

技術解説



Technical Review

エンジンバルブ用材料技術の温故知新

植田茂紀*

Knowledge of Material Technologies for Engine Valves from Studying the Past

Shigeki UETA

Synopsis

An engine valve controls flow of air with fuel and exhaust gas into and out of a piston cylinder, and is an important engine part. Daido Steel has long been a main supplier of engine valves in Japan and has developed new materials and manufacturing technologies to meet changing market demands. As new development will also be required in the future, it is important to understand the history of engine valve development when working on new development, in order to utilize knowledge and determine the direction of development. However, regarding engine valve material technologies, although some of our seniors have summarized early development in Japan and the overall conditions of about half a century ago, there have been few technical reviews since then. As over 100 years have now passed since Daido Steel was founded, an opportunity is presented to summarize the history of technological trends from pre-war days to the present.

1. はじめに

現在、大同特殊鋼(株) (以下、当社という) グループは国内のエンジンバルブ用耐熱鋼および耐熱合金で高いシェアを有している。当社のエンジンバルブ用材料に関わる歴史は古く^{1)~7)}、戦前より当社3社合併前の各社(大同製鋼(株)、日本特殊鋼(株)、特殊製鋼(株))で、製造技術の向上、さらには時代の変化に合わせ JIS や各種規格にない新しい材料の研究開発に取り組んできた。今後においても、コスト低減や資源リスク回避のための希少金属使用削減はもとより、時代のニーズに合わせた材料技術開発は恒久的に求められていくものと思われる。

一般的に新たな開発を検討するうえで、過去の経緯を理解することは、知識の活用や開発の方向性見極めといった観点から重要である。しかしながら、エンジンバルブ

用材料技術に関して、約半世紀前に錦織清治博士、日下邦男博士らの先輩諸氏が日本における黎明期からの歴史と当時の概況をまとめて以来^{8), 9)}、材料を主体にまとめた技術解説はいくつかある程度である^{10)~12)}。また海外でも、約20年前にアメリカで国際シンポジウムが開催され欧米におけるエンジンバルブ技術が議論されて以来¹³⁾、まとまった文献は必ずしも多くない^{14)~17)}。そこで、当社創業100年を超えたこの機会に、再び戦前からの歴史を振り返り、最近までの技術動向をまとめてみたい。

2. エンジンバルブについて

2. 1 求められる特性

Fig. 1 にエンジンバルブの外観を示す。形状的には傘

2020年4月17日 受付

* 大同特殊鋼(株)技術開発研究所 (Corporate Research & Development Center, Daido Steel Co., Ltd.)

形状になっており、各部位は Fig. 2 のように呼称されている。エンジンバルブはピストンの往復運動と連携して動き、フェース部がエンジンヘッドに嵌め込まれたバルブシートという輪状の部品と当たりながらシリンダー内の密閉と解放を繰り返し、シリンダー内へ燃料および空気を取込む弁（吸気バルブ）と燃焼後のガスを排出する弁（排気バルブ）の役割を果たす。使用温度はガソリンエンジンの吸気バルブで約 500℃程度、排気バルブで約 800℃に上がり、ディーゼルエンジンではそれより各 100～200℃程度低いとされている¹¹⁾。

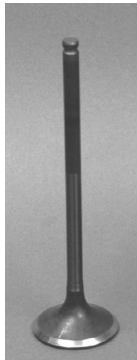


Fig. 1. Appearance of an engine valve.

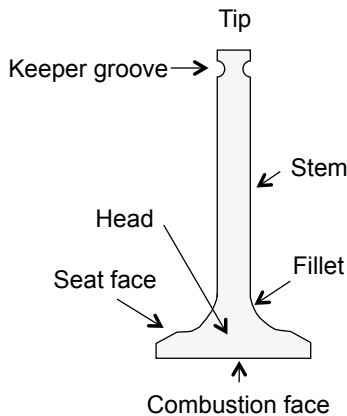


Fig. 2. Schematic illustration of typical valve design.

エンジンバルブに求められる特性は部位によって異なり、主に耐摩耗性、疲労強度、耐高温腐食性がある¹¹⁾。例えば、前述のようにフェース部は繰り返しバルブシートと接触するため、摩耗が生じやすく、耐摩耗性が必要とされる。ただし、バルブシートが熱を奪ってくれるため、温度としては傘表面おほてめんや首下部よりも 100℃程度低い。同様に、バルブガイドと摺動する軸部やロッカーアーム機構と接触する軸端部でも耐摩耗性が必要とされる。さらに、フェース部にはデポジットが部分的に付着しバルブシートとの接触が均一でない場合がある。その場合は首部に曲げ応力が発生し^{12), 18)}、この曲げ応力が繰り返されることで疲労が生じるため、疲労強度が重要となる。一方、傘表面おほてめんは燃焼ガスに直接曝されるため、高温腐食

のリスクが高い。この高温腐食は酸化のみならず、燃焼ガスに含まれる硫黄などに起因した硫化腐食¹⁹⁾やバナジウム酸化物による腐食²⁰⁾などがある。また 90 年代以前には有鉛ガソリンが流通していたため、低融点の酸化鉛による腐食も問題となっていたが²¹⁾、最近は無鉛化されたため、この酸化鉛による腐食問題はほぼ解消している。むしろ、最近では EGR（排ガス再循環装置）使用やアルコール燃料使用などで、硫黄分の濃化した凝縮液やアルコールが加水分解して生成した蟻酸や酢酸などによる湿潤腐食が問題となりつつある^{22)～24)}。

2. 2 製造方法

バルブの製造は、鋳造品や粉末焼結品で造られるものもごくわずかにあるが、世の中に流通しているほとんどが鍛造によるものである。鍛造でも大別すると 2 つあり、Fig. 3 に示すように、(a) 通電アップセット法と (b) 搾出法がある^{6), 25)}。Fig. 3(a) は、素材の直径がそのままバルブの軸径となるようにあらかじめ細径としてある素材を用い、直接電流を流すことで内部抵抗によるジュール熱で自ら発熱したところ、プレスで頭部を丸形状に膨らませ、さらに外部ヒーターで丸形状部を再加熱して傘状に熱間鍛造する手法である。Fig. 3(b) は、バルブの軸部は前方押し出しで成形するため、素材の径は比較的太いものを用い、外部ヒーターで加熱して前方押し出しと傘打ちを行う方法である。しかし生産性向上や省エネ化を志向し、一部で冷間成形や赤熱するまで加熱しない温間成形が適用される場合がある^{25), 26)}。この場合、素材の軟質化はもちろんのこと、表面潤滑処理や金型設計の最適化が非常に重要になる。

