(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4180753号
(P4180753)

(45)発行日　平成20年11月12日(2008.11.12)　(24)登録日　平成20年9月5日(2008.9.5)

(51)Int.Cl.		F I		
C22C 38/00	(2006.01)	C22C	38/00	302Z
C22C 38/54	(2006.01)	C22C	38/54	
F01L 3/02	(2006.01)	F01L	3/02	J

請求項の数 11　(全 18 頁)

(21)出願番号	特願平11-308083
(22)出願日	平成11年10月29日(1999.10.29)
(65)公開番号	特開2000-204449(P2000-204449A)
(43)公開日	平成12年7月25日(2000.7.25)
審査請求日	平成18年6月20日(2006.6.20)
(31)優先権主張番号	特願平10-319434
(32)優先日	平成10年11月10日(1998.11.10)
(33)優先権主張国	日本国(JP)

(73)特許権者　000005083
日立金属株式会社
東京都港区芝浦一丁目２番１号
(73)特許権者　000005326
本田技研工業株式会社
東京都港区南青山二丁目１番１号
(74)代理人　100104835
弁理士　八島　正人
(74)代理人　100090055
弁理士　桜井　隆夫
(72)発明者　桂木　進
島根県安来市安来町２１０７番地２　日立金属株式会社冶金研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】冷間加工性と高温加熱安定性に優れたＦｅ基耐熱合金

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

質量％で、Ｃ：０．１％以下、Ｓｉ：１．０％以下、Ｍｎ：１．０％以下、Ｎｉ：１８～２５％、Ｃｒ：１０～１６％、Ａｌ：０．７～１．８％、Ｔｉ：０．６～２．２５％、ＭｏまたはＷのうち１種または２種をＭｏ＋（１／２）Ｗで３％以下、及びＢ：０．００１～０．０１％を含み、かつ０．０２％以下のＭｇと０．０２％以下のＣａのうちの１種または２種を含み、残部がＦｅ及び不可避不純物からなり、視野面積率で０．１～６．０％のη相組織を有することを特徴とする冷間加工性と高温加熱安定性に優れたＦｅ基耐熱合金。

【請求項２】

質量％で、Ｚｒ、Ｈｆ、Ｖ、Ｔａの１種または２種以上を前記Ｔｉとの合計で１．２～６．５％を含むことを特徴とする請求項１に記載の冷間加工性と高温加熱安定性に優れたＦｅ基耐熱合金。

【請求項３】

質量％でＮｂ：０．１～１．５％を含むことを特徴とする請求項１または２に記載の冷間加工性と高温加熱安定性に優れたＦｅ基耐熱合金。

【請求項４】

質量％で、Ｃｏ：３．０％以下を含むことを特徴とする請求項１から３のいずれかに記載の冷間加工性と高温加熱安定性に優れたＦｅ基耐熱合金。

【請求項５】

質量％で、０．１％以下のＹと０．１％以下のＲＥＭの１種または２種を含むことを特徴とする請求項１から４のいずれかに記載の冷間加工性と高温加熱安定性に優れたＦｅ基耐熱合金。

【請求項６】

原子％で、下記関係式を満たすことを特徴とする請求項１から５のいずれかに記載の冷間加工性と高温加熱安定性に優れたＦｅ基耐熱合金。

０．４０≦Ａ値≦０．７０

Ａ値＝［Ａｌ］／（［Ａｌ］＋［Ｔｉ］＋［Ｚｒ］＋［Ｈｆ］＋［Ｖ］＋［Ｎｂ］＋［Ｔａ］）

【請求項７】

原子％で、下記関係式を満たすことを特徴とする請求項１から６のいずれかに記載の冷間加工性と高温加熱安定性に優れたＦｅ基耐熱合金。

０．９≦Ｂ値≦２．０

Ｂ値＝［Ａｌ］／［Ｔｉ］

【請求項８】

原子％で、下記関係式を満たすことを特徴とする請求項１から７のいずれかに記載の冷間加工性と高温加熱安定性に優れたＦｅ基耐熱合金。

０．１３≦Ｃ値≦０．２０

Ｃ値＝（［Ｃｒ］＋［Ｍｏ］＋［Ｗ］）／（［Ｎｉ］＋［Ｃｏ］＋［Ｆｅ］＋［Ｃｒ］＋［Ｍｏ］＋［Ｗ］）

【請求項９】

原子％で、下記関係式を満たすことを特徴とする請求項１から８のいずれかに記載の冷間加工性と高温加熱安定性に優れたＦｅ基耐熱合金。

１．８≦Ｄ値≦３．５

Ｄ値＝（［Ｔｉ］＋［Ｚｒ］＋［Ｈｆ］＋［Ｖ］＋［Ｎｂ］＋［Ｔａ］

【請求項１０】

固溶化処理の後、６０～８０％の冷間加工が施され、さらに７００～８００℃×２００ｈｒ以上の高温長時間加熱処理が施された際に析出するη相が視野面積率で０．１～６．０％の範囲になるように制御されたことを特徴とする請求項１から９のいずれかに記載の冷間加工性と高温加熱安定性に優れたＦｅ基耐熱合金。

【請求項１１】

固溶化処理後、６０～８０％の冷間加工が施され、さらに８００℃×２００ｈｒ加熱された材料の８００℃－10^7回における回転曲げ疲労強度が１７０ＭＰａ以上を有することを特徴とする請求項１から１０のいずれかに記載の冷間加工性と高温加熱安定性に優れたＦｅ基耐熱合金。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明が属する技術分野】

本発明は、冷間加工に適し、かつ高温で長時間保持しても強度の低下が少ない高温加熱安定性に優れた安価なＦｅ基耐熱合金に関するものである。

【０００２】

【従来の技術】

従来、ガソリンエンジンやディーゼルエンジンの排気バルブ用材料としては、オーステナイト鋼で高Ｍｎ系のＳＵＨ３５（Ｆｅ－８．５Ｍｎ－２１Ｃｒ－４Ｎｉ－０．５Ｃ－０．４Ｎ）やＮｉ系のＳＵＨ３８Ｍ（Ｆｅ－０．２Ｐ－２０Ｎｉ－１０．５Ｃｒ－２．２Ｍｏ－０．０４Ｎ）が広く使用されてきた。また、一部使用温度の高いエンジンや高負荷のエンジンには、Ｎｉ系合金のＮＣＦ７５１（Ｎｉ－１５．５Ｃｒ－１Ｎｂ－２．３Ｔｉ－１．２Ａｌ－７Ｆｅ）が使用された。しかし、ＮＣＦ７５１はＮｉを約７０％含んで高価であるために、最近はＮＣＦ７５１に近い高温強度、組織安定性を有しながら、ＮＣＦ７５１よりＮｉ含有量を低減した省資源の合金の研究が行われ、Ｎｉ含有量を４０％以下にま

で低減させた合金が開発された。しかし、Ｎｉ量をさらに減ずると、従来のＦｅ基耐熱合金においては高温で長時間使用した場合にη相（Ni_3Ti）と呼ばれる相が析出して強度低下をもたらす。このため、Ｎｉ含有量をさらに低減することは困難であると考えられてきた。

【０００３】

一方、従来自動車エンジンバルブ用の排気バルブは、熱間アプセット工法または熱間押出し工法により製造されてきたが、自動車部品のコスト低減の要求は一層激しくなり、上記エンジンバルブも更なる低コスト化が必要になっている。その方法としては、寸法精度に優れ短時間で多数のバルブ製造が可能な冷間鍛造のような冷間成型法が有力である。

【０００４】

また、バルブは通常、鍛造後に固溶化熱処理と時効処理が行なわれるが、低コスト化のためには、鍛造後は１０５０℃近辺の高温の加熱処理である固溶化熱処理を省略し、時効処理のみで所望の特性が得られることが望ましい。しかしながら、この固溶化処理を省略すると、鍛造後のひずみにより、続く時効処理、あるいは高温における長時間の使用中にη相の析出が促進されるため、とくに冷間鍛造による成型の場合にはこの固溶化処理の省略は困難である。

【０００５】

このため、Ｎｉ量が低くて価格が安く、冷間鍛造が容易で冷間鍛造後の固溶化熱処理が不要で、かつ高温長時間加熱後の特性が劣化しない組織安定性を有する材料が要求されている。

