

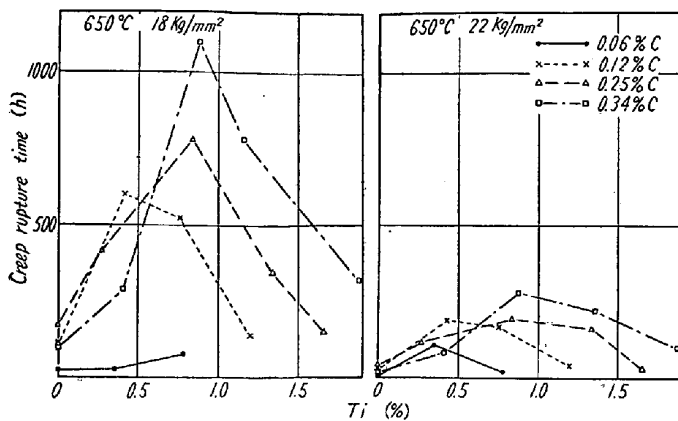


Fig. 8. The effect of Ti% on creep rupture time at 650°C.

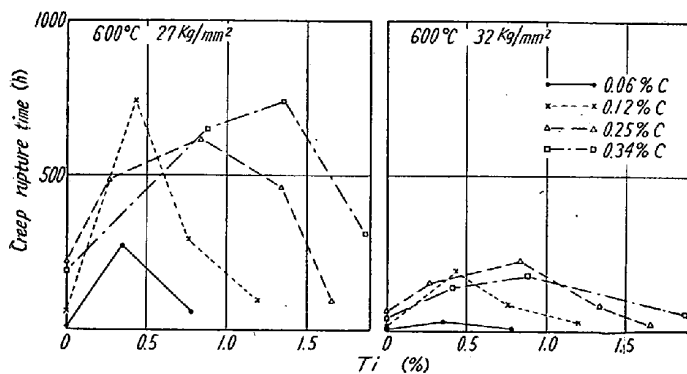


Fig. 9. The effect of Ti% on creep rupture time at 600°C.

IV. 結 言

i) 時効硬さは Cr_{23}C_6 の析出による影響が顕著であり、低Cグループでは Ti の増加とともに硬化量は減少する。

高Cグループでは Cr_{23}C_6 の析出による硬さは漸増するが、TiC の析出による硬化は比較的長時間側でおこる。

ii) Cr_{23}C_6 は低Cグループでは主に粒界に析出するが、高Cグループでは粒内に微細に析出し、その量は Ti 量とともに減少する。Ti 量の増加に伴い、溶体化処理で固溶されずに残る凝集した TiC 量は増加する。

iii) X線回折の結果、0.06, 0.12% C グループに対し、TiC, TiN, Cr_{23}C_6 , τ 相が認められる。TiN, τ 相は C 量の増加とともに減少する。0.25, 0.35% C グループに対しては、TiC と Cr_{23}C_6 のみが認められる。したがって TiN, τ 相は C が多い試料には現われにくい。

iv) 引張強さは地に固溶している C 量に依存する。

v) クリープ・ラプチャー強さは Ti/C 約 4 付近で極大となる。(昭和 35 年 1 月寄稿)

文 献

- 1) 中川竜一, 乙黒靖男: 鉄と鋼 45 (1959), 11, p. 1276
- 2) В. И. Просвирин: Металловедение и обработка металлов 1958 №. 10 Р 2
- 3) Karl Bungardt, Gustav Lennartz: Arch. Eisenhüttenw. 27 (1956), 2, 127
- 4) Karl Bungardt, Gustav Lennartz: Arch. Eisenhüttenw. 29 (1958), 6, 359
- 5) J. F. Brown, W. D. Clark, and A. Parker: Metallurgia. 57, 337, p. 215
- 6) G. V. Smith, E. J. Dulis and E. G. Houston: Trans. Amer. Soc. Metals, 42, p. 935
- 7) J. Solvoggi and L. A. Yerkovich: Trans. Amer. Soc. Metals, 49, p. 761

含 N 21 Cr-4 Ni 系弁用鋼の研究*

山中直道**・日下邦男***・北原正信***

Effect of Various Elements on the Properties of 21Cr-4Ni Valve Steel.

Naomichi Yamanaka, Kunio Kusaka and Masanobu Kitahara

Synopsis:

To investigate the influence of C, Si, Ni, Mn and N₂ on the properties of "21Cr-4Ni" valve steel, which was beginning to be used for automotive industry nowadays, the authors measured hardness change, mechanical properties at room and elevated temperature, rupture strength, magnetic permeability, oxidation resistance in the air at elevated temperature, corrosion resistance to liquid PbO and 40% boiling HNO₃ solution, hardness change in nitriding by

* 昭和 34 年 4 月本会講演大会にて発表 ** 特殊製鋼株式会社 研究所 工博

*** 特殊製鋼株式会社 研究所

NH₃ gas and carbo-nitriding by NaCN-BaCl₂ salt.