傘形状を鍛造で製造したあと、軸部に別材種を摩擦圧接などで接合したツーピースバルブと呼ばれるバルブにすることも^{14), 25)}。これは傘部に Ni などを多く含有する高価な材料を用いる場合、ガイド部分の冷却でそれほど温度が上がらない軸部を低価な材料として低コスト化を図るために行われる。より高温となる排気バルブでは傘部に高級材が使われるため、ツーピースは排気バルブで多用されている。また、軸側の端部はカムシャフトにより押されるため、耐摩耗性が必要とされ、軸部がマルテンサイト系の場合は高周波焼入されたり、それでも硬さが不足する場合はより高硬度が得られる鋼や合金を溶接したり肉盛りしたりすることがある^{14), 25)}。

さらに、軽量化やバルブ温度低下を目的に中心部を空洞化した中空バルブもあるが、中空バルブについては 4 章で別途詳細に述べることにする。

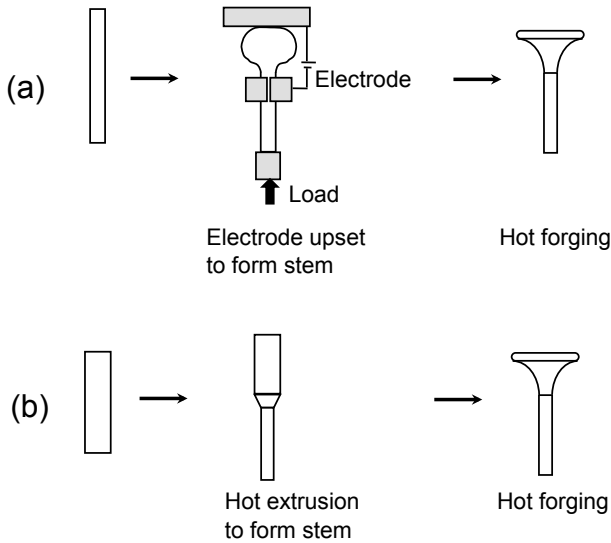


Fig. 3. Schematic illustration of valve manufacturing process: (a) Electrode upset, (b) Hot extrusion.

3. エンジンバルブ材料と技術開発動向の変遷

3. 1 吸気バルブ材料

Table 1 に代表的な吸気バルブ用材料を示す。吸気バルブは前述のように 500℃程度で収まるため、変態点がある材料でもその温度を超えて軟化する懸念はない。そのため変態点以下では高強度が保たれ、高価な Ni が含まれないマルテンサイト系耐熱鋼が主に使用されている。

吸気バルブ材料の歴史を振り返ると、戦前のエンジンから耐酸化性（耐高温腐食性）と高温強度に優れた高 Si-Cr 系でシルクロム鋼と呼ばれる、現在は JIS 規格となっている SUH1 や SUH3（旧 JIS SEH1, SEH3）が使用されてきた^{8), 9), 27)}。これら鋼種は、耐摩耗性や強度を担保するために室温で 50 HRC 以上の硬さが得られるよう、C 量が 0.4 mass% 以上含有されている。また、SUH3 では焼戻し軟化抵抗を高める Mo が添加されている。なお、SUH1 はアメリカ SAE 規格の HNV3（通称 Silchrom 1）やイギリス規格の En52 とほぼ同成分であり、シルクロム鋼はアメリカの Ludlum Steel 社の Armstrong 氏によって開発されている¹⁶⁾。また SUH3 は同じく SAE 規格の HNV1 とほぼ同成分である。したがって、我が国における吸気バルブ材は海外材を参考にして国内で製造されるようになったと推測される²⁾。

戦前では旧 SEH3 が航空機用耐熱鋼規格のイ 302 としても登録され、ガスタービン用途にも適用された^{8), 28), 29)}。しかし SEH3 は Mo を含み、戦時中はこの Mo の輸入が制限されたことで、東アジア地区で埋蔵量が多い W を代替元素として使用する材料開発が進められ^{30), 31)}、イ 332 という鋼種が開発、規格化されている²⁸⁾。1961 年の論文によると、このイ 332 は戦後においても若干使用されたようであるが、1950 年代には使用されなくなったようである⁸⁾。また同論文によると、より Cr 量の多いイギリス規格の En59（SAE 規格では HNV6、通称 Silchrome XB）が使われ出したようであるが、1978 年の論文では SUH3 の使用がほとんどと記載されており¹⁰⁾、En59 の使用は一過性であったと推測さ

Table 1. Nominal chemical composition of representative intake valve materials.

(mass%)

Country	Alloy	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	W	Al	Ti	Nb	Fe	Others
Heat-resistant steels													
JPN	JIS-SNB16	0.4	0.3	0.6	-	1	0.55	-	-	-	-	Bal.	V: 0.3
	JIS-SUH1	0.5	3.3	0.3	-	9	-	-	-	-	-	Bal.	
	JIS-SUH11	0.5	1.5	0.2	-	9	-	-	-	-	-	Bal.	
	JIS-SUH3	0.4	2.0	0.2	-	11	1.0	-	-	-	-	Bal.	
	JIS-SUH4	0.8	2.0	0.4	1.4	20						Bal.	
	HR28	0.5	1.7	-	-	5	-	-	-	-	-	Bal.	
	イ 302 (Before WW II)	0.4	2.0	<0.60		12	1.0	-	-	-	-	Bal.	
イ 332 (Before WW II)	0.4	2.0	<0.60		12	-	1.0	-	-	-	Bal.		
USA	SAE1541	0.4	0.3	1.5	-	-	-	-	-	-	-	Bal.	
	HNV1	0.6	1.5	0.4	-	8	0.75	-	-	-	-	Bal.	
	HNV3	0.5	3.3	0.4	-	9	-	-	-	-	-	Bal.	
	HNV6	0.8	2.3	0.4	1.3	20	-	-	-	-	-	Bal.	
UK	En52	0.5	3.4	0.5	-	8	-	-	-	-	-	Bal.	
	En59	0.8	2	0.4	1.4	20	-	-	-	-	-	Bal.	
Heat-resistant Ti alloy													
USA	Ti6Al4V	-	-	-	-	-	-	-	6	Bal.	-	-	V: 4

