

## 技術資料

## Technical Data

# 自動車エンジン排気バルブ用オーステナイト系耐熱鋼 DY2-D の開発と高温特性

大崎元嗣\*<sup>1</sup>, 植田茂紀\*<sup>1</sup>, 露無崇志\*<sup>2</sup>

## Development and High Temperature Properties of Austenitic Heat-Resistant Steel, DY2-D, for Exhaust Valve in Automobile Engine

Mototsugu Osaki, Shigeki Ueta, and Takashi Tsuyumu

### Synopsis

*Austenitic heat-resistant steels or Ni-based superalloys are being applied to exhaust valves in automobile engines. These materials should be selected depending on the cost and high temperature performance. Although Ni-based superalloys, such as JIS NCF751, show higher strength at elevated temperature compared with austenitic heat-resistant steels, such as JIS SUH35(Fe-0.5 C-0.1 Si-21 Cr-9 Mn-6 Ni-0.4 N mass%), by gamma-prime ( $\gamma'$ ) phase precipitation, the cost of Ni-based superalloys become higher due to containing a large amount of Ni. Therefore, development of heat-resistant steels with high temperature properties as close to Ni-based superalloys as possible has been demanded so far.*

*Our developed DY2-D(Fe-0.52 C-0.1 Si-21 Cr-9 Mn-6 Ni-3.2 Mo-0.1 Nb-0.4 N mass%) has higher high temperature strength than conventional austenitic heat-resistant steels. Also, DY2-D has good phase stability by optimization of Ni and has already been applied to new released cars since 2013.*

## 1. 緒言

自動車用の排気バルブは高温の排気ガス環境での使用に耐えられる高い高温強度特性が要求される。特に、フェース部分はシリンダー内部の密閉性を確保するため接触部であるバルブシート材との間に高い密着性が要求され、かつバルブの上下運動において繰り返しのたつき摩耗現象が起きることから耐摩耗性が要求される。また、軸部より傘部にかけてカーブの付いた、いわゆる首部（ネック部）には上記の繰り返し運動中に発生する引張、圧縮の繰り返し応力に耐用するため、曲げ疲労特性が要求される。

自動車エンジン用排気バルブ材には、オーステナイ

ト ( $\gamma$ ) 系耐熱鋼 21-4N 鋼 (JIS SUH35) が広く使用されているが、一般的に  $\gamma$  系耐熱鋼はステライト系の Co 基合金を肉盛りすることにより、バルブフェース部の耐摩耗性を確保している<sup>1)</sup>。また、一部の高性能エンジンには JIS NCF751 のように、より高温強度の高い  $\gamma'$  相を析出させた、 $\gamma'$  析出強化型 Ni 基超合金が適用されている<sup>2)</sup>。更に高耐熱性ニーズに対して、NCF751 よりも高温強度特性を高めた NCF440 (70 Ni-19 Cr-1.4 Al-2.5 Ti-1.3 Nb-3 Fe-1.5 Mo-1 W) を開発し実用化している<sup>3)</sup>。Ni 基超合金は  $\gamma$  系耐熱鋼に比較し、高温における耐摩耗性および機械的特性に優れており、特に耐摩耗性についてはバルブフェース部の肉盛が不要であるメリットを有しているものの、反面、Ni を多量に含有するため  $\gamma$  系耐

2014年 11月 13日受付

\* 1 大同特殊鋼(株)研究開発本部 (Daido Corporate Research & Development Center, Daido Steel Co., Ltd.)

\* 2 (株)本田技術研究所 四輪開発センター (Automobile R&D Center, Honda R&D Co., Ltd.)

熱鋼に比べ原料コストが高い。そこで、NCF440同等レベルの高温強度を有し、かつNi含有量を50%まで低減させたNCF5015D<sup>4)</sup>、汎用車用エンジン向けにNiを32%まで低減させたNCF3015D<sup>5), 6)</sup>や、更に24%にNiを低減し、かつCu添加し冷鍛-直接時効処理によって高強度を達成したNCF2415C<sup>7)</sup>を開発している。

しかし、2008年頃に発生した原料価格の高騰を受け、多量のNiを含有する上記のNCF系合金はSUH35に代表される $\gamma$ 系耐熱鋼に比較し部品コストの変動が大きいことから、Ni含有量の少ない $\gamma$ 系耐熱鋼でフェース肉盛の不要な高強度材のニーズが高まった。そこで、SUH35をベースに高温強度特性に優れた $\gamma$ 系耐熱鋼DY2-D (Fe-0.52 C-0.1 Si-21 Cr-9 Mn-6 Ni-3.2 Mo-0.1 Nb-0.4 N)を開発した<sup>8)</sup>ので、その合金組成や高温特性について報告する。

