

排気エンジンバルブ用高強度超耐熱合金の省ニッケル化

Reduced Use of Nickel in High-Strength Superalloy for Exhaust Engine Valves

都地 昭宏*
Akihiro Toji

上原 利弘*
Toshihiro Uehara

露無 崇志**
Takashi Tsuyumu

高性能自動車エンジンに使用される排気バルブ用材料として、高強度および長時間の組織安定性を確保した超耐熱合金の省ニッケル (Ni) 化に取り組み、NCF5015 を開発した。本合金は合金設計手法を用いて開発され、従来の Ni 量約 72% の超耐熱合金 NCF751 に比較して Ni 量を約 55% に低減したにもかかわらず、高い高温強度を有し、さらに高温長時間加熱後も優れた特性を維持している。本合金を用いた排気バルブはすでに量産車に採用されている。

The superalloy NCF5015 was developed to meet the need for exhaust engine valves for high strength, good durability, and low cost. Our original alloy design method was used to reduce the nickel content in nickel based superalloys to approximately 55%. Even with the reduction in nickel content, NCF5015 has a higher high-temperature strength than conventional superalloy NCF751 for exhaust engine valves, and keeps its good properties after long time exposure at high temperature. Engine valves made of this alloy are now being used in the engines of passenger cars.

● Key Word : 排気バルブ, 省ニッケル, 高強度
● Production Code : NCF5015

● R&D Stage : Mass-production

1. 緒言

排気バルブは自動車用エンジンの重要部品であり、燃焼ガスを排出する役割を担う。高温の排気ガスにさらされるため、その温度は高性能ガソリンエンジン車では 800℃ 以上にもなる。したがって、排気バルブ用材料には高温での強度、耐摩耗性、耐酸化性等が要求される。21-4N (SUH35) が一般材として広く用いられているが、高性能エンジンにおいては 21-4N の高温強度が十分ではないために、バルブフェース面に耐摩耗合金が盛金されたり、NCF751 などの高い高温強度を有する Ni 基超耐熱合金が使用されている。

Ni 基超耐熱合金は、21-4N より大幅に高い高温強度を有するだけでなく耐酸化性にも優れるため、これを用いればバルブフェース面の盛金が不要となること、バルブステムの細軸軽量化が可能であること、などのメリットがある。

しかし、Ni 基超耐熱合金は高価な元素である Ni を多量に含んでいる。例えば、一般的に用いられている NCF751 は Ni を約 72% も含んでいるために高価であるという課題がある。2000 年以前、日立金属では Ni 量低減に取り組み Ni を約 40% まで低減した NCF4015 (40Ni-15Cr) および約 30% まで低減した NCF3015 (30Ni-15Cr) を開発した¹⁾。これらは量産車で実用化されている。

一方、環境問題や省資源ニーズの高まりから、自動車用エンジンの低燃費化、高出力化を目的に、ダウンサイジングおよび直噴ターボ化が進んでいる。そのため、高排気温度化が進み排気エンジンバルブに対する高温での高強度のニーズが高まっている。そこで、前述の超耐熱合金 NCF751 と同程度の強度を有しつつ、かつ低コストの材料が必要であると考え、高強度省 Ni 超耐熱合金の開発に取り組んだ。

* 日立金属株式会社 高級金属カンパニー
** 株式会社本田技術研究所

* High-Grade Metals Company, Hitachi Metals, Ltd.
** Honda R&D Co., Ltd.

