溶融酸化鉛に対する21Cr-9Mn-4Ni-0.4N系弁用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 21Cr-9Mn-4Ni-0.4N Type Heat Resisting Steels against Molten Lead Oxide (Study on Lead Oxide Corrosion of Exhaust Valve Steels-2). Recently the tetra ethyl lead has been used for the production of high octane gasoline of automobile engines. PbO formed by the combustion of leaded fuels corrodes exhaust valves severely and causes a number of faults. In order to study the exhaust valves with high corrosion resistance to PbO, the effect of alloying elements of 21Cr-9Mn-4Ni-0.4N type heat resisting steels was investigated. The testing procedure requires that a specimen of the alloy is exposed to molten lead oxide in an alumina crucible at an elevated temperature, 915°C or 1000°C, for 30 minutes. Then the weight loss per unit surface area of the specimen represents the corrosion tendency of the steel. The results obtained are as follows:

(1) The alloying elements which improve the corrosion resistance of 21Cr-9Mn-4Ni-0.4N type steels are Cr, Ni, Mn, Co and C. (2) P, W, Cu, Si and Al decrease the corrosion resistance. (3) N, V, B and Mo have no remarkable effect on corrosion resistance.

(Received July 26, 1967)

I. 緒 言

排気弁用鋼はかなり苛酷な条件のもとで使用されるものであり、種々のすぐれた性質を具備することが必要である。なかでも自動車用ガソリンエンジンに使用する排気弁用鋼は高温硬度の高いこと、耐酸化性の良好なこと、鍛造性、溶接性にすぐれていること、熱膨張率の小さいことなど高度の性質を兼ねそなえることを要求されている。さらに最近自動車用ガソリ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ているが、四エチル鉛の燃焼生成物である一酸化鉛は非常に腐食力がつよく、エンジン稼動時の高温状態で排気弁をいちじるしく腐食し、種々のエンジン事故をひき起こす原因となつていくことが明らかになつてきた⁽¹⁾。

酸化鉛腐食を防止する一つの方法としてガソリン中にハロゲン化物を添加する方法もあるが^{(2)~(4)}、近年のようにエンジンが高圧縮比、高回転速度状態で使用されると腐食度は倍加し、弁用鋼の酸化鉛耐食性が非常に重要な問題になつてきた。しかし弁用耐熱鋼の酸化鉛耐食性に関する研究は比較的すくなく数種の論文^{(5)~(8)}が発表されているの

みであるので、著者らは現用の代表的弁用鋼を中心にこれに種々の元素を添加し、酸化鉛による腐食に対するこれらの元素の影響を系統的にしらべることにした。まず第1報⁽⁹⁾として20Cr-11Ni系弁用耐熱鋼におよぼす合金元素の影響を明らかにしたが、本報告では21Cr-9Mn-4Ni-0.4N系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しらべた。本系における合金元素の影響はすでにTauschekら⁽⁵⁾によつて一部報告されているが、これらはごく限られた数元素についてのみであつてまだ十分とはいえない。著者らは21Cr-9Mn-4Ni-0.4Nを基本成分としてこれにSiを0.2%と一定に保ち、P, W, Cu, V, B, Al, Mo, Coなどを添加し、またはCr, Ni, Mn, C, N, Siなどを変化させて試料を溶製し、酸化鉛腐食試験を行なつた。

II. 実 験 方 法

試料は3KVA高周波誘導炉により、電解鉄および合金鉄を原料として500g金型鋼塊を溶製し、これを鋳造のまま1150°C×1hr O.Q., 750°C×6hr A.C.の熱処理をほどこして12mmφ×12mmに加工し、表面をエメリーペーパー500番まで研摩仕上げ後酸化鉛腐食試験に供した。

酸化鉛腐食試験はA.S.M. Metals Handbook⁽¹⁰⁾を参考にしたが経験上若干の修正を加えた。すなわちアルミナルツボ中に酸化鉛200gを入れ、たて型管状電気炉中に挿入して915°Cおよび1000°Cに保持し、この中に予熱した試片を投入、30分間浸漬後とり出して10%酢酸水溶液中で表面の付着物をとりのぞき、秤量して腐食減量を求めた。

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

* 1965年10月本会福岡大会に発表；弁用耐熱鋼の酸化鉛耐食性の研究(2)