れる。En59については現在JISでSUH4として規格登録されているが、現在においてもほとんど適用されていない¹²⁾。

1970年以降になると、石油の精製技術が年々向上したことで、ガソリンや軽油に含まれる硫黄分が低減され耐高温腐食に対してマイルドな材料環境に変化してきた。そのため、耐酸化性や高温腐食に対して有効であるが加工性を犠牲にするSiを低減したSUH11が、SUH1に取って代わり増加した¹⁰⁾。さらに、欧米の一部の汎用エンジンではSAE1541といったCrすら含まない機械構造用鋼が使われていることから、低廉化を目的に国内では1980年代にはSUH11をベースにCrを5%にまで低減した鋼種HR28が開発され適用されるようになった³²⁾。1990年代になるとCrが一層低い1%のボルト用JIS鋼SNB16が転用されるようになった。このSNB16は低Siのため、焼なまし状態では比較的軟らかく冷間加工性に優れており、バルブ製造方法を熱間鍛造から冷間鍛造に変更して、さらなる低廉化も図られている²⁶⁾。このように吸気バルブ用耐熱鋼では歴史的に省Mo、低Cr化の省資源型開発が行われ、低Cr鋼の適用は増えたが、現在でも主流はSUH3とSUH11であり、数十年経っても大きな変化はない。特に海外においては石油系燃料の一部をアルコール系燃料で代替するケースが増えており、耐食性が担保できる高CrのSUH3やSUH11の適用ニーズは引き続き高い。これは前述のようにアルコールが空気中の水分を吸収して加水分解することで、蟻酸や酢酸などの酸になって腐食を引き起こす可能性があるためである。このように最近では環境負荷軽減ニーズを背景に、材料の低グレード化からむしろ性能重視の高級化にシフトしている傾向がある。

3. 2 排気バルブ材料

Table 2に代表的な排気バルブ用材料を示す。排気バルブにおいても吸気バルブと同様に耐酸化性（耐高温腐食性）と高温強度に優れた高Si系の耐熱鋼が使用されたが、吸気バルブよりも高温になるため、加熱変態点のないNiが添加されたオーステナイト系が使用されている。鋼種としては、古くから旧JISのSEH4、現在のJISではSUH31として登録されているものが主に使用されてきた⁸⁾。SUH31はWも含有した鋼種で、アメリカSAE規格のEV9やイギリス規格のEn54と類似しており、吸気バルブと同じく排気バルブ材も海外材を参考に導入されたと推測される²⁾。なお、En54の起源はイギリスのKayser Ellison社のHenshaw氏が開発したKE965という鋼種である¹⁶⁾。

旧SEH4は戦前に航空機耐熱鋼規格のイ301として登録され、前述のイ302同様、ガスタービン用途にも適用された²⁾、²⁸⁾。しかし吸気バルブ材におけるMoと同様、戦時中はNiの輸入が制限されたため、Niの代わりにMnでオーステナイト相を安定にする開発がなされた⁷⁾、³³⁾～³⁵⁾。開発材はイ307、イ308として規格化されるとともに、続けて高強度化を図ってWの代わりにVを使用したイ309やイ310、さらにイ310にNを添加したイ311も開発されている²⁸⁾、³⁶⁾。

しかしながら戦後になるとSUH31はほとんど使われなくなった。これはガソリンのオクタン価を高めるために添加されていた鉛に対し、Siの添加が鉛腐食を加速させることがわかったためである³⁷⁾～³⁹⁾。その代わりに低Si化した21-12 (SAE規格EV3)やNを添加した21-12N (SAE規格EV4、現在のJIS SUH37)が、日本でも使われるようになった⁸⁾、⁹⁾、¹⁴⁾。さらにNiを最小限の添加とし、MnとNでオーステナイト組織の安定化と高温強度向上を図った鋼種開発が行われている³⁷⁾、⁴⁰⁾。しかし21-4N鋼が1950年代にアメリカで開発され¹⁴⁾、⁴¹⁾～⁴³⁾、価格と性能のバランスが良いことから現在のJIS SUH35として最も多く使われる鋼種となっている。この21-4N鋼に被削性を高めるためSを添加したArmco 22-4-9という鋼種も開発されており⁴⁴⁾、JISではSUH36として登録されているが、現在はほとんど使用されていない。その後、Niをさらに低減した21-2N鋼も実用化され、一部のユーザーで適用されている。また、1960年代にはガス成分であるNを使わず高温強度を高める研究の結果、少量のPを添加することで効果がある知見⁴⁵⁾～⁴⁸⁾を活かし、現在のJIS SUH38として登録されるP添加の耐熱鋼CRK22が国内で開発され⁴⁹⁾、主に二輪車用排気バルブに使用されてきた²⁶⁾。海外では21-4Nをベースに高強度化を図った鋼種の開発が引き続き行われ、NbやW添加による炭化物強化を向上させた21-4N+Nb+Wや23-8N鋼が開発され、高強度化ニーズがあるケースで使用されてきた¹⁴⁾。国内でも東北特殊鋼(株)、日立金属(株)、山陽特殊製鋼(株)、愛知製鋼(株)など特殊鋼メーカーで種々のバルブ用耐熱鋼の開発が行われ一部量産もされたが、特許情報のみの公表であったり、大量生産にまで至らなかったものも多く、ここでは割愛したい。

このように、排気バルブには炭化物で強化したオーステナイト系耐熱鋼が主に使用されるが、一部ではFe-Ni基超合金やNi基超合金が使用されることがある⁹⁾、¹⁴⁾。Fig. 4に各種排気バルブ材料の800℃回転曲げ疲労強度と10⁷回疲労強度が200MPaになる温度を、Fig. 5に

Table 2. Nominal chemical composition of representative exhaust valve materials. (mass%)

