熔融酸化鉛に対する 20Cr-11Ni 系耐熱鋼の耐食性におよぼす合金元素の影響*

日下 邦男** 生嶋 一丈**

Kunio Kusaka and Kazuo Ikushima: The Effect of Alloying Elements on the Corrosion Resistance of 20 Cr-11 Ni Type Heat Resisting Steels Against Molten Lead Oxide (Study on Lead Oxide Corrosion of Exhaust Valve Steels-1). Practically all sorts of gasoline for automobile engines contain tetraethyllead to improve their octane number or their resistance to knocking.

Unfortunately the beneficial effects of tetraethyllead are accompanied by several disadvantages, due to the formation of inorganic deposits (mainly lead oxide) on the exhaust valves, including the fouling, corrosion and burning. The investigation has been made to determine the effect of alloying elements on lead oxide corrosion of 20Cr-11Ni type austenitic heat resisting steels. The test procedure is that lead oxide is heated to 915°C or 950°C in an alumina crucible and a preheated sample is exposed to molten lead oxide for 30 minutes. The weight loss of the specimen is then determined and this loss per unit surface area is used to evaluate the corrosion tendency of the steel. The results obtained are as follows. (1) The alloying elements which improve the corrosion resistance are Cr, Ni, Co and Mo. (2) The alloying elements which decrease the corrosion resistance are Si, W, Cu, P, As, Al, B, Zr, U and R.E.. (3) The alloying elements which have no effect on the corrosion resistance are Mn, C, N, Sn, Ti and V.

(Received July 22, 1965)

I. 緒 言

四エチル鉛はガソリンエンジンのアンチノック剤として非常に有効な働きをすることが、1923 年 Midgley によつて発見された。以来、ガソリンエンジンのオクタン価を高め、ノッキングを防ぐ目的でガソリンに四エチル鉛を添加することが広く行なわれるようになってきた。しかし四エチル鉛の燃焼生成物である PbO は非常に腐食性であつて、近年のように高圧縮比、高回転速度が採用されるようになるとエンジンの作動温度が上昇して、排気弁が著しく腐食されるという好ましくない現象がみうけられるようになった。

酸化鉛の valve corrosion に関する研究は古くから行なわれており、Lamb⁽¹⁾、Dumont⁽²⁾、Street⁽³⁾らは四エチル鉛添加ガソリンの燃焼生成物を X 線ディフラクトメーターを用いて分析し、反応の過程、機構、最終生成物などを明らかにした。材料面では 1940 年、Herson⁽⁴⁾らによつて当時の弁用鋼に関する酸化鉛腐食試験結果が発表され、その後 Tauschek⁽⁵⁾らによつて弁用耐熱鋼の酸化鉛耐食性におよぼす Si, Ni, Cr, Mn, Mo などの影響をしらべた報告がある。また Tauschek は実験室的酸化鉛腐食試験結果が、実用弁用鋼の稼動寿命と非常に良好な相関性のあることを示した⁽⁵⁾⁽⁶⁾。このほかにも報告はあるが^{(7)~(10)}、これらは主と

して実用鋼を中心としたものであり、酸化鉛腐食に関しては断片的なものであつて、各添加元素についての系統的な研究は見あたらない。よつて著者らは排気弁用耐熱鋼の酸化鉛耐食性におよぼす合金元素の影響を明らかにすることを目的として、系統的に実験を開始した。現用オーステナイト系弁用鋼を大別すると 20Cr-11Ni 系と 21Cr-9Mn-4Ni-0.4N 系の二つになるので、まず前者について実験を行なつた。すなわち、C 0.3, Mn 1, Ni 11, Cr 20% を基本成分として Si を 0.15% に低くした場合、および 0.45% に一定にした場合について P, W, Cu, Co, As, Mo, Sn, V, Ti, N, Al, U, R.E., B, Zr などを添加し、また Cr, Ni, C, Mn などを变化させて試料をつくり、酸化鉛耐食性におよぼす影響をしらべた。なお弁用鋼としては耐食性のほかに高温ならびに常温硬度の高いことが要求され、溶体化処理後の時効硬度 HRC 25 以上が必要とされているので、本実験においても一部試料については時効硬度の測定を行なつた。