## 2. 合金組成

DY2-Dは高温強度・耐摩耗性を確保するため、 $\gamma$ 系耐熱鋼21-4N鋼 (JIS SUH35)をベースとして以下の高温強度特性と組織制御の最適化を行った。

- (1) 高温強度特性改善のため、固溶強化元素のMo添加、炭化物析出強化元素のC量増加およびNb添加による最適化
- (2) 上記元素添加により懸念される有害相( $\delta$ 相, Laves相)を抑制するため、Ni量の最適化

$\gamma$ 系耐熱鋼の強化手法は固溶強化元素による固溶強化、炭化物による析出強化が有効である<sup>9)</sup>。固溶強化については、C, N, Bなどの侵入型元素は固溶限が小さく強化に寄与する添加量を確保することが困難であるため、MoやWのように原子半径がマトリックス元素のFeよりも大きい置換型元素が有力である。しかしながら、これらの元素は $\alpha$ 相の安定化元素であり、添加により $\gamma$ 相の不安定化およびLaves相などの有害相の生成を促進することが懸念される。

Fig. 1にFe-0.52 C-0.1 Si-9 Mn-21 Cr-0.1 Nb-0.4 N材のThermo-Calc (ver.S, database:Fe (Thermotech database ver.6)による800℃における計算状態図を示す。Moでは3.5%, Wでは3.2%を超えるとLaves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(mol%)と関係し、Moに比較し原子量が約2倍であるWは同質量濃度(mass%)であっても固溶強化の影響は約1/2程度と小さくなる。そのため、

DY2-DではMoを3.2%の単独添加とし、Laves相を抑制しつつ、固溶強化を最大限活用する設計とした。

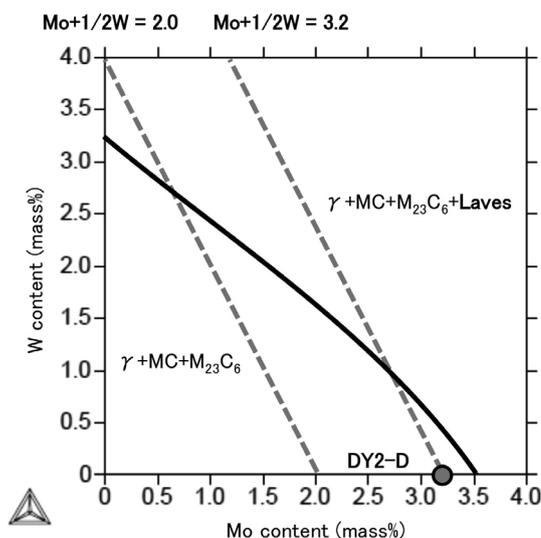


Fig. 1. Phase diagram of Fe-0.52 C-0.1 Si-9 Mn-6

Ni-0.1Nb at 800 °C calculated by Thermo-Calc.

また、DY2-Dでは炭化物強化を活用するため、CおよびNb量の最適化を行った。Fig. 2にFe-0.1 Si-9 Mn-21 Cr-3.2 Mo-0.1 Nb-0.4 N材の800℃における炭化物量を示す。SUH35系はCを増加することでCrと結合した $M_{23}C_6$ 型炭化物の生成を促進し高温強度特性、耐摩耗性の改善に有効であるものの、韌性低下の懸念がある。過去の知見より韌性の改善には少量のNb添加が有効である<sup>10)</sup>ことから、DY2-DではNbを少量添加した。一方で、Nbの過剰添加はMC型炭化物の固溶温度が上昇し粗大炭化物が残存し易くなる。粗大炭化物は破壊の起点となり機械的特性の低下を招く懸念があるため、DY2-DではNbの添加量を0.1%とし、Cの一部をMC型の炭化物で置き換え、韌性と機械的特性の両立を図った。炭化物はフェース部分の耐摩耗性改善にも有効であり、DY2-Dでは炭化物総量をSUH35対比4.1%増加した設計とした。

Mo, Nbは $\alpha$ 安定化元素であることから、DY2-Dは製造時の $\delta$ 相生成が懸念される。 $\delta$ 相が生成すると溶解中に成分として含まれるNの固溶限が低下し、ブローホールによる内部欠陥が発生する可能性があるため相安定性の確保が必須となる。Fig. 3に横軸をNiとしたDY2-Dの計算状態図を示す。DY2-DはSUH35と同等のNi量4%では $\delta$ 相が生成する可能性があるため、 $\delta$ 相生成抑制のために6%に設計した。DY2-DはNCF系合金に比較しNi量を大幅に低減し、固溶強化と炭化物強化を最大限活用した成分設計とした。