2. 開発目標

具体的な開発目標を以下のように定めた。

- (1) 800℃で400時間加熱後に、800℃にて疲労試験を行い、その 10^7 回疲労強度が294 MPa以上であること。
- (2) 800℃で400時間加熱後に常温での衝撃値が 4.9×10^5 J/m²以上であること。
- (3) 熱間高速引張試験での絞り率が60%以上である温度域幅が200℃以上であること。
- (4) NCF751よりも廉価であること。

ここで、(1)(2)はエンジンの信頼性確保のために高温長時間加熱後の特性目標を設定したものである。

3. 合金設計

3.1 合金設計手法

合金設計の基本的な考え方として、まずコストを下げるためには高価なNiを極力使用しないことが求められる。しかし、単純にNi量を減らすだけでは高強度を実現できないため、 γ' 相の析出量増加による析出強化およびMo添加による固溶強化を強化機構として用いることにし、以下の合金設計手法を用いて成分を設定した。

まず合金を構成する複数の相(ここではマトリックスの γ 相、析出強化相の γ' 相、炭化物の3相)の最適と考えられる組成をそれぞれ単独に設計した。次に各相の量比を設定した。そしてそれらの相を各相の量比に従って合成する(この際各相間の平衡関係は無視)ことにより、合金組成を計算した。

次に各相の組成、量を設定した考え方を示す。狙いとした標準組成を基に種々の因子の影響を見るため7種の実験合金を選定した。これらの合金設計の諸元(各相の組成、量)を表1に示す。表1には比較のため、NCF751、NCF4015、NCF3015についても合わせて示す。

3.2 マトリックス(γ 相)の組成

マトリックスは基本的にFe-Ni-Crの3元系であるので

図1に示す800℃におけるFe-Ni-Cr3元状態図²⁾を基に実験合金の組成を設定した。すなわち、安定な γ 相を維持し、かつ低Ni化を図るために、図中に示すNo.3を標準組成として設定し、さらに低Ni側としてNo.1, 高Ni側としてNo.5~7を選んだ。さらに上記マトリックス組成には強度向上のため4~6%のMoを添加した。図1には比較のためNCF751, NCF4015, NCF3015のマトリックス組成の位置付けも示す。

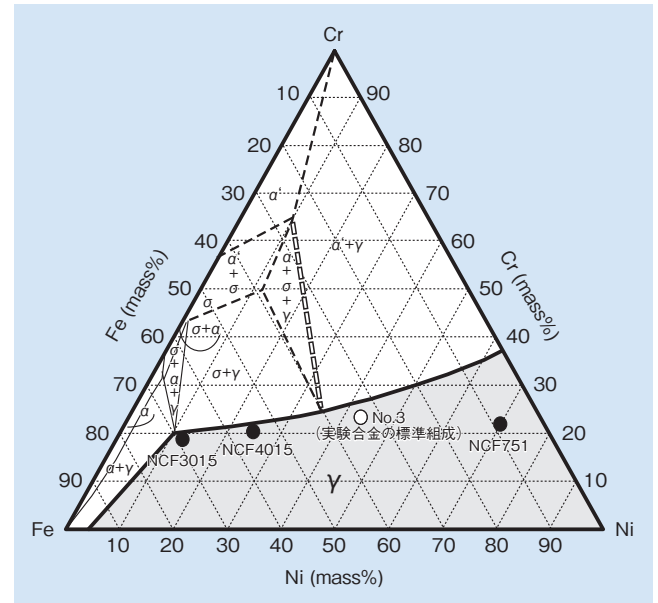


図1 800℃におけるFe-Ni-Cr平衡状態図と実験合金および各種バルブ材のマトリックス組成

Fig. 1 Isothermal section of Fe-Ni-Cr system phase diagram at 800°C and location of matrix composition of experimental and conventional alloys

3.3 析出強化相(γ' 相)の組成

開発目標としては800℃×400時間加熱後の特性が要求されているが、一般にこのような高温長時間加熱後には、いわゆる過時効状態となり γ' 相の粗大化が進み強度が低下する。特にTi量が高い場合はNi₃(Al, Ti)からなる γ' 相がNi₃Tiからなる η 相に変態し強度が低下する。これを防ぐためにはNCF4015, NCF3015に用いたように、 γ'