II. 実 験 結 果

3 kVA 高周波誘導炉により電解鉄および合金鉄を原料として 500 g 金型鋼塊を溶製し、これを鑄造のまま 1150°C × 1 hr O.Q., 750°C × 6 hr A.C. の熱処理をほどこして 12 mmφ

** 特殊製鋼株式会社 (Tokushu Seiko Co., Ltd., Tokyo)

* 1964 年 10 月本会 富山大会 および 1965 年 4 月本会 東京大会に発表；弁用耐熱鋼の酸化鉛耐食性の研究 (第 1 報)

(1) F.W. Lamb and L.M. Niebylski: Anal. Chem., **23** (1951), 1388.

(2) L.F. Dumont and W.E. Newby: Ind. Eng. Chem., **45** (1953), 1336.

(3) J.C. Street: SAE Trans., **61** (1953), 442.

(4) S.D. Herson and others: Met. Progress, **37** (1940), 541.

(5) M.J. Tauschek and C.H. Allen: Auto. Ind., **1** (1955), 52.

(6) M. J. Tauschek: Handbook of Mechanical Wear (1961), 252.

(7) Low Moor Alloy Steelworks Ltd.: Auto. Eng. March (1962), 92.

(8) 日下, 山崎: 鉄と鋼, **49** (1963), 1571.

(9) 日下, 川又: 鉄と鋼, **49** (1963), 1574.

(10) 日下, 山崎: 鉄と鋼, **50** (1964), 213.

×12 mm の試片を採取した。

酸化鉛腐食試験は A.S.M. Metals Handbook⁽¹¹⁾ に示されている試験法にもとづいて行なつたが、経験上若干の修正を加えた。すなわち、まずアルミナルツボ中に 200 g の酸化鉛を入れ、たて型管状電気炉中に挿入して 915°、950°C に加熱する。この溶融酸化鉛中へ予熱した試片を投入し、大気雰囲気中で腐食を進行させ、30 min 後に取り出して 10% 酢酸水溶液中に入れ表面の付着酸化鉛をとかし去り、秤量して腐食減量を測定した。

1. Si の 影 響

C 0.3, Mn 1, Ni 11, Cr 20% を基本成分として Si を 0.8 % まで添加して試料をつくり、溶体化処理、時効後 915°C ならびに 950°C において腐食試験を行なつた。供試材化学成分は Table 1 に示すが、前にも述べたごとく、電解鉄を

Table 1 Chemical composition of specimens.

	C	Si	Mn	Ni	Cr	Al
RP- 1	0.33	0.10	1.08	10.86	18.48	tr
2	0.35	0.16	1.03	10.43	18.96	0.05
3	0.39	0.37	0.81	10.83	19.40	0.013
4	0.35	0.43	0.90	10.88	19.50	0.04
5	0.36	0.45	1.08	10.97	20.32	0.025
6	0.27	0.48	0.83	11.01	19.82	0.05
7	0.32	0.53	0.92	10.92	19.75	0.04
8	0.29	0.56	1.02	10.65	18.80	tr
9	0.28	0.59	0.88	11.08	19.47	0.05
10	0.29	0.83	1.01	10.52	19.41	0.05
51	0.29	0.42	1.07	—	19.53	0.03
52	0.29	0.43	0.92	20.19	19.18	0.03
53	0.26	0.46	1.12	8.48	—	0.05
54	0.30	0.44	0.96	10.56	11.36	0.03
55	0.36	0.46	0.97	10.97	28.00	0.02

