

排気バルブ用低ニッケル耐熱材料の開発

Development of Low-Nickel Heat Resistance Alloy for Exhaust Valves

露 無 崇 志*
Takashi TSUYUMU
都 地 昭 宏***
Akihiro TOJI

植 田 茂 紀**
Shigeki UETA
大 石 勝 彦***
Katsuhiko OHISHI

大 崎 元 嗣**
Mototsugu OSAKI

要 旨

排気バルブ用に、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 DY2 を開発した。

本合金は、低ニッケル化に伴う強度低下を補うために、析出強化および固溶強化に寄与する添加元素（炭素、窒素、リン、モリブデン）の最適化を図り、いずれも熱間加工性を損なわない範囲にまで増量した材料である。DY2 は、高温強度と耐摩耗性に優れ、また、熱間鍛造によるバルブ製造が可能であり、20% の素材コスト低減を達成した。

ABSTRACT

The DY2 heat-resistant alloy was developed with lower nickel content than in the conventional heat-resistant nickel-based super alloy for use in exhaust valves. In order to compensate for the diminished strength that accompanies reduction in the nickel content, steps were taken with this alloy to optimize the additive elements (carbon, nitrogen, phosphorus, molybdenum) that contribute to solid solution hardening, increasing the quantities of these elements within the range that would not impair this material's hot workability. DY2 has reliable high-temperature strength and wear resistance, can be used to manufacture valves by hot forging, and achieved a 20% reduction in materials costs.

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にさらされながら燃焼室の気密性を保つ役目を持ち、気密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における耐食性や耐酸化性が要求される。

一般的に、四輪車用の排気バルブには、高マンガン系耐熱鋼 SUH35 (21-4N 鋼) が広く使用されてきた。この材料は、高温での強度と硬さが充分でないため、高性能エンジンにおいては必要に応じて、バルブフェース面への合金容射（盛り金）を施したり、高耐熱性材料であるニッケル基耐熱合金を用いている。

Honda の四輪車用排気バルブ材料は、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きた。

四輪車用排気バルブに、ニッケル基耐熱合金を採用してきた理由を下記に示す。

- (1) バルブフェース面に盛り金が不要なこと。
- (2) 高温強度に優れバルブステムの細軸化が可能なこと。
- (3) 耐酸化性に優れていること。

四輪車用排気バルブに対してのコスト低減のため、量販車には NCF3015 (30Ni-15Cr) を、高性能エンジンには高ニッケル耐熱合金 NCF440 (70Ni-19Cr) を採用してきた。近年、排気バルブに対して排ガス規制の強化や、燃費効率の改善から排気温度の高温化が進んでいる。量販車においても高温に対する高強度化ニーズがある反面、省資源化や、低コスト化が望まれている。現代社会において自動車やエレクトロニクスの機能向上のためレアメタルは欠かせ

* 四輪 R&D センター
** 大同特殊鋼株式会社
*** 日立金属株式会社

ないものとなっており、その重要性は高まる一方である。しかしながら、資源枯渇抑制の観点から省資源化技術、リサイクルといった技術が重要な課題となっている。

これらの要求を満たすため、現在のニッケル基耐熱合金 NCF3015 に対しニッケル量を低減させ、コスト低減を図ると共に、同等の高温強度と耐摩耗性を有する耐熱合金 DY2 を開発した。

2. 開発のねらい

低ニッケル化を図る上で、バルブ材に必要な諸特性は現行量産材 (NCF3015) のニッケル耐熱合金同等とした。低ニッケル基耐熱合金開発に際して以下の4点を主要なねらいとした。

- (1) 800℃の高温疲労強度、耐摩耗性
- (2) 耐酸化性
- (3) 耐食性
- (4) 熱間加工性

3. 合金設計

従来の高ニッケル耐熱合金は、 $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ のガンマプライム相を析出させ、高温での強度および耐摩耗性を高めた材料である。ニッケルは強化相であるガンマプライム析出相を構成する基本元素であるため、ニッケル量を低減することにより、ガンマプライム相を利用した高強度化が困難になり、強度が低下する。その課題に対して、開発材 DY2 は、ニッケル量低減、高温強度、耐摩耗性、および熱間加工性の確保を同時に満足するため、以下の2種類の強化手法を用いて合金設計した。