Country	Alloy	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	W	Al	Ti	Nb	Fe	Others
Heat-resistant steels													
JPN	JIS-SUH31	0.4	2.0	<0.60	14	15	-	2.5	-	-	-	Bal.	
	JIS-SUH35	0.5	0.1	9	4	21	-	-	-	-	-	Bal.	N: 0.4
	JIS-SUH37	0.2	0.9	1	11.5	21	-	-	-	-	-	Bal.	N: 0.2
	JIS-SUH38 (CRK22)	0.3	0.5	0.5	11	20	2.0	-	-	-	-	Bal.	P: 0.2, B: 0.05
	21-2N	0.5	0.1	9	2	21	-	-	-	-	-	Bal.	N: 0.3
	DY2-D	0.5	0.1	9	6	21	3.2	-	-	-	0.1	Bal.	N: 0.4
	DY2-H	0.3	0.1	1	11	20	0.5	-	-	-	0.1	Bal.	P: 0.22, N: 0.18
	イ301 (Before WW II)	0.4	2.0	<0.60	14	15	-	2.5	-	-	-	Bal.	
	イ307 (Before WW II)	0.2	1.0	16	-	11	<0.5	2.0	-	-	-	Bal.	
	イ308 (Before WW II)	0.4	1.0	16	-	13	<0.5	2.0	-	-	-	Bal.	
	イ309 (Before WW II)	0.2	1.0	16	-	11	-	-	-	-	-	Bal.	V: 0.5-1.0
イ310 (Before WW II)	0.4	1.0	16	-	12	-	-	-	-	-	Bal.	V: 1.0-1.5	
イ311 (Before WW II)	0.2	1.0	16	-	11	-	-	-	-	-	Bal.	N: 0.15-0.20 V: 0.6-0.8	
USA	SAE EV-3	0.2	1.0	1	11.5	21	-	-	-	-	-	Bal.	
	SAE EV-4	0.2	1.0	1	11.5	21	-	-	-	-	-	Bal.	N: 0.15-0.25
	SAE EV-9	0.5	0.6	<1.00	14	14	0.35	2.4	-	-	-	Bal.	
	23-8N	0.4	0.8	2.5	8	23	-	-	-	-	-	Bal.	N: 0.3
	21-4N+Nb+W	0.5	0.3	9	5	21	-	1.0	-	-	2.0	Bal.	N: 0.5
UK	En54	0.4	1.8	1.2	14	15	-	2.5	-	-	-	Bal.	
Ni-based superalloys													
JPN	NCF2415C	0.03	0.1	0.1	24	15	-	-	1.6	2.2	0.5	Bal.	Cu: 2
	NCF3015H	0.03	0.1	0.1	32	14	2.0	-	1.9	2.6	0.6	Bal.	
	NCF3015D	0.03	0.1	0.1	32	16	-	-	1.2	2.7	0.8	Bal.	
	NCF4015H	0.03	0.1	0.1	41	15	0.7	-	1.9	2.3	1.3	Bal.	
	NCF4015D	0.03	0.1	0.1	42	16	-	-	0.9	2.7	0.8	Bal.	
	HI461	0.27	0.02	0.01	46	18	-	-	1.2	4.0	-	Bal.	
	NCF5015H	0.03	0.1	0.1	55	16	3.7	-	1.8	2.1	1.2	Bal.	
	NCF5015D	0.05	0.1	0.1	50	15	1.0	1.5	1.4	2.5	1.3	Bal.	
	NCF6018	0.05	0.1	0.1	60	18	-	-	1.0	2.5	0.9	Bal.	
NCF440	0.05	0.1	0.1	Bal.	19	1.0	1.5	1.4	2.5	1.3	3		
USA	Nimonic®80A	0.05	0.1	0.1	Bal.	21	-	-	1.4	2.3	-	2	
	Nimonic®90	0.05	0.1	0.1	Bal.	20	-	-	1.4	2.4	-	Bal.	Co: 18
	Inconel®751	0.05	0.1	0.1	Bal.	16	-	-	1.2	2.4	1.0	7	
	Pyromet®31	0.04	0.1	0.1	57	23	2.0	-	1.25	2.25	-	Bal.	
	Waspaloy®	0.05	-	-	Bal.	19	4.0	-	1.4	3.0	-	-	Co: 13
Udimet®520	0.04	-	-	Bal.	19	6.0	1.0	2.0	3.0	-	-	Co: 12	
Heat-resistant Ti alloys													
JPN	DAT®54	0.06	0.4	-	-	-	2.8	-	5.8	Bal.	0.7	-	Sn: 4.0, Zr: 3.5
USA	Ti6242S	-	0.1	-	-	-	2.0	-	6.0	Bal.	-	-	Sn: 2.0, Zr: 4.0
	TIMETAL®1100	-	0.5	-	-	-	0.4	-	5.0	Bal.	-	-	Sn: 2.7, Zr: 4.0

Inconel, Nimonic, Udimet: SMC, Waspaloy: Raytheon Technologies, Pyromet: Carpenter Technology Corp., TIMETAL: Titanium Metals Corp., DAT: Daido Steel

800℃の引張強度と高温硬さを示すが、耐熱鋼のSUH35に比べて、超合金は耐熱強度および高温硬さが高い。SUH35などの耐熱鋼の場合、この高温硬さを補うために耐摩耗性が必要なバルブフェース部にCoベースなどの硬質耐摩耗合金を肉盛溶接することがある。しかし超合金の場合には、高温硬さが高いため、この肉盛は不要となる。元々超合金は第2次世界大戦中に航空機ジェットエンジンなどの超耐熱用途に開発されたが²⁸⁾、その後一般車に比べて高温環境となるレーシング

カーやスポーツカー、大型トラックのような特殊なエンジン用の排気バルブのみに適用されていた⁹⁾。ところが、1970年代後半にCoの主産地であるアフリカで起きた騒乱によってCoが高騰したことで、一部のカーメーカーはフェース部の肉盛溶接が不要となるInconel®751 (Inconel: Special Metals社の登録商標)と呼ばれる超合金の排気バルブを一般車に適用するようになった^{50), 51)}。超合金の場合、高温強度が高いため、傘首部の軸を耐熱鋼製よりも細く軽量化できることから、エン

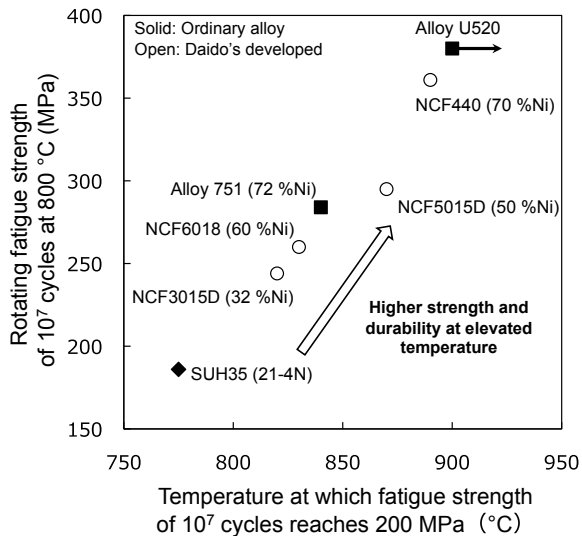


Fig. 4. Rotating fatigue strength of various exhaust valve materials at high temperature.