原料として溶製したため、Sn, As などの不純物はいずれも 0.001% 以下である。

Si は従来から酸化鉛耐食性を著しく低下させる元素として知られており、一般に Si を添加するとある一定量までは耐食性にほとんど影響をおよぼさないが、その量をこえて添加すると耐食性が急激に低下することが報告されている⁽⁵⁾。しかし基本成分が異なる場合、Si の影響はいろいろとちがった様相を示すことが考えられる。本系においても Si の影響を詳細にしらべることは、他の添加元素の影響を正確に判断し、考察を加えて行く上で非常に重要なことである。Fig. 1 は C 0.3, Mn 1, Ni 11, Cr 20% 系の酸化鉛耐食性におよぼす Si の影響を示したもので、たて軸に腐食減量 (g/dm²/h)、よこ軸に Si 量 (wt%) をとつたものである。これからわかるごとく、Si は非常に特徴ある変化を示す。すなわち 915°C では 0.55% 付近までほとんど大きな変化がなく、添加量とともに若干耐食性が悪くなっている程度であるが、Si 0.55% 以上になると急激な耐食性の低下が認められる。この傾向は 950°C の測定においてさらに著しくなってくる。すなわち Si 0.5% 付近から耐食性は急

激に低下し、Si 0.6% になると腐食減量は 180 g/dm²/h にも達する。本実験では酸化鉛の量が 200 g であるので、こ

Fig.1 Effect of Si on lead oxide corrosion of 20Cr-11 Ni type heat resisting steels with or without addition of 2% Mo at 915°C or 950°C.

Table 2 Chemical composition of specimens.

	C	Si	Mn	Ni	Cr	Al	P	Mo
RP-11	0.30	0.11	1.12	10.91	19.26	0.05	0.111	—
12	0.24	0.14	0.98	11.03	19.52	0.04	0.165	—
13	0.30	0.14	0.91	10.82	18.81	0.05	0.253	—
14	0.25	0.16	1.09	11.09	18.28	0.04	0.372	—
15	0.32	0.51	1.08	11.16	20.12	0.06	0.109	—
16	0.30	0.49	1.01	11.06	19.85	0.03	0.205	—
17	0.29	0.50	0.92	10.81	19.93	0.03	0.283	—
18	0.29	0.22	0.88	11.01	19.80	0.03	—	1.96
19	0.30	0.15	0.97	10.63	19.23	0.04	0.088	1.78
20	0.32	0.21	1.21	11.12	19.73	0.05	0.178	1.78
21	0.31	0.17	1.02	10.64	19.20	0.04	0.274	1.73
22	0.30	0.41	0.94	9.56	17.07	0.04	—	1.79
23	0.32	0.46	0.89	10.47	20.03	0.04	0.080	1.83
24	0.35	0.43	0.98	11.02	19.81	0.05	0.188	1.83
25	0.34	0.39	0.97	10.88	19.59	0.04	0.275	1.78

Fig.2 Effect of P on lead oxide corrosion of 20Cr-11 Ni type heat resisting steels containing 0.15 and 0.5% Si with or without addition of 2% Mo.

の急激な変化を示す Si 0.5~0.6% 付近では測定値に生ずるバラツキも非常に大きくなり、目的とする添加元素の影

(11) Metals Handbook, 1(1961), 626.

響をとらえにくくなる。よつて Si 量を 0.15% と低くした場合および 0.45% と一定にした場合について各元素を添

Fig. 3 Effect of Si on lead oxide corrosion of 20 Cr-11 Ni type heat resisting steels containing 0.2% P with or without addition of 2% Mo.