The results obtained were as follows:

(1) The as-quenched and the as-tempered hardness, the tensile and the yield strength at room temperature were increased with C contents, but the impact strength at room and elevated temperature were decreased with C contents. The corrosion resistance to liquid PbO was enhanced with C contents.

(2) When Si content was less than 0.5%, the tensile and the rupture strength at elevated temperatures were most excellent, and the corrosion resistance to liquid PbO and 40% boiling HNO₃ solution were strong also. As Si content was increased more than 0.5%, the corrosion resistance to liquid PbO and boiling 40% HNO₃ solution were decreased, but the oxidation resistance in the air at elevated temperatures was enhanced with Si addition.

(3) The impact strength at room temperature was increased with Ni addition, and the oxidation resistance in the air at elevated temperatures was enhanced by Ni addition.

(4) The tensile strength and the yield strength at room temperature were slightly increased with Mn contents, but the impact strength at elevated temperature was decreased by Mn addition.

(5) This alloy steel was capable of nitriding by NH₃ gas, and carbo-nitriding by NaCN-BaCl₂ salt.

I. 結 言

自動車工業の発展して来た今日、エンジンには高圧縮比、高オクタン価のガソリンを使用する傾向になつて来たため、バルブの作動温度も上昇し、排気ガスによる腐蝕も含めて、高性能、長寿命のバルブが要求され、最近バルブ用耐熱鋼は鍛造性、加工性はもちろん、常温および高温の機械的性質も高く、耐熱性、耐蝕性のすぐれたものでなくてはならない。これらの要求性能を充たすために W, Mo, Co など高価な元素を合金させて性能向上を計る研究が行なわれて来たが^{1)~4)}、これら高価な元素を可及的に少くした“21-4N”系バルブ鋼⁵⁾について筆者らは研究を進めた。

基本成分としては C, 0.6 Si, 0.2 Mn, 9.0 Ni, 4.0 Cr, 21.0 N₂, 0.4% であつて、C, Si, Ni, Mn, N₂

をそれぞれ変化させて、これら合金元素の影響を調べた。

供試材は Table 1 に示す組成で 35 KVA 高周波誘導炉で 7 kg の鋼塊を熔製し、中延鍛造後、これを 16 mm φ に圧延して使用した。

(1) 油冷および焼戻硬度

圧延のままの状態では加工歪により硬度は高くなつており、また最終圧延温度によつても硬度が異なるため、これら圧延材を 900~1150°C の各 50°C ごとの温度に 30 mn 保持して油冷したときの硬度を測定した。Fig. 1 はこの結果を示したもので、油冷温度の上昇によつて 1050°C まではゆるやかに硬度低下を示し、1100°C を越すと急激に軟化を起す。C の低いものは油冷硬度も低いが、C が高くなると油冷硬度も上昇する。窒素の多いものは 1100°C 以上の加熱による軟化が少い。また Si の多い

Table 1. Chemical compositions of steels tested.

Steel No.	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu	N ₂	Note
CMN— 1	0.29	0.22	9.12	0.030	0.012	4.09	19.40	—	0.51	
— 2	0.40	0.21	9.12	0.025	0.011	4.19	20.78	0.04	0.53	
— 3	0.49	0.18	9.04	0.028	0.012	4.13	21.30	0.04	0.58	
— 4	0.59	0.19	9.12	0.025	0.012	4.19	21.08	0.04	0.55	
— 5	0.61	0.18	8.92	0.030	0.009	4.14	21.18	0.05	0.44	
— 6	0.61	0.16	9.04	0.029	0.017	4.13	20.73	0.05	0.08	N ₂ : Not added
— 7	0.58	0.50	9.12	0.026	0.010	4.19	20.83	0.05	0.47	
— 8	0.59	0.98	9.12	0.026	0.010	4.12	21.10	0.05	0.46	
— 9	0.59	1.56	9.12	0.025	0.010	4.13	20.07	0.04	0.45	
— 10	0.43	2.00	9.08	0.024	0.005	4.12	20.08	0.06	0.42	
— 11	0.48	0.21	8.93	0.024	0.009	6.20	21.22	—	0.47	
— 12	0.49	0.18	8.87	0.028	0.015	2.19	21.30	—	0.48	
— 13	0.47	0.20	9.12	0.027	0.010	6.05	21.26	—	0.45	
— 14	0.49	0.21	3.06	0.025	0.016	3.95	21.09	—	0.38	
— 15	0.49	0.24	4.60	0.026	0.014	4.17	21.14	—	0.40	
— 16	0.55	0.30	7.68	0.026	0.016	3.74	21.00	—	0.39	
— 17	0.51	0.19	11.09	0.028	0.012	4.01	18.75	—	0.47	