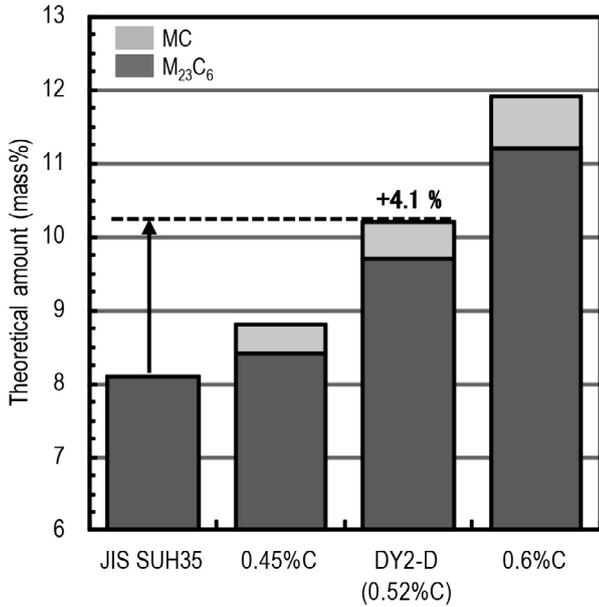


Fig. 2. Theoretical amount of carbides at 800 °C.

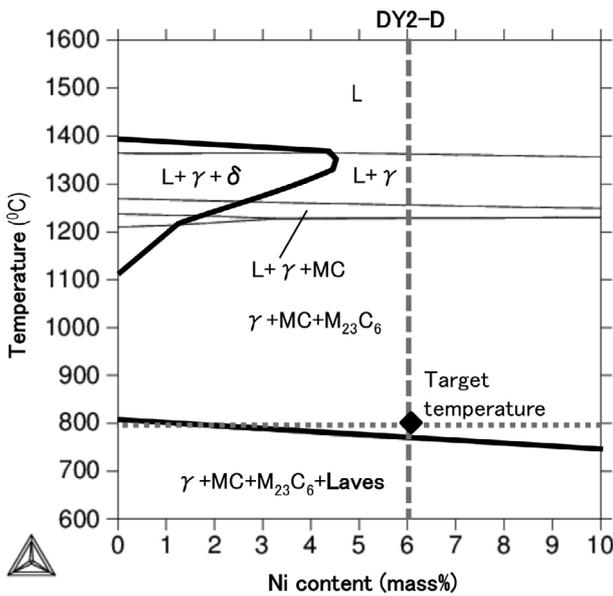


Fig. 3. Phase diagram of DY2-D calculated by Thermo-Calc.

### 3. 実験方法

Table 1 に記載の合金成分を真空溶解炉にて、50 kg のインゴットに溶製し、熱間鍛造によってφ 20 mm の鍛伸材を作製した後、各種の熱処理を施した。熱処理は 1050 °C で 0.5 h、油冷の固溶化処理（以下 ST）を行った後、750 °C で 4 h、空冷の時効処理（以下 AG）を実施し、引張特性および高温疲労特性、高温硬さ、シャルピー衝撃試験、耐酸化性、高温腐食特性、耐食性、物理特性の調査を行った。

引張試験は JIS G 0567 に準拠し、室温から 900 °C までの試験を行った。高温疲労特性は JIS Z 2286 に準拠し、小野式回転曲げ疲労試験機にて試験温度 800 °C、回転速度 3500 rpm にて 10<sup>7</sup> ~ 10<sup>8</sup> 回の破断強度を調査した。高温硬さ試験はφ 10 mm、高さ 5.5 mm の試験片を作製し、JIS Z 2252 に準拠し、試験荷重 49 N で室温から 800 °C までの硬さを測定した。シャルピー衝撃試験は幅 10 mm、高さ 10 mm、長さ 55 mm、切欠き部が 2 mm Uノッチの試験片を用い、JIS Z 2242 に準拠し、試験温度 800 °C で評価した。耐酸化性は JIS Z 2281 に準拠した幅 15 mm、長さ 25 mm、厚さ 3 mm の試験片を用い、850 °C、400 h、大気雰囲気保持後の酸化増量を測定した。また、耐高温腐食特性として S アタック試験を行った。S アタック試験についても JIS Z 2281 に準拠した、幅 12 mm、長さ 25 mm、厚さ 3 mm の試験片を作製し、学振法に基づき塗布法で 870 °C、80 h 後の腐食減量を評価した。耐食性はφ 10 mm、長さ 30 mm の試験片を作製し、JIS G 0572 に準拠した試験方法にて、溶液のみ 10 % 蟻酸溶液もしくは 10 % 酢酸溶液を用いた。試験は、それぞれの沸騰溶液中で 24 h の浸漬試験を行い、試験前後の重量変化を測定した。物理特性は室温からの平均線熱膨張係数および熱伝導率の測定を行った。