表1 実験合金の合金設計諸元と化学成分

Table 1 Design factors and chemical composition for experimental alloys

合金 No.	炭化物 (at%)	γ' (at%)	γ' 組成 (Ni以外のat%比)			γ 内 Mo (mass%)	設計組成 (mass%)							標準組成との比較	800℃における平衡状態図上での計算結果	
			Al	Ti	Nb		C	Cr	Al	Ti	Nb	Mo	Ni			Fe
No.1	0.3	27	0.55	0.35	0.1	4	0.03	14	1.8	2.1	1.2	3.0	44	Bal.	$\gamma' \downarrow$ Ni \downarrow	$\gamma, \gamma', M_{23}C_6$
No.2	0.3	27	0.55	0.35	0.1	4	0.03	14	1.8	2.1	1.2	3.0	55	Bal.	$\gamma' \downarrow$	$\gamma, \gamma', M_{23}C_6$
No.3	0.3	30	0.55	0.35	0.1	4	0.03	16	2.0	2.4	1.3	2.8	54	Bal.	標準組成	$\gamma, \gamma', M_{23}C_6$
No.4	0.3	33	0.55	0.35	0.1	4	0.03	16	2.2	2.6	1.4	2.7	54	Bal.	$\gamma' \uparrow$	$\gamma, \gamma', M_{23}C_6$
No.5	0.3	30	0.55	0.35	0.1	4	0.03	16	2.0	2.3	1.3	2.8	59	Bal.	Ni \uparrow	$\gamma, \gamma', M_{23}C_6$
No.6	0.3	30	0.55	0.35	0.1	5	0.03	16	2.0	2.3	1.3	3.5	59	Bal.	Ni \uparrow Mo \uparrow	$\gamma, \gamma', M_{23}C_6$
No.7	0.3	30	0.55	0.35	0.1	6	0.03	15	2.0	2.3	1.3	4.3	59	Bal.	Ni \uparrow Mo \uparrow \uparrow	$\gamma, \gamma', M_{23}C_6$
NCF3015	0.3	28.5	0.55	0.40	0.05	1	0.03	15	1.9	2.6	0.6	0.7	32	Bal.	—	—
NCF4015	0.3	28.5	0.55	0.35	0.1	1	0.03	15	1.9	2.3	1.3	0.7	41	Bal.	—	—
NCF751	0.4	23	0.44	0.46	0.1	—	0.04	16	1.2	2.4	1.0	—	(72)	Bal.	—	—

相中の Al の割合を多くして安定な γ' 相を形成させることが有効である。また γ' 相自体の強度を向上させるためには Nb の添加が有効である³⁾。Al の増加は Al_2O_3 被膜の形成により耐酸化性を向上させるので、上述の Ni, Cr 量を減少させることによる耐酸化性の低下を補う意味でも有効である。上記観点から γ' 相の基本組成を $Ni_3 (Al_{0.55}, Ti_{0.35}, Nb_{0.1})$ とした (0.55, 0.35, 0.1 は各元素の γ' 相中の原子濃度分率を示す)。

3.4 析出強化相 (γ' 相) の量

前述の Ni 低減は強度を下げ、また γ' 相中の Al 増加は長時間加熱強度は上げるが、短時間強度は下げる。したがって強度低下分を何らかの方法で補う必要があるが、ここで γ' 相量の増加に着目した。 γ' 相の量は NCF751 で計算上 23at% である。これを増加させると高温での変形抵抗が高く熱間加工性が悪くなることが懸念されるが、NCF3015, NCF4015 のようにマトリックスの Fe 量が多い場合は熱間加工が十分可能であるので、 γ' 相は NCF751 よりも多い 30at% を標準として、さらに比較のために γ' 量低下 (No.1, 2), γ' 量増加 (No.4) を選定した。

上記の相に炭化物として (Ti, Nb) C を 0.3at% 加えて相合成し、さらにクリープ強度を増加させるため 0.004% の B を加えて合金組成を得た。