DY2-D: モリブデン添加による固溶強化と炭素量増加およびニオブ添加による炭化物析出強化

DY2-H: リン添加による粒界析出強化

3.1. DY2-D 材

耐熱材料として一般的なオーステナイト系耐熱鋼の高強度化は、モリブデンやタングステンによる固溶強化、炭化物による析出強化が有効である⁽¹⁾。

モリブデンは本合金において、固溶強化により高温強度を高めるが、多いと脆化相が析出し熱間加工性を低下させる⁽²⁾。Fig. 1 より、モリブデンでは3.5%、タングステンでは3.2%を超えると脆化相であるラーベス相の析出が懸念される。また、固溶強化元素の強化量は一般的に原子濃度と関係し、図中の破線で示すように、モリブデンに比較し原子量が約2倍であるタングstenは同質量濃度であっても固溶強化の影響は約1/2程度となる。そのため、DY2-Dではタングsten単独もしくはモリブデンとの複合添加に比べ、効果の大きいモリブデン単独添加を選択し、モリブ

デン量を3.2%とした。

また、炭化物析出強化を活用するため、炭素量を増加することで M_{23}C_6 型 (炭化クロム) の炭化物析出を促進し、高温強度および耐摩耗性向上に有効であるものの、じん性を低下させない範囲で炭素量を設定する必要がある。じん性の改善には少量のニオブ添加が有効である⁽³⁾ため、DY2-Dではニオブ量を0.1%添加し炭素の一部をMC型 (炭化ニオブ) の炭化物析出で置き換えた。炭素量は0.6%を超えると熱間加工性が低下する。よって、炭素量は生産性を考慮し、0.52%と設定した。MC型炭化物はバルブフェース部分の耐摩耗性改善に有効であり、本合金の特徴は、Fig. 2 に示すように、DY2-Dでは炭化物析出総量を増加し、さらに固溶強化による複合強化により高耐熱性を達成した点である。

モリブデン、ニオブはフェライト安定化元素であるため、ニッケル量を低減すると素材製造時のデルタフェライト相の生成が懸念される。デルタフェライト相が生成すると、溶解中に成分として含まれる窒素が窒素ブローを発生し、素材内部に欠陥を発生する可能性があるため、相安定性を低下させない必要がある。Fig. 3 は横軸にニッケル量、