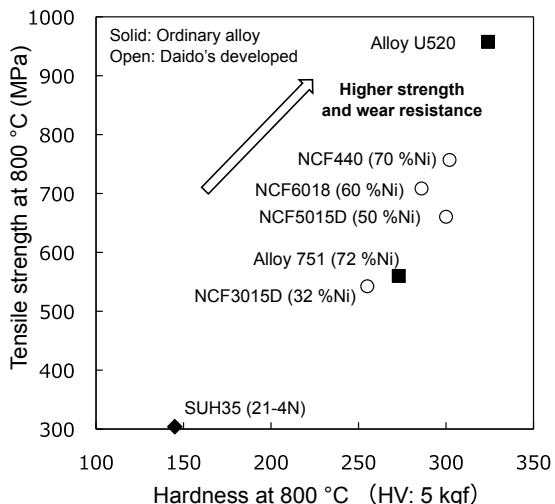


Fig. 5. Tensile strength and hardness of various exhaust valve materials at 800 °C.

ジン回転応答性を高める効果もあり、エンジン性能を向上できる。そこで、Inconel[®] 751 よりもさらに高強度化した NCF440 が 1980 年半ばに開発され⁵²⁾、スポーツタイプの車に適用されている。一方、低廉化のニーズもあり、Inconel[®] 751 よりも省 Ni 化する開発も行われた。なお、省 Ni の開発は Co 高騰の以前から検討されており、1971 年には Ni の影響について、低 Ni 化により時効硬さが低下することや鉛腐食に対して Ni が 55 % 以上必要ということが発表されている⁵³⁾。また、Ni を 40 % にした合金も開発されたが^{50), 54)}、当時は有鉛ガソリンが残っていたために、量産採用には至らなかった。そこで有鉛ガソリンにも対応可能な NCF6018 という 60 %Ni 合金も開発され、Inconel[®] 751 に代わり汎用車へ採

用された⁵¹⁾。同時期にアメリカでは 57 %Ni で Cr を高めた Pyromet[®] 31 (Pyromet : Carpenter Technology 社の登録商標) が開発され¹⁴⁾、大型ディーゼル用に使用された。国内では 1990 年代になり有鉛ガソリンが完全に廃止されると、55 % を下回る Ni 量でも耐高温腐食性が成立するようになり、40 %Ni から 30 %Ni の順に省 Ni 合金 NCF4015-D, -H, NCF3015-D, -H が開発され⁵⁵⁾、汎用車に搭載された。スポーツカーでも省 Ni 化の流れで NCF440 をベースに 50 %Ni と省 Ni 化した NCF5015-D, -H が開発されている^{56) ~ 58)}。Fig. 6 に NCF5015 の 800 °C における疲労特性⁵⁶⁾を示すが、NCF440 よりも若干低いものの Inconel[®] 751 よりも高い疲労強度を有している。この他、先述の耐熱鋼同様に、東北特殊鋼(株)、日立金属(株)など各社で独自設計の合金が開発され一部実用化されているが、特許情報のみの公表であることから、割愛させていただく。なお、排気バルブ用超合金の合金設計では、耐熱強度だけでなく幅広い温度域での熱間加工性の確保も非常に重要である。耐熱強度を高くすることは反面で熱間加工性を低下させる。バルブのように小径の素材を製造する場合、加熱しても冷えやすく、熱間加工性に劣ると割れが発生してしまう。また、バルブとして長時間使用した時に、シグマ相といわれるような脆化相が析出することを避ける必要がある。そのため、Ni 量だけでなく、Cr や Al, Ti, Nb, Mo, W といった元素のバランスが考慮された合金設計となっている。

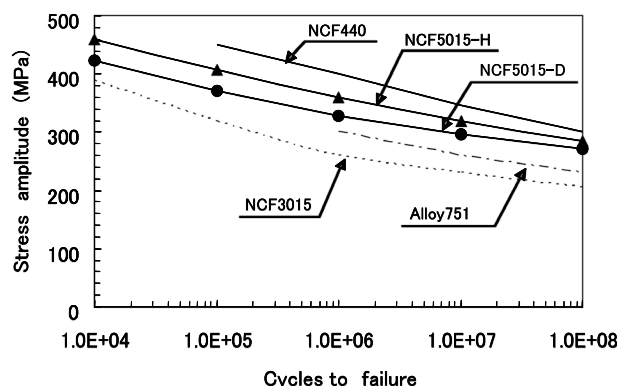


Fig. 6. Rotating fatigue properties of NCF5015 and NCF440 at 800 °C.

その後、Waspaloy (Pratt & Whitney 社の開発材) や Udimet[®] 520 (Udimet : Special Metals 社の登録商標) といった NCF440 を上回るようなガスタービン用超耐熱超合金の適用も検討されたが、最近では省資源化の流れ

で、再び耐熱鋼をベースにした高強度化開発が行われている。すなわち、2000年代後半に起こったNi高騰で省資源ニーズも高まり、Fe-Ni基耐熱合金の省Ni化では限界があるため、炭化物強化型耐熱鋼を高強度化することで、省NiながらFe-Ni基耐熱合金に匹敵する高温疲労強度を実現した鋼種DY2-D、-Hが開発され、実用化されている^{59), 60)}。Fig. 7にDY2の800℃における疲労特性⁵⁹⁾を示すが、NCF3015と同等レベルの疲労強度が得られている。その要因として、DY2-DはMoを添加し、炭化物強化および固溶強化を熱間加工性と両立できる範囲で最大限活用した合金バランスを見出したことにある⁶⁰⁾。一方のDY2-HはSUH38と同様にPを活用し、さらにNやNbも添加することで高温強度を高めた合金設計となっている。このP添加の高強度化メカニズムについては炭化物の粒内への微細均一析出によるものとされているが、どのようにPが炭化物形成に寄与するかも詳細に調査されている⁶¹⁾。

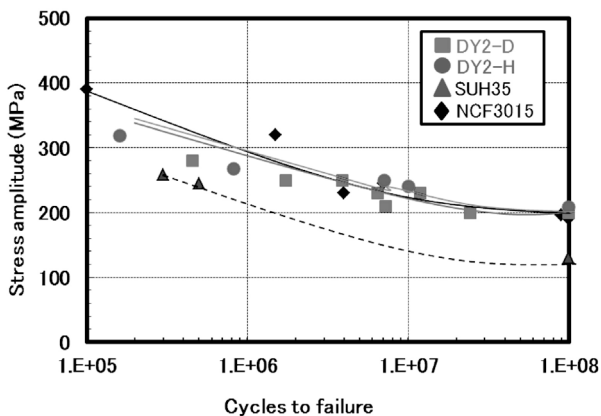


Fig. 7. Rotating fatigue properties of latest developed heat resistant steel DY2 at 800 °C.