また、長時間の使用環境を模擬し 800 °C で 400 h の長時間熱処理（以下、過時効処理（OAG））を行い、組織安定性を光学顕微鏡および SEM（走査型電子顕微鏡）によるマイクロ組織観察で確認した。

Table 1. Nominal chemical composition (mass%).

Material	C	Si	Mn	Fe	Cr	Ni	Nb	Mo	Others
DY2-D	0.52	0.1	9	Bal.	21	6	0.1	3.2	0.4N
JIS SUH35	0.5	0.1	9	Bal.	21	4	-	-	0.4N
NCF3015D	0.03	0.1	-	Bal.	16	32	0.8	-	1.2Al, 2.7Ti

## 4. DY2-Dの特性

### 4. 1 ミクロ組織

DY2-DのST, AG後および過時効処理後の光学顕微鏡ミクロ組織をFig. 4に示す。DY2-Dは、時効処理後の組織は母相 $\gamma$ と炭化物の組織を呈している。炭化物はSEM-EDXの分析結果から、Nb系のMC型とCr・Mo系のM23C6型の炭化物であることを確認した。過時効処理後の組織では $\gamma$ 相の結晶粒サイズに大きな変化はないものの、粒内に粗大な炭化物の生成が認められる。過時効処理した組織の硬さはST, AG処理後の組織と比較してやや低下していることから、析出した炭化物が過時効処理によって凝集・粗大化成長したものと考えられる。計算状態図において使用環境温度域で懸念されたLaves相は過時効処理後の組織では認められず、DY2-Dは合金設計通り良好な組織安定性を有している。

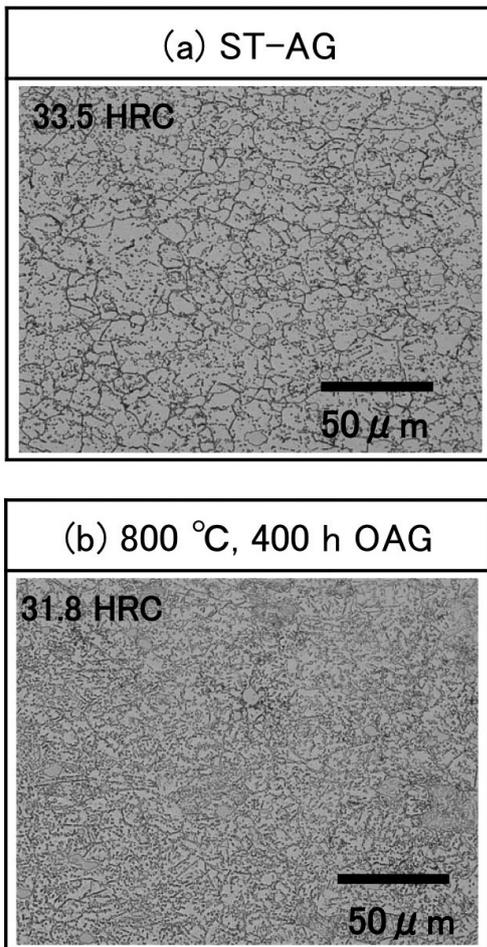


Fig. 4. Microstructure of NCF5015D after ST(1050 °C, 0.5 h) and AG(750 °C, 4 h) (a), and after OAG(800 °C, 400 h) with ST+AG (b).

