

669.14.018.853.4 : 669.15'24'26-194 : 620.193.46 : 546  
 817-31 : 669.014.6

(163) 弁用耐熱鋼の酸化鉛耐食性に  
およぼす合金元素の影響につ  
いて 63353

特殊製鋼 工博 日下邦男  
○山崎光雄

Effect of Alloying Elements on the  
Corrosion Resistance of Exhaust  
Valve Steels to Lead Oxide. 1571~1573

Dr. Kunio KUSAKA  
and Mituo YAMAZAKI.

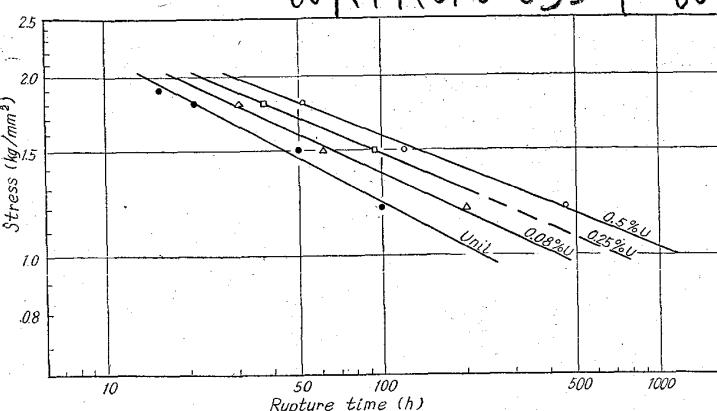


Fig. 3. Effect of uranium on creep rupture strength of 28Cr-15Ni cast steels at 1100°C.

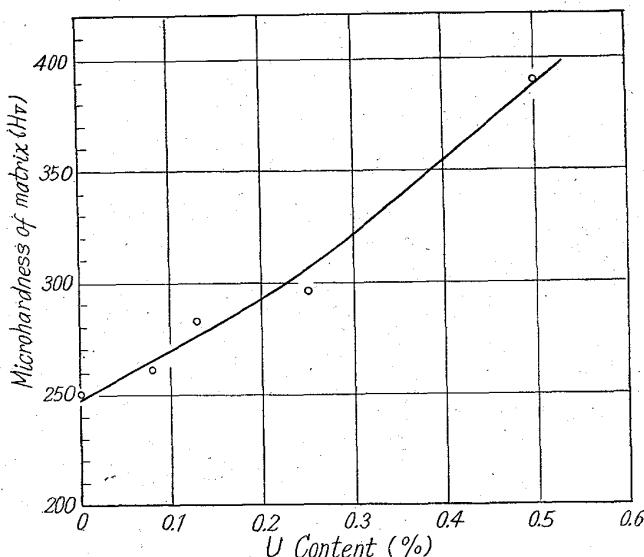


Fig. 4. Effect of uranium on microhardness of 28Cr-15Ni cast steel matrix.

に向上させるには、U添加前のAlなどによる脱酸の強化および添加後の攪拌などに留意する必要があると考えられる。

2) 常温における引張り強さ、耐力は含U量の増加に伴なつて増大し、韌性も改善される。

3) 1100°Cにおける引張り強さもU含有量の増加とともに向上する。この場合のU添加による伸びの影響は明らかでない。

4) 1100°Cにおけるクリープ破断強さは含U量が増す程大となり、0.5%U添加で破断時間にして3~5倍の改善が見込まれる。

破断伸びもUの添加によつて大きくなる傾向を示す。

5) 添加Uの一部はオーステナイト素地に固溶されて素地を強化していると見られ、このことが常温および高温の強度改善に役立つている一つの原因と考えられる。

## I. 緒 言

排気弁用耐熱鋼としては高温強度の十分大きいことと同時に、作動温度における酸化や腐食の少ないと要求される。とくに最近は自動車エンジンにおいて、高い圧縮比と高オクタン価のガソリンが使用される傾向にあるので、バルブ作動温度も上昇し、酸化鉛による高温腐食が著しく促進される場合が生ずるようになつた。したがつて排気弁用耐熱鋼の高温燃焼生成物に対する耐食性ならびに耐食性におよぼす合金元素の影響を明らかにして、より高性能の材料を開発していく必要がある。