4. 実験方法

表 1 に示す組成の 7 種の合金を真空 10 kg 溶解で作製した。これを断面が 30 mm 角のバー材に鍛伸し、以下の標準熱処理と長時間加熱処理を行った。

標準熱処理：固溶処理 1,050°C × 0.5 h, 水冷
+ 時効処理 750°C × 4 h, 空冷

長時間加熱処理：標準熱処理 + 800°C × 400 h, 空冷
これらの試料につき以下の評価を行った。

硬さは、室温 (RT), 300°C, 600°C, 700°C, 800°C で測定した。高温硬さは ϕ 10 mm, 高さ 5 mm の試験片を用いて、JIS 法に基づき高温硬度計によりピッカース硬さを測定した。

引張試験は平行部直径 6.35 mm, 標点間距離 25.4 mm のつば付き丸棒引張試験片を用いて ASTM (America Society for Testing and Materials) 法に基づいて RT, 800°C で行った。

回転曲げ疲労試験は平行部直径 8 mm, 平行部長さ 30 mm の丸棒試験片を用い、小野式回転曲げ疲労試験機により JIS 法に基づき、回転数 3,600 rpm にて行った。

シャルピー衝撃試験は 2 mm U ノッチ試験片を用い、JIS 法に従って行った。

熱間加工性の評価として、平行部直径 8 mm, 平行部長さ 24 mm, 標点間距離 20 mm で全長 80 mm の縮小引張試験片を用い、熱間高速引張試験機により、歪み速度 4.2/sec で引張試験を行い評価した。

5. 実験結果および考察

5.1 ミクロ組織

No.3 試料について標準熱処理後のミクロ組織および 800°C × 400 h 加熱後のミクロ組織を図 2 に示す。標準熱処理後、長時間加熱後ともに良好な組織であった。今回の試料は、すべて安定 γ 領域となるように設計しているため、その他の試料においても長時間加熱後も異相の析出は観察されず良好な組織であった。

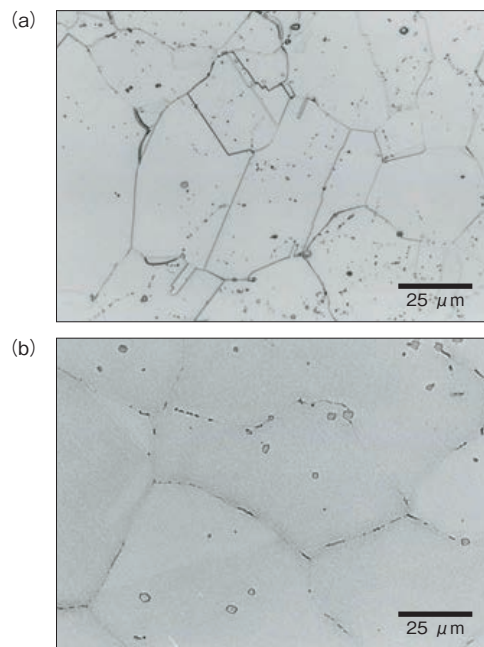


図 2 合金 No.3 のミクロ組織 (a) 標準熱処理 (b) 長時間加熱処理
Fig. 2 Microstructure of alloy No.3
(a) standard heat treatment (b) long time heat treatment

5.2 機械的特性

800°C における疲労強度に及ぼす各種因子の影響を図 3 に示す。標準熱処理材の回転曲げ疲労強度は、 γ' 量, Mo 量および Ni 量の増加とともに向上した。しかし、Ni 量 44% では、疲労強度は非常に低い結果であった。