以上紹介した超合金バルブは主に四輪車エンジン向けに開発、適用されてきたが、二輪車においてもスーパーバイクと言われるスポーツ車には46Niの超合金が開発、適用されてきた⁶²⁾。またスクーターなどの小排気量車でも24Niまで省Ni化し冷鍛性も向上させたFe-Ni基超合金が開発され、一時期量産適用されたが^{26), 63)}、現在ではほとんどがSUH35やSUH38の耐熱鋼となっている。

3. 3 軽量エンジンバルブ材料

3. 2において、超合金使用による高強度化で軸径を細くしてエンジンバルブを軽量化するとスポーツ性能を向上させることができると述べたが、エンジンバルブの

軽量化はバルブスプリングなどのバルブ周辺部品も軽量化でき、低燃費化や騒音低減にも貢献する。そのため、スポーツカーや高級ラグジュアリーカーでは軽量合金であるTi合金製のエンジンバルブが開発、適用された⁶⁴⁾。

吸気バルブは、比較的低い使用環境温度と流通汎用性から標準的なTi-6Al-4Vやその低廉材が適用され、実用化された^{65), 66)}。このTi合金製吸気バルブの開発では、軸部やフェース部の耐摩耗性を付与するために酸化処理が適用され、耐摩耗性と高温疲労特性をバランスさせる酸化条件の最適化が図られている⁶⁷⁾。

より高温となる排気バルブには、航空機ジェットエンジンの部材として用いられるTi6242Sという耐熱Ti合金が適用され、実用化された^{68) ~70)}。このTi6242Sの排気バルブでは、高温となる傘部は針状α相と粒界β相からなる微細針状組織に、それほど温度が上がらない軸部は靱性を重視して等軸α組織とした、1部品で2つの組織を有するように制御している。これまで、針状組織は等軸組織よりも低温側での延性や衝撃特性に劣るため、一般にこの組織が使われることは稀であったが、この当時の開発で800℃のような高温では疲労強度に優れることがわかったため⁷¹⁾、2相組織構造を採用した。また、耐摩耗性を付与する表面処理としてプラズマ浸炭が用いられた。この他、さらに航空機部材用に開発された耐熱Ti合金のDAI[®]54⁷²⁾ (DAI:大同特殊鋼(株)の登録商標)やTIMETAL[®]1100⁷³⁾ (TIMETAL:Timet社の登録商標)の排気バルブへの適用が提案された。また、既存材の転用ではない排気バルブ専用のチタン合金開発も行われている。これは粉末冶金によってTiB粒を約5vol%含んだTi-6Al-4Sn-4Zr-1Nb-1Mo-0.2Si-0.3O (mass%)の組成を有する合金にし、耐熱強度と延性を両立させ、量産車へ実用化した⁷⁴⁾。

Ti合金よりもさらに軽量で耐熱性に優れた材料として、比重がTi合金よりおおよそ半分である金属間化合物ベースのTiAl基合金がある。TiAl基合金は、超合金よりも強度を比重で除した比強度が高く、耐熱部材として期待されてきた。しかし、エンジン耐久試験で高性能化と実用性は確認されたものの^{75) ~77)}、靱延性が低く、熱間加工による製造が困難で製造コストも高いため、ターボチャージャのタービンホイール以外では量産実用されていない。また、軽くて耐熱性の高い材質として、セラミックス(特に窒化ケイ素)の排気バルブが1990年代に検討されたが⁷⁸⁾、靱性が低いネガを払拭できず一過性の技術となってしまった。

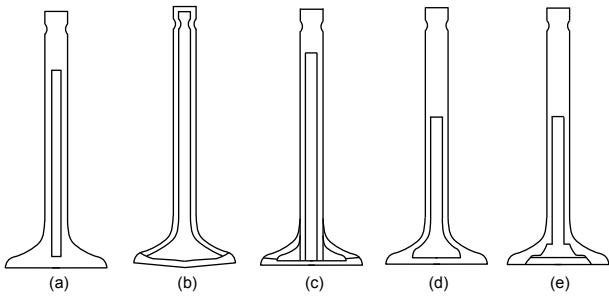


Fig. 8. Schematic illustrations of various hollow valves:
 (a) Conventional stem hollow type, head and stem hollow types (b) By plate forming and welded cover, (c) By plate forming and pipe combination by welding, (d) By back forward extrusion and squeezing, (e) By machining and welded cover.

4. 中空バルブと最近の技術動向

材質変更ではなく、バルブ自体を中空構造にして形状によって軽量化する技術がある。Fig. 8 に各種中空構造をもったバルブの断面模式図を示す。排気バルブとして使う場合、中空部分には金属 Na を封入することが多い。これは Na が低融点 (98 °C) かつ熱伝導率が高いため、傘部分の熱が Na を介して軸側に逃げやすく、冷却効果が高くなるためである。中空バルブ自身の歴史は古く、元々は 1930 年代にアメリカで開発され¹⁷⁾、特許が出願されている^{79), 80)}。同年代に日本でも中空バルブの開発が進められ、1937 年には航空機エンジン用のバルブとして量産された⁸¹⁾。戦後は、欧米では自動車用の高性能エンジンで適用されてきたが、国内ではレーシングカー以外ではあまり適用されることはなかった。ところが 1980 年代になり、国内でも市販スポーツカーで Fig. 8(a) のタイプの採用が復活し、少量ながら量産されてきた。その後、2000 年頃から Fig. 8 の (b)(c) のような超軽量バルブ (Ultra-Lightweight Valve) と呼ばれる、板金加工で傘部まで中空にしたバルブが開発された^{82) ~ 84)}。これは SUS305 などの冷間成形性に優れたオーステナイト系ステンレスの板を絞って成形するタイプや、傘だけを板金加工しパイプの軸と接合するタイプがあったが、燃焼ガスの圧力を傘表焼火面で受け止めるには薄板の強度面で信頼性に劣り、汎用車向けの大量生産にまでは拡大しなかった。ここまでは軽量化を目的とした中空バルブの適用であったが、2010 年頃からは理論空燃比燃焼で排気ガス温度が上昇するのを中空バルブの冷却効果を主目的で採用するケースが増えてきた⁸⁵⁾。そこで、強度面の信頼性を担保しつつ冷却能を高めるため、板金ではなく傘