【０００６】

これに対し、従来から使用されているＳＵＨ３５やＳＵＨ３８Ｍ等のオーステナイト系耐熱鋼は、Ｃ量が高いために固溶化処理後の硬さを低減させることが難しく、かつＭｎやＮｉの量が高いために加工硬化を生じて冷間鍛造によりバルブ成型することが困難であった。一方、前述のＮＣＦ７５１合金は、Ｃ量およびＭｎ量は低いがＮｉ量が高いために冷間加工時の変性抵抗が大きく、冷間鍛造によるエンジンバルブ製造は困難であった。

【０００７】

これに対し出願人は、先にＮｉ量を低減した耐熱合金を開示した（特開平７－１０９５３９号公報）。しかし、この特開平７－１０９５３９号公報に記載の合金も、なおＮｉを３０～４９％含有しているので、冷間加工性の向上と低コスト化のためにはＮｉ量をさらに低めることが望ましい。

【０００８】

一方、Ｎｉが３０％以下の耐熱合金としては、Ａ２８６合金（ＪＩＳ規格ＳＵＨ６６０；０．０４Ｃ－２６Ｎｉ－１４Ｃｒ－１．３Ｍｏ－０．３Ａｌ－２．１５Ｔｉ－０．３Ｖ－Ｆｅ）があり、またＡ２８６の高温強度および組織安定性を改良した合金として、特開平７－２１６５１５号公報（Ｃ：０．２０以下、Ｓｉ：１．０以下、Ｍｎ：２．０以下、Ｎｉ：２５～３０、Ｃｒ：１０～１５、Ａｌ：０．７～２．０、Ｔｉ：２．５～４．０、Ｎｂ：０．０５～１．０、残部Ｆｅ）や、特開昭５１－５５７２０号公報（Ｃ：０．０１～０．０８、Ｓｉ：０．０１～０．３９、Ｍｎ：０．１～５、Ｎｉ：１８～３０、Ｃｒ：１６．１～２２、Ｍｏ：１．５１～３．５、Ｃｏ：０．５～１０、Ｖ：０．１～１、Ａｌ：０．０１～１．５、Ｔｉ：１．５～３．５、残部Ｆｅ）や、特開昭５６－２０１４８号公報（Ａ２８６とほぼ同じ）記載の合金が提案されている。また、冷間加工性に優れた耐熱合金として、特開平１０－１３０７８９号公報（Ｃ：０．０１～０．１、Ｓｉ：２．０以下、Ｍｎ：２．０以下、Ｎｉ：２５～４５、Ｃｒ：１２～２５、Ａｌ：０．５～３．０、Ｔｉ：１．５～３．５、Ｃｕ：０．１～５）記載の合金が提案されている。

【０００９】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、前記特開昭５１－５５７２０号公報記載の合金は、Ｎｉ１８～３０、Ｃｒ１６～２２とＣｒ量が高く、かつＡｌ０．１～１．５、Ｔｉ１．５～３．５とＴｉ量に対するＡｌ量が低いために、６００℃付近の高温強度は高いが、さらに高温のエンジンバル

ブの使用温度である８００℃近辺で長時間加熱されると、σ相およびη相などが析出して高温強度が低下し、組織安定性に欠けるという問題点を有している。さらに、前記のＡ２８６及びその改良材は冷間鍛造は可能であるが、使用温度がエンジンバルブを対象としていないので、前記同様に６００℃付近での高温強度は高いが８００℃の高温ではη相の析出が起こり、大きく強度が低下するという問題を有している。

【００１０】

また、特開平１０－１３０７８９号公報記載の合金は、なおＮｉを２５％以上含有するため、先述のＡ２８６より冷間加工性に劣り、またコストも高くなる。この高いＮｉ量で冷間加工性を向上させる手段としてＣｕを添加しているが、Ｃｕの添加は高温長時間加熱後の高温強度や衝撃特性を低下させる恐れがある。

【００１１】

本発明は、Ｎｉを可能な限り低減するとともに、Ａｌ、Ｔｉ、Ｎｂ等の元素の量をバランス良く添加させることにより、長時間加熱を行った際の析出物の量を厳密に制御し、従来の高温強度の高い耐熱合金では困難であった冷間加工を可能にし、冷間鍛造によるバルブ成型などが可能で成型コストが低減できる安価なＦｅ基耐熱合金を提供することを目的とする。加えて、高温強度に優れかつ高温加熱に対し組織安定性のある安価なＦｅ基耐熱合金を提供することを目的とする。

【００１２】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記問題点に鑑み、エンジンバルブに用いられるＦｅ基耐熱合金において、高温強度を上げる手段として、長時間加熱処理を行った後の組織に着目し、長時間加熱後に析出するη相の量と高温強度について詳細に検討した結果、驚くべきことに微量なη相の析出が、高温強度に有効であることを知見した。そして、更にこの微量なη相を析出させることのできる化学組成と、その製造方法を検討した結果、冷間加工性を良好にするためにＮｉを可能な限り低減し、かつ、Ａｌ，Ｔｉ，Ｎｂ等の元素の量をバランス良く添加して、長時間加熱を行った際の析出物の量を厳密に制御することにより良好な高温強度が得られることを見出だし本発明に達した。

【００１３】

すなわち、本発明の冷間加工性と高温加熱安定性に優れたＦｅ基耐熱合金は、質量％で、Ｃ：０．１％以下、Ｓｉ：１．０％以下、Ｍｎ：１．０％以下、Ｎｉ：１８～２５％、Ｃｒ：１０～１６％、Ａｌ：０．７～１．８％、Ｔｉ：０．６～２．２５％、ＭｏまたはＷのうち１種または２種をＭｏ＋（１／２）Ｗで３％以下、及びＢ：０．００１～０．０１％を含み、かつ０．０２％以下のＭｇと０．０２％以下のＣａのうちの１種または２種を含み、残部がＦｅ及び不可避不純物からなり、視野面積率で０．１～６．０％のη相組織を有することを特徴とするものである。

【００１４】

また、本発明の冷間加工性と高温加熱安定性に優れたＦｅ基耐熱合金は、質量％で、Ｚｒ、Ｈｆ、Ｖ、Ｔａの１種または２種以上を前記Ｔｉとの合計で１．２～６．５％を含むことが望ましい。

【００１５】

さらに、上記本発明のＦｅ基耐熱合金は、質量％でＮｂ：０．１～１．５％を含むことが望ましい。

【００１６】

さらに、上記本発明のＦｅ基耐熱合金は、質量％で、Ｃｏ：３．０％以下を含むことが望ましい。

また、本発明のＦｅ基耐熱合金は、質量％で、０．０１％以下のＹと０．０１％以下のＲＥＭの１種または２種を含むことが望ましい。

【００１７】

また、上記本発明のＦｅ基耐熱合金は、原子％で、０．４０≦Ａ値≦０．７０、Ａ値＝［Ａｌ］／（［Ａｌ］＋［Ｔｉ］＋［Ｚｒ］＋［Ｈｆ］＋［Ｖ］＋［Ｎｂ］＋［Ｔａ］）の

関係式を満たし、さらに、０．９≦Ｂ値≦２．０、Ｂ値＝［Ａｌ］／［Ｔｉ］の関係式を満たすことが望ましく、また、０．１３≦Ｃ値≦０．２０、Ｃ値＝（［Ｃｒ］＋［Ｍｏ］＋［Ｗ］）／（［Ｎｉ］＋［Ｃｏ］＋［Ｆｅ］＋［Ｃｒ］＋［Ｍｏ］＋［Ｗ］）の関係式を満たすことが望ましい。

【００１８】

さらに、Ｄ値＝（［Ｔｉ］＋［Ｚｒ］＋［Ｈｆ］＋［Ｖ］＋［Ｎｂ］＋［Ｔａ］として、１．８≦Ｄ値≦３．５の関係式を満たすことが望ましい。

【００１９】

また、上記本発明のＦｅ基耐熱合金は、固溶化処理の後、６０～８０％の冷間加工が施され、さらに７００～８００℃×２００ｈｒ以上の高温長時間加熱処理が施された際に析出するη相が視野面積率で０．１～６．０％の範囲になるように制御されたことを特徴とするものである。

【００２０】

本発明合金は、固溶化処理後の冷間加工性が良好であるため変形率６０～８０％の冷間加工が可能であり、エンジン用排気バルブとして冷間鍛造により成形することができる。このような排気バルブは冷間鍛造後の時効処理及び／または使用中の８００℃近辺の高温雰囲気によりη相が析出する。そこで、前記のように７００～８００℃×２００ｈｒ以上の高温長時間加熱処理が施された際に析出するη相が視野面積率で０．１～６．０％の範囲になるように制御することにより、高い疲労強度を維持することができバルブ寿命が向上できる。