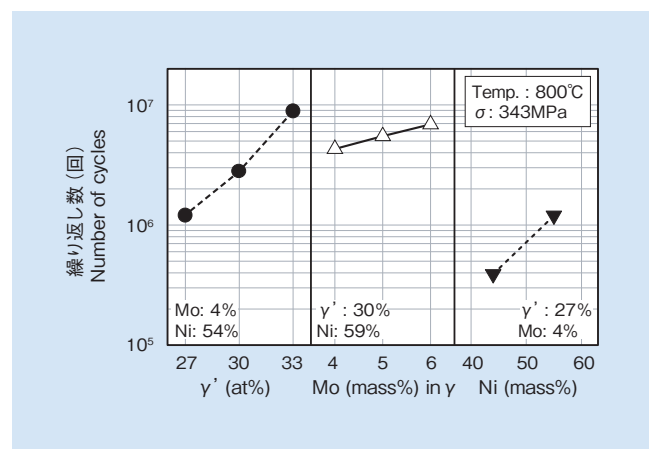


図 3 高温疲労強度に及ぼす各種因子の影響 (標準熱処理)
Fig. 3 Effects of several factors on high-temperature fatigue strength after standard heat treatment

シャルピー衝撃値に及ぼす各種因子の影響を図4に示す。シャルピー衝撃値は、 γ' 量を増加させると長時間加熱後で低下した。Mo量増加によりシャルピー衝撃値はわずかに低下する傾向が見られたが、目標値に対しては十分高い値を示した。

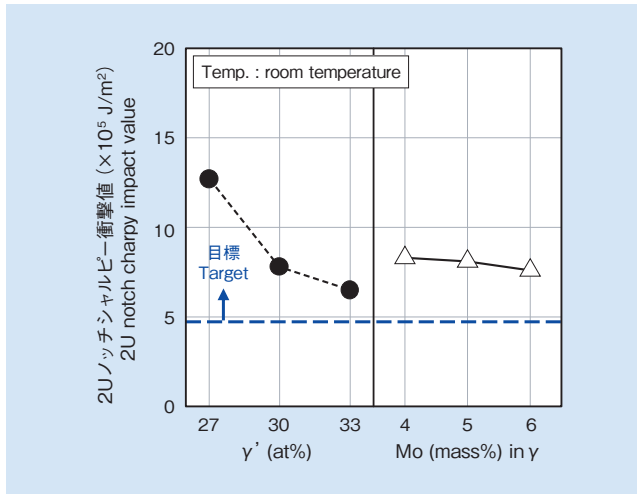


図4 シャルピー衝撃値に及ぼす各種因子の影響 (800°C×400h加熱)

Fig. 4 Effects of several factors on charpy impact value after 800°C×400 h exposure

5.3 熱間加工性

熱間高速引張試験の絞り率が60%以上の場合の温度域の幅を指標として、熱間加工性に及ぼす各種因子の影響を図5に示す。 γ' 量、Mo量の増加に伴い熱間加工性は低下した。また、Ni量の増加により、熱間加工性は若干向上した。熱間加工中の材料の温度低下を考慮して、一般に絞り60%以上である温度域幅が200°C以上であれば熱間加工可能と言われており、 γ' 量30%以上では熱間加工は困難と考えられる。

以上の結果をもとに総合的に判断すると、Ni量55%、 γ' 量27at%のNo.2が最もバランスがよく有望と思われる。No.2を有望合金としてさらに詳細な追加検討を行い、最終的にNo.2合金のMo量を若干増量して3.7%とした合金を開発合金とした。開発合金名はNCF5015とした。

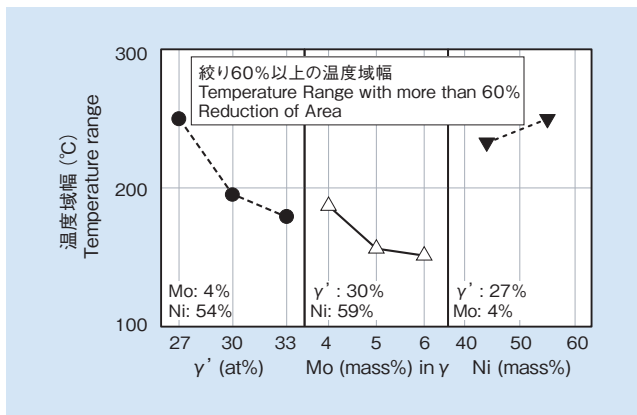


図5 熱間加工性に及ぼす各種因子の影響

Fig. 5 Effects of several factors on hot workability

6. 開発合金の特性

開発合金NCF5015の特性を従来合金である21-4N、NCF751あるいはNCF4015、NCF3015と比較して以下に示す。各合金の代表成分を表2に示す。熱処理は各合金とも4項に述べたとおりである。