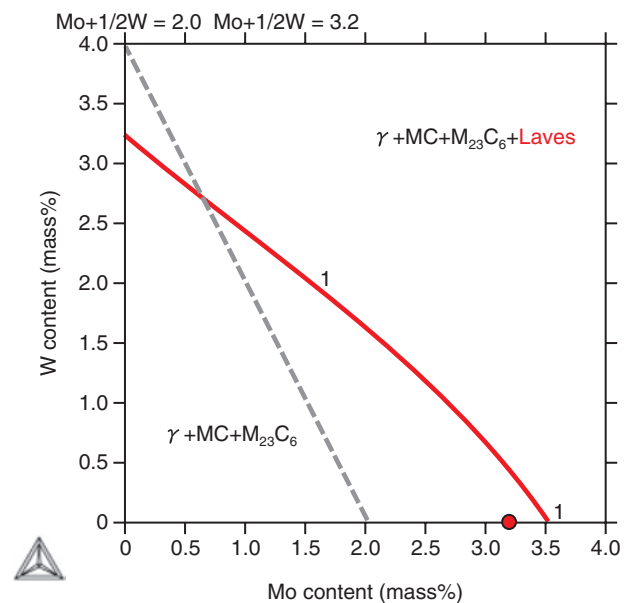


Fig. 1 Phase diagrams of Fe-0.52C-0.1Si-9Mn-6Ni-0.1Nb at 800°C

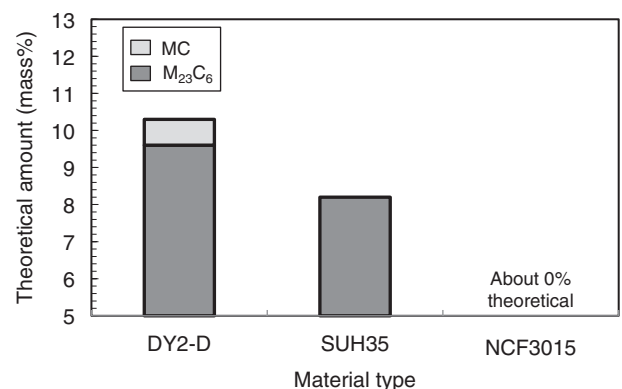


Fig. 2 Theoretical amount of carbides at 800°C

Table 1 Nominal chemical composition

Material	Composition (mass%)												
	C	N	Si	Mn	Ni	Cr	Fe	Mo	Ti	Al	Nb	P	Other
DY2-D	0.52	0.40	0.10	9.0	6	21	Bal.	3.2	-	-	0.10	-	
DY2-H	0.33	0.18	0.10	1.0	10.5	20	Bal.	0.5	-	-	0.12	0.22	
SUH35	0.50	0.40	0.10	9.0	4	21	Bal.	-	-	-	-	-	
NCF3015	0.03	-	0.10	0.10	32	16	47	-	2.70	1.20	0.80	-	0.004B

縦軸に温度を示す。ニッケル量 4% 以下では素材製造時にデルタフェライトが生成し、相安定性が図れないため、DY2-D ではデルタフェライト生成抑制のために添加量として 6% に設定した。

3.2. DY2-H 材

モリブデンによる固溶強化は高温強度を高めるには有効であるが、モリブデンはレアメタルでありコストも高い元素である。

DY2-H においては、高温疲労強度を高める効果をもつ粒界析出(リン)強化することにより、モリブデンによる固溶強化を低減した。次にリン量の設定について述べる。Fig. 4 に示すようにリン添加量が増えると $M_{23}P$ が生成するようになり高温強度を高めるが、過剰になると粒界が脆くなり熱間加工性が低下する。そのため製造性を考慮して、相安定性が良好である 0.22% で設定した。Fig. 5 に炭化物とリン化合物の析出総量を示す。

以上の合金設計から設定した、DY2-D と DY2-H の化学組成、および既存のニッケル基耐熱合金の化学組成を Table 1 に示す。DY2 は高ニッケル耐熱合金 NCF3015 に比較しニッケル量を 20 ポイント以上低減し、かつ高い高温強度特性を有した素材である。