【００２１】

また、上記本発明のＦｅ基耐熱合金は、固溶化処理後６０～８０％の冷間加工を施され、さらに８００℃×２００ｈｒ加熱された材料の８００℃－10^7 回における回転曲げ疲労強度が１７０ＭＰａ以上を有することを特徴とするものである。前述のように本発明合金は固溶化処理後の冷間加工性が良好で６０～８０％の冷間加工が可能であるので、バルブの冷間鍛造が可能であり、上記性能により、本発明の耐熱合金から冷間成型されたエンジンバルブは、優れた高温疲労強度と組織安定性を有する。

【００２２】

【発明の実施の形態】

上述したように、本発明の重要な特徴は、Ｃ，Ａｌ，Ｔｉ，Ｎｉ，Ｃｒを含有するＦｅ基耐熱合金において、視野面積率でη相の量を０．１～６．０％の範囲に制御することにより良好な疲労強度が得られることにある。

【００２３】

η相は６．０％を超えて析出すると高温疲労強度が大きく低下し、また０．１％を下回ってごく微量に存在する状態にしておいた場合にも、高温疲労強度が低い値を示した。発明者らは、まだ詳細な理論付けはできていないが、これまでの実験結果から、上記Ｆｅ基耐熱合金において良好な高温疲労強度を示す領域は、η相の量が０．１～６．０％の範囲にあることを見出だし本発明に達した。以下、上記元素量の選定理由とη相の量を規定した理由について詳細説明する。

【００２４】

ＣはＴｉやＮｂ等の元素と結びついてＭＣ炭化物を形成し、結晶粒の粗大化を防止する作用があるために少量は添加する必要がある。しかし、０．１０％を超える過度の添加は硬さを上昇させて冷間加工性を低下させ、かつ長時間加熱時にＭＣから$M_{23}C_6$ へ分解反応を起こして、常温における粒界の延性を低下させる。よって、Ｃは０．１０％以下の添加とする。より好適なＣの範囲は０．０６％以下である。

【００２５】

ＳｉとＭｎは脱酸元素として添加されるが、いずれも過度の添加は高温強度の低下を招き、かつＭｎは変性抵抗を上昇させて冷間加工性を低下させるので各々１．０％以下とする。さらに好適な範囲は各々０．５％以下である。

【００２６】

Ｎｉは高価であるので低い方が望ましいが、Ｎｉはマトリクスのオーステナイト相を安定化させると共に高温強度も高め、さらにγ’相の構成元素として必須の元素である。Ｎｉが１８％未満の場合には、γ’相の析出が不十分となって高温強度が低下する。一方、Ｎｉ量が２５％以上となると変形抵抗が上昇して冷間加工性が低下して冷間鍛造によるエンジンバルブの作製などが困難になるので、Ｎｉ量は１８～２５％の範囲に限定する。より望ましい範囲は２０～２３％である。

【００２７】

Ｃｒは合金の耐酸化性を向上させるために必要不可欠な元素であり、最低１０％は必要であるが、１６％を超えるとＣｒに富んだσ相、α’相やフェライト相の析出によってマトリックスのオーステナイト単相を不安定にし、長時間加熱後の組織安定性を劣化させ、常温延性、クリープ破断強度を低下させるために１０～１６％とする。好適なＣｒ量の範囲は１２～１６％で、より望ましい範囲は１３～１５％である。

【００２８】

Ａｌは安定なγ’相を析出させるので、要求される高温強度を得るために本発明においては不可欠な元素で、かつ冷間加工性にも影響を与える元素である。従って、Ａｌは最低０．７％は必要であるが、１．８％を超えると熱間加工性を低下させ、短時間高温強度を低下させるので０．７～１．８％に限定する。より好適な範囲は０．９～１．５％である。

【００２９】

ＴｉはＮｉ、Ａｌと共にγ’相を形成し、γ’相を強化して高温強度を向上させるので０．６％以上必要であるが、２．３％を超えて添加すると冷間加工性を悪化させ、また、高温においてγ’相が過剰にη相へ変態し高温強度を低下させるので、０．６～２．３％添加するのが良い。この高温強度については、例えば後述する実施例の表３に記載される本発明鋼Ｎｏ．２９合金（Ｔｉ＝２．２５％）を見ると、高温の引張強さが４００ＭＰａを超え、かつ高温硬さも３２０Ｈｖを超えているので、高温強度の向上に寄与するＴｉの上限を２．２５％とした。より望ましい範囲は１．５～２．０％である。

【００３０】

本発明合金は、例えば時効処理中に、金属間化合物であるγ´相（Ni_3（Ａｌ，Ｔｉ））を特定量析出させて高温強度を上昇させたものである。このγ´相を形成する元素としては、Ｎｉの他にＡｌ，ＴｉやＮｂ等の元素が挙げられる。ここで、γ´相中のＴｉやＮｂの割合を増やしていくと、γ´相の格子の歪みが大きくなるために強度が上昇する。とくにＴｉはγ´相自体の強度の向上に寄与するために必須として添加されるが、Ｔｉの割合が多すぎると、６００℃から９００℃の高温で長時間加熱した際に安定相である板状のη相（Ni_3 Ｔｉ））に変化する。この板状のη相が過剰に析出すると高温強度が大きく低下するので、η相は過剰に析出させないようにするのが良い。

【００３１】

ここでＢ値とした原子％のＡｌ／Ｔｉ比は、高温に長時間加熱された後のη相の析出に大きく影響する。原子％のＡｌ／Ｔｉ比、Ｂ値が０．９より小さいと、η相が多量に析出するため高温強度が大きく低下する。しかし、Ａｌ／Ｔｉ比、Ｂ値を２．０より大きくすると、析出するγ’相の強度が低下するために好ましくない。したがって、Ｂ値のＡｌ／Ｔｉ比は０．９以上２．０未満となるように調整するのがよい。より望ましい範囲は、１．３～１．８である。

【００３２】

Ｎｂは高温強度の維持のために必要であるが、多すぎるとδへの変態の他に、金属間化合物であるＬＡＶＥＳ相（Fe_2 Ｎｂ）を形成することで熱間加工性や冷間加工性を著しく悪化させる。そこで、Ｎｂ：０１～１．５％とした。望ましくはＮｂ：ｏ．２～０．９％である。

【００３３】

ＺｒとＨｆはＴｉ同様ＩＶａ族に、また、Ｖ、Ｎｂ、ＴａはＶａ族に分類される。これらの元素は、本発明合金においてはＡｌとともにＮｉと結びついてγ’相を析出させ、高温強度を上昇させる作用がある。そこで、必須であるＴｉを含めて１種または２種以上を１

．２％以上添加することが望ましい。しかし、これらの元素が合計で６．５％を越えると熱間加工性や冷間加工性を劣化させる。かつ高温長時間加熱熱処理を行った際に析出するγ’相を不安定にして、η相やδ（Ni_3Nb）へ変態し、高温強度を著しく低下させる。そこで、１．２～６．５％に限定する。より好適な範囲は１．５～３．５％である。

【００３４】

ＭｏとＷはＣｒと同様にオーステナイトマトリクスを固溶強化し高温強度を向上させる効果を有する。しかし、多量に含有すると固溶化処理後の硬さを上昇させ、冷間加工性が低下し、またＬａｖｅｓ相（（Ｆｅ，Ｎｉ）２Ｍｏ，Ｗ）の析出によって熱間加工性や高温強度の低下にもつながる。そこで必要に応じて１種または２種を３％以下の範囲で添加するのが良い。また、Ｃｒを含めたこれらの元素のマトリクス形成元素に対する比は高温長時間加熱後におけるσ相やα’相の析出に寄与してくるために、下記関係式を満たすことが望ましい。

原子％の（［Ｃｒ］＋［Ｍｏ］＋［Ｗ］）／（［Ｎｉ］＋［Ｃｏ］＋［Ｆｅ］＋［Ｃｒ］＋［Ｍｏ］＋［Ｗ］）をＣ値として、０．１３≦Ｃ値≦０．２０

【００３５】

また、Ｃｏは熱間加工領域ではγ’相の固溶を促進させて加工性を改善し、使用温度領域ではγ’相の析出量を増加させて高温強度を向上させる。従って、ＣｏはＮｉに置換する形で添加することが可能であるが、Ｎｉより高価な元素であるため、添加する場合には３％以下とするのが好ましい。