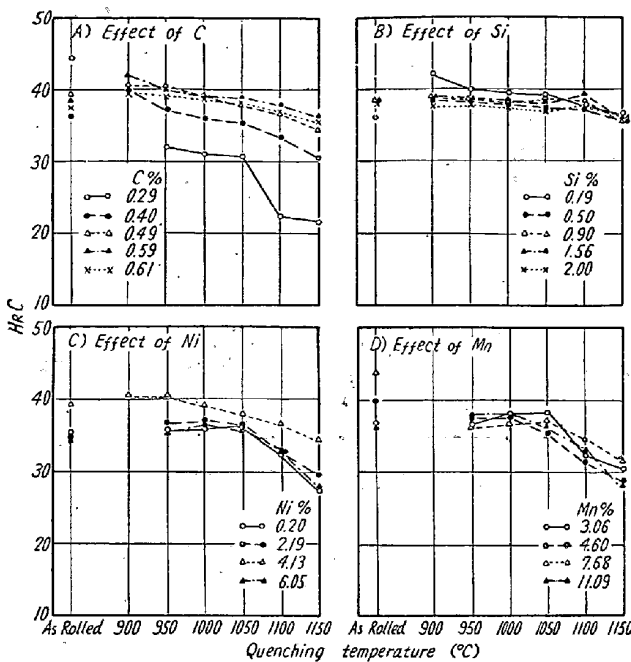


Fig. 1. Effect of C, Si, Ni and Mn on the quenching hardness.

ものも油冷温度の上昇に対して硬度低下の少い傾向がある。Ni および Mn の影響はあまり顕著でない。

つぎに 950, 1050, 1150°C の各温度から油冷した後、400~800°C 温度で 1 h 焼戻時効を行なつて硬度変化をみた。油冷温度の低い場合には、短時間時効によつてほとんど硬度は変化しないが、油冷温度が 1150°C と高くなると 700°C 以上の時効によつて硬度は上昇する。Fig. 2 (A) は標準成分のものを 950~1150°C より油冷後、750°C にて 2 h, 18 h 時効した場合の硬度変化を示すものである。

(2) 加工による硬度変化

小型エンジンに用いられる排気弁には 8mm ϕ 以下の細物を使用されるため、圧延後、冷間または熱間で引抜作業を行なつて製造する必要がある。よつて加工硬化の様相を調べるために常温および 650°C で引張破断させた試片につき断面収縮率と硬度との関係を求め、さらに 800~1000°C に加熱した場合の軟化の程度を調べた。

Fig. 2 (B) はこの結果を示したものである。常温では断面収縮率が 20% 程度で破断するため、引抜作業は 650°C 前後の温度で行なうのが能率的である。冷間、熱間ともに加工によつていちじるしく硬化するため、900°C 以上で中間焼鈍する必要がある。

(3) 常温機械的性質

1050°C で 30mn 保持した後、油冷した試片の常温機械的性質を Fig. 3 に示す。

C 量が増加すると、抗張力、降伏点ともに上昇し、C,

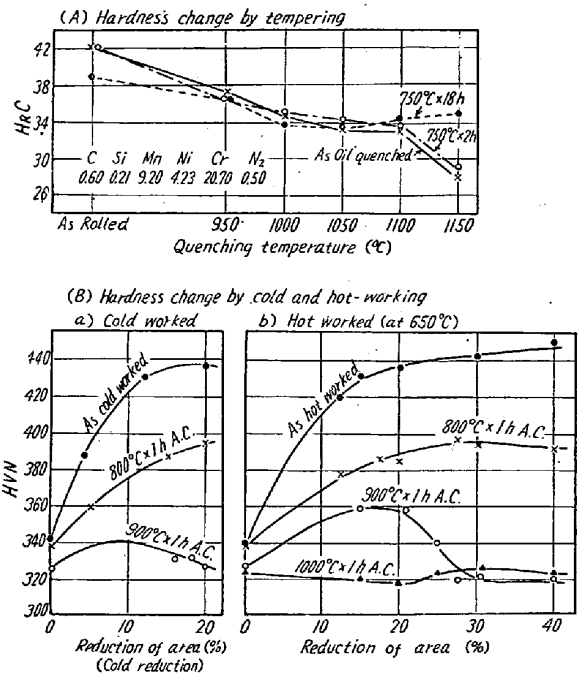


Fig. 2. Hardness change by tempering and cold-and hot-working.