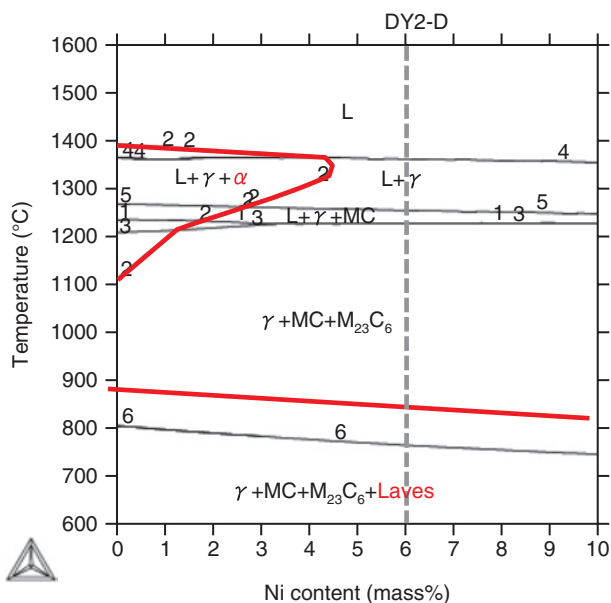


Fig. 3 Phase diagrams of Fe-0.52C-0.1Si-9Mn-3.2Mo-0.1Nb

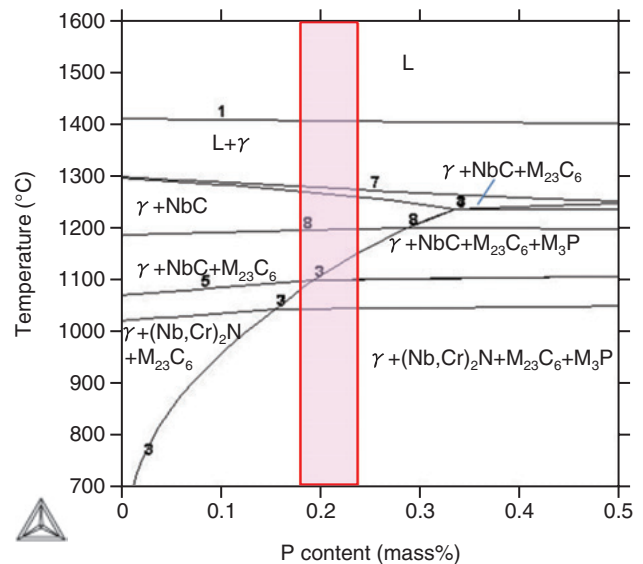


Fig. 4 Phase diagrams of Fe-0.33C-0.30Si-1Mn-0.5Mo-10.5Ni-0.2%Cu-0.12Nb-0.18N

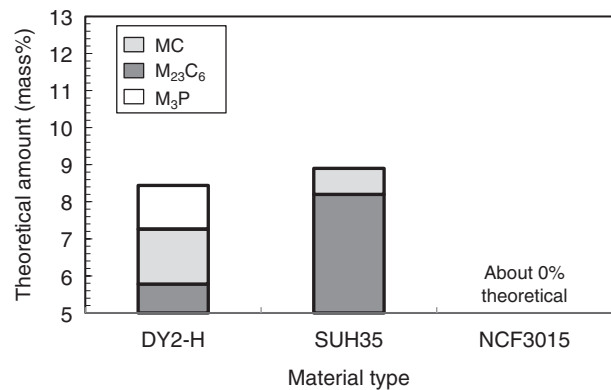


Fig. 5 Theoretical amount of carbides and phosphide at 800°C

4. 組織の安定性

開発材の溶体化時効熱処理後、800°C で 400 h 加熱後の組織写真を Fig. 6 に示す。組織写真からは、800°C で 400 h 加熱において強度を低下させるラーベス相とデルタフェライト相の析出物は見られない。

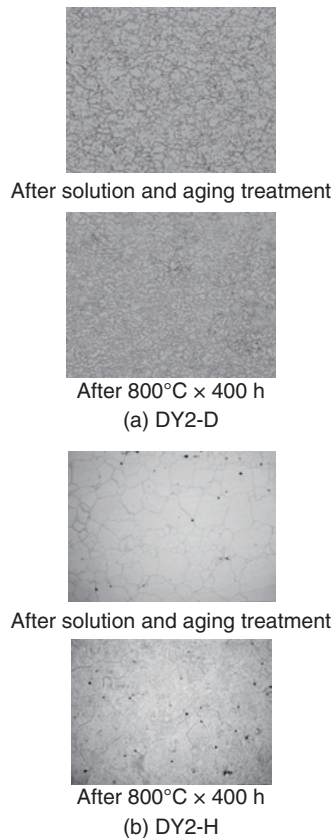


Fig. 6 Microstructure of developed materials

5. 材料特性

5.1. 高温疲労強度

高温疲労強度は、バルブ首部の疲労強度を示す重要な特性値である。800℃における回転曲げ疲労試験（回転数 3500 rpm）の結果を Fig. 7 に示す。DY2-D、DY2-H は 800℃において目標のニッケル基耐熱合金 NCF3015 と同等な疲労強度が得られた。

5.2. 耐摩耗性

高温硬さは、バルブフェースの耐摩耗性を示す重要な

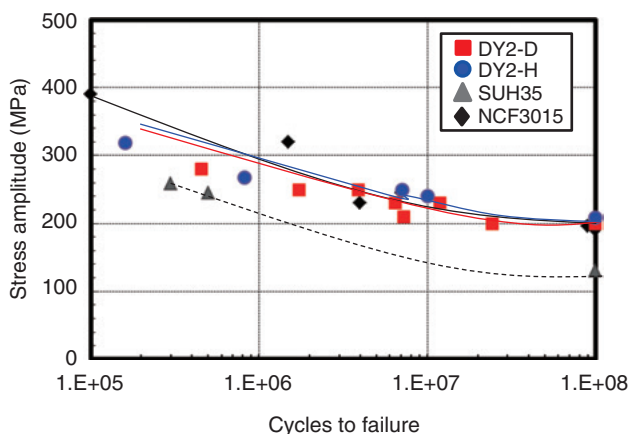


Fig. 7 Fatigue strength at 800°C

特性である。DY2-D、DY2-H の室温から高温までの硬さを Fig. 8 に示す。開発材は室温から 800℃の高温において SUH35 に対して硬さ特性が優れるが、NCF3015 と比較し低下する。