- (1) M. J. Tauschek: *Handbook of Mechanical Wear*, (1961), 252.
- (2) F. W. Lamb and L. M. Niebylski: *Anal. Chem.*, **23** (1951), 1388.
- (3) L. F. Dumont and W. E. Newby: *Ind. Eng. Chem.*, **45** (1953), 1336.
- (4) J. C. Street: *SAE Trans.*, **61** (1953), 442.
- (5) M. J. Tauschek and C. H. Allen: *Auto. Ind.*, **1** (1955), 52.
- (6) Low Maor Alloy Steelworks Ltd.: *Auto. Eng.*, March (1962), 92.
- (7) 日下, 山崎: 鉄と鋼, **49** (1963), 1571.

(8) 日下, 山崎: 鉄と鋼, **50** (1964), 213.

(9) 日下, 生嶋: 本誌, **30** (1966), 226.

(10) A.S.M. Metals Handbook, **1** (1961), 626.

III. 実験結果と考察

1. Si の影響

酸化鉛腐食に対する Si の影響は非常に顕著である⁽⁹⁾ため、他の添加元素の影響をしらべるにあたり Si の耐食性におよぼす挙動を詳細にしらべることが必要と考え、21 Cr-9 Mn-4 Ni-0.4 N 系におよぼす Si の影響を種々の面からしらべた。まず電解鉄を原料として不純物をほとんど含有しないものに Si を 1.2% まで添加した場合、つぎに As 0.01%, Sn 0.02% 程度の不純物を含有するものに Si を 1.2% まで添加した場合、さらに Si の広範囲の動行を知るため約 3% まで Si を高めた場合について 915°, 950°, 1000 °C における酸化鉛腐食試験を行なった。供試材の化学成分は Table 1 のごとくである。Fig.1 は Si を約 1.2% まで添加した場合の結果であつて、(A) は不純物を含まないもの、(B) は P, S, As, Sn などの不純物を普通程度に含有する場合である。Si は従来からいわれているごとく酸化鉛耐食性に悪害をおよぼす元素であり、基本成分が異なる場合いろいろ特徴ある様相を示す。本系における Si の影響

はとくにいちじるしくはないが Si 量とともに耐食性は低下している。この傾向は試験温度の高い場合、たとえば

Fig. 2 Comparison of the effect of Si on lead oxide corrosion by our test between Thompson's results.

Table 1 Chemical composition of specimens.

	C	Si	Mn	Ni	Cr	N	Al	P	S	As	Sn
RNG- 1	0.54	0.08	8.24	3.78	20.17	0.31	0.05	0.005	0.004	0.001	0.002
2	0.57	0.18	9.02	4.09	21.10	0.36	0.08	0.002	0.002	0.002	0.003
3	0.62	0.32	9.10	4.02	21.19	0.44	0.04	0.004	0.003	0.002	0.003
4	0.58	0.49	9.30	4.11	20.67	0.37	0.07	0.003	0.002	0.004	0.004
5	0.62	0.66	9.34	4.05	20.84	0.40	0.05	0.003	0.002	0.003	0.002
6	0.59	0.88	9.36	4.12	21.87	0.46	0.08	0.003	0.003	0.002	0.004
7	0.62	1.07	9.42	4.14	21.36	0.44	0.06	0.003	0.004	0.003	0.003
8	0.58	0.12	9.00	4.19	21.43	0.34	0.06	0.027	0.021	0.008	0.013
9	0.61	0.17	8.92	4.14	21.85	0.34	0.07	0.026	0.022	0.012	0.032
10	0.59	0.34	8.97	4.01	21.78	0.37	0.05	0.023	0.020	0.009	0.023
11	0.60	0.51	9.08	4.12	20.76	0.40	0.06	0.021	0.018	0.012	0.024
12	0.60	0.67	8.87	4.20	20.68	0.38	0.06	0.025	0.020	0.009	0.020
13	0.58	0.79	9.15	3.89	20.88	0.41	0.04	0.026	0.020	0.011	0.018
14	0.61	1.16	9.02	4.20	21.41	0.36	0.06	0.024	0.021	0.008	0.023
15	0.63	1.91	9.08	3.92	20.88	0.38	0.05	0.003	0.003	0.002	0.003
16	0.59	2.98	9.24	3.88	20.95	0.39	0.06	0.002	0.003	0.002	0.004

Fig. 1 Effect of Si on lead oxide corrosion of 21 Cr-9 Mn-4 Ni-0.4 N steels with or without addition of impurities.