【００３６】

Ｂは本発明において粒界強化作用があり、高温強度および延性を向上させるので、０．００１％の添加が必要であるが、０．０１％を越えて添加すると、初期溶融温度を低下させて熱間加工性が低下するので、０．００１～０．０１％の範囲内での添加が好ましい。

【００３７】

ＭｇとＣａは脱酸、脱硫元素として合金の清浄度を高め、高温強度、延性を改善するので、１種または２種適量添加できる。しかし、過度の添加は初期溶融温度を低下させて熱間加工性が低下するので、各々０．０２％以下での添加が好ましい。

【００３８】

ＹおよびＲＥＭは、本発明において高温での耐酸化性を高めるのに有効であり、本発明合金に１種または２種添加できる。しかし、添加量が０．１％を超えると熱間加工性を低下させるために上限は０．１％とするのが好ましい。

【００３９】

本発明合金の特徴である、冷間鍛造により製造したバルブにおいて高温長時間加熱後にも特性が劣化しないという目的を達成するためには、上記の如く，Ｃｒ、Ｍｏ、Ｗ量の規定の他に，Ｎｉ、Ａｌと共にγ’相を形成するＴｉ、Ｚｒ、Ｈｆ、Ｖ、Ｎｂ、Ｔａ等のＩＶａ族、Ｖａ族の元素についても限定する必要がある。

【００４０】

即ち、（［Ａｌ］／（［Ａｌ］＋［Ｔｉ］＋［Ｚｒ］＋［Ｈｆ］＋［Ｖ］＋［Ｎｂ］＋［Ｔａ］）＝Ａ値として、このＡ値を高めることにより、先述したようにγ’相の高温での安定性を向上させることが可能となる。しかし、このＡ値が高すぎると短時間高温強度を低下させる。従って、Ａ値は０．４０～０．７０とするのが好ましい。より好適な値は、０．４５～０．６である。

【００４１】

また、発明者らは、（［Ｔｉ］＋［Ｚｒ］＋［Ｈｆ］＋［Ｖ］＋［Ｎｂ］＋［Ｔａ］）をＤ値として、Ｄ値が高温硬さを高める効果があることを見出だした。図５は、Ｄ値と７００℃で２００時間の長時間加熱後の７００℃における高温硬さとの関係を示す実験値である。この結果から、発明者らは、Ｄ値を１．８以上にすることにより、ＨＶ２４０以上の高い硬さを得ることを見出だした。

【００４２】

また、さらに高い高温硬さが要求される場合には、Ｄ値を２．０以上にすることにより、

上記の高温硬さとして、ＨＶ２８０以上の高い硬さを得ることができた。これらの場合、Ｄ値はＴｉ，Ｎｂを必須要素として原子％で最低１．８が必要である。しかし、３．５を越えると冷間加工性が大きく低下し、冷間鍛造性を損ずる恐れがある。したがって、１．８≦Ｄ値≦３．５とするのが望ましい。より好適な値は２．０≦Ｄ値≦３．０である。

【００４３】

また、請求項には記載されないが、下記の元素については以下に示す範囲であれば本発明合金に含まれても良い。

Ｃｕ≦０．５％、Ｐ≦０．０４％、Ｓ≦０．０２％、Ｏ≦０．０２％、Ｎ≦０．０５％、より望ましくは、

Ｃｕ≦０．２％、Ｐ≦０．０２％、Ｓ≦０．００５％、Ｏ≦０．０１％、Ｎ≦０．０１％

【００４４】

本発明のＦｅ基耐熱合金を例えばエンジンバルブとして使用するときは、合金の軟化を目的として固溶化処理が施した後、冷間加工を行う。その際に大きな冷間歪みが付与されるが、過剰に歪みが加わるとη相の析出が促進される場合があるので、冷間加工の加工度は６０～８０％の範囲で行うのが良い。また本発明のＦｅ基耐熱合金をエンジンバルブとして用いる場合には、エンジンバルブとして必要とされる硬さの付与のために、上記の冷間加工後に例えば７２０～７８０℃で、１～２時間程度の時効処理を行うことが好ましい。

【００４５】

さらに、エンジンバルブは運転中にエンジン雰囲気の７００～８００℃の温度に長時間曝されるので、本発明のＦｅ基耐熱合金をエンジンバルブとして用いる場合には、以下の模擬評価を行うと良い。

【００４６】

すなわち、耐熱合金の多くは、上記温度範囲、とくにη相が析出しやすい８００℃近辺で２００ｈｒ以上加熱すると、使用中に過剰なη相の析出が起こり強度が低下するおそれがある。そこで、合金評価のために、上記冷間加工後に７００～８００℃で２００ｈｒの加熱処理を施した合金のη相を測定した。本発明合金は、この条件におけるη相が、前述した高温強度が良好な特性を示す視野面積率０．１～６．０％に制御できるので、エンジンバルブとしての使用に好適な特性を有しているものと判断できる。

【００４７】

また本発明者らは、合金評価のための特に好ましい高温強度の判断基準として、６０～８０％の冷間加工を行った後、最もη相が析出しやすい温度の８００℃で２００ｈｒ加熱した合金の高温疲労強度を測定した。エンジンバルブとしての高温疲労強度は、仕様温度を想定して８００℃における10^7回の強度が１７０ＭＰａあれば良好な特性が得られるものと判断した。

【００４８】

上記理由から、本発明の耐熱合金は、固溶化処理の後、６０～８０％の冷間加工が施され、さらに７００～８００℃×２００ｈｒ以上の高温長時間加熱処理が施された際に析出するη相が視野面積率で０．１～６．０％の範囲になるように制御されたことを特徴とするものである。

【００４９】

また、固溶化処理した本発明耐熱合金は、硬さが低く変形抵抗が小さいので変形率６０～８０％の冷間加工を与えることができ、冷間鍛造によりバルブ成型などができる。そして、この冷間加工後に約８００℃で２００ｈｒ加熱された材料においても８００℃－10^7回における回転曲げ疲労強度が１７０ＭＰａ以上の値が得られることが特徴である。

【００５０】

【実施例】

上記本発明の耐熱合金を９５０～１１００℃の固溶化処理を行って材料の硬さを低下させた後、冷間鍛造によりエンジンバルブ形状に成型した。この成型したバルブに６００～８００℃の短時間時効処理を行った。さらに長時間加熱処理、例えば８００℃にて２００時間の長時間加熱を実施した。このとき前述のη相組織が視野面積率で０．１～６．０％に

なり、かかる高温長時間加熱処理後も十分な靭性、延性が得られた。具体的な数字としては、８００℃における10^7回の疲労強度は１７０ＭＰａ以上の値が得られ、常温の２Ｕノッチシャルピー衝撃値で０．４５ＭＪ／cm^2以上の値が得られた。

【００５１】

また、バルブがバルブシートに接触する部分（フェース部）は、約６００～７００℃の高温耐摩耗性が要求されるために、一部ではＣｏ基合金であるステライトが肉盛され、あるいは高温硬さの高い高Ｎｉ超耐熱合金が使用される。このフェース部の耐摩耗性を増すために、本発明耐熱合金の７００℃で２００時間の長時間加熱した後の７００℃における高温硬さと、Ｄ値として規定した（Ｔｉ＋Ｚｒ＋Ｈｆ＋Ｖ＋Ｎｂ＋Ｔａ）の値との関係を調べた結果を図５に示す。図５から本発明耐熱合金においてＨＶ２４０以上の値を得るためには、Ｄ値を１．８以上にすればよいことが分かった。

【００５２】

また図５から、さらに高いＨＶ２８０以上の高温硬さを求めるためには、Ｄ値として規定した（Ｔｉ＋Ｚｒ＋Ｈｆ＋Ｖ＋Ｎｂ＋Ｔａ）の値を、前述のように原子％で２．０以上含有させると良いことが分かる。このＤ値を前記規定した２．０～３．５にした合金では、７００℃における高温硬さがＨＶ２８０～３２０という高い硬さをも得ることができた。この様に高い高温硬さが得られることにより、本発明耐熱合金によれば、バルブフェース部のステライト肉盛りが省略できコスト低減が図られる。

【００５３】

（実施例１）

表１および２に試験した合金の組成を示す。表のＮｏ．１～３５は本発明合金であり、比較合金Ｎｏ．３６～４１はη相量およびＣｒ，Ｍｏ、あるいはＡ値、Ｂ値のいずれかが本発明の範囲を外れるものである。Ｎｏ．４２はＪＩＳ　ＳＵＨ６６０、Ｎｏ．４３はＪＩＳ　ＳＵＨ３８Ｍ相当の在来合金である。表２に示すＡ～Ｄ値は前述の下記の関係式を計算した数値である。

