論 説

UDC 669.14.018.853.4:669.26:620.193.5

吸気バルブ用鋼の高温腐食に及ぼすCrの影響

斉藤 誠*, 飯久保知人**

Effect of Cr Content on Hot Corrosion Behaviors in Intake Valve Steels

Makoto Saito and Tomohito Iikubo

Synopsis

The hot corrosion behaviors of intake valve steels having various Cr content were investigated under several test conditions. Results obtained were summarized as follows.

1. Corrosion loss of intake valve steels is affected by testing temperature, Cr content and corrosion atmosphere. Molten $\text{PbO} \cdot \text{MO}$ mixture formed above 730°C severely accelerated hot corrosion.

2. Addition of Cr is effective for improvement of corrosion resistance of intake valve steels in still air, in PbSO_4 and in PbO . The degree of improvement depends on the corrosion atmosphere.

3. On low Cr steel, weight loss in still air is same to that in PbO . However, accelerating-corrosion is observed on Cr-bearing steels under low temperature range in which any molten oxide was not observed.

1. 結 言

近年、自動車エンジンの高性能化に伴い、エンジンの燃焼温度が一段と上昇し、周辺部品材料への要求特性もますます苛酷なものになってきている。特に、エンジンバルブは高温の燃焼ガス雰囲気中で、繰返し衝撃荷重を受けるため、耐酸化性、高温硬さ、疲れ強さなどに優れることが要求される。バルブ用鋼の高温腐食は PbO 、 V_2O_5 による加速酸化を中心として、以前から多くの研究^{1)~5)}がなされてきたが、その大部分は排気バルブ用材料に関するものであり、吸気バルブについてはほと

んど調査が行われていないと言える。しかし、燃焼温度の上昇は吸気バルブの劣下、損傷にも著しい影響を与えることから、吸気バルブの高温腐食挙動を十分理解することは今後、ますます必要になってくるものと考えられる。

現在、日本で生産されている乗用車用ガソリンエンジンの吸気バルブは大部分SUH3 (0.40C-2.15Si-11.0Cr-1Mo)、SUH11 (0.50C-1.5Si-8.5Cr) から作られている。しかし、欧米では機械構造用合金鋼であるSAE1541 (0.40C-0.25Si-1.5Mn)、SAE3140 (0.40C-0.30Si-0.80Mn-1.25Ni-0.65Cr) などが吸気バルブ用鋼として広く使用されており⁶⁾、自動車用材料の低廉化という観点から、この種の低合金鋼製吸気バルブは非常に魅力があると言える。高性能化するエンジンの作動条件に低合金鋼製吸気バルブがどこまで耐えうるかという問

昭和58年9月30日 受付

*大同特殊鋼㈱中央研究所

**大同特殊鋼㈱中央研究所、工博

題は今後検討されるべき技術課題である。

このような観点から、本研究では吸気バルブ用鋼の重要な特性の一つである高温腐食性に着目し、高温腐食挙動に及ぼすCr含有量の影響を系統的に調査した。

ガソリンエンジン用バルブの場合、アンチノッキング剤として添加されている四エチル鉛の燃焼生成物、特に酸化鉛(PbO)がバルブの高温酸化を著しく加速⁷⁾するため、915℃で溶融させたPbO中に浸漬する試験法が一般に採用されている⁸⁾。しかし、伊藤らが⁹⁾指摘しているように、上記の条件は必ずしも実車エンジンの作動条件を模擬したものではない。また、筆者らの調査でも、作動温度が最高500℃である吸気バルブに燃焼生成物としてPbOが付着している例はまったく見当らず、主な堆積物はPbSO₄であることが明らかになっている。そこで、本実験では吸気バルブ用鋼の高温腐食として、作動温度に近い温度範囲で、大気