1000°C の実験結果においてかなり顕著にあらわれている。不純物を現場溶解材と同程度含んだ場合もほぼ同様の傾向を示し、本鋼種においては 20 Cr-11 Ni 系の場合と異なり P, S, As, Sn などの不純物の影響はかなり少ないようである。

Tauschek ら⁽⁵⁾は 21 Cr-9 Mn-4 Ni-0.4 N 系におよぼす Si の影響について Fig. 2 実線で示すとき実験結果を発表している。これによると Si は 0.17% 付近で耐食性は最良となり、Si が 0.17% から 0.4% までは Si の増加につれて急激に耐食性が低下し、0.4% 以上になると逆に耐食性はいくらか向上するようになる。これに対し著者らの行なつた実験結果は Fig. 1 および Fig. 2 の点線に示すごとくであり、彼らの実験結果とかなりの

相違のあることがわかる。そこで著者らは Tauschek らと同一の試験方法で追加実験を行なつてみた。すなわち 40 g PbO をルツボ中に入れ、この中に試片をうめ込んで 915°C の炉中に挿入し、1 時間保つ方法であるが、この場合には PbO は約 880°C で溶融し、915°C に至るまでにすでに腐食を開始していることや、保持時間の点など、実験方法に問題があつて結果にばらつきが生じやすい。得られた測定値を平均して図示すると Fig.2 鎖線のごとなり、著者らの最初の実験結果と類似した結果が得られた。さらに Si の広範囲にわたる影響を知るため 3% まで添加した場合の 915°C における実験結果を Fig.3 に示す。これによると

Fig.3 Effect of Si on lead oxide corrosion of 21Cr-9Mn-4Ni-0.4N steels.

Si は添加量とともに耐食性をいちじるしく低下させる元素であり、Si 2~3% で耐食性の急激な低下が認められる。すなわち 21-4 N 鋼を耐酸化鉛用弁鋼に使用する場合、Si 量はできうる限り低い方がのぞましいと考えられる。なお以下の実験に当つては Si 量をはば 0.2% 一定に保ち、種々の元素を添加してその影響をしらべた。

2. Cr, Ni, Mn の影響

C 0.6, Si 0.2, Mn 9, Ni 4, Cr 21, N 0.4% を基本成分として Cr, Ni, Mn をそれぞれ変化させて酸化鉛耐食性をしらべた。供試材の化学成分は Table 2 に示す。

Cr は酸化鉛耐食性向上効果の最もいちじるしい元素の一つである。一般に高 Cr 合金は高温で酸化されるとスピネル型の安定な Cr_2O_3 系酸化膜を作るのであるが、この酸化膜は酸化鉛に対しても非常にすぐれた耐食性を有し、一部が $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$ と酸化される⁽¹¹⁾⁽¹²⁾ものの他の合金元素に比較して耐食性はいちじるしく高い。本系における Cr は合金元素としてはもつとも重要な役割をなすものであり、Cr の減少はいちじるしい酸化鉛耐

食性の低下をひき起こす。すなわち Fig.4 に示すごとく、1000°C では Cr 約 18% 以下で、915°C では Cr 16~17% 以

Table 2 Chemical composition of specimens.

	C	Si	Mn	Ni	Cr	N	Al
RNG-							
22	0.68	0.30	10.19	4.04	10.38	0.14	0.07
23	0.61	0.31	9.63	4.26	15.36	0.20	0.06
24	0.63	0.29	9.04	4.31	25.30	0.31	0.06
25	0.61	0.17	—	4.02	21.50	0.31	0.06
26	0.58	0.21	2.98	3.98	20.75	0.31	0.07
27	0.62	0.22	6.24	4.03	21.38	0.33	0.03
28	0.61	0.21	12.04	3.94	20.96	0.43	0.04
29	0.62	0.23	9.38	—	20.92	0.41	0.09
30	0.61	0.22	9.24	2.14	21.43	0.43	0.09
31	0.60	0.22	9.02	9.66	21.43	0.34	0.10
32	0.58	0.26	9.48	19.95	21.13	0.27	0.05
33	0.61	0.27	8.80	37.48	19.51	0.21	0.06
34	0.63	0.29	9.26	49.15	20.63	0.18	0.07
35	0.52	0.27	8.42	53.70	18.97	0.12	0.05
36	0.68	0.29	12.26	4.04	21.22	0.34	0.10
37	0.69	0.42	12.04	9.63	20.81	0.40	0.07
38	0.73	0.41	12.52	19.84	20.77	0.38	0.10
39	0.67	0.39	12.36	27.54	21.23	0.33	0.08
40	0.67	0.38	12.28	36.04	21.90	0.35	0.08
41	0.66	0.42	12.07	39.39	20.27	0.24	0.08
42	0.67	0.42	12.42	49.53	20.41	0.26	0.10