### 4. 2 高温強度特性

排気バルブの首部温度は実用において800 °C以上に達し、バルブシートとの密着時には曲げ応力と引張り応力が同時にバルブに付加される<sup>11)</sup>。これらの応力は繰り返し付加されるため、引張強度のみならず疲労強度も重要となる。そのため、バルブ材料では高温の引張強度特性および曲げ疲労特性は高温機械特性を評価するために不可欠な特性である。Fig. 5に開発材の室温および高温での引張特性を示す。DY2-Dの引張特性は、 $\gamma'$ 析出強化型のNCF3015Dに比較し室温では同等レベルの特性を有するものの、高温域では低位となる。これはNCF系の合金において $\gamma'$ 相が強度の逆温度依存性を示すためである。一方、従来鋼のJIS SUH35に比較すると、室温および高温において高い強度を有し、 $\gamma$ 系耐熱鋼の中では高い特性を有していることを示している。また、高温域の伸びはNCF3015Dに比較し高く、SUH35同等レベルを有する。

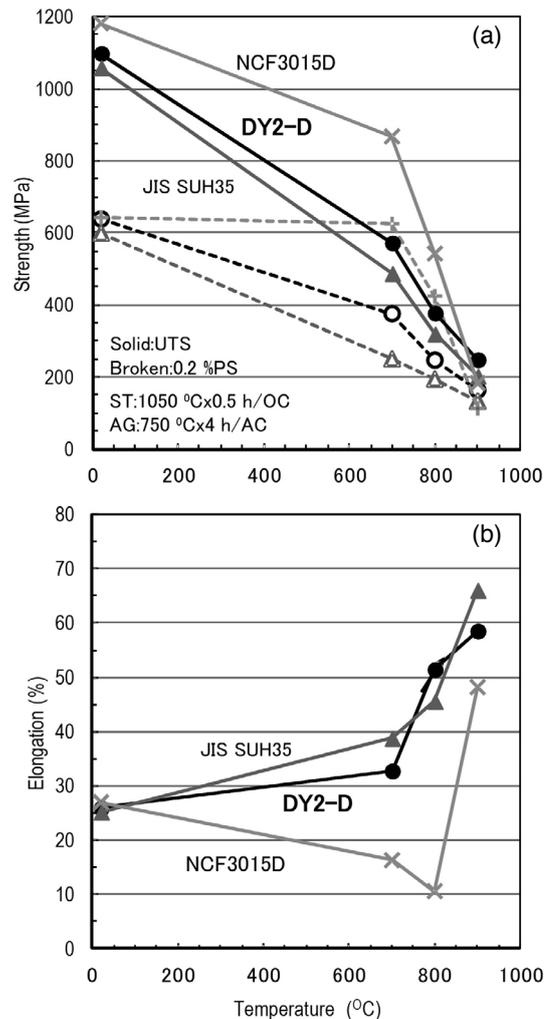


Fig. 5. Tensile properties from room temperature, (a) strength and (b) elongation.

Fig. 6 に小野式回転曲げ疲労試験による 800 °C の疲労特性を示す。DY2-D の 800 °C -10<sup>8</sup> 回疲労強度は、NCF3015D と同等レベルの特性を示す。また、SUH35 に比較し高い特性を示し、 $\gamma$ 系耐熱鋼として良好な回転曲げ疲労特性を有する。

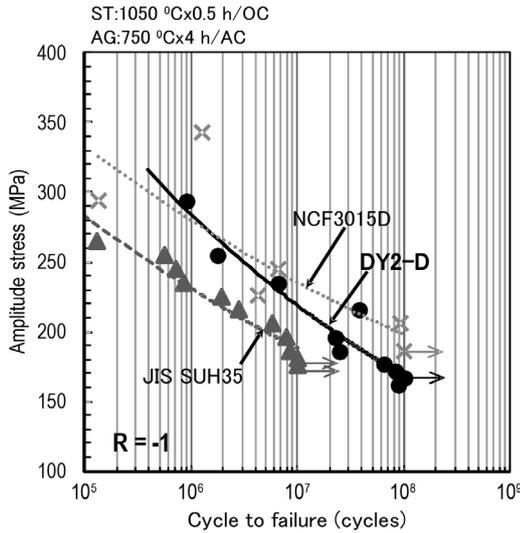


Fig. 6. Fatigue strength properties at 800 °C .

#### 4. 3 高温硬さ

バルブシートと繰返し接触するバルブフェース部は高温における耐摩耗性が要求されるため、高温硬さ特性は排気バルブ材において耐摩耗性を示す重要な指標である。Fig. 7 に DY2-D, および SUH35, NCF3015D の室温から 800 °C における各温度の硬さを示す。DY2-D は  $\gamma'$ 析出強化型の NCF3015D に比較すると高温域の硬度は低位であるものの、SUH35 と比較すると高い硬度を有し、フェース肉盛無しでの使用が期待できる。

