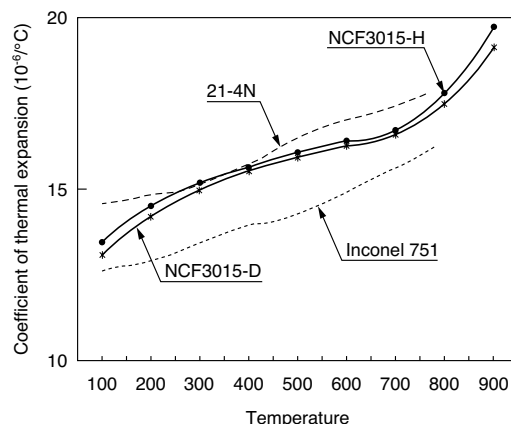


Fig.8 Coefficient of thermal expansion

Table 3 Density

(g/cm ³)			
Inconel 751	NCF3015-H	NCF3015-D	21-4N
8.25	7.90	7.89	7.70

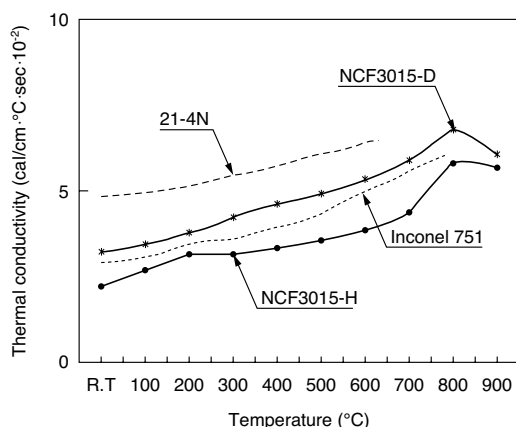


Fig.9 Thermal conductivity

8. 生産加工性

8. 1. 熱間加工性

熱間加工性はバルブの成形性を評価するものである。一般に、絞り値50%以上を得られる温度域が圧延可能である。Fig.10にグリーブル試験機による高温高速引張試験結果を示す。開発材の絞り値50%以上の温度範囲は、250°C以上を有している。また、Inconel 751に対しては、低温側に推移している。

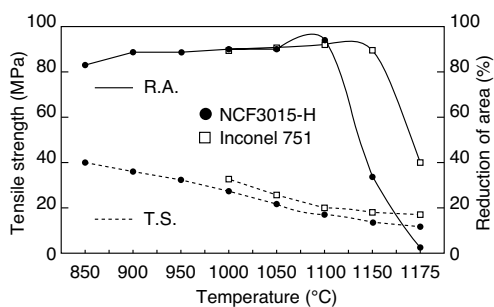


Fig.10 Hot forgeability

8. 2. 事例紹介

本合金を用いたバルブ形状をFig.11に示す。また、製造条件については、従来材(40Ni-15Cr)と同一条件である。Fig.12にプレス成型荷重を示す。低ニッケル化に伴い、成型荷重は、低下している。

9. コスト

Fig.13にバルブ完成品のコスト指数を示す。低ニッケル化により、20%のコスト低減が図れた。

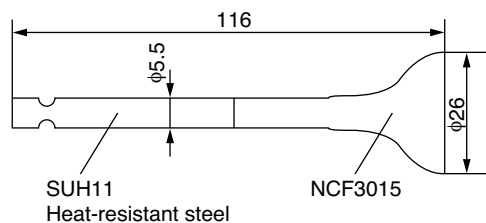


Fig.11 Application of NCF3015

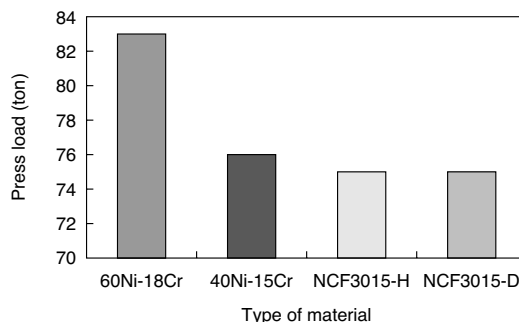


Fig.12 Press load

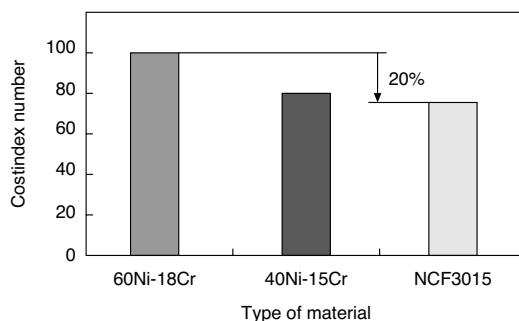


Fig.13 Valve cost

10. ま と め

排気バルブ材への要求特性を検討し、無鉛専用使用を前提とした、省資源・低コスト型のNCF3015材を開発した。開発材の特徴をまとめると以下のとおりである。

- (1) 盛り金が不要で、長時間加熱後の組織の安定性に優れた省資源・低コスト型材料である。
- (2) 低ニッケル化を実現しつつ、従来材に対してアルミニウムの添加量を増やし、ガンマプライム相の生成量の増加を図ることにより、Inonel 751と同等の高温硬さ・高温疲労強度を確保できた。
- (3) 本開発材を適用することにより、従来の60Ni-18Cr材に対して、20%のコストダウンが図れた。当開発材は96年式のLogoより量産適用を開始し、今後適用を拡大していく。

参考文献

- 1) R.Watanabe Y.Takagi, 「Nickel-base Superalloy for Exhaust Valves」, Japanese Patent Application No.58-178182, 1983
- 2) S.Isobe K.Matsunaga Y.Takagi N.Sato, 「Superalloy for Exhaust Valves」, Japanese Patent Application No.59-065280, 1984
- 3) R.Watanabe Y.Takagi, 「Nickel-base Superalloy for Exhaust Valves」, Japanese Patent Application No.63-095731, 1988

■ 著 者 ■



佐 藤 克 明



坂 勉



大 野 丈 博



野 田 俊 治