Ａ値＝［Ａｌ］／（［Ａｌ］＋［Ｔｉ］＋［Ｚｒ］＋［Ｈｆ］＋［Ｖ］＋［Ｎｂ］＋［Ｔａ］）

Ｂ値＝［Ａｌ］／［Ｔｉ］

Ｃ値＝（［Ｃｒ］＋［Ｍｏ］＋［Ｗ］）／（［Ｎｉ］＋［Ｃｏ］＋［Ｆｅ］＋［Ｃｒ］＋［Ｍｏ］＋［Ｗ］）

Ｄ値＝（［Ｔｉ］＋［Ｚｒ］＋［Ｈｆ］＋［Ｖ］＋［Ｎｂ］＋［Ｔａ］

【００５４】

【表１】

表1 化学成分(wt%)および各計算値

試料		C	Si	Mn	Ni	Cr	W	Mo	Co	Al	IVa族			Va族		
											Ti	Zr	Hf	V	Nb	Ta
本発明合金	No.1	0.04	0.10	0.10	22.20	14.41	—	0.51	—	1.10	1.55	—	—	—	0.30	—
	No.2	0.04	0.10	0.11	22.22	14.41	—	0.51	—	1.17	1.41	—	—	—	0.30	—
	No.3	0.04	0.11	0.10	23.62	14.09	—	0.49	—	1.37	1.49	—	—	—	0.34	—
	No.4	0.04	0.11	0.10	24.65	13.83	—	0.49	—	1.43	1.68	—	—	—	0.36	—
	No.5	0.04	0.11	0.10	21.82	14.47	—	0.51	—	1.04	1.38	—	—	—	0.58	—
	No.6	0.04	0.11	0.10	23.35	15.44	—	0.49	—	1.17	1.41	—	—	—	0.30	—
	No.7	0.04	0.11	0.10	21.40	13.81	—	0.52	—	1.15	1.44	—	—	—	0.30	—
	No.8	0.04	0.11	0.12	20.81	14.07	—	0.93	—	1.11	1.55	—	—	—	0.23	—
	No.9	0.04	0.11	0.10	22.24	14.83	—	0.08	—	1.14	1.48	—	—	—	0.30	—
	No.10	0.04	0.11	0.11	24.98	13.91	—	0.47	—	1.45	2.08	—	—	—	0.39	—
	No.11	0.04	0.11	0.10	21.48	13.86	—	0.52	—	1.02	1.51	0.58	—	—	—	—
	No.12	0.04	0.10	0.10	21.45	13.83	—	0.52	—	1.09	1.59	0.02	0.45	—	—	—
	No.13	0.04	0.11	0.11	21.50	13.87	—	0.52	—	1.00	1.46	—	—	0.41	—	—
	No.14	0.04	0.12	0.10	21.38	13.79	—	0.52	—	1.10	1.61	—	—	—	—	0.29
	No.15	0.04	0.12	0.10	21.38	13.79	—	0.52	—	1.09	1.60	—	0.26	—	—	0.29
	No.16	0.04	0.11	0.10	21.42	13.82	—	0.52	—	1.09	1.56	—	0.27	—	0.14	—
	No.17	0.04	0.11	0.10	21.71	13.70	—	0.51	—	1.17	1.32	—	—	—	0.70	—
	No.18	0.04	0.09	0.11	21.35	13.77	—	0.52	—	1.11	1.28	—	—	—	0.75	—
	No.19	0.04	0.11	0.10	22.50	13.59	—	0.51	—	1.33	1.62	—	—	—	—	—
	No.20	0.04	0.10	0.11	23.92	13.27	—	0.50	—	1.34	1.93	—	0.24	—	—	—
	No.21	0.04	0.11	0.11	20.83	13.93	—	0.52	—	1.02	1.48	—	—	—	0.27	—
	No.22	0.04	0.11	0.11	20.50	14.39	—	0.51	1.68	1.08	1.58	—	—	—	0.30	—
	No.23	0.04	0.10	0.10	20.56	14.44	—	0.51	1.69	1.04	1.62	0.07	0.13	0.07	0.07	—
	No.24	0.04	0.10	0.10	22.21	14.42	0.25	0.25	—	1.17	1.41	—	—	—	0.30	—
	No.25	0.04	0.11	0.10	22.24	13.94	—	0.49	—	1.17	1.66	—	—	—	0.85	—
	No.26	0.04	0.10	0.10	22.32	13.99	—	0.49	—	1.34	1.65	—	—	—	0.35	—
	No.27	0.04	0.10	0.10	22.42	12.38	—	0.48	—	1.42	1.81	—	—	—	0.37	—
	No.28	0.03	0.11	0.10	22.31	14.53	—	0.23	—	1.47	2.15	—	—	—	0.52	—
	No.29	0.03	0.12	0.11	24.15	14.90	—	0.23	—	1.52	2.25	—	—	—	0.56	—
	No.30	0.03	0.10	0.12	24.60	14.01	—	0.24	—	1.45	2.14	—	—	—	0.56	—
	No.31	0.03	0.09	0.12	23.49	15.08	—	0.23	—	1.50	2.09	—	—	—	0.54	—
	No.32	0.03	0.10	0.10	22.08	15.02	—	0.24	—	1.47	2.17	—	—	—	0.52	—
	No.33	0.03	0.10	0.11	23.31	15.09	0.45	—	—	1.45	2.14	—	—	—	0.51	—
	No.34	0.03	0.11	0.11	23.40	15.10	—	0.23	—	1.46	2.16	—	—	—	0.50	—
	No.35	0.04	0.11	0.10	22.22	14.41	—	0.51	—	1.17	1.41	—	—	—	0.30	—
比較合金	No.36	0.04	0.11	0.09	22.66	14.07	—	0.49	—	0.02	3.78	—	—	—	—	—
	No.37	0.04	0.12	0.10	22.92	14.32	—	0.51	—	1.97	0.28	—	—	—	0.44	—
	No.38	0.04	0.11	0.11	22.91	14.02	—	0.48	—	0.83	2.24	—	—	—	0.31	—
	No.39	0.04	0.10	0.11	22.86	14.21	—	0.50	—	0.93	2.04	—	—	—	0.31	—
	No.40	0.04	0.10	0.11	30.93	14.03	—	0.43	—	1.93	2.71	—	—	—	0.51	—
	No.41	0.04	0.10	0.10	23.28	13.97	—	0.49	—	0.80	1.36	—	—	—	2.40	—
従来合金	No.42	0.04	0.11	0.10	26.02	15.12	—	1.34	—	0.25	2.15	—	—	—	—	—
	No.43	0.30	0.32	1.03	10.98	20.05	—	1.98	—	—	—	—	—	—	—	—

A値=[Al]/([Al]+[Ti]+[Zr]+[Hf]+[V]+[Nb]+[Ta])
B値=[Al]/[Ti]
C値=([Cr]+[Mo]+[W])/([Ni]+[Co]+[Fe]+[Cr]+[Mo]+[W])
D値=([Ti]+[Zr]+[Hf]+[V]+[Nb]+[Ta])