Fig.4 Effect of Cr on lead oxide corrosion of 21Cr-9Mn-4Ni-0.4N steels.

Fig.5 Effect of Mn and Ni on lead oxide corrosion of 21Cr-9Mn-4Ni-0.4N type steels.

(11) J.C.Sawyer: Trans.AIME, **221** (1961), 63.

(12) J.C.Sawyer: Trans.AIME, **227** (1963), 346.

下で耐食性は急激に劣化する。しかし Cr 20% 以上においてはかなりすぐれた耐食性がえられ、25% ではさらにすぐれた耐食性を示すようになる。

Mn の影響を Fig.5(A) に示す。Mn は 20Cr-11 Ni 系においてはほとんど影響を示さなかったが、本系においては添加量にしたがって徐々に耐食性を向上し、Mn 10% 付近で非常にすぐれた値を示す。

Ni も Cr 同様酸化鉛耐食性を改善する効果のいちじるしい元素である。Fig.5(B) に示すごとく、Ni 4% までの添加で耐食性は顕著に向上し、さらに Ni が増せば耐食性も徐々に改善されてゆく。レーサーなど特殊車に使用される排気弁用鋼はいちじるしい酸化鉛腐食をうけるため現在では Inconel X や Nimonic 90 とうの Ni 基超耐熱鋼が使用されているが、これらの酸化鉛耐食性は 1000°C で 3 g/dm²/hr 程度と非常にすぐれた耐食性を有している。21 Cr-9 Mn-0.4 N 系および 21 Cr-12 Mn-0.4 N 系の Ni を 60%

Fig.6 Effect of Ni on lead oxide corrosion of 21 Cr-9 Mn (or 12 Mn)-0.4 N type steels.

まで添加した場合の酸化鉛耐食性は Fig.6 のごとくであり、Ni 量とともに耐食性はいちじるしく向上する。とくに Ni 40% 付近からは 1000°C における腐食減量が 5 g/dm²/hr 以下となり Ni 基超耐熱鋼に匹敵する耐食性がえられるようになる。

3. C, N の影響

一般に 21-4 N 鋼はオーステナイトを安定化し、高温強度をたかめる目的で C, N 含量を高め、0.6 %C, 0.4 %N を含有している。これら C, N の酸化鉛耐食性におよぼす影響は Fig.7 に示すごとくであり、C は本系の耐食性をかなり高める働きがある。すなわち 1000°C の試験において C 0.03% では腐食

減量 65 g/dm²/hr 程度を示したのが、C 0.6% になると 35 とほぼ半分の腐食量に減少している。N は 20 Cr-11 Ni 系の場合と同様に大きな影響を示さないが、わずかながら耐食性を向上させる傾向を有している。

4. P, W, Cu, V, B, Al の影響

C 0.6, Si 0.2, Mn 9, Ni 4, Cr 21, N 0.4% を基本成分と

Fig.7 Effect of C and N on lead oxide corrosion of 21 Cr-9 Mn-4 Ni-0.4 N type steels.

Fig.8 Effect of P and W on lead oxide corrosion of 21 Cr-9 Mn-4 Ni-0.4 N type steels.

Fig.9 Effect of V and Cu on lead oxide corrosion of 21 Cr-9 Mn-4 Ni-0.4 N type steels.