従来用いられていたSEH4耐熱鋼は耐酸化性は良好であるが、酸化鉛による腐食をうけやすく高温強度も比較的低いので、数年前よりNを0.4%添加した低Siの21-4N鋼がこれに代つて使用されるようになつた。またこのほかに21Cr-12Ni鋼、20Cr-10Ni-2Mo-0.01B-0.2P鋼なども排気弁用として現在ひろくもちいられているので、これら排気弁用鋼の酸化鉛耐食性をしらべ、さらに耐食性におよぼす合金元素の影響について実験を行なつたので報告する。

## II. 実 験 結 果

供試材としては100kg鋼塊より30mm角および8фに圧延したもの、および600gの小鋼塊を15mm角に鍛造したものを使用した。酸化鉛腐食試験としては、外径51、内径44、長さ150mmのアルミナ・ルッボ(SSA)中にて200gのPbOを溶融せしめて916°Cに保持しておき、この中にあらかじめ916°Cに加熱した7ф×30または12ф×12試片を浸漬させ、30mn加熱後とり出して空冷し、表面に付着しているPbOを除去して腐食減量を求めた。なお供試材の一部をTable 1に示す。

### (1) 浸漬時間の影響

PbO腐食時間の影響を求めるためにCRK22、およびCRK21を1150°C×1hW.Q.750°C×6h処理後7ф×30試片を作成して、10mn、20mn、30mn、60mn溶融PbO中に浸漬して腐食減量を求めたが、浸漬時間の影響は殆んどみとめられなかつた。よつてわれわれは30mn保持を標準として実施した。

### (2) 試験温度の影響

21-4N鋼系のSiを変化せしめた3種の試料を用いて、1150°C×1hW.Q.750°C×6h時効処理後7ф×30試片を作成し、916°C、1000°C、1050°CのPbO中に30mn浸漬して腐食減量を求めた。腐食減量は試験温度

Table 1. Chemical composition of steels tested.

Steel type	Ch. No.	Chemical composition (%)										
		C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	B	N	Co
21-4N	A21380	0.55	0.30	8.95	0.022	0.014	4.04	21.56	—	—	0.41	—
"	A21191	0.58	0.29	8.87	0.022	0.016	4.06	21.45	—	—	0.42	—
"	L4258	0.57	0.35	9.03	0.023	0.005	3.99	21.10	—	—	0.41	—
CRK21	A21360	0.54	0.71	8.88	0.025	0.014	4.19	21.49	—	—	0.37	—
"	L4032	0.55	0.46	8.58	0.030	0.006	3.67	20.42	—	—	0.39	—
CRK22	A20387	0.33	0.64	0.94	0.168	0.002	11.22	20.38	2.17	0.008	—	—
CRK220	V3309	0.30	0.22	0.84	0.177	0.020	10.90	19.89	2.10	0.009	—	—
COP-1	V2802	0.25	0.55	1.20	0.15	0.016	20.33	19.94	3.94	—	—	19.91
KX-CRK6	V3195	0.19	0.49	0.79	0.237	0.013	19.77	20.17	2.59	—	—	20.44

の上昇により著しく増大し、また Si 量の多いものはほど耐食性が劣化することが明らかである。Fig. 1 にその状況を示す。

### (3) 結晶粒度の影響

弁用耐熱鋼は溶体化処理、時効処理を行なつて使用す

るが、溶体化処理温度を高くすれば当然結晶粒度も大きくなるが、このような場合の PbO 耐食性が粒度によつて影響を受けるかどうかを試験した。Table 2 にその結果を示すが、結晶粒度の影響は顕著ではないようである。

### (4) Si の影響

PbO 耐食性に Si が悪影響を有することはすでに知られているところであるが、著者らは 21-4N 鋼系、21 Cr-12Ni-0.1N 系、20Cr-11Ni-0.2P-2Mo-0.01B 系について Si を 1.4%まで添加してその影響を調べた。試験条件は 916°C × 30 mn とした。まず 21-4N 系にあつては Si が 0.8%以上になると急激に耐食性は劣化するが、0.3~0.6%では著しい変化はない。20Cr-11Ni-2Mo-0.01B-0.2P 系では Si が 0.3 以上になると、急激に耐食性がわるくなるが、Si 0.22%と低いものでは 21-4N 鋼 (Si 0.3%) と同程度の良好な耐食性を示した。

### (5) Mo および P の影響

20Cr-0.6Si-11Ni-0.01B-0.2P 系に Mo を 0~4% 添加して試験した結果、Mo の添加によつて耐食性は著しく向上することが明らかとなつた。つぎに Si 0.25%の 20Cr-11Ni-2Mo-0.01B 系に P を添加して実験したが、P の影響はほとんどないようである。