中、PbO中、PbSO₄中の腐食挙動を調査した。

2. 実験方法

2.1 供試材

供試材の化学組成をTable 1に示す。Cr量を3, 5, 7%と3水準変化させた鋼と、比較鋼として、現用バルブ用鋼であるSAE1541, AMS6304, SUH11, SUH 3を実験に用いた。Cr含有量を3水準変化させた供試材は真空誘導炉で溶製した25kg鋼塊をφ20に鍛伸した後、実験に供した。また、現用鋼は110mm角のビレットをφ25に鍛伸し、各種試験に用いた。供試材は吸気バルブとして使用される時の硬さ、HRC≈30にそろえるため、Table 2に示す熱処理を施した後、φ12×121に切削加工した。さらに、エメリー紙1200番まで研摩仕上げてから脱脂洗浄を行い、腐食試験に供した。

Table 1. Chemical composition

	(wt %)								
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	V
3% Cr steel	0.47	1.49	0.44	0.015	0.011	0.03	3.00	0.01	—
5% Cr steel	0.49	1.53	0.50	0.014	0.008	0.02	4.94	0.01	—
7% Cr steel	0.47	1.58	0.41	0.015	0.010	0.04	6.92	0.01	—
SAE 1541	0.43	0.25	1.60	0.021	0.013	—	—	—	—
AMS 6304	0.37	0.24	0.61	0.015	0.020	0.09	1.19	0.51	0.28
SUH 11	0.49	1.89	0.17	0.022	0.006	0.09	7.83	0.03	—
SUH 3	0.42	2.02	0.37	0.003	0.012	0.12	10.46	0.73	—

Table 2. Heat treatment of specimen

	Quenching	Tempering
3% Cr steel	1000℃×30min OQ	700℃×1h AC
5% Cr steel	1000℃×30min OQ	700℃×1h AC
7% Cr steel	1000℃×30min OQ	700℃×1h AC
SAE 1541	800℃×30min OQ	530℃×1.5h AC
AMS 6304	925℃×30min OQ	680℃×1.5h AC
SUH 11	1050℃×30min AC	730℃×1h AC
SUH 3	1050℃×30min AC	730℃×1h AC

Fig. 1. Relation between testing temperature and weight loss in PbO.

Fig. 2. Effect of Cr content on weight loss in PbO.

2.2 腐食試験

大気酸化試験の場合はアルミナルツボ中、また鉛腐食試験の場合はPbO粉末を100g、またはPbSO₄粉末を70g入れたアルミナルツボ中に試料を全浸漬させ、一定温度に保持された炉中に最高50時間まで加熱保持した。冷却後、腐食生成物をブラシで除去し、さらに10%酢酸水溶液に浸漬してから乾燥、秤量し、腐食減量を測定した。なお、腐食生成物はX線回折法で同定し、一部の試料については、光学顕微鏡、EPMAを用いて腐食層の観察を行った。

腐食試験は300~800℃の温度範囲で実施したが、低温での試験では腐食減量が小さく、実験精度が劣ることから、温度依存性の調査以外は主に、700℃の実験データでCr含有量の影響、腐食環境の影響などを比較検討した。

3. 実験結果

3.1 温度の影響

50時間連続試験した時の平均腐食速度の温度依存性をFig. 1にまとめて示す。試験温度の上昇は

腐食の進行を著しく加速し、今回の実験範囲、400~700℃で約1000倍腐食速度が増大することがわかる。図はPbO中に浸漬した結果の例であるが、最高700℃までの試験では大気酸化、PbSO₄中浸漬でも同様に、腐食速度の対数は1/Tに逆比例して変化するという結果が得られている。しかし、800℃でPbO中に浸漬した場合本実験で用いたいずれの鋼種も、わずか10hで試片が完全に消失し、かつ、PbOも熔融再凝固の様子が認められた。計算される平均腐食速度は150mg/cm²·h以上となり、Fig. 1の直線を800℃に外挿して得られる腐食速度のさらに10倍以上高い値となる。のちに、詳しい検討を進めるが、PbO-Fe₂O₃の共晶温度が730℃であるので、熔融酸化物による加速酸化が生じたためと考えられる。

3.2 Cr含有量の影響

各温度でPbO中に50h浸漬した時の平均腐食速度をCr含有量で整理したものをFig. 2に示す。いずれの温度でも、Cr量が増すにしたがい、腐食速度が減少しており、Cr添加が耐PbO腐食性改善に有効であることが確認された。大気酸化、

Fig. 3. Effect of Cr content on weight loss in various conditions.