表2 排気バルブ用合金の代表成分

Table 2 Normal chemical composition of valve alloys

合金	C	Ni	Cr	Mo	Al	Ti	Nb	Fe	その他
NCF5015	0.03	54	16	3.7	1.8	2.1	1.2	Bal.	
NCF751	0.04	Bal.	16	—	1.2	2.3	0.9	7	(72Ni)
NCF4015	0.03	41	15	0.7	1.9	2.3	1.3	Bal.	
NCF3015	0.03	32	15	0.7	1.9	2.6	0.6	Bal.	
21-4N	0.55	4	21	—	—	—	—	Bal.	9Mn, 0.4N

(mass%)

6.1 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。図6に各合金の高温硬さを示す。すべての温度においてNCF5015はNCF751と同等以上の硬さを示しており、十分な耐摩耗性を有していると考えられる。

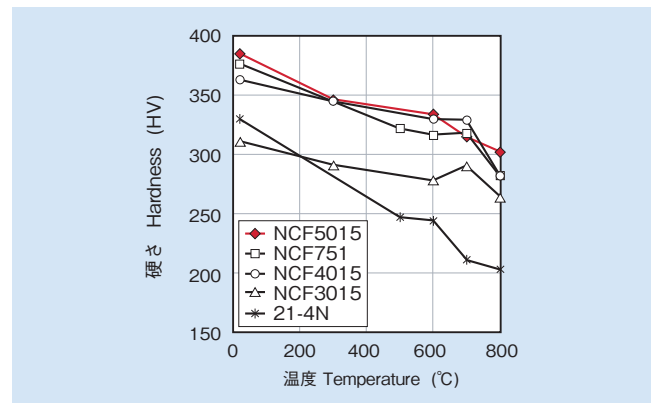


図6 各種バルブ材の高温硬さ

Fig. 6 Hot hardness of valve alloys

6.2 0.2%耐力, 引張強さ

各合金の0.2%耐力を図7に、引張強さを図8に示す。NCF5015の耐力・引張強さはNCF751と同等以上である。

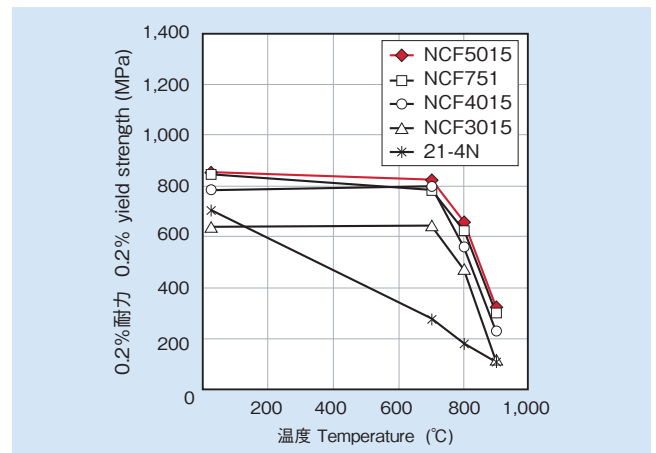


図7 各種バルブ材の0.2%耐力