0.6% に達すると、抗張力、125, 降伏点、90 kg/mm² に達する。伸び、絞りも C の増加によつて減少する。衝撃値も C の増加によりいちじるしく低下し、C 0.3~0.6% に増加することにより衝撃値は約 1/4 に低下する。なお、比較のために窒素添加を行なはない N₂=0.08% の CMN-6 の性能を Fig. 3 (A) に示したが、このように窒素の低いものは、シャルピー衝撃値は大きい降伏点、抗張力はいちじるしく低い。

Si が増加すると、抗張力、降伏点ともにやや減少するが、あまり顕著ではない。伸び、絞りは 0.5% まで比較的急激に低下するが、それ以上増加してもあまり変化しない。衝撃値も伸び、絞り同様な傾向を示す。

Ni は 4% 付近で抗張力、降伏点ともに最高となるが、とくに降伏点の上昇がいちじるしい。伸び、絞りは Ni の増加とともに上昇する。衝撃値は Ni 添加によりいちじるしく改善されるが、4% 以上ではあまり顕著に増加しない。

Mn が増加すると抗張力、降伏点はわずかに増加するがあまり顕著ではない。伸び、絞りも Mn 5% 以上でわずかに減少する。衝撃値も同様な傾向を示す。

以上の結果より従来使用されている SEH-4 と常温機械的性質を比較すると、抗張力、降伏点はそれぞれ 80 kg/mm² が 120 kg/mm² に、45 kg/mm² が 90 kg/mm² と “21-4N” 系がいちじるしく高い。衝撃値はやや低く、伸び、絞りもやや低い。

(4) 高温機械的性質

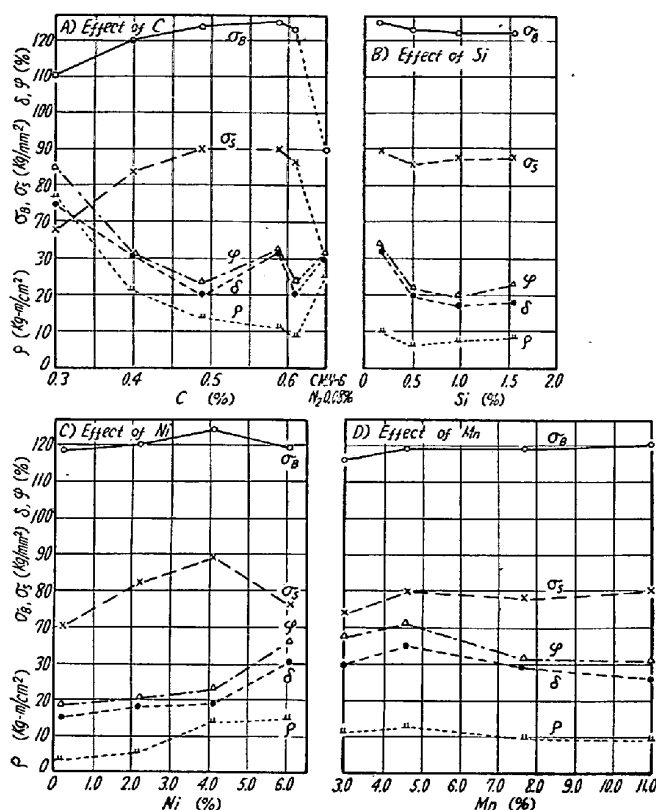


Fig. 3. Effect of C, Si, Ni and Mn on the mechanical properties at room temperature.

1050°C で 30mn 保持した後、油冷した試片を 700, 750°C の各温度で 30mn 保持し、高温引張および高温衝撃試験を行なった。Fig. 4 は 700°C における試験結果である。

700°C においては、C 0.4% 以上に増加すると、抗張力、降伏点はやや増加し、伸び絞りも同様に増加するが、C がそれ以上増加してもあまり変化せずむしろ低下する。衝撃値は C 0.5% まで増加するにつれて急激に減少するが、それ以上の C ではあまり変化しない。

Si は 0.5% 付近で抗張力が最も高く、降伏点は 1~1.5% 付近で最も高いが、それ以上の Si ではともに減少する。伸び、絞りも 0.5% 付近で最大で、それ以上になると減少する。衝撃値は Si 量にほとんど影響されない。

Ni は 4% 付近で抗張力、降伏点はやや低いが、伸び、絞りはこの付近でむしろ高い。衝撃値は Ni 量にあまり影響されない。

Mn が 4~5% 以上になると、抗張力、降伏点ともにやや減少する。伸び、絞りおよび衝撃値は Mn の増加にしたがつて減少する。

Fig. 5 は常温および高温衝撃値におよぼす合金成分の影響を示したものである。

(5) ラプチャー試験

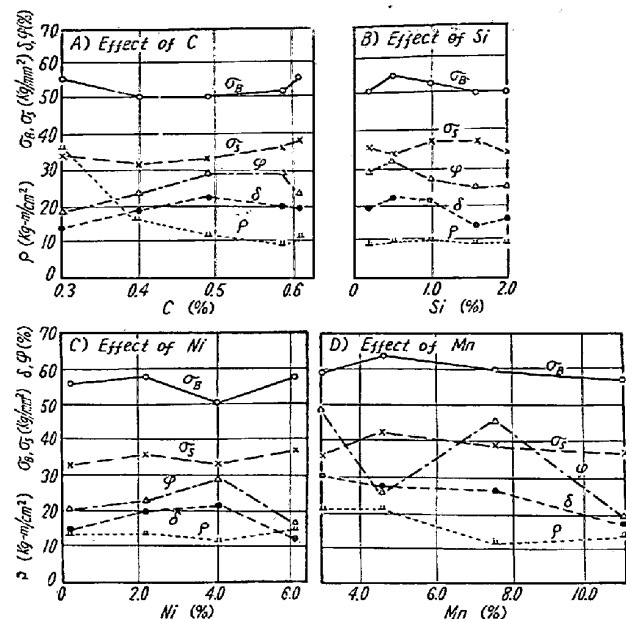


Fig. 4. Effect of C, Si, Ni and Mn on the mechanical properties at 700°C (1050°C × 30mn O.Q. Testing temperature: 700°C)