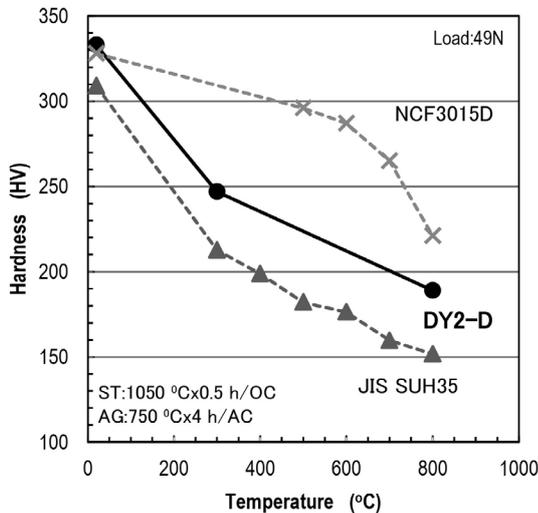


Fig. 7. Vickers hardness from room temperature.

#### 4. 4 シャルピー衝撃特性

衝撃値はバルブ首部の韌性を示す特性値であり、組織の安定性に欠けると使用中に早期のバルブ折損につながる恐れがある。Fig. 8 にシャルピー衝撃試験による室温および 800 °C の衝撃値を示す。DY2-D は SUH35 よりも高い衝撃値を有する。

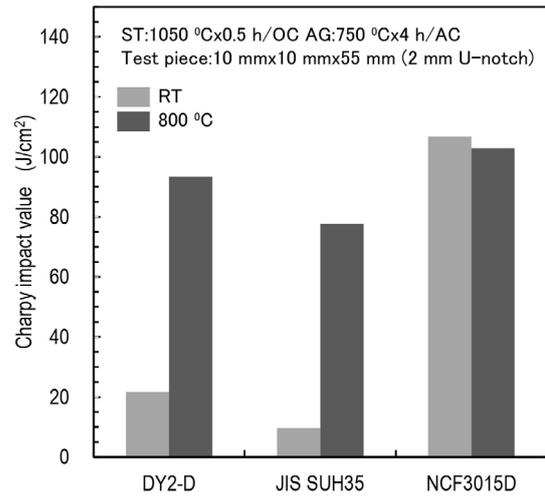


Fig. 8. Impact values at RT and 800 °C .

#### 4. 5 耐酸化・耐高温腐食特性

排気バルブは高温に曝されるため、実機環境下において酸化現象が摩耗や減肉による強度低下を促進させ、時にはフェース面の吹抜けを発生させる。そのため、排気バルブ材はエンジン加減速の負荷変動に伴う温度サイクル下で優れた耐酸化特性が要求される。Fig. 9 に 850 °C で 400 h 加熱後の酸化増量を測定した結果を示す。DY2-D の高温耐酸化性は NCF3015D と同等レベルであり、優れた耐酸化性を有する。また、ディーゼルエンジンでは燃料の軽油に含有する S 成分によって酸化現象が促進されることから、高温下で耐高温腐食（耐硫化腐食）特性も要求される。Fig. 10 に埋没法による 870 °C、80 h の S アタック試験の結果を示す。耐 S アタック性は NCF3015D よりも良好であり、SUH35 同等レベルである。

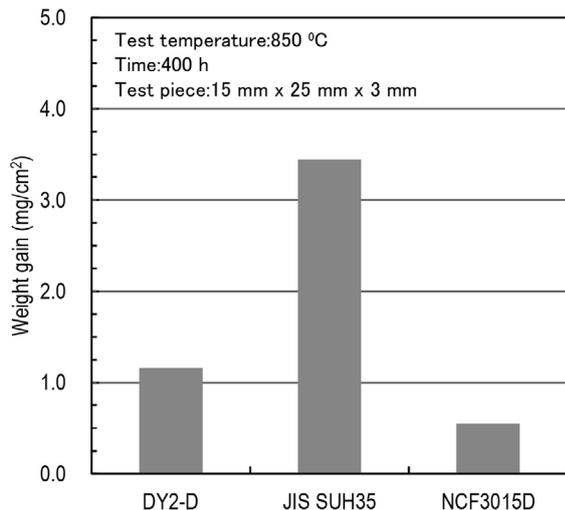


Fig. 9. Oxidation resistance at 850 °C .