Fig. 7 0.2% yield strength of valve alloys

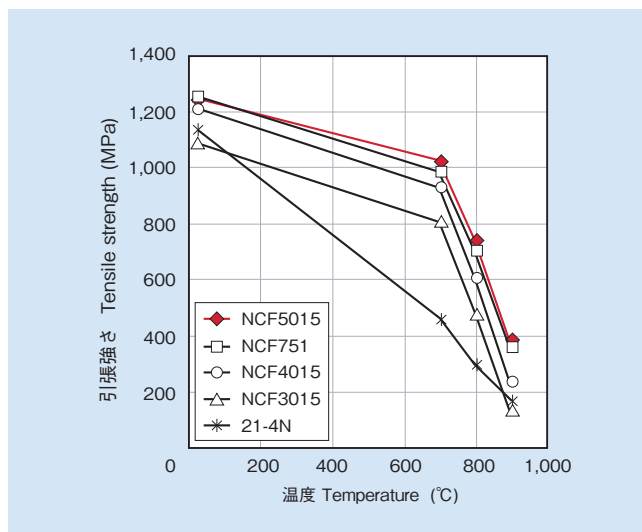


図8 各種バルブ材の引張強さ
Fig. 8 Tensile strength of valve alloys

6.3 疲労強度

疲労強度はバルブの性能を左右する重要な特性値である。各合金の800°Cにおける回転曲げ疲労試験の結果を図9に示す。10⁷回の疲労強度は、NCF5015が最も高い値を示した。

図9には開発合金NCF5015について、800°C×400h加熱後に800°Cにて疲労試験を行った結果も合わせて示すが、この加熱を行っても疲労強度はほとんど変化せず、目標値を満足していることがわかる。

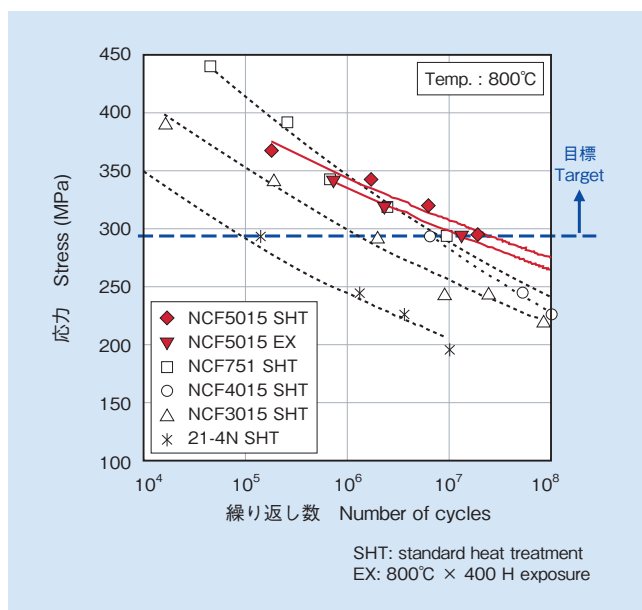


図9 各種バルブ材の疲労強度
Fig. 9 Fatigue strength of valve alloys

6.4 衝撃値

図10に各合金の800°C×400h加熱後の常温における衝撃値を示す。NCF5015はNCF751より優れた衝撃値を示しており、目標値に対しても十分満足する値である。

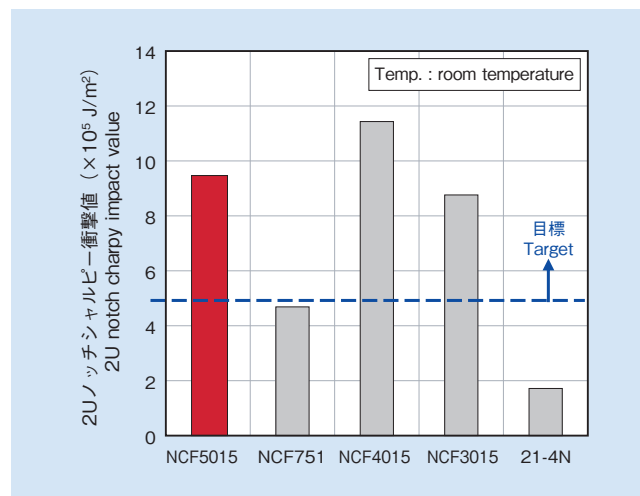


図10 各種バルブ材のシャルピー衝撃値(800°C×400h加熱後)
Fig. 10 Charpy impact value of valve alloys after 800°C×400 h exposure