本合金は炭化物析出増加により耐摩耗性を向上させているため、摩耗特性は後述する 6 章の単体しゅう動試験およびエンジン実機耐久試験により検証した。

5.3. 耐酸化性

排気バルブは、高温酸化環境、エンジン加速減速の負荷変動に伴う温度サイクル下で使用される。バルブの酸化は、表面に酸化物スケールを生じ、摩耗を増加させたり、時にはフェース面での吹抜けを発生させる。850℃で 400 h 加熱後の酸化増量を Fig. 9 に示す。DY2-H は NCF3015 と同等であり、DY2-D を含めて、SUH35 に対して耐酸化性に優れている。

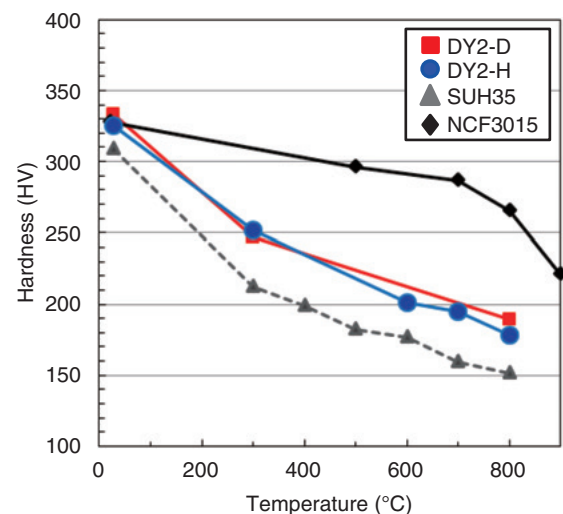


Fig. 8 Hardness at high temperatures

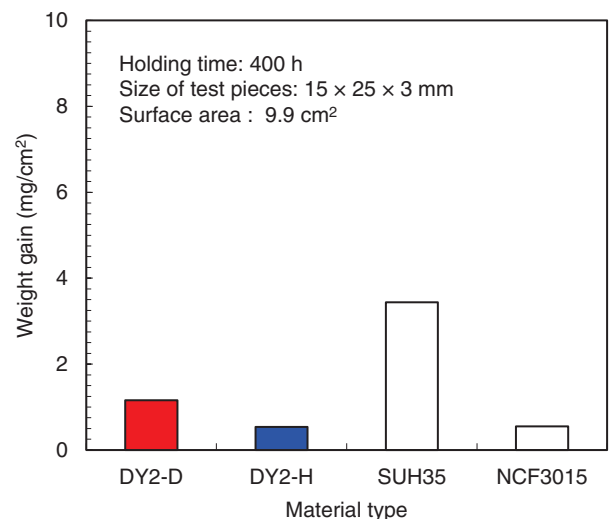


Fig. 9 Oxidation resistance at 850°C

5.4. 耐食性

排気バルブは、燃焼生成物である硫化物にさらされている。Fig. 10 に高温硫化試験 ($\text{CaSO}_4\text{-BaSO}_4\text{-NaSO}_4$ 配合人工灰中 870°C で 80 時間加熱) 結果を示す。DY2 は NCF3015 に対して耐食性に優れている。

5.5. 物理的特性

物理的性質の中で熱膨張係数はバルブ材の伸び特性を示し、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影響を及ぼす。また比重はバルブ重量に影響を及ぼす特性である。一般的に熱膨張係数は、熱応力軽減およびタペットクリアランスへの影響を少なくするために小さく、熱伝導率は熱引き性向上から大きく、比重は軽量化から小さい方がよい⁽⁴⁾。Fig. 11 に熱膨張係数、Fig. 12 に熱伝導率、Table 2 に比重を示す。DY2 の熱膨張係数、熱伝導率は、いずれも、NCF3015 よりも高いが、エンジン実機試験での熱伸び特性の検証により、タペットクリアランスに及ぼす影響に課題はなく、比重はニッケル量低減により小さくなっている。