部分も中空にする (d) や (e) のような構造のバルブが開発されている^{85), 86)}。また、レーザー積層造形を適用し、より複雑な中空構造にする検討もなされている⁸⁷⁾。その冷却効果に関して、Fig. 9 に軸中空と中実バルブの表面温度分布を、Fig. 10 に軸中空と傘中空の最高温度比較を示すが、明らかに中空とした方がバルブ温度は低下し、同じ軸中空径であれば傘まで中空にした方が温度低下する⁸⁸⁾。この中空バルブの適用は、従来の軽量化によるスポーツカー向けのエンジン性能向上が主目的ではなく、前述のように理論空燃比燃焼による規制対応が主目的になるため適用車種は大衆車となり、現在中空バルブの適用は急激に拡大している。材質としては、従来同様の耐熱鋼を適用しているが、特に (d) タイプは円柱状の素材から、冷間鍛造を主体に連続加工するため、冷間加工性も考慮した材料選定となっている。なお、レーシングカー向けには、(e) タイプで Ti 合金製の傘中空バルブも開発、適用されている⁸⁹⁾。

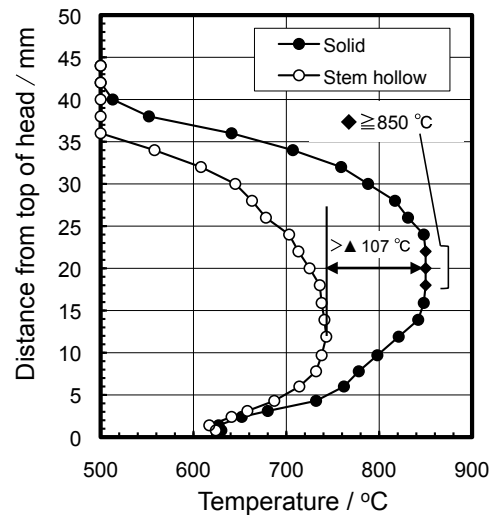
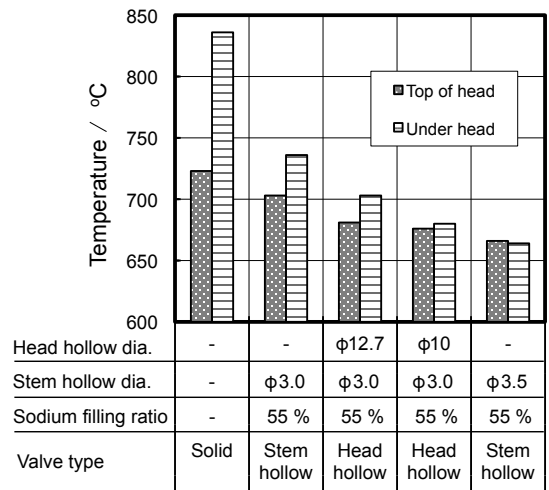


Fig. 9 Surface temperature distribution of under head portion.



Head hollow = Head and stem hollow

Fig. 10 Temperature comparison by hollow form.

5. おわりに

内燃エンジンが開発されて100年以上が経ち、エンジンの進化とともにエンジンバルブにおける材料や製造技術も同時に進化してきた。エンジン内の小さな部品であるが、さまざまな新材料、新技術が適用され、現在でも技術開発が行われている。今回、過去から現在までの技術動向を大まかにまとめたが、本レビューを参考にして今後の未来に向けた新たな技術開発に進展することを期待したい。

最後に、新人時代から小職にバルブ材料開発を担当させていただき、多大なるご助言をいただいていた上司の岡部道生博士、野田俊治氏、清水哲也氏に感謝申し上げます。

(文 献)

- 1) 錦織清治: 鉄と鋼, 20(1934), 91.
- 2) 林美孝: 電気製鋼, 11(1935), 436.
- 3) 錦織清治: 電気製鋼, 14(1938), 290.
- 4) 錦織清治, 浅田千秋: 電気製鋼, 17(1941), 597.
- 5) 浅田千秋, 中島秀剛: 電気製鋼, 18(1942), 343.
- 6) 山中直道, 佐藤恭次郎: 鉄と鋼, 28(1942), 757.
- 7) 出口喜勇爾, 遠藤忠: 鉄と鋼, 29(1943), 233.
- 8) 錦織清治: 日本学術振興会熱金属材料第123委員会報告書, 2(1961), 51.
- 9) 日下邦男: 日本金属学会誌, 8(1969), 335.
- 10) 小柳 愷: 自動車技術, 32(1978), 752.
- 11) 笹倉利彦, 目黒淳一: 日本船用機関学会誌, 28(1993), 577.
- 12) 村山武海: 日本船用機関学会誌, 34(1999), 603.
- 13) H. A. Bolton, J. M. Larson: Proceedings of the international symposium on valvetrain system design and materials, ASM, (1997).
- 14) J. M. Larson, L. F. Jenkins, S. L. Narasimhan and J. E. Belmore: Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 109(1987), 355.
- 15) F. Starr: International Journal for the History of Engineering & Technology, 82(2012), 283.
- 16) F. Starr: International Journal for the History of Engineering & Technology, 84(2014), 1.
- 17) F. Starr: International Journal for the History of Engineering & Technology, 86(2016), 70.
- 18) 渡邊力蔵: 超耐熱合金を中心としたオーステナイト系耐熱合金, 日本鉄鋼協会, (2000), 157.
- 19) 吉葉正行, 宮川大海, 藤代大: 鉄と鋼, 67(1981), 996.
- 20) 日下邦男, 鶴見州宏: 日本学術振興会耐熱金属材料第123委員会耐熱金属材料委員会研究報告, 9(1968), 307.
- 21) 日下邦男, 山崎光雄, 生嶋一丈: 日本学術振興会耐熱金属材料第123委員会耐熱金属材料委員会研究報告, 8(1967), 573.
- 22) 飯野隆弥, 大平洋, 一宮淳恭: 日本マリンエンジニアリング学会誌, 42(2007), 75.
- 23) 古東文哉: 日本マリンエンジニアリング学会誌, 46(2011), 6.
- 24) 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.
- 25) 岩瀬悟: 日本塑性加工学会鍛造分科会第24回鍛造実務講座資料, 4(1997), 305.
- 26) H. Oketani, M. Ishida, T. Noda, S. Ueta and M. Kiriya: SAE Technical Paper, (2000), No.2000-01-0907.
- 27) 出口喜勇爾: 鉄と鋼, 35(1949), 207.
- 28) 阿部信男, 池田義孝: 鉄と鋼, 39(1953), 550.
- 29) 佐藤忠雄: 鉄と鋼, 43(1955), 745.
- 30) 河合正吉: 鉄と鋼, 29(1943), 393.
- 31) 出口喜勇爾: 鉄と鋼, 35(1949), 24.
- 32) 齊藤誠, 飯久保知人: 電気製鋼, 54(1983), 246.
- 33) 錦織清治, 柳沼隆, 浅田千秋: 電気製鋼, 17(1941), 465.
- 34) 河合正吉, 越智通夫: 鉄と鋼, 30(1944), 153.
- 35) 出口喜勇爾: 鉄と鋼, 35(1949), 349.
- 36) 浅田千秋: 電気製鋼, 21(1950), 87.
- 37) 錦織清治, 藤原達雄, 荒川昭夫: 電気製鋼, 31(1960), 23.
- 38) 日下邦男, 生嶋一丈: 鉄と鋼, 53(1967), 1268.
- 39) 日下邦男, 生嶋一丈: 日本金属学会誌, 32(1968), 50.
- 40) 錦織清治, 藤原達雄, 荒川昭夫: 電気製鋼, 30(1959), 398.
- 41) P. A. Tennings: U. S. Patent, 2,602,738, (1952).
- 42) P. A. Tennings: U. S. Patent, 2,657,130, (1953).
- 43) M. J. Taushek: Steel, 141(1957), 2, 169.
- 44) J. A. Mock: Materials in Design Engineering, 49(1959), 3, 135.
- 45) 山中直道, 日下邦男, 外岡耀: 鉄と鋼, 46(1960), 1458.
- 46) 山中直道, 日下邦男, 外岡耀: 鉄と鋼, 46(1960),