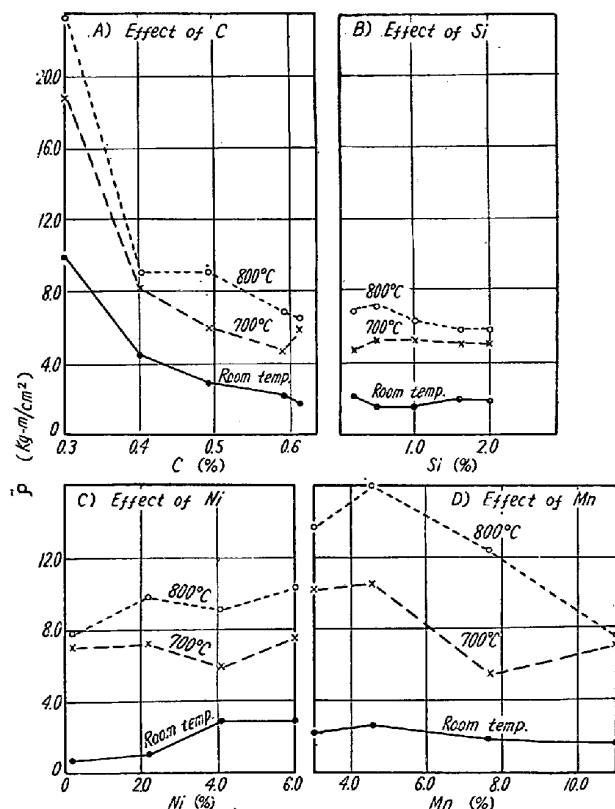


Fig. 5. Charpy impact strength at room and elevated temperatures (1050°C × 30mn O.Q.)

1050°C で 30mn 保持後、油冷した試片を試験温度 650°C、荷重 29 kg/mm² でラプチャー試験を行なった結果を Fig. 6 に示す。

C, 0.5% までは C の増加とともに破断時間は急激に減少するが、さらに C が増加すると破断時間はやや増加

し、C 0.5% で最小となる。伸びは C, 0.6% までは上昇するが、0.6% 以上になるとむしろ低下する。

Si が増加すると破断時間は減少し、Si, 1.5% 付近で最小となり、それ以上の Si でやや増加する。伸びは Si 1.5% で最大となり、55% に達するが、さらに Si が増加すると減少する。

Ni の増加にしたがつて破断時間が減少し、4% 付近で最小となる。4% を越すとふたたび増加する。伸びも同様な傾向を示すが、変化量が少くあまり顕著ではない。

Mn の影響はあまりはつきりしないが、破断時間は Mn 8% 付近で最小を示すようである。また、この点で伸びは最も大きく約 50% に達する。

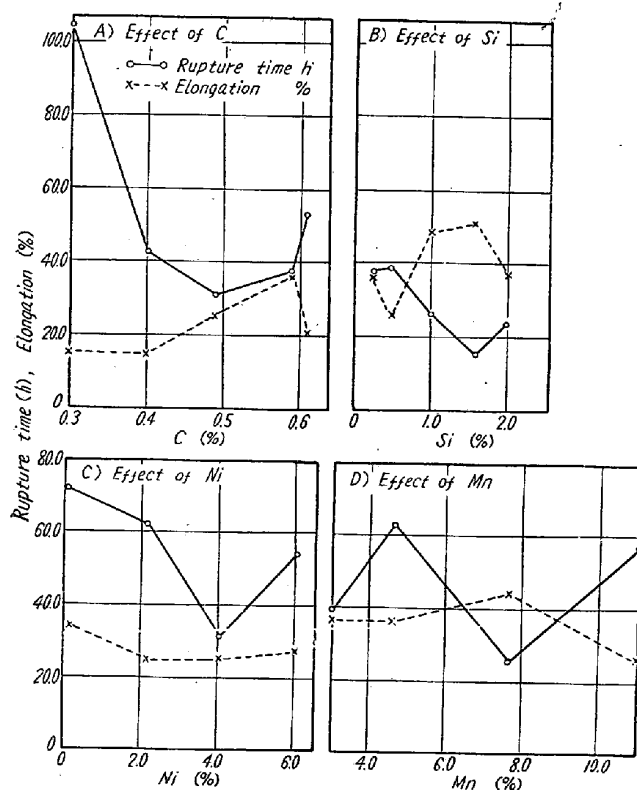


Fig. 6: Effect of C, Si, Ni and Mn on the rupture strength.