5.6. コスト

低ニッケル化により、DY2-D と DY2-H の素材は、約 20% のコスト低減を可能とした。

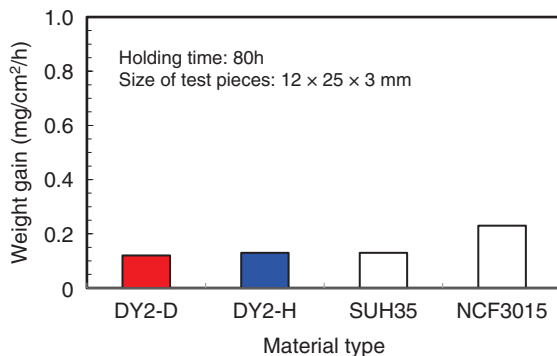


Fig. 10 Sulfur attack resistance at 870°C

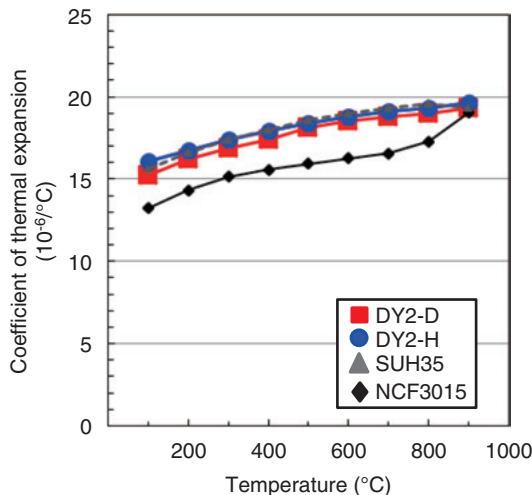


Fig. 11 Coefficient of thermal expansion

Table 2 Specific gravity

DY2-D	DY2-H	SUH35	NCF3015
7.83	7.86	7.75	7.89

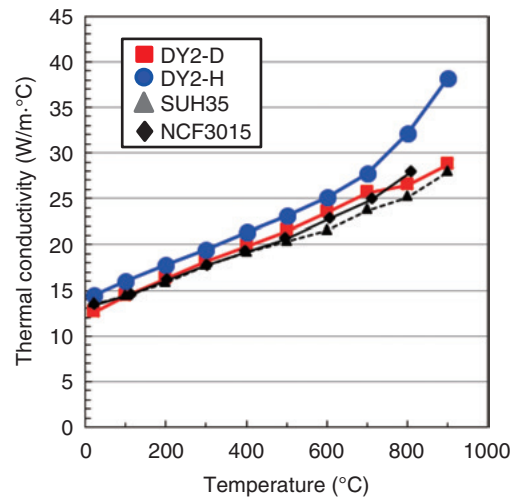


Fig. 12 Thermal conductivity

6. 部品特性

6.1. 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。グリーン試験機による高温高速引張試験結果を Fig. 13 に示す。一般的に、グリーン試験で絞り値 50% 以上を得られる温度域が成形可能範囲である。DY2-D、DY2-H の絞り値 50% 以上の温度範囲は、 250°C 以上の幅を有しており NCF3015 同等の加工性を有する。