PbSO₄中浸漬でも同様に、Cr 量が高いほど腐食速度が小さくなっており、このような低温域での耐酸化性に対しても、Cr が有効な元素であることがわかる。

3.3 腐食環境の影響

700℃における大気酸化、PbSO₄中浸漬、PbO 中浸漬の測定結果をまとめて Fig. 3 に示す。いずれの条件下においても Cr 含有量が高いほど腐食速度は小さくなるが、PbO 浸漬では Cr の影響が比較的小さい。これに対し、PbSO₄浸漬では、Cr 量の増加にともない、腐食速度の対数はほぼ直線的に減少する。また、大気酸化においては、Cr 含有量が5%まではほぼ直線的に減少し、それ以上 Cr 量を増加させても腐食速度の低下は飽和する傾向が見られる。

Cr 量が0、または1%の SAE1541、AMS6304 鋼では大気酸化、PbSO₄浸漬、PbO 浸漬の腐食速度がほとんど同じ値をとっており、Pb 化合物による酸化の促進現象は見られない。Cr 含有量が3、5、7%と増加していくにしたがい、大気酸化と Pb 化合物浸漬の腐食速度に大きな差異が生じ、7

Fig. 4. Corrosion products heated in various conditions at 700°C × 50h.

% Cr 鋼では、大気中と PbO 中浸漬との腐食速度の差は約100倍にも達する。これらの差異は加熱時の形成される腐食生成物の保護性などに起因するものと考えられる。

3.4 腐食生成物の同定

熔融酸化物が全く存在しない温度域でも、Pb 化合物による加速酸化が生じることが明らかになった。この原因は形成される酸化皮膜の保護作用の有無によるものと考えられるため、X 線回折による同定を試みた。結果をまとめて Fig. 4 に示す。大気酸化で生成する酸化皮膜はすべて Fe₂O₃、Fe₃O₄、M₂O₃、M₃O₄であるのに対し、Pb 化合物中に浸漬した試片には 2PbO·CrO₃、5PbO·CrO₃、PbO·2Fe₂O₃などの複合酸化物が形成されている。特に、Cr を3%以上含有している鋼が Pb 化合物中に浸漬された場合、形成される腐食層はすべて Cr⁶⁺イオンで構成される CrO₃を含んでおり、Pb 化合物による Cr₂O₃の酸化が進行していることが確認された。排気バルブ用鋼の PbO 腐食試験でも、既に³⁾、6 価の Cr イオンの複合酸化物が報告されている²⁾が、今回の実験では、より低温域で、

Fig. 5. Analysis by X-ray microanalyser of corroded layer in 7% Cr steel (700°C × 50hr in PbO).

また、 PbSO_4 中浸漬でも同種の複合酸化物が形成され、酸化皮膜の保護作用が阻害されていることがわかった。

Fig. 5は7%Cr鋼の腐食層の光学顕微鏡組織、EPMA分析結果を示す。PbO中に浸漬された時の腐食層の厚さは数100 μm に達し、大気酸化のものと比較して著しく厚い。また、Pb, Fe, Crはほぼ全層にわたって存在し、複合酸化物を形成していることが明らかである。また、腐食層は割れや空洞を多数含んでおり、かなりポーラスな酸化層であることがわかる。

4. 考 察

4.1 温度の影響について

ガソリンエンジンの燃焼生成物のうち、最も腐食を促進させるのはPbOである。PbOの加速酸化現象は、以前から、排気バルブ用鋼を中心に研

究が行われており、PbO融液による腐食作用が著しいことが報告され^{1),2),10)}ている。その場合の腐食は次式のように、金属が直接PbOに接触し、置換反応で進行する¹⁰⁾。