- 1764.
- 47) 山中直道, 日下邦男: 日本金属学会誌, 26(1962), 65.
- 48) 山中直道, 日下邦男: 日本金属学会誌, 26(1962), 126.
- 49) 日下邦夫, 大沢恂, 鶴見州宏, 深瀬忠夫: 鉄と鋼, 13(1963), 1906.
- 50) 加藤哲男, 上原紀興, 松永健吉, 磯村輝帆, 松野雅樹, 飯塚正典: 電気製鋼, 52(1981), 254.
- 51) K. Sato, Y. Takagi and T. Saka: Proceedings of the International Symposium on Valvetrain System Design and Materials, ASM, (1997), 87.
- 52) Y. Takagi, M. Okabe, T. Iikubo and S. Isobe: Stahl und Eisen, 14(1990), 138.
- 53) 日下邦男, 外岡耀, 山崎光雄, 大沢恂: 鉄と鋼, 57(1971), 197.
- 54) 磯部晋, 今村元昭, 近藤行男: 電気製鋼, 56(1985), 116.
- 55) 佐藤克明, 坂勉, 大野丈博, 野田俊治: Honda R&D Technical Review, 9(1997), 185.
- 56) 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, 19(2007), 55.
- 57) 大崎元嗣, 倉田征児, 植田茂紀, 露無崇志: 電気製鋼, 81(2010), 151.
- 58) 都地昭宏, 上原利弘, 露無崇志: 日立金属技報, 30(2014), 14.
- 59) 露無崇志, 植田茂紀, 大崎元嗣, 都地昭宏, 大石勝彦: Honda R&D Technical Review, 26(2014), 67.
- 60) 大崎元嗣, 植田茂紀, 露無崇志: 電気製鋼, 85(2014), 107.
- 61) 大石勝彦, 上原利弘, 竹山雅夫: 鉄と鋼, 102(2016), 389.
- 62) 萩原好敏, 石田正雄, 岡智生: Honda R&D Technical Review, 4(1992), 63.
- 63) 植田茂紀, 野田俊治, 岡部道生, 石田正雄, 桶谷裕之: 電気製鋼, 70(1999), 205.
- 64) 山下義人, 高山勇, 藤井秀樹, 山崎達夫: 新日鉄技報, (2001), 375, 11.
- 65) 藤井秀樹, 高橋一浩, 山下義人: 新日鉄技報, (2003), 378, 62.
- 66) 高橋恭, 丸井勇治: チタン, 50(2002), 2, 93.
- 67) 高山勇, 山崎達夫: 新日鉄技報, (2001), 375, 118.
- 68) 岡田義夫, 眞木邦雄, 安保定幸, 廣瀬正仁, 浅沼宏昭: 鑄造工学, 73(2001), 818.
- 69) 浅沼宏昭, 廣瀬正仁, 毛利彰良: 自動車技術, 56(2002), 2, 50.
- 70) 毛利彰良, 廣瀬正仁, 浅沼宏昭, 岡部道生, 野田俊治, 鈴木昭弘: チタン, 50(2002), 1, 45.
- 71) 鈴木昭弘, 野田俊治, 岡部道生: 電気製鋼, 73(2002), 2, 107.
- 72) T. Noda, M. Okabe, S. Isobe, S. Nishikiori and H. Hattori: Eighth World Conf. on Titanium, Birmingham, Oct. (1995), 22.
- 73) 藤井秀樹, 高橋一浩, 山下義人: 新日鉄技報, (2003), 378, 62.
- 74) 古田忠彦, 斎藤卓, 山口登士也: 豊田中央研究所 R&Dレビュー, 36(2001), 51.
- 75) 野田俊治, 岡部道生, 磯部晋, 眞木邦雄, 江平淳, 鞘師守, 佐々木亨: 電気製鋼, 67(1996), 109.
- 76) 野田俊治: 鑄造工学, 73(2001), 823.
- 77) 野田俊治: チタン, 50(2002), 1, 17.
- 78) 丸山正明: まてりあ, 39(2000), 31.
- 79) S. D. Heron: U. S. Patent, 1,823,452, (1931).
- 80) E. A. McBride et al: U. S. Patent, 1,984,751, (1932).
- 81) 内燃機関, 15(1976), 179, 50.
- 82) 村山(山田) 武海: 日本船用機関学会誌, 34(1999), 603.
- 83) A. Kaenel, P. Grahle and M. Abele: SAE Technical Paper, (2000), No.2000-01-0906.
- 84) 村山武海, 安藤輝明, 六浦満夫: 日本マリンエンジニアリング学会誌, 38(2003), 5, 9.
- 85) 三菱重工技報, 47(2010), 4, 26.
- 86) H. Ji, J. Liu, B. Wang, W. Xiao and Z. Hu: Journal of Materials Processing Technology, 240(2017), 1.
- 87) D. Cooper, J. Thornby, N. Blundell, R. Henrys, M. A. Williams and G. Gibbons: Materials and Design, 69(2015), 44.
- 88) 熊谷隆暁, 土山宏幸, 高野雄次: 電気製鋼, 85(2014), 115.
- 89) 眞田泰平: Honda R&D Technical Review, F1 Special, (2009), 249.



植田茂紀