6.2. 耐しゅう動特性

バルブ部品単体しゅう動試験結果を Fig. 14 に示す。DY2-D、DY2-H は、NCF3015 同等の耐しゅう動特性を有する。

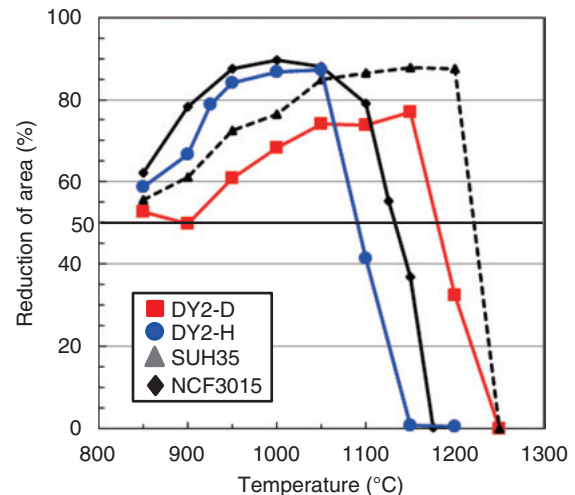


Fig. 13 Hot forgeability

6.3. 実機耐久性

1.5 L 直噴エンジンにて、6800 rpm で 100 h 運転後のバルブフェース摩耗量を Fig. 15 に示す。DY2-D、DY2-H は、NCF3015 同等の実機摩耗特性を有する。

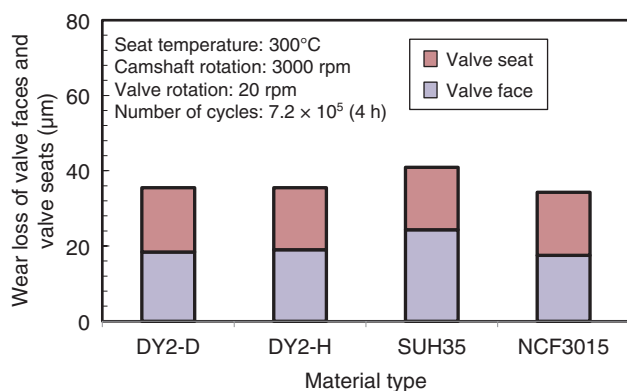


Fig. 14 Valve sliding test

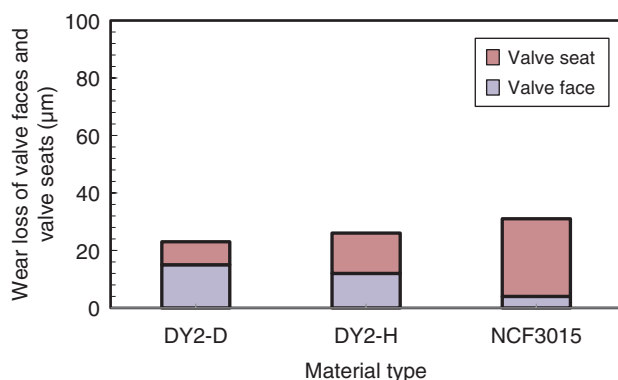


Fig. 15 Wear loss of exhaust valve face and valve seat

7. まとめ

近年の排気バルブ材への要求特性に対応した、省資源低コスト型の DY2 を開発した。

低ニッケル化を実現しつつ、熱間加工性を低下させない範囲で炭化物を増加させ、合わせて固溶強化元素であるモリブデン、粒界強化元素であるリンを最適添加させたことを特徴とし、高温での疲労強度、耐摩耗性、耐酸化性、および耐食性は、従来材であるニッケル基耐熱合金 NCF3015 同等を達成した。本合金を適用することにより、従来のニッケル基耐熱合金に対し約 20% のコスト低減が図れた。

本開発材は 2014 年モデル FIT より量産適用を開始している。

参考文献

- (1) 田中良平, 篠田隆之, 石井友之, 耳野亨, 木下和久, 峰岸功: 18%Cr-10%Ni 系オーステナイト鋼の高温にお

ける強度と組織におよぼす炭化物安定化元素 (Ti, Nb および V) の影響, 鉄と鋼, 第 58 年, 第 12 号, p.1632-1645(1972)

- (2) 森永正彦, 湯川夏夫, 足立裕彦: d 電子合金設計論, 鉄と鋼, 第 11 号, p.1441-1451(1985)

- (3) 田中照夫, 飯泉省三, 星野和夫, 藤岡外喜夫: 含窒素オーステナイト系耐熱鋼の時効後の室温韌性に及ぼす合金元素の影響, 鉄と鋼, 第 65 年, 第 7 号, p.959-968(1979)

- (4) 萩原好敏, 石田正雄, 岡智生: 排気バルブ用ニッケル基耐熱合金の開発, HONDA R&D Technical Review, Vol.4, p.63-72(1992)

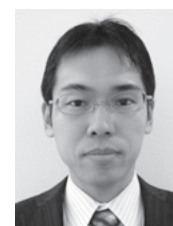
著者



露無 崇志



植田 茂紀



大崎 元嗣



都地 昭宏



大石 勝彦