### (6) Co, Ni および W の影響

PbO 耐食性は Co および Ni を増すことによつて向上する。たとえば Table 1 に示した COP-1 は 1150°C × 1 h W.Q. 750°C × 6 h A.C. 後の腐食試験結果は減量 12.5 g/dm²/h ときわめて良好であつた。また 20

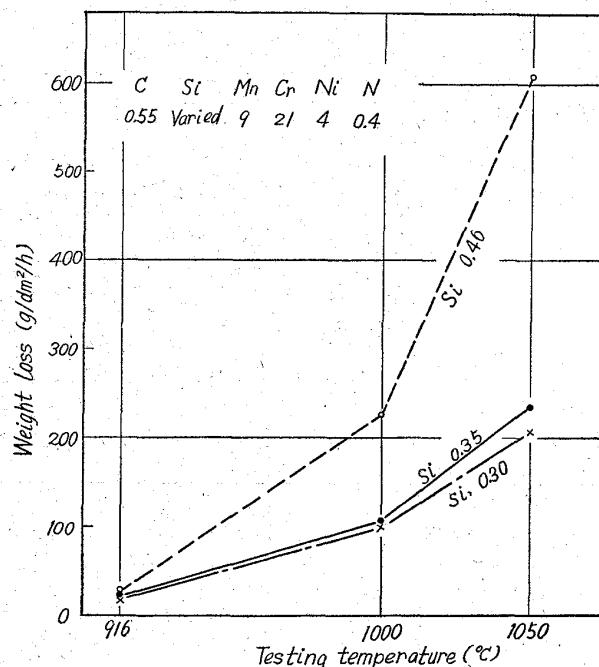


Fig. 1. Effect of testing temperature and Si-content on the corrosion of 21-4N type steel.

Table 2. Results of lead oxide corrosion test. (916°C × 30mn)

Steel	Ch. No.	Weight loss (g/dm²/h)	Heat treatment	Grain size No.
CRK21	A21360	21.1	1100°C × 1 h W.Q., 750°C × 6 h A.C.	9.0
		21.5	1150°C " " "	6.5
		21.6	1200°C " " "	3.5
CRK22	A20387	77.1	1050°C × 1 h W.Q., 750°C × 6 h A.C.	9.5
		63.0	1100°C " " "	8.0
		50.1	1150°C " " "	4.5
CRK220	V3309	25.4	1050°C × 1 h W.Q., 750°C × 6 h A.C.	8
		27.7	1100°C " " "	6.5
		20.7	1150°C " " "	4

Cr-11Ni-0.01B-0.2P-3W 系において Si をえたものについて実験した結果は、2Mo 系に比して、かなり耐食性が悪い。これは W が Mo より耐食性向上の効果が少ないことを示すものと考える。

### III. 結 果

以上、現用の排気弁用鋼の酸化鉛耐食性を比較するための試験条件をきめるために、まず試験温度ならびに浸漬時間の影響をみた。酸化鉛による腐食は温度の上昇につれて激しくなるが、浸漬時間の影響はほとんどないことが明らかとなつたので、試験条件を  $916^{\circ}\text{C} \times 30\text{ mn}$  として、実験を行なつた。合金元素の中では Si の影響が最も大きく、Si が多くなると耐食性が著しく劣化することが明らかとなつた。また Mo の添加が耐食性向上に有効であり、Ni, Co を高めても良好な結果が得られることが判明した。

~~669, 14, 018, 853, 4, 669, 15, 24, 26  
27-194, 669, 782, 669, 26, 669, 779  
2539, 434, 63354~~

#### (164) SEH4 弁用鋼の性質におよぼす

Si, Cr, P の影響について

特殊製鋼

工博 日下 邦男・○川又 善一

Effect of Si, Cr and P on the Properties of SEH4 Valve Steel.

Dr. Kunio KUSAKA and Zenichi KAWAMATA.