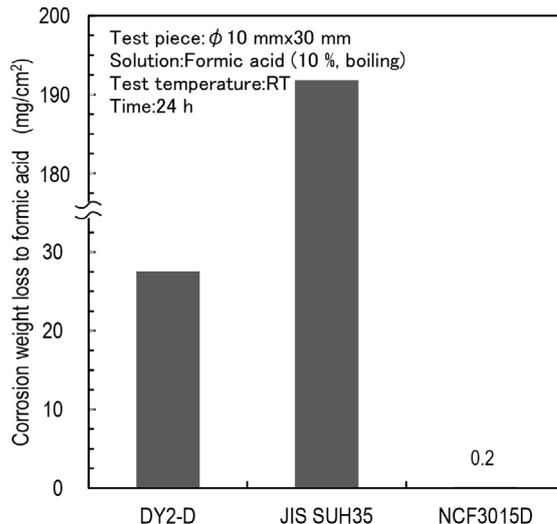


Fig. 11. Corrosion resistance to formic acid.

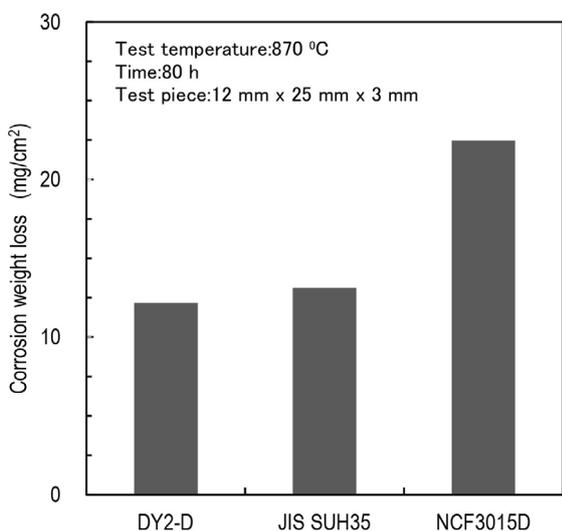


Fig.10. S attack resistance at 870 °C .

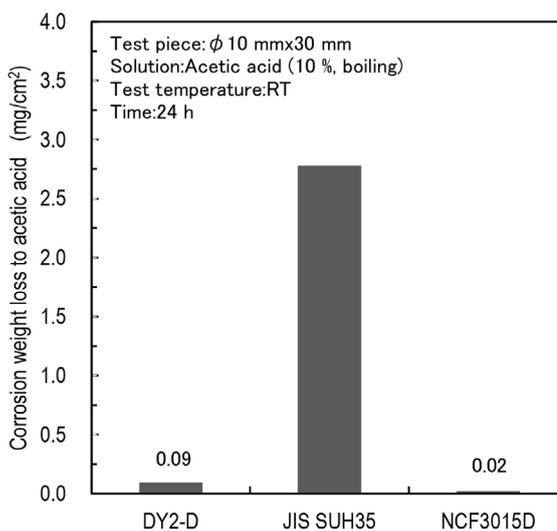


Fig. 12. Corrosion resistance to acetic acid.

#### 4. 6 耐食性

近年、環境規制などを背景に植物から生成したエタノール（バイオ燃料）を、一定の割合で化石燃料と混合し、燃料として使用したFFV（Flexible Fuel Vehicle）の生産台数がブラジルなどの中南米を中心に世界的に増加している。バイオ燃料は化石燃料に比べ、不純物が少ないことからSO<sub>x</sub>やNO<sub>x</sub>などの有害成分の削減が期待できるものの<sup>12)</sup>、エタノールに含まれるOH基によって蟻酸や酢酸の生成量が多くなるため<sup>13)</sup>、FFV用エンジン適用には前述した酸に対する耐食性も要求される。Fig. 11に10%蟻酸、Fig. 12に10%酢酸溶液を使用した浸漬試験の結果を示す。DY2-DはSUH35に比較し良好な耐食性を有している。これは、Mo添加による影響と考えられる<sup>14)</sup>。

#### 4. 7 物理特性

Fig. 13、Fig. 14にDY2-Dの室温からの平均線熱膨張係数および各温度における熱伝導率をそれぞれ示す。熱膨張係数は使用時のバルブとロッカーアーム間のクリアランスに影響を及ぼす物理特性であり、熱膨張係数が小さいほど熱応力が軽減され、部品設計の裕度に影響する。また、バルブ本体の熱引き性が良いほどバルブ本体の高温化を抑制できるため、熱伝導率は高い方が良い。DY2-Dの平均線熱膨張係数はSUH35と比較し同等レベルの特性を有している。また、熱伝導率についてもNCF3015DやSUH35と同等レベルである。