してこれに P, W, Cu, V, B, Al など添加し、酸化鉛耐食性におよぼす影響をしらべた。P は前報に詳述したごとく 20 Cr-11 Ni-2 Mo-0.2 P 系弁用耐熱鋼の耐食性に対し非常に特徴ある影響を示したが、本系における P の影響は

Fig.8 (A) に示すごとく、0.3% までの添加では915°C の試験においてやや耐食性を低下するのみである。しかし1000°C の測定結果では0.1% の添加でかなりの耐食性低下が認められ、不純物を含有したり、Si 量が高くなつた場合にはかなりの悪影響のあることが考えられる。W は以前から酸化鉛耐食性に悪影響をもたらす元素であることが知られているが、約6% まで添加した場合の結果を Fig.8 (B) に示す。Cu およびV 添加の影響は Fig.9 に示すごとくであり、Cu も W ほどではないが約6% までの添加で耐食性をかなり低下させている。V は約1% までの添加ではほとんど変化が認められなかつた。

B の微量添加および Al の影響を Fig.10 に示す。B は

Fig.10 Effect of B and Al on lead oxide corrosion of 21 Cr-9 Mn-4 Ni-0.4 N type steels.

20 Cr-11 Ni 系の 950°C の測定においてかなり耐食性の劣化を示したが、本系ではほとんど顕著な影響を示さない。Al は 0.3% 付近までの添加ではほとんど変化が認められないが、0.7, 1.3% と多量添加すると耐食性をかなり低下させる。

5. Mo, Co の影響

Mo および Co 添加の影響をしらべるため Table 3 のごとき供試材を用いた。結果を Fig.11 に示す。Mo は 20 Cr-

Table 3 Chemical composition of specimens.

	C	Si	Mn	Ni	Cr	N	Al	Mo	Co
RNG-									
72	0.51	0.17	8.68	3.73	19.99	0.32	0.03	0.88	—
73	0.58	0.18	8.40	3.63	19.09	0.33	0.03	1.75	—
74	0.57	0.21	9.04	4.04	20.05	0.37	0.05	1.96	—
75	0.62	0.26	8.85	4.20	19.68	0.37	0.04	3.76	—
76	0.58	0.23	9.24	3.89	20.67	0.38	0.04	3.98	—
77	0.54	0.19	8.87	3.72	21.32	0.34	0.05	4.54	—
78	0.53	0.16	9.06	3.47	20.08	0.32	0.05	6.21	—
79	0.58	0.19	9.14	4.26	20.67	0.32	0.04	—	5.10
80	0.57	0.22	8.87	4.30	20.45	0.36	0.04	—	10.90
81	0.55	0.22	8.82	4.41	20.38	0.30	0.03	—	16.10

11 Ni 系において Si が高く耐食性の低下した場合や、As その他の不純物を含んで耐食性のいちじるしく劣化した場

Fig.11 Effect of Mo and Co on lead oxide corrosion of 21 Cr-9 Mn-4 Ni-0.4 N type steels.

合に非常に効果的に作用することがわかつてはいるが、本系のごとく Si が低く、耐食性も比較的良好な状態ではほとんど耐食性に影響をおよぼさない。Co は Ni, Cr とともに耐食性改善のいちじるしい元素であつて約5% 付近から耐食性をかなり向上する。とくに Co が15% 以上含まれると非常にすぐれた耐食性を示すようになる。

IV. 結 言

現在用いられている代表的な弁用鋼の一つである 21 Cr-9 Mn-4 Ni-0.4 N 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、つぎのような結果をえた。

(1) Si は酸化鉛耐食性に悪影響をおよぼす元素であり、約0.3% 付近からしだいに耐食性を低下させる。しかしこの傾向は 20 Cr-11 Ni 系弁用鋼にくらべ比較的ゆるやかである。

(2) 21 Cr-9 Mn-4 Ni-0.4 N 系は P, S, As, Sn などの不純物の影響をあまりうけない。Si が0.8% と高い場合においてもほとんど不純物の悪影響はあらわれない。

(3) Ni は添加量とともに耐食性を向上させ、とくに Ni 40% 以上になると1000°C における腐食減量が5 g/dm²/hr 以下となり、Ni 基超耐熱鋼に匹敵する耐食性を示すようになる。

(4) 21 Cr-9 Mn-4 Ni-0.4 N 系耐熱鋼の酸化鉛耐食性におよぼす合金元素の影響をまとめると以下のごとなる。

(i) 添加量とともに耐食性を向上させる元素
Cr, Ni, Mn, Co, C.

(ii) 耐食性に悪影響をおよぼす元素
Si, P, W, Cu, Al.

(iii) 耐食性にほとんど影響をおよぼさない元素
N, V, B, Mo.