しかし、PbOの融点は880°Cであり、また、先に述べた通り、 $\text{PbO-Fe}_2\text{O}_3$ の共晶温度は730°Cにある¹¹⁾ことから、吸気バルブが使用される300~500°Cの範囲で熔融酸化物による反応は考慮しなくてよい。

今回の実験においても、PbO中浸漬で、PbOが熔融した800°Cの結果と、700°C以下の結果では腐食速度に著しい差異があった。この差は、おそらく、熔融相の存在の有無によるものと考えられる。大林は¹⁰⁾、先にPbO中の鉄の酸化減量と時間の関係を詳細に測定しており、PbOの熔融温度よりも低い800°Cと850°Cでの酸化減量は、初期のゆるやかな増加と、後期の急激な増加の二段に変化することを報告している。その場合、初期および後期の酸化速度定数を、それぞれ k および k' として $1/T$ との関係をFig. 6のように求めている。今回、400~800°CでPbO中に浸漬した実験結果を図中に一緒に示してあるが、両者はよく一致していることがわかる。400~750°Cの温度範囲で、熔融相が存在しない場合、腐食速度は $1/T$ と逆比例の関係にあり、700°C付近の促進試験から、吸気バルブが使用される300~500°Cの腐食速度が推察できる見通しが得られた。

一方、混合酸化物が熔融している場合、Fig. 5からも明らかな通り、熔融相が存在しない条件と比較して著しく腐食が促進される。その加速酸化機構はすでに多くの金属について検討されているが¹²⁾、Fig. 7に模式的に示される通り、次のような循環反応が進行していると考えられている。

- (1) PbOによる金属の急激な酸化
- ↓
- (2) 反応温度の上昇と融液の対流
- ↓
- (3) 酸化生成物の溶解、拡散の促進
- ↓
- (4) 金属の酸化の加速

排気バルブは、作動温度からみて、このような加速酸化が生じる条件下で使用されており、化学組成の影響など、さらに詳細な検討を進める必要がある。

Fig. 6. Relation between testing temperature and weight loss in PbO.

4.2 固相 Pb 化合物による加速酸化

Fig. 3 にも示されるように、熔融相が全く存在しないと思われる700℃での腐食において、Pb化合物による加速酸化が認められた。しかし、Crをほとんど含有しない鋼では、加速酸化が全く認められず、大気酸化でも、Pb化合物中の腐食でも、同じ腐食速度が得られた。このことは、Cr含有による酸化性改善効果をPb化合物が阻害しているものと推察できる。X線回折結果によれば、Crを含有しない鋼の腐食生成物はいずれの条件下でも Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 であった。一方、含Cr鋼の大気酸化によって形成される酸化物はスピネル構造(M_3O_4 、たとえば $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$)を持っており、この酸化物中を酸素イオンや金属イオンが拡散することは非常に困難であることから保護性を持つことが良く知られている。今回の実験でも大気酸化ではそのような酸化物の生成が認められている。

Sawyer は^{13),14)}純Cr、AISI446のPbO加速酸化挙動を系統的に実験し、熔融相が全く存在しないような低温の加速酸化は、PbOが保護性の強い

Fig. 7. Schematic diagram of hot corrosion in molten PbO¹⁰⁾.

Cr_2O_3 を破碎して、非保護性のlead chromateに変化させるため生じることが提案した。Cr鋼の酸化スケール中には Cr^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} が金属イオンとして存在するが、PbOが存在する時には、CrとFeイオンはより高い電荷をもった Cr^{6+} 、 Fe^{6+} の状態をとった方が安定となるために、スピネルの生成を阻止して、非保護性の複雑な化合物を作り、酸化が加速されるとするものである。本実験においても、Pb化合物中に浸漬された試料の腐食層は6価のCrイオンから成る複合酸化物(lead chromate)で構成されること、また、Pb化合物に浸漬された場合、大気酸化の数~10倍の厚さの酸化スケールが形成されていることから、PbOもしくは PbSO_4 の存在で Cr^{3+} がさらに酸化されて Cr^{6+} となり、保護性をもたない複合酸化物に変化していることが確かめられた。このような Cr^{6+} を含む複合酸化物は熔融相の存在する場合の加速酸化でも確認されており、加速酸化に重要な役割りを果たしていることがわかる。