### I. 緒 言

JIS SEH4 は排気弁用として従来広く使用された耐熱鋼であるが、近時高オクタン価のガソリンが使用されるようになると、本鋼種が酸化鉛に対する耐食性が劣るために、次第にその用途が限定されるようになつた。酸化鉛に対する耐食性は Si の多くなるにつれて低下することが知られており、また高温ラブチュア強度にも Si の影響が大きいことが考えられる。したがつて SEH4 耐熱鋼の Si を低下させれば酸化鉛に対する耐食性が向上するであろうが、耐酸化性が低下することが考えられるので Cr を高める必要があり、また高温破断強度の向上のために P 添加も有効であることが考えられる。われわれは SEH4 耐熱鋼の改良を目的として Si, Cr, P などの合金元素を変化せしめて試料をつくり、その影響を調査したので報告する。

### II. 実験結果

供試材は Table 1 に示すとき成分のもので、35 kVA 高周波誘導炉により 7 kg 鋼塊を溶製し、これを 30mm 粗角に圧延して使用した。

Table 1 において NW-4 は SEH4 の標準成分に該当するものであり、Si の影響として NW-1~5 において  $0.19\% \sim 3.51\%$  と変化し、つぎに Si を  $0.5\%$  として NW-2, 6, 8 において Cr を  $14.82\% \sim 20.75\%$  に変え、また Si  $0.5\%$ , Cr  $21\%$  と一定にして P を  $0.013\% \sim 0.228\%$  に変化させた。

#### (1) 溶体化温度と結晶粒度および硬度

SEH4 の標準熱処理温度は従来  $950^{\circ}\text{C}$  とされているが、われわれは以前の実験において高温で溶体化処理後、時効を行なつたものの方がラブチュア破断強度が高いことを知つた。このように溶体化処理温度を高めた場合の影響をみるために小試片を  $1000 \sim 1200^{\circ}\text{C}$  に 1 h 加熱後水冷して結晶粒度および硬度を測定した。結晶粒度におよぼす添加元素の影響は明らかには認められないが、いずれも温度上昇と共に粗大化し、 $1200^{\circ}\text{C}$  において G. S. No. 4~5 程度に成長した。つぎに硬度はいずれも高温になるほど軟化するが  $1100^{\circ}\text{C}$  以上においては、Si および Cr 量の多い程硬度は高く、また P の多い程低い傾向を示した。

#### (2) 時効硬度

小試片を  $1100^{\circ}\text{C}$  やり  $1150^{\circ}\text{C}$  で 1 h 加熱水冷後、 $700, 750$  やり  $800^{\circ}\text{C}$  の各温度で  $1000\text{ h}$  までの時効硬度を測定した。Si をえたものは Si の増加によつて溶体化硬度は上昇するが、時効による析出硬化は顕著な影響が認められない。Si  $0.5\%$  と一定にして Cr を変化した場合もほとんど変化がないが Si  $0.5\%$ , Ni  $14\%$ , Cr  $21\%$ , W  $2.5\%$  と一定にして P 添加を行なつたものは Fig. 1 に示すごとく P の増加によつて析出硬化が顕著にあらわれ、その硬度上昇は  $700, 750^{\circ}\text{C}$  時効において大きく、また溶体化温度の高い程大である。

#### (3) 機械的性質

$1150^{\circ}\text{C} \times 1\text{ h}$  W. Q.  $750^{\circ}\text{C} \times 6\text{ h}$  A. C. の熱処理を行なつたものから  $8 \times 30\text{ mm}$  試片を採取して、常温および  $600 \sim 800^{\circ}\text{C}$  での引張試験を実施した。常温における抗張力は Si の増加につれて向上し、Si  $0.19\%$  で  $78\text{ kg/mm}^2$ , Si  $3.51\%$  で  $90\text{ kg/mm}^2$  を示したが、 $700^{\circ}\text{C}$  前後の高温においては抗張力、伸び、絞り共に顕著な差は認

Table 1. Chemical composition of specimens.

Steel No.	Chemical composition (%)								
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	W	A1
NW-1	0.39	0.19	0.49	0.011	0.013	13.92	14.78	2.63	0.044
-2	0.39	0.45	0.54	0.011	0.012	13.92	14.82	2.63	0.045
-3	0.40	1.04	0.61	0.012	0.011	13.92	15.22	2.61	0.045
-4	0.43	2.19	0.61	0.011	0.012	13.92	14.95	2.60	0.071
-5	0.45	3.51	0.63	0.011	0.011	14.58	12.95	2.67	0.076
-6	0.41	0.54	0.55	0.019	0.012	13.97	18.05	2.61	0.061
-8	0.44	0.73	0.54	0.013	0.011	14.03	20.75	2.68	0.067
-9	0.43	0.64	0.53	0.183	0.014	14.07	20.71	2.59	0.050
-7	0.42	0.54	0.55	0.228	0.011	14.03	21.02	2.60	0.047