(1050°C × 30mn O.Q. { Testing temperature 650°C
Testing weight 29.0 kg/mm²

(6) 導磁率

1050°C に 30mn 保持した後、油冷した試片の油冷状態およびさらにこれを 750°C で 16h 焼戻時効した状態の導磁率を測定した結果を Fig. 7 に示す。測定は ASTM. No.3 法により、磁場の強さは 300 Oersted にて行つた。

油冷状態ではいずれの成分のものも $\mu = 1.002$ であるが、これを 750°C で 16h 焼戻時効すると導磁率は大き

くなる。750°C 時効の状態では C が多くなると、 μ はわずかであるが増加の傾向を示し、C 0.6% では μ は 1.015 を示す。Si は 1% 付近に導磁率の谷を示す。Ni が低くなると導磁率は急激に大きくなり、Ni 0.2% では $\mu = 1.04$ に達する。また Mn の低いものも 750°C 焼戻時効によつて導磁率は急激に増大し、Mn が 3% に低下すると μ は 3 以上に達する。Ni および Mn の低いものは、時効によつて炭化物または窒化物が析出するとともにオーステナイトが不安定となり、その一部が分解するために μ の値が急激に増大するものと考えられる。

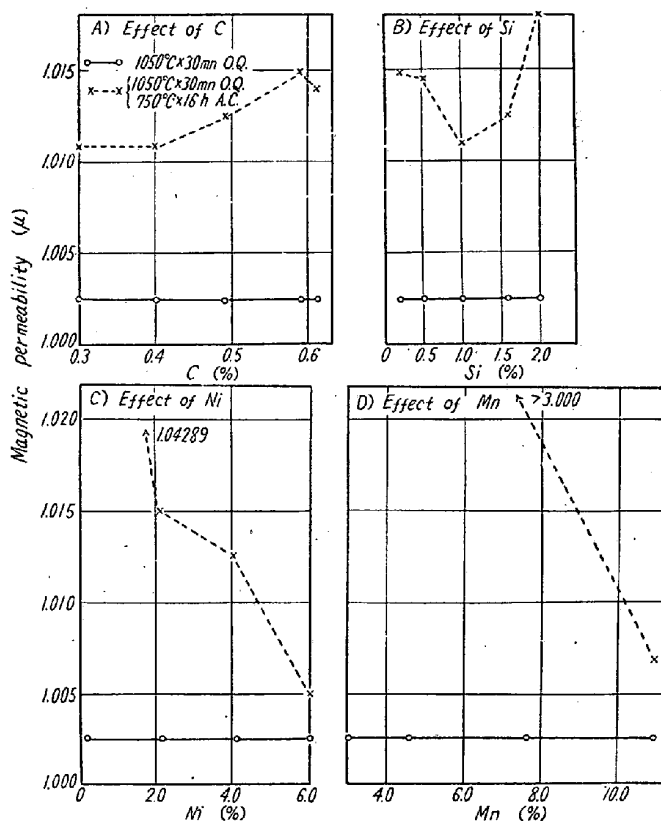


Fig. 7. Effect of C, Si, Ni and Mn on the magnetic permeability.

(7) 酸化試験

1050°C で 30mn 保持した後、油冷した $10\phi \times 50\text{mm}$ の試片をシリカボートに入れ、管状電気炉中で 1000, 1100°C の各温度に 24h 加熱し、酸化増量を測定した結果を Fig. 8 に示す。

1000°C 酸化による酸化増量は比較的少ないが、1100°C で酸化することにより増量はきわめて大きくなる。C 量が増加しても 1000°C 酸化の増量は C 量にあまり影響されないが、1100°C 酸化では C 量 0.5~0.6% で増量が少なく最小値を示す。