今回の試験では、PbOだけでなく、 PbSO_4 浸漬でもCrイオンの酸化が進み、加速酸化が生じることが明らかになった。有鉛ガソリンを用いた場合に生ずる燃焼生成物としては、PbO、 PbSO_4 、 $4\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ 、 PbCl_2 、 PbBr_2 などのPb化合物が報告されているが、 PbCl_2 、 PbBr_2 は融点が各々

501℃, 373℃と低く, 揮発性があるため, エンジン内堆積物にほとんど含まれない。PbSO₄は融点が1070℃と, PbOの880℃に比較して高く, 熔融相による加速酸化は生じにくいため, 従来, あまり注意をはらわれてなかったが, 実車エンジンの吸気弁付着物の大部分はPbSO₄であり, それによる加速酸化が十分起こりうる事が確認されたので, その影響を今後, 詳細に検討する必要がある。

5. 結 言

吸気バルブ用鋼の高温腐食挙動を調査する目的で, 大気酸化, PbO中浸漬, PbSO₄中浸漬時の腐食速度を調査し, 下記の結果を得た。

(1) 腐食速度は試験温度, Cr量, 試験環境に大きく左右される。特に, 温度の上昇によって, 腐食速度は対数的に増加する。

(2) Pb化合物, または腐食生成物が熔融相で存在する場合, 著しい加速酸化が生じる。700℃以下で, 熔融相がない温度域からの外挿値の10倍以上, 腐食速度が大きい。

(3) 熔融相が存在しない条件下でも, 含Cr鋼ではPbO, PbSO₄による加速酸化が生じる。これは, Pb化合物によりCr³⁺→Cr⁶⁺に酸化されるため, 保護性のあるスピネル酸化物の生成が阻害されるためと考えられる。

(4) Crをほとんど含有していない鋼では, 大気酸化でも, Pb化合物浸漬でも, 腐食層の構造は変化せず, 加速酸化はみられない。

最後に, 本研究を推進するに当たり, 種々有益な御助言をいただいた大同特殊鋼㈱中央研究所研

究第一部副主席研究員 藤倉正国博士, また, 実験に御協力いただいた富士バルブ㈱ 河野新治氏に深く感謝いたします。

(文 献)

- 1) S.O. Slonaker & G. W. Powell; Corrosion, 26 (1970), 363
- 2) P. Chiampo & M.S. Remondino: La Metallurgic Italiana, 3 (1967), 193
- 3) 大林, 中村, 小松: 日本金属学会誌, 36(1972), 156
- 4) 日下, 生嶋: 日本金属学会誌, 30(1966), 226
- 5) 日下, 山崎, 生嶋: 耐熱金属材料研究, 学振第123委員会研究報告 8 (1967) 3, 573
- 6) 小柳: 自動車技術, 32 (1978) 8, 752
- 7) 例えば R.J. Greenshield: SAE Trans., 61(1953), 3
- 8) M.J. Tauschek: Metals Handbook, (1961) ASM
- 9) 伊藤, 小林, 大林, 小松: 鉄と鋼, 65(1979), S339
- 10) 大林: 日本金属学会誌, 38 (1974), 518
- 11) E.M. Levin, C.R. Robbins & H.F. McMurdie: Phase Diagrams for Ceramics (Amer. Ceram. Soc.) (1964)
- 12) 大林, 中村, 小松: 日本金属学会誌, 32(1968), 655
- 13) J.C. Sawyer: Trans. AIME., 221(1961), 63
- 14) J.C. Sawyer: Trans. AIME, 227(1963), 346