No.42:SUH660相当
No.43:SUH380M相当

【００５５】
【表２】

表　2

		ⅣA族+V族	B	Mg	Ca	Y	REM	Fe	各計算値			
									A値	B値	C値	D値
本発明合金	No.1	1.85	0.003	0.0011	0.0001	—	—	Bal.	0.56	1.26	0.16	1.96
	No.2	1.71	0.003	0.0009	—	—	—	Bal.	0.60	1.48	0.16	1.80
	No.3	1.83	0.003	0.0010	0.0002	—	—	Bal.	0.62	1.63	0.16	1.91
	No.4	2.05	0.003	0.0010	—	—	0.003	Bal.	0.60	1.51	0.16	2.15
	No.5	1.97	0.004	—	0.0001	0.005	—	Bal.	0.55	1.33	0.16	1.94
	No.6	1.71	0.003	—	0.0003	—	—	Bal.	0.60	1.48	0.17	1.80
	No.7	1.74	0.003	0.0010	—	—	—	Bal.	0.59	1.42	0.16	1.84
	No.8	1.77	0.004	0.0012	0.0002	0.010	—	Bal.	0.57	1.28	0.16	1.92
	No.9	1.78	0.003	0.0013	—	—	0.008	Bal.	0.58	1.36	0.16	1.88
	No.10	2.47	0.003	0.0010	—	—	—	Bal.	0.55	1.24	0.16	2.62
	No.11	2.09	0.003	0.0023	—	—	0.015	Bal.	0.52	1.20	0.16	2.08
	No.12	2.07	0.003	0.0010	—	—	—	Bal.	0.56	1.22	0.16	1.98
	No.13	1.87	0.003	—	0.0002	—	—	Bal.	0.51	1.22	0.16	2.12
	No.14	1.90	0.005	0.0010	—	0.018	—	Bal.	0.57	1.22	0.16	1.94
	No.15	2.16	0.003	0.0034	—	—	—	Bal.	0.55	1.20	0.16	2.02
	No.16	1.99	0.003	0.0009	—	—	—	Bal.	0.56	1.24	0.16	1.98
	No.17	2.01	0.004	0.0011	—	—	0.002	Bal.	0.58	1.58	0.16	1.93
	No.18	2.03	0.003	0.0010	—	—	—	Bal.	0.57	1.55	0.16	1.92
	No.19	1.62	0.003	0.0010	—	—	0.008	Bal.	0.62	1.46	0.15	1.86
	No.20	2.18	0.003	0.0011	—	—	—	Bal.	0.57	1.23	0.15	2.30
	No.21	1.76	0.003	0.0018	—	—	—	Bal.	0.56	1.22	0.16	1.87
	No.22	1.88	0.003	0.0010	—	—	—	Bal.	0.55	1.21	0.16	2.00
	No.23	1.97	0.003	0.0012	—	—	—	Bal.	0.53	1.14	0.16	2.07
	No.24	1.71	0.005	0.0013	—	0.005	—	Bal.	0.60	1.48	0.16	1.80
	No.25	2.51	0.004	0.0014	—	—	—	Bal.	0.52	1.26	0.16	2.42
	No.26	1.99	0.004	0.0015	—	—	—	Bal.	0.59	1.44	0.16	2.10
	No.27	2.18	0.005	0.0011	—	—	—	Bal.	0.58	1.39	0.14	2.30
	No.28	2.67	0.005	0.0005	—	—	—	Bal.	0.53	1.22	0.16	2.77
	No.29	2.81	0.004	0.0012	—	—	—	Bal.	0.53	1.20	0.17	2.91
	No.30	2.70	0.005	0.0011	0.0002	—	—	Bal.	0.52	1.20	0.16	2.79
	No.31	2.63	0.006	0.0010	—	—	—	Bal.	0.54	1.27	0.17	2.72
	No.32	2.69	0.005	0.0008	0.0003	—	—	Bal.	0.53	1.20	0.17	2.80
	No.33	2.66	0.005	0.0008	—	—	—	Bal.	0.53	1.20	0.17	2.77
	No.34	2.66	0.004	0.0011	—	—	—	Bal.	0.53	1.20	0.17	2.77
	No.35	1.71	0.006	0.0010	—	—	—	Bal.	0.60	1.48	0.16	1.80
比較合金	No.36	3.78	0.005	0.0010	—	—	—	Bal.	0.01	0.01	0.16	4.38
	No.37	0.72	0.003	0.0011	—	—	—	Bal.	0.91	12.45	0.16	0.58
	No.38	2.54	0.004	0.0014	—	—	—	Bal.	0.40	0.66	0.16	2.77
	No.39	2.35	0.005	0.0010	—	—	—	Bal.	0.45	0.81	0.16	2.54
	No.40	3.22	0.005	0.0010	0.0002	—	—	Bal.	0.55	1.26	0.16	3.41
	No.41	3.77	0.003	0.0010	—	—	—	Bal.	0.37	1.05	0.16	3.04
従来合金	No.42	—	—	—	—	—	—	Bal.	—	—	—	—
	No.43	—	—	—	—	—	—	Bal.	—	—	—	—

A値=[Al]/(「Al]+{Ti]+[Zr]+[Hf]+[V]+[Nb]+[Ta])
B値=[Al]/[Ti]
C値=([Cr]+[Mo]+[W])/([Ni]+[Co]+[Fe]+[Cr]+[Mo]+[W])
D値=([Ti]+[Zr]+[Hf]+[V]+[Nb]+[Ta])

【００５６】
表１および２に示す各組成の合金を真空誘導溶解によって１０ｋｇのインゴットにした後、熱間加工により３３ｍｍφの棒材を作製した。この棒材を９８０℃×６０分保持後油冷の固溶化処理を行った後に、７０％の加工率で冷間引抜きを行った。この引抜き材を７５０℃で１００分間保持後空冷して時効処理した。その後、表２に示す高温長時間加熱処理を行って試験材を作成した。

【００５７】
試験としては、常温における機械的性質として、固溶化処理後の常温硬さと時効処理後の常温引張り強さを測定した。また、冷間加工性の指標として冷間据込み試験を行なった。高温における機械的性質としては、時効処理後の８００℃における引張り強さ、及び７００℃×２００ｈｒの高温長時間加熱処理後の７００℃における高温硬さについて測定した。さらに、８００℃×２００ｈｒの高温長時間加熱処理後のη相の面積率と常温シャルピ

ー衝撃値及び８００℃における１０^7 回の高温回転曲げ疲労強度とを測定した。その結果を表３に示す。前記の高温長時間加熱処理後の常温シャルピー衝撃値は表３には省略するが、すべての試験片について２Ｕノッチ試験片で０．４５ＭＪ／ｃｍ^2 以上の値が得られた。

【００５８】

【表３】

		固溶化熱処理後		標準時効処理後		700℃-200hr加熱処理後	800℃-200hr加熱処理後	
		常温硬さ	70%圧縮時	引張強さ(MPa)		700℃	η相量	疲労強度
		(HV)	真応力(MPa)	常温	800℃	高温硬さ(HV)	面積率(%)	800℃-10^{7}回(MPa)
本発明合金	No.1	135	1582	1239	325	286	5.2	185
	No.2	132	1666	1228	318	257	0.4	205
	No.3	130	1632	1209	312	250	0.1	—
	No.4	157	1695	1256	335	284	2.1	—
	No.5	131	1672	1249	330	262	1.5	225
	No.6	141	1580	1243	328	255	2.4	—
	No.7	134	1542	1241	325	256	2.6	—
	No.8	135	1576	1236	323	260	3.1	190
	No.9	140	1596	1226	321	254	2.9	195
	No.10	148	1685	1211	320	294	1.7	—
	No.11	152	1568	1275	336	285	5.2	—
	No.12	149	1587	1268	332	283	5.5	—
	No.13	154	1645	1283	340	286	5.4	—
	No.14	140	1568	1243	325	278	4.2	—
	No.15	158	1605	1302	350	288	5.2	185
	No.16	140	1592	1255	332	284	4.8	195
	No.17	134	1614	1225	321	251	0.2	202
	No.18	158	1672	1292	350	276	0.8	210
	No.19	135	1639	1252	331	252	1.2	210
	No.20	150	1654	1286	345	301	5.2	—
	No.21	134	1618	1250	330	267	5.4	—
	No.22	135	1575	1258	331	280	1.8	196
	No.23	146	1632	1243	329	284	5.8	182
	No.24	134	1625	1262	321	259	0.5	210
	No.25	162	1618	1429	365	300	5.1	185
	No.26	134	1622	1359	376	287	0.4	200
	No.27	133	1623	1376	372	307	0.2	205
	No.28	135	1655	1450	368	316	4.8	—
	No.29	148	1642	1501	411	321	4.5	—
	No.30	149	1652	1489	402	315	3.8	—
	No.31	142	1666	1448	368	318	3.8	—
	No.32	143	1635	1480	398	318	3.5	188
	No.33	142	1648	1472	358	317	4.6	—
	No.34	140	1621	1460	398	316	4.2	185
	No.35	132	1582	1241	326	256	0.1	—
比較合金	No.36	195	1769	1256	314	320	21.3	130
	No.37	183	1735	1236	324	269	12.5	155
	No.38	168	1704	1215	332	312	6.5	165
	No.39	175	1710	1206	295	292	0.0	160
	No.40	198	1853	1352	520	325	0.0	250
	No.41	245	2001	1291	335	272	0.0	160
従来合金	No.42	201	1796	1615	470	—	22.9	165
	No.43	245	2635	1498	452	—	—	210

【００５９】

高温回転曲げ疲労試験は、ＪＩＳ　Ｚ２２７４号に従い平行部直径８ｍｍの試験片を用いて行い、回転数３５００ｒｐｍで破断までの回数を測定してＳ－Ｎ曲線により１０^7 回の疲労強度を求めた。