Si が増加すると、1000°C, 1100°C 酸化とともに増量は減少する。この傾向は 1100°C 酸化の場合に特に顕

著で、Si 1% で急激に増量は減少する。Si が 1% 以上になるとあまり増量に変化はない。

Ni も Si と同様の傾向を持ち、Ni 量の増加により酸化増量は減少する。この傾向は 1100°C 酸化の場合に特に顕著である。

Mn も Ni とほぼ同様の傾向を示すが、1100°C 酸化で Mn 0.5% 以上では増量はあまり変化ない。

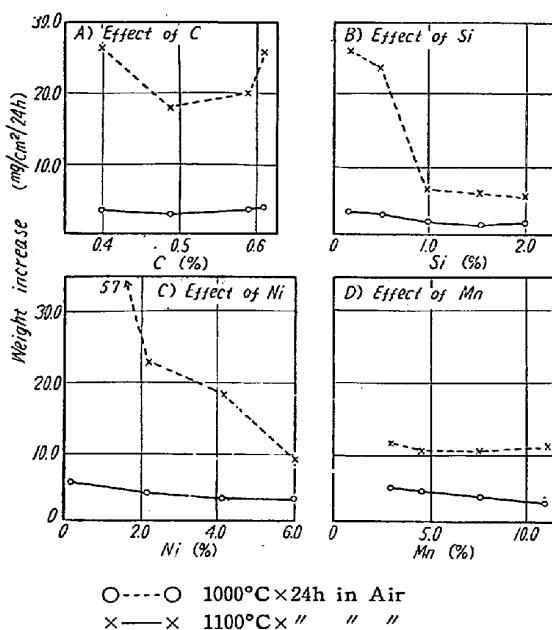


Fig. 8. Effect of C, Si, Ni and Mn on the oxidation resistance in the air at 1000°C, 1100°C.

(8) 腐蝕試験

A) 熔融 PbO による腐蝕: 1050°C で 30mn 保持後、油冷した試片を 1000°C の熔融 PbO 中に 10mn

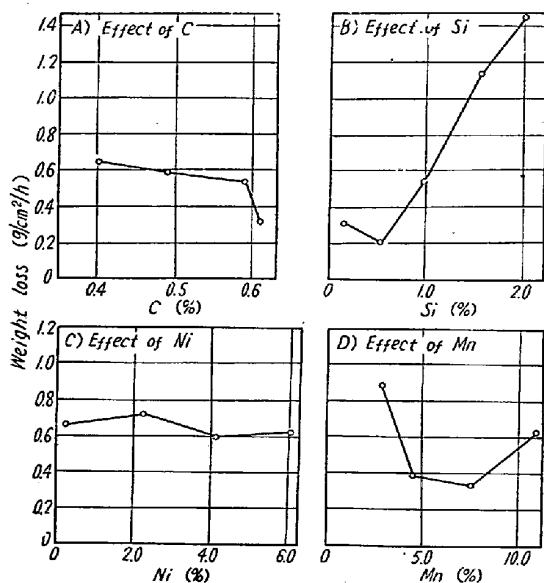


Fig. 9. Effect of C, Si, Ni and Mn on the corrosion resistance to liquid PbO. (1050°C×30mn O.Q, PbO at 1000°C×10mn)

浸漬して、腐蝕減量を測定した結果を Fig. 9 に示す。

C 量による影響はあまり顕著でないが、C 量の増加により腐蝕減量はやや減少するようで、0.6% C 付近では減量は少ない。

Si は 0.5% 付近で腐蝕減量が最小となり、Si がさらに増加すると、急激に減量は増加し、Si 2% に達すると、最小値の約 4 倍、1.5 g/m²/h に達する。

Ni 量はほとんど影響しないが、Mn は 7.5% 付近に腐蝕減量の最小値があり、Mn がさらに増加すると、減量もふたたび増加する。

B) 40% 沸騰硝酸による腐蝕: 1050°C で 30mn 保持後、油冷した試片について、40% 沸騰硝酸による腐蝕試験を行なった結果を Fig. 10 に示す。

C が増加すると、腐蝕減量もやや増加する。Si 量による傾向は熔融 PbO による腐蝕の場合と同様、0.5% で腐蝕減量は最小を示すが、さらに Si が増加すると急激に減量を増大する。Ni, Mn 量による影響はほとんど認められない。

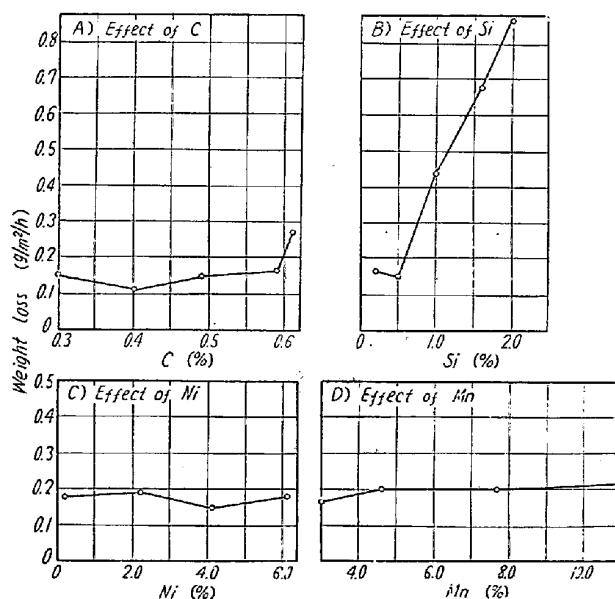


Fig. 10. Effect of C, Si, Ni and Mn on the corrosion resistance to 40% boiling HNO₃ solution. (1050°C×30mn O.Q.)