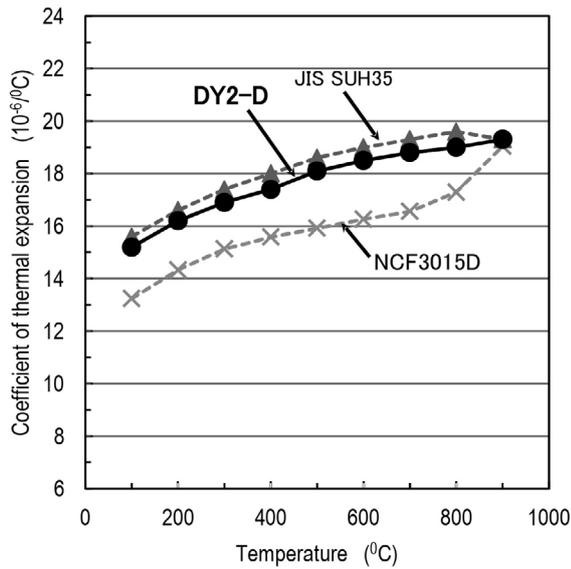


Fig. 13. Mean coefficient of thermal expansion from room temperature.

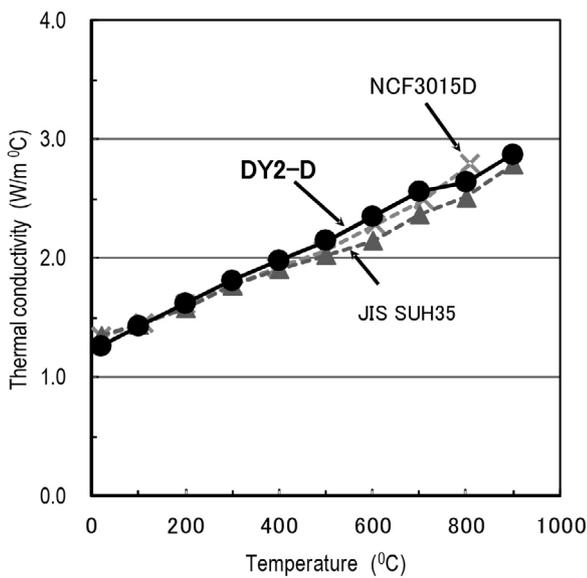


Fig. 14. Thermal conductivity.

## 5. 実機への適用

DY2-D は 2013 年より本田技研工業(株)にて実機搭載され、順次、適用車種は増加している。

## 6. 結 言

今回開発した DY2-D は、平衡状態図計算の結果を基に、SUH35 をベースに高温強度特性改善のため、C 添加、Mo 添加による炭化物強化、固溶強化の最適化、および Ni 量の最適化によって相安定性を確保した。本材は高い高温回転曲げ疲労特性と高温硬度を有し、従来にない高温強度を有する排気バルブ用  $\gamma$  系耐熱鋼を開発した。

(文 献)

- 1) John F. Kocis and Wallace M. Matelock: METAL PROGRESS, 8(1975) , 58.
- 2) M. Kiriya and T. Sasakura: Valvetrain System Design and Materials, 14-15(1997) , 19.
- 3) Y. Takagi, M. Okabe, T. Likudo and S. Isobe: Stahl und eisen, 14(1990) , 138.
- 4) 富永克彦, 清水哲也, 植田茂紀, 倉田征児, 都地昭宏: Honda R&D Tech. Rev., 19(2007) , 2, 55.
- 5) K. Sato, T. Saka, T. Ohno, K. Kageyama, K. Sato, T. Noda and M. Okabe: SAE Tech. Paper(1998) , No.980703.
- 6) 佐藤克明, 坂勉, 大野丈博, 野田俊治: Honda R&D Tech.Rev., 9(1997) , 185.
- 7) H.Oketani, M.Ishida, T.Noda, S.Ueta and M.Kiriya: SAE Tech. Paper(2000) , No. 2000-01-0907.
- 8) 露無崇志, 植田茂紀, 大崎元嗣, 都地昭宏, 大石勝彦: Honda R&D Tech. Rev., 1(2014) , 26, 67.
- 9) 田中良平, 篠田隆之, 石井友之, 耳野亨, 木下和久, 峰岸功: 鉄と鋼, 58, 7(1972) , 1632.
- 10) 田中照夫, 飯泉省三, 星野和夫, 藤岡外喜夫: 鉄と鋼, 65, 7(1979) , 959.
- 11) H. Heisler: Advanced engine technology, Book of SAE International (1995) , 11.
- 12) 佐藤和彦, 近崎充夫, 古橋俊夫, 寺門一佳, 中川雄策: 材料と環境, 43(1994) , 134.
- 13) 田中勉: Motor Ring, No. 24(2007).
- 14) 細井祐三: ステンレス鋼の科学と最新技術, ステンレス協会, 2011, 115.