【００６０】
高温長時間加熱処理後のη相の面積率の測定は、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）を用いて２５００倍の倍率で３視野観察し、それを写真撮影後、画像解析を行って測定した。
【００６１】
表３に前記試験した機械的性質およびη相の面積率の結果を示す。
【００６２】
バルブ形状の冷間加工は固溶加熱処理の状態で行われるので、良好な冷間加工性を得るためには固溶化処理後の常温硬さが低く延性が大きいことが望ましい。この冷間加工性には、合金の初期硬さとともに変形抵抗（７０％圧縮時の真応力）が重要な因子である。すなわち、初期硬さが高くても７０％圧縮時の真応力が低い合金は、冷間鍛造が可能なことが予想される。一方、初期硬さが高くなくても７０％圧縮時の真応力が高い合金は、冷間鍛造が困難なことが予想される。
【００６３】
上記の観点から見ると、表３から以下のことが判る。すなわち、固溶化処理のままの常温硬さは、本発明合金（Ｎｏ．１～３５）ではすべてＨｖ１３０～１５８の範囲にあり、比較合金のＮｏ．３６～４１（ＨＶ１６８～２４５）や在来合金のＮｏ．４２（ＳＵＨ６６０相当）、Ｎｏ．４３（ＳＵＨ３８Ｍ）のＨｖ２０１～２４５に比して、硬さが低く冷間加工性に優れていることが認められる。
【００６４】
また、冷間加工性の評価のために、固溶化処理した試験片について冷間据込み試験を行なった。冷間据込み試験は、φ６×９ｍｍの試験片にアムスラー試験機により圧縮荷重を負荷し、加重と長さの変化を測定して真応力（ＭＰａ）と加工率（（（試験片の元の長さ－圧縮後の長さ）／圧縮後の長さ）×１００）の関係を求めて比較した。
【００６５】
全合金の前記冷間据込み試験の７０％圧縮時の真応力（ＭＰａ）の値を表３に示し、そのうちの本発明合金（Ｎｏ．２，４，５，１３，１９，２８，３１，３４）、比較合金Ｎｏ．４０，４１および在来合金Ｎｏ．４３（ＳＵＨ３８Ｍ）について冷間据込み試験における加工率－真応力の関係曲線を図１に示す。
【００６６】
据込み試験結果は、表３に示すように７０％圧縮時における真応力が、本発明合金では１５４２～１６９５ＭＰａに対して、Ｎｏ．３８，３９を除く比較合金および在来合金では１７３５ＭＰａ以上であり、特にＮｂの高いＮｏ．４１又はＣの高いＮｏ．４３は２０００ＭＰａ以上であり、本発明合金が冷間加工性に優れていることが判る。なお、圧縮真応力の低いＮｏ．３８，３９合金は後述する熱間疲労強度が低い。
【００６７】
図１に示す冷間据込み試験における加工率－真応力の関係曲線からも、本発明合金（Ｎｏ．２，４，５，１３，１９，２８，３１，３４）は、いずれも広い加工率の範囲に亘って、比較合金Ｎｏ．４０，４１および在来合金Ｎｏ．４３（ＳＵＨ３８Ｍ）より低い応力で変形し、冷間加工性が良いことが認められる。ここで、Ｎｏ．４０、４１は本発明合金範囲よりＮｉあるいはＮｂの含有量が高く常温硬さが高いため、特に７０％までの変形抵抗が大くなり、また在来合金Ｎｏ．４３（ＳＵＨ３８Ｍ）はＣが高いために常温硬さが高く、かつ加工硬化を起こすために変形抵抗が増すので、冷間加工性が低下するものである。
【００６８】
上記の常温硬さと冷間据込み試験の結果から、本発明合金はすべてバルブ形状の冷間鍛造が可能であることが推定される。また、比較合金Ｎｏ．３６～４０と在来合金Ｎｏ．４２（ＳＵＨ６６０相当）は常温硬さがＨｖ１６８～２０１であり、本発明合金より常温硬さが高いため困難性はあるがバルブ形状の冷間鍛造は可能であると類推される。
【００６９】
一方、Ｎｉの高い比較合金Ｎｏ．４１と、Ｃの高い在来合金Ｎｏ．４３（ＳＵＨ３８Ｍ）の常温硬さはＨｖ２４５であり、固溶化熱処理しても常温硬さが高く、バルブのような形

状への冷間鍛造は困難と考えられる。

【００７０】

バルブ材としては前述のように、冷間加工を行うには固溶化熱処理後の硬さが低いことが望ましいが、一方使用時の強度を上げるには時効熱処理後の引張り強さを大きくすることが望ましい。表３の時効処理後の常温引張り強さを見ると、在来合金Ｎｏ．４２（ＳＵＨ６６０）、Ｎｏ．４３（ＳＵＨ３８Ｍ）は１６１５、１４９８ＭＰａである。一方、本発明合金Ｎｏ．１～２４およびＮｏ．３５の引張り強さは１２０９～１３０２ＭＰａと在来合金よりやや低いが、Ｎｏ．２５～３４の引張り強さは１３５９～１５０１ＭＰａと在来合金と同等に近い。また、比較合金Ｎｏ．３６～４１の引張り強さも１２０６～１３５２ＭＰａと在来合金よりやや低い。しかし、これらの引張り強さは、いずれもエンジンバルブ材の常温強度としては十分満足される値である。

【００７１】

時効熱処理後の８００℃における高温引張り強さは、本発明合金では３１２～４１１ＭＰａである。この強度は、在来合金Ｎｏ．４２（ＳＵＨ６６０相当、冷間鍛造がやや困難）、Ｎｏ．４３（ＳＵＨ３８Ｍ、冷間鍛造が困難）の４５２，４７０ＭＰａよりやや低いが、エンジンバルブなどの高温環境で使用する耐熱合金として十分な強度を有する。

【００７２】

Ｎｏ．４０を除く比較合金Ｎｏ．３６～４１（冷間鍛造がやや困難又は困難）の高温引張り強さは３１４～３３５ＭＰａであり、本発明合金とほぼ同等であるが、後述する８００℃における疲労強度が低い。

【００７３】

比較合金Ｎｏ．４０は、高温引張り強さが高く高温疲労強度も高い。しかし、Ｎｉが３０％と高いのでコストの問題がある。また前述したように、冷間鍛造性には、合金の初期硬さの他に７０％冷間圧縮時の真応力が低いことが必要であるが、比較合金Ｎｏ．４０は、Ｎｉが高いので加工硬化が大きく、７０％冷間圧縮時の真応力が高くなるので冷間鍛造が困難であるという問題点がある。

【００７４】

次に、７００℃×２００ｈｒの高温長時間加熱処理後の７００℃における高温硬さを見ると、本発明合金、比較合金はともにＨｖ２５０～３２５で、ほぼ同程度の高い高温硬さを有することが判る。

【００７５】

８００℃×２００ｈｒの高温長時間加熱処理を行なった各合金のη相組織の面積率と８００℃－10^7回の高温疲労強度の測定結果を表２に示すが、８００℃×２００ｈｒ加熱処理を行なった本発明合金のη相組織の面積率は０．１～６．０％の範囲内であった。これに対し、比較合金Ｎｏ．３８は本発明合金に近いが、比較合金Ｎｏ．３６，３７は２１～１２％に達し、在来合金Ｎｏ．４２（ＳＵＨ６６０）では約２３％のη相の析出が生じた。一方、比較合金Ｎｏ．３９～４１にはη相は認められなかった。

【００７６】

また、８００℃×２００ｈｒの高温長時間加熱処理後の熱間疲労強度で見ると、本発明合金の８００℃－10^7回の高温疲労強度は１８５～２１０ＭＰａの範囲にあり、在来合金Ｎｏ．４３（ＳＵＨ３８Ｍ相当）の疲労強度２１０ＭＰａと同様の高い値を示し、在来合金Ｎｏ．４２（ＳＵＨ６６０相当）の疲労強度１６５ＭＰａよりも高い。これに対し、比較合金はＮｏ．３６，４０（冷間鍛造がやや困難）を除きいずれも１５５～１６５ＭＰａと本発明合金より低い。本発明の範囲のη相量の６％をわずかに超えているＮｏ．３８合金は、疲労強度がわずかながら１７０ＭＰａに達しない。