6.5 熱間加工性

図11にNCF5015の熱間高速引張試験結果を示す。一般的に、絞り60%以上である温度域幅が200°C以上であれば熱間加工可能とされている。NCF5015の絞り値60%以上の温度範囲は200°C以上であり、十分な熱間加工性を有する。

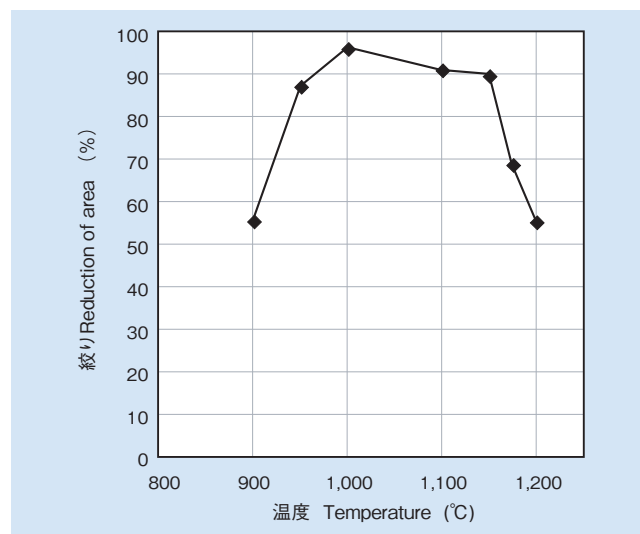


図11 NCF5015の熱間加工性
Fig. 11 Hot workability of NCF5015

7. 実体バルブの評価

実体バルブにて、単体摺動試験およびエンジンに組み込んで7,100 rpmで100 hの耐久試験を行ったが、異常は認められずフェース部の摩耗量も問題ない値であった⁴⁾。また、耐久試験後のミクロ組織においても特に異常は認められなかった。

また、本合金を用いた排気バルブは2008年モデルのACCORD等に採用されている。

8. 結 言

高強度かつ長時間の安定性を有しながら、NCF751 より Ni 量を低減させた低コストの排気エンジンバルブ用超耐熱合金の開発に取り組み、以下の結論を得た。

- (1) コスト低減のため、安定オーステナイト領域中で γ 相の Ni 量を NCF751 対比で約 18% 低減し、長時間加熱後の組織安定性のため γ' 相中の Al 量を増加し、さらに強度向上のため γ' 相、Mo の量を増加させることにより、新合金 NCF5015 を開発した。NCF5015 は、従来の NCF751 材に対して 10% 以上のコスト低減を図れた。
- (2) Ni 量の低減にもかかわらず、NCF5015 は従来の NCF751 に比較して同等以上の高温強度を有し、さらに高温長時間加熱後も優れた特性を維持している。

引用文献

- 1) 大野丈博, 影山景弘, 佐藤光司, 佐藤克明, 坂勉: 日立金属技報 Vol.14 (1998), p.73.
- 2) V.G.Rivlin: International Metals Reviews, 26 (1981), p.269.
- 3) E.W. Ross and C. T. Sims: Superalloys II, ed. By G. T. Cims et al., John Wiley & Sons, N. Y., (1987), p.105.
- 4) 富永克彦, 清水哲也, 植田茂紀, 倉田征児, 都地昭宏: HONDA R&D Technical Review, Vol.19 (2007) No.2, p.55.



都地 昭宏

Akihiro Toji

日立金属株式会社
高級金属カンパニー
安来工場



上原 利弘

Toshihiro Uehara

日立金属株式会社
高級金属カンパニー
冶金研究所
博士 (工学), 技術士 (金属部門)



露無 崇志

Takashi Tsuyumu

株式会社本田技術研究所
四輪 R&D センター