加し、その影響をしらべた。

2. P の 影 響

C 0.3, Si 0.15 または 0.45, Mn 1, Ni 11, Cr 20% を基本成分として P を 0.372% まで種々変化させて添加し、Table 2 に示すごとく試料をつくり、P の影響をしらべた。Fig. 2, 3 はその実験結果である。Si が 0.15% と低い場合、P は 0.25% 付近までの添加では 915°C における酸化鉛耐食性にほとんど悪影響をおよぼさないが、P が 0.35% 程度になると急激に耐食性は劣化する。950°C の測定にても同様の傾向を示す。Si が 0.5% と高い場合には P 量とともに耐食性は著しく低下する。このように P と Si は非常に微妙な関係を有することがわかった。

Mo の効果については後述するが、Mo が 2% 程度含まれると酸化鉛耐食性にかなりよい効果をもたらすことがわかったので、上記基本成分に Mo を 2% 添加し、P を変化させた場合について実験を行なったが、その結果を Fig. 2 の点線で示す。図のように Mo が 2% 含まれると Si 0.45%

Fig. 4 Effect of W, Cu and Mn on lead oxide corrosion of 20 Cr-11 Ni type heat resisting steels.

と高い場合でも P 添加による耐食性の低下がくいとめられ、950°C においても耐食性の劣化がほぼ完全におさえら

れることが明らかとなつた。また Fig. 3 は基本成分に 0.2 P, 0.2 P+2 Mo を添加し、Si を変化させた場合の影響を示したもので、Si がかなり高くなつても 2% Mo の添加が耐食性の劣化をおさえることが示されている。P はまた溶体化処理後の時効処理で著しい硬化現象を示す⁽¹²⁾。たとえば、C 0.3, Si 0.45, Mn 1, Ni 11, Cr 20% の基本成分では 1150°C×1 hr O.Q. の溶体化処理状態で HRC 8 前後、750°C×6 hr A.C. の時効処理状態では HRC 16 程度であるが、P が 0.2% 含まれると溶体化硬度 HRC 5, 時効処理硬度 HRC 33 近くまでなる。P のこの硬化機構を弁用鋼に用いる場合には上記酸化鉛耐食性、とくに Si, Mo との関係をも十分考慮に入れる必要がある⁽¹³⁾。

3. W, Cu, Mn の 影 響

C 0.3, Si 0.18 または 0.45, Mn 1, Ni 11, Cr 20% を基本成分として W を添加して実験を行なった。結果を Fig. 4 に示す。W は耐食性に悪影響をもたらす元素であり、Si 0.18% と低い場合でも W の多くなるにつれて耐食性は低下する。この傾向は 950°C にても同様である。Si 0.45% の場合はさらに耐食性は低下する。Cu, Mn の影響は図に示したごとくであり、Cu は酸化鉛耐食性を悪くする元素である。本実験では 3.4% までの添加を行なったが、その傾向は明らかである。Mn はほとんど耐食性には影響を示さない。

4. Co の 影 響

Fig. 5 は Si 0.17, 0.45% の場合の Co の影響を示したも

Fig. 5 Effect of Co on lead oxide corrosion of 20 Cr-11 Ni type heat resisting steels containing 0.17 Si and 0.45 Si with or without addition of 2% Mo.

のである。Si が 0.45% と高い場合でも Co は添加量とともに耐食性をかなり向上させ、10% Co になると 950°C の腐食減量が、15.0 g/dm²/h 付近にまで改善される。Si が低い場合はさらに耐食性がよくなる。低 Si 系列で 2% Mo を添加したものに、さらに Co を添加した場合の結果は Fig. 5 中点線で示したごとくであり、Mo, Co の著しい複合の効果はみられなかつた。

(12) 山中、日下：本誌，26(1962)，127。

(13) 日下：特殊鋼，13(1964)，32。

5. As の 影 響

C 0.3, Si 0.15, 0.3 および 0.45, Mn 1, Ni 11, Cr 20% を基本成分として As を添加し, Table 3 に示すとき供

Table 3 Chemical composition of specimens.