【００７７】

比較合金Ｎｏ．３６（冷間鍛造が困難）は、Ａｌ量が低くＢ値が小さいために、１３０ＭＰａと非常に低い。比較合金Ｎｏ．４０は疲労強度は２５０ＭＰａと高いがＮｉ量が高く、図１に示すように冷間加工性も低下するので、本発明の目的の冷間加工性とコスト低減の点で除外する。在来合金Ｎｏ．４２（ＳＵＨ６６０相当）の疲労強度は約１６５ＭＰａ

と本発明合金に比してやや低い。

【００７８】

図２は上記のη相の量と高温疲労強度の関係をプロットした図である。図から明らかに、η相の面積率の増加は合金の高温長時間加熱処理後の疲労強度を低下させることが判る。また、η相が０よりも適量のη相の存在が疲労強度を増加させることが判り、η相の面積率が０．１～６．０％の範囲で高い疲労強度が得られることが判った。

【００７９】

図３は本発明のＮｏ．２合金の、図４は比較合金Ｎｏ．３６の高温長時間加熱処理後のＳＥＭ像を写真で示したものである。図３の本発明のＮｏ．２合金では高温長時間加熱処理後に析出するη相は少量が微細に分布されており好ましい組織になっている。これに対して、図４の比較合金のＮｏ．３６合金では片状のη相が多量に析出し、これによって疲労強度が低下したことが判る。

【００８０】

上記結果から、η相は過度に析出すると疲労強度を低下させる一方、少量の析出は疲労強度を増加するので、本発明合金はη相の面積率が０．１～６．０％になるように制御したものである。

【００８１】

（実施例２）

次に、実際のエンジンバルブ形状の試験片について試験を行った。表１の本発明合金Ｎｏ．２の棒材を直径９ｍｍの丸棒に加工して固溶化処理後、冷間鍛造によりエンジンバルブの形状に成型したところ、本発明合金は冷間鍛造によるバルブ成型に十分な冷間加工性を有することが判った。この成型された本発明合金のエンジンバルブは、冷間鍛造後の固溶化処理は行わず、バルブフェースの肉盛りなしで７５０℃×１００ｍｉｎ空冷の条件で時効処理を行った。

【００８２】

このバルブについて無鉛ガソリン仕様のエンジンテスターを用いてベンチテストを実施した。試験条件はバルブの最高温度が７８０～８３０℃となる条件を選び、２００時間の連続運転を行った。試験終了後、本発明合金の形状変化および断面の腐食状況を確認したところ、全く実用に問題のないレベル性状であることが確認された。

【００８３】

以上述べたように、本発明耐熱合金は、熱間圧延棒材を固溶化処理を行った状態での常温硬さが低く、冷間加工における変形抵抗が小さいので、エンジンバルブの冷間鍛造などの冷間加工成型が可能である。これにより、熱間アプセット加工などにより成型された従来のエンジンバルブより大きく工数とコストが低減できる。また、熱間アプセットと異なり、冷間鍛造後の固溶化処理が不要であるので熱処理コストが低減できる。また、高温長時間加熱後のη相の量が制御されているので、高温疲労強度の低下が少なく、冷間加工後に短時間時効処理された本発明合金は８００℃近辺の高温で長時間使用してもη相の析出が面積率で０．１～６．０％になり、同様の条件で２０％以上のη相が生ずる在来合金などより高温疲労強度が高い。

【００８４】

即ち、本発明耐熱合金は低Ｎｉで高性能であり、かつ冷間鍛造が可能で、コストと性能がバランスした合金と言える。

【００８５】

したがって、本発明合金による自動車用およびモーターバイク用エンジンバルブは、冷間加工成形が可能なためコストを低減することができ、高温疲労強度、高温強度、組織安定性に優れた性質を有し、長時間加熱の後にも高温強度に優れる。また、高価なＮｉなどの含有量が少ない安価な省資源バルブであり、かつ時効処理により所用の硬さが得られるのでバルブフェース部の肉盛が不要になり、自動車、モーターバイクの低コスト化に大きく寄与することができる。なお、本発明合金のエンジンバルブは種々のプロセスによる表面窒化や各種硬質めっきを施して使用することもできる。さらに軸部に各種耐熱鋼や高い硬

度を有する合金工具鋼を溶接した接合バルブとしても使用できる。

【００８６】

【発明の効果】

本発明耐熱合金によれば、固溶化処理後の硬さを低減して冷間加工性を飛躍的に改善することができ、エンジンバルブ材などの冷間鍛造加工が可能でかつ高温での組織安定性および高温疲労強度に優れる。これにより、エンジンバルブ製造コストを格段に低減させることがでる。

【図面の簡単な説明】

【図１】　冷間据込み試験の真応力と冷間加工率の関係を示す図である。

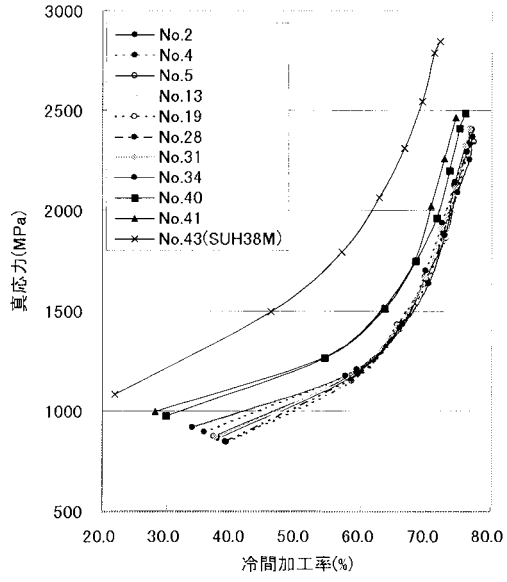
【図２】　η相の量と高温疲労強度の関係を示す図である。

【図３】　本発明合金の高温長時間加熱処理後のＳＥＭ像の写真である。

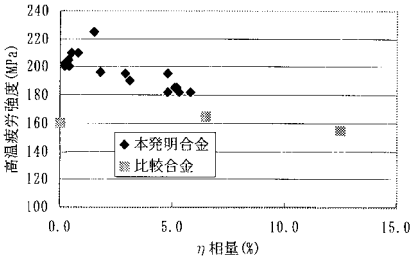
【図４】　在来合金の高温長時間加熱処理後のＳＥＭ像の写真である。

【図５】　本発明合金におけるＤ値と高温硬さとの関係を示す図である。

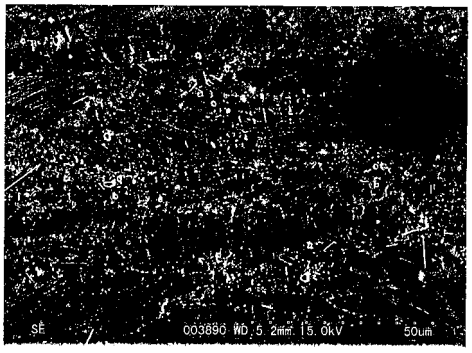
【図１】



【図２】

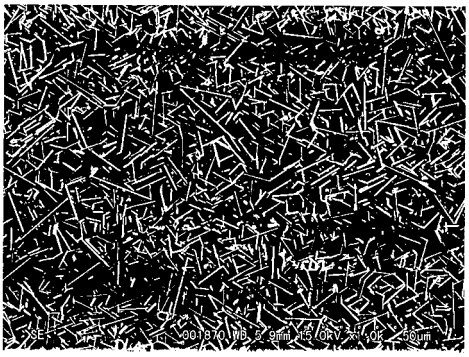


【図３】



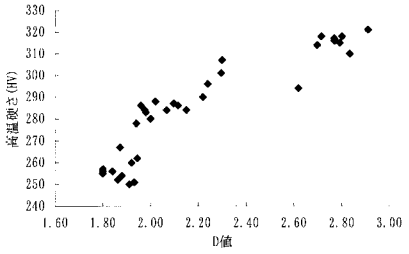
本発明合金（Ｎｏ．２合金）　３０μｍ

【図４】



比較合金（Ｎｏ．３６合金）　３０μｍ

【図５】



フロントページの続き

(72)発明者　大野　丈博
島根県安来市安来町２１０７番地２　日立金属株式会社冶金研究所内
(72)発明者　石田　正雄
埼玉県和光市中央１丁目４番１号　株式会社本田技術研究所内
(72)発明者　桶谷　裕之
埼玉県和光市中央１丁目４番１号　株式会社本田技術研究所内

審査官　鈴木　葉子

(56)参考文献　特開昭６０－０４６３５３（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－０４８０５１（ＪＰ，Ａ）
特開昭５８－０３４１２９（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C22C38/00-38/60