(9) ガス窒化および液体浸炭窒化

現在排気弁の製造において、排気弁のシート部の一部にステライトを溶接したり、窒化または浸炭窒化を施して、耐摩耗性の向上を計る場合があるので、つぎにガス窒化、液体浸炭窒化についての実験を行なった。

A) アンモニアガスによる窒化: 1050°C に 30mn 保持後、油冷した試片を脱水アンモニアガス中で 550°C に 30h 窒化した場合の結果を Fig. 11(A) に示す。

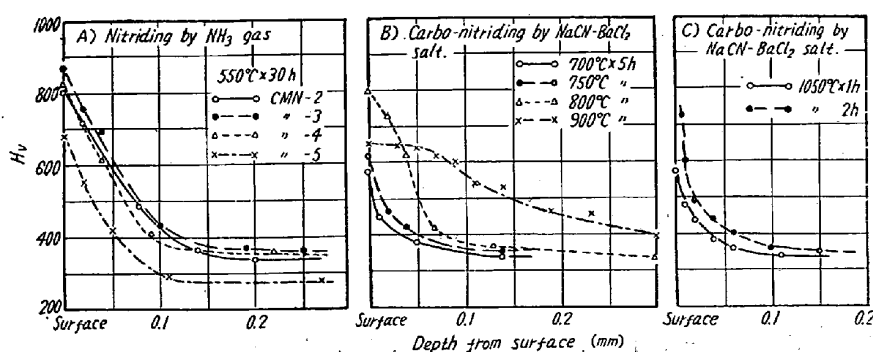


Fig. 11. A)B)C) Gas nitriding and carbonitriding by NaCN-BaCl₂ salt.

C 量 0.5% 程度で表面硬度が最も高く、Hv 950 程度となり、窒化層も最も厚く 0.15mm に達する。C 量が 0.5% 以上になつても、以下になつても表面硬度、窒化層の厚さともに減少する。標準成分のものでも、とくに窒素を添加しないものは表面硬度が低い。

B) 液体浸炭窒化: つぎに NaCN 36%, BaCl₂ 52% を含む液体浸炭窒化剤 (LC-5) を 1050°C で溶融させ、試片を 45mn 間この中に浸漬させて浸炭窒化させたときの表面から内部への硬度分布を測定した。

この結果試片は一般に 0.5mm 厚まで浸炭窒化され、表面硬度は Hv 500~600 に達する。C 量が表面硬度および浸炭窒化深さに与える影響はあまり顕著でわれないが、Si および Ni が増加すると、浸炭窒化はある程度阻害され、表面硬度、浸炭窒化深さともに減少する。Mn の増加により浸炭窒化は促進され、表面硬度および浸炭窒化深さは増加する。

つぎに LC-5 ソルトを 700°C, 750°C, 800°C, 900°C の各温度に保ち、標準成分試片を 5h 浸炭窒化させた場合の結果を Fig. 11 B) に示す。

浸炭窒化温度が上昇すると、浸炭窒化深さは増加するが、表面硬度はむしろ低下する。すなわち、800°C で最高表面硬度は Hv 800 に達するが、900°C では最高表面硬度は Hv 650 に減少する。

以上 C 0.6, Si 0.2, Mn 9.0, Ni 4.0, Cr 21.0,

つぎに同一ソルトを用い、1050°C で標準成分試片をそれぞれ 1, 2h 浸炭窒化させた場合の結果を Fig. 11 C) に示す。

1050°C で浸炭窒化させても、時間が 1h では表面硬度は低く、浸炭窒化深さも浅いが、2h 行なうと表面硬度、深さともに増加する。

III. 結 言

および N₂ 0.4% を基本成分とした “21-4N” 系弁用鋼の C, Si, Mn, Ni 量をそれぞれ変化させ種々の実験を行なつた結果、C 量は 0.6% 程度で硬度および常温、高温の機械的性質が高く、高温の空气中酸化抵抗および溶融 PbO による耐蝕性が優れていることを確認した。Si 量は 0.5% またはそれ以下で常温および高温の機械的性質が高く、溶融 PbO による耐蝕性がきわめて優れていることが判明した。Ni 添加は常温衝撃値をいちじるしく改善し、常温の機械的性質を向上させる。またこの系の鋼は脱水アンモニアガスおよび液体浸炭窒化剤により窒化または浸炭窒化が可能なが判明した。

以上基本成分のものを現在弁用鋼としてひろく使用されている SEH-4 に比較すると、硬度および常温、高温の機械的性質が高く、溶融 PbO による耐蝕性も優れていることを確認した。(昭和 34 年 12 月寄稿)

文 献

- 1) C. H. Allen and M. J. Taushek: Automotive Ind. 112, (1955) Jan. p. 52~55
- 2) R. F. Thompson and Others: SAE J. 63, (1955) Aug. p. 54~56
- 3) T. M. Rohan: Iron Age, 176, (1955) Aug. p. 55
- 4) Z. S. Michalewicz: MetalProgress, 69, (1956) p. 188
- 5) M. J. Taushek: Steel, 141, (1957) Feb. p. 169~172