	C	Si	Mn	Ni	Cr	Al	As
RP-31	0.30	0.20	0.94	10.75	19.45	0.07	0.005
32	0.26	0.12	0.94	11.36	19.75	0.03	0.009
33	0.29	0.17	0.98	10.95	19.75	0.04	0.010
34	0.28	0.16	0.98	10.70	19.58	0.04	0.019
35	0.25	0.12	0.85	10.35	18.88	0.02	0.034
36	0.27	0.15	0.96	10.35	19.10	0.01	0.050
37	0.28	0.19	0.99	10.90	18.85	0.05	0.051
38	0.39	0.31	0.98	10.83	19.75	0.04	0.005
39	0.33	0.27	0.96	10.70	19.28	0.06	0.005
40	0.33	0.29	0.94	10.92	19.53	0.04	0.009
41	0.26	0.26	0.99	11.10	19.58	0.06	0.010
42	0.28	0.31	1.03	10.80	19.53	0.05	0.019
43	0.32	0.34	0.97	10.80	19.75	0.06	0.035
44	0.26	0.26	0.91	10.70	19.45	0.03	0.050
45	0.27	0.48	0.87	11.01	19.82	0.05	tr
46	0.26	0.46	0.93	11.01	19.66	0.04	0.004
47	0.27	0.45	0.85	11.86	19.90	0.01	0.010
48	0.28	0.49	0.96	10.70	19.67	0.06	0.047
49	0.26	0.44	1.24	10.86	19.68	0.05	0.060

Fig. 6 Effect of As on lead oxide corrosion of 20 Cr-11 Ni type heat resisting steels containing 0.15, 0.3 and 0.45% Si with or without 2% Mo.

試材を用いて実験した結果を Fig. 6 に示す。As は Si 0.15% の場合、微量の添加では酸化鉛耐食性にほとんど影響がない。しかし Si が 0.45% になると As 0.01% の微量でも耐食性を著しく悪くする。微量の不純物が酸化鉛耐食性に対し悪影響があるのではないかとすることは Tauschek ら⁽⁶⁾ によつていわれていたが、その実体は不明であつた。ごく微量の As がこのように顕著に耐食性の劣化に関係していることは注目すべきことである。Mo の効果は As に対しても存在し, Fig. 6 の点線で示したごとく, 耐食性の劣化をかなりおさえている。

6. Mo の 影 響

Mo が酸化鉛耐食性の劣化を阻止することはすでに Fig. 2, 3, 6 などに示した。また Fig. 7 は Mo の効果と Si 量の関係を示したものである。Si が低くて 0.2 および 0.4% の

場合には Mo の効果は顕著ではないが, Si が 0.6% に高くなつて耐食性の劣化した場合には 2% Mo の添加により, かなりの耐食性の向上がみられる。Fig. 1 の点線は 2% Mo

Fig. 7 Effect of Mo on lead oxide corrosion of 20 Cr-11 Ni type heat resisting steels containing indicated per cent of Si.

を含む試料の Si 量を変化させた結果であり, Si が多くなくても 2% Mo の添加により耐食性の劣化が阻止されていることを示している。なお, Mo を添加すると時効硬度も上昇し, 2% Mo では 1150°C × 1 hr O. Q. で HRC 9, 750°C × 6 hr A. C. の時効処理で HRC 26 程度になる。

7. C, Sn, V, Ti, N, Al, U, R.E., B, Zr などの 影 響

C 0.3, Si 0.45, Mn 1, Ni 11, Cr 20% を基本成分とし, これに C, Sn, V, Ti, N, Al, U, R.E., B, Zr を添加して試料をつくり, 実験を行なつた。Fig. 8 に C, Sn, V, Ti, N の

Fig. 8 Effect of C, Sn, V, Ti and N on lead oxide corrosion of 20 Cr-11 Ni type heat resisting steels.

結果を示す。これらの元素は約 1% までの添加ではほとんど耐食性に影響をおよぼさないが, Ti は若干耐食性をよくするようである。

Fig. 9 は Al, U, R.E. の結果である。Al, R.E. は 915°C の測定ではほとんど影響が認められないが, 950°C になると明らかに耐食性を低下させている。U は添加量とともに

著しく耐食性が劣化する。つぎに B, Zr の微量添加の影響を Fig. 10 に示す。B は 915°C においては若干悪影響を示

Fig. 9 Effect of Al, U and R.E. on lead oxide corrosion of 20Cr-11Ni type heat resisting steels.

Fig. 10 Effect of B and Zr on lead oxide corrosion of 20Cr-11Ni type heat resisting steels.

す程度であるが、温度が高くなつて 950°C になるとかなり耐食性を低下させる。Zr は 0.03% の添加で耐食性に悪影響をおよぼしている。

C, N の時効硬度におよぼす影響は非常に顕著であり、C は添加量とともに硬度をます。たとえば C 0.3% の場合 (2) で示したごとく溶体化処理後 750°C × 6 hr A.C. の時効硬度が HRC 16 前後であるが、C 0.5% で HRC 20, C 0.71% では HRC 25 程度にまでなる。N は溶体化硬度、時効硬度ともに高くする傾向を示し、C 0.3, Si 0.45, Mn 1, Ni 11, Cr 20% の基本成分に 0.4% N が含まれると溶体化硬度 HRC 15, 750°C × 6 hr A.C. 時効硬度 HRC 28 程度になる。

8. Ni, Cr の影響

C 0.3, Si 0.45, Mn 1, Ni 11% および C 0.3, Si 0.45, Mn 1, Cr 20% を基本成分として、それぞれ Cr および Ni を添加して Table 1 のごとき試料をつくり、その影響をしらべた。Fig. 11 はその結果を示したもので、Ni は 10% 付近まで著しい効果を示し、その後は徐々に耐食性を改善する。Tauschek らは 0.15 C-20 Cr 系における Ni の影響をしらべ、Ni 60% までは耐食性を向上するが、Ni がこれ以

上になると逆に耐食性を劣化させると報告している⁽⁵⁾。

Cr は耐食性改善の効果が Ni より大きい。Cr 0% では

Fig. 11 Effect of Ni and Cr on lead oxide corrosion of 20Cr or 11Ni type steels containing 0.3% C, 0.45% Si and 1% Mn.

915°C の測定で腐食減量約 400 g/dm²/h まで低下するが、20% までの添加で腐食減量 28 g/dm²/h 程度にまで向上し、30% では 16 g/dm²/h まで耐食性が向上している。

III. 結 言

20Cr-11Ni 系耐熱鋼の酸化鉛耐食性におよぼす合金元素の影響をしらべた結果を要約すると、つぎようになる。

(1) Si は酸化鉛耐食性を劣化させる元素であるが、不純物 As, Sn を含有しない場合には Si 0.55% までは耐食性にそれほど悪影響を与えない。Si が 0.55% 以上になると急激に耐食性は劣化する。

(2) P は Si が低く 0.15% の場合には 0.25% まで添加しても耐食性に悪影響を示さないが、P が 0.35% 以上になると明らかに悪影響をおよぼす。また Si が高く、0.5% の場合には、P の添加とともに耐食性が劣化する。Si が 0.5% の場合でも Mo を 2% 添加すれば P の悪影響は顕著に小さくなる。

(3) Mo は耐食性を向上する元素であるが、不純物 As を含有しない場合には Mo 添加の効果はとくに顕著ではないが、不純物を含有する場合や、P を含有し、または Si が高く耐食性の劣化しているものには Mo の添加による耐食性の向上が著しい。

(4) 酸化鉛耐食性におよぼす単独添加元素の影響をまとめるとつぎのごとくなる。

(1) 添加量とともに耐食性を向上させる元素。

Cr, Ni, Co, Mo

(2) 耐食性を劣化させる元素。

Si, W, Cu, P, As, Al, B, Zr, U, R.E.

(3) 耐食性にほとんど影響をおよぼさない元素。

Mn, C, N, Sn, Ti, V