

えた。

(4) Bを添加した #D3 についても析出硬化曲線を知り、Bを加えた 16-25-6 は Ti を加えたものより析出硬化速度は遅いが、500 h まで硬化を徐々に続ける。(HCl, HNO₃, グリセリン) 試薬で組織を検鏡したが、その他撰摺腐蝕として Na₂O₂ 法によつて Fe₂B を検出し、一方 (NaOH, KMnO₄) 試薬、村上試薬からも析出物を推定した。

(5) Ti, B をともに少量ずつ含んだ #D4 についても同様の結果を調べた。硬度変化の傾向では #D4 は #D1, #D2 と #D3 との間な位置にあり、また組織を検鏡した結果では初期の析出では主に #D3 と同じ傾向を示すが、後期の析出では #D1, #D2 と同じ種類の析出が行われるように観察された。

(6) Timken 16-25-6 合金に対する Ti および B

添加が析出現象におよぼす影響について以上調査して来た結果をまとめたが耐熱鋼としての 16-25-6 に対する Ti および B 添加の是非に関しては、さらに実験を進めないと結論は下せない。

終りに本実験を進めるに当つて御懇切なる御指導を給わつた東大三島名誉教授および芥川教授ならびに東北大今井教授に感謝の意を表わす次第である。

(昭和 31 年 6 月寄稿)

文 献

- 1) 著者: 鉄と鋼, vol. 40 (1954) No.8. 785
- 2) G. T. Harris, Journal. Iron & Steel Inst. Feb. (1954) 209
- 3) Beattie, & Ver Snyder, Trans. A.S.M. vol 45 (1953) 397
- 4) 今井勇之進, 今井彦太郎, 日本金属学会誌, vol. 14 (1950) No.3, 53

20% Cr 弁用鋼の研究*

(Si, Ni, C および Cr の影響について)

山中直道**・日下邦男***

INFLUENCE OF SILICON, NICKEL, CARBON AND CHROMIUM ON THE PROPERTIES OF VALVE STEEL CONTAINING 20% CHROMIUM

Naomichi Yamanaka, Dr. Eng. and Kunio Kusaka

Synopsis:

The silchrome steel has been widely used for exhaust valves in the motor industry. However, recent experience has indicated that the products of combustion of leaded petrols exerted a rather marked corrosive attack on it, and that when such petrol was used, a steel containing higher chromium should be used.

To investigate the influence of Si, Ni, C and Cr on the properties of 20% Cr valve steel, the authors measured the critical point, the sectional diagram, the quenched and tempered hardness, the TTT-diagram, the retained austenite, the dimensional changes, and the mechanical properties at elevated temperatures.

The results obtained were as follows:

(1) The critical point was raised with the silicon and the chromium content, and lowered with the Ni addition.

(2) The hardenability increased with the nickel addition, and decreased with the Si content. The TTT-diagram showed only the pearlitic transformation within any reasonable duration.

(3) The quantity of the retained austenite after air-hardening from 1050°C increased with the nickel and the carbon content. The silicon content up to 2.8% increased the amount of the retained austenite, then more silicon addition decreased this amount. This retained austenite decomposed at 550°C and resulted in the volume expansion.

* 昭和 31 年 4 月, 本会講演大会にて講演, ** 特殊製鋼株式会社, 工博, *** 同研究所

(4) The full hardness was obtained by air-cooling from 1050°C, and the austenitizing temperature for obtaining the maximum hardness was lowered with the silicon content, and when the silicon content was as high as 3.3%, the steel was not hardenable.

The hardness after 44h. tempering at a temperature between 600 to 750°C increased with the silicon, nickel and carbon content.

(5) As the carbon content increased, the tensile strength increased. The impact value decreased at room and elevated temperature. The impact value was increased with the Si content up to 2.3%, then decreased with more silicon addition, and also the nickel addition more than 2.1% decreased the impact value.

I. 緒言

自動車用排気弁には専ら 13 Cr-Si 弁用鋼が使用されているが、ガソリンのオクタン価を上げるためにエチル液を添加すると、それに含まれるエチル鉛の燃焼生成物のために腐蝕されることがある。この腐蝕に対する抵抗を増すためには Cr を高める必要があり諸外国では 20% Cr 鋼が実用化されており¹⁾²⁾、吾国においても一部研究されているが³⁾本鋼種におよぼす合金元素の影響については未だ明かでない点が多いので吾々は C 0.8%, Si 2%, Cr 20%, Ni 1.5% を基本成分として Si, Ni, をそれぞれ変化せしめて試料をつくり、これ等合金元素の影響を調査した。

供試材は Table 1 に示すごとく成分のもので 35KVA 高周波誘導炉で 7kg 鋼塊を溶製し、12mm 角に圧延して使用した。

II. 実験結果

(1) 変態点

本多式熱膨脹計により約 3°C/mn の加熱および冷却速度で変態点を測定せる結果は Table 1 記載のごとく Ac 点は Si および Cr の多くなるにつれて上昇し Si

3% 以上および Cr 20% 以上では変態の始点および終点が不明瞭となる。Ni の添加によつては Ac 点は急激に低下する。また C 0.9% までは C の増加につれて Ac 点は低下の傾向を示す。次に Ar 点 (最高加熱温度 1000°C) は、Si の低い場合には Ar₁ (γ→α+η) 変態は完全に抑制されて 300°C 附近に膨脹変態を生ずるが Si が多くなるにつれて、700°C 附近に Ar₁ 変態を一部生じ 300°C 附近の膨脹変態量が減少してくる。Si 2.76% では 700°C 附近で Ar₁ 変態を完結するに至る。また低 Ni のものは 910~780°C で変態を終了するが Ni の増加につれて自硬性が大となり、200°C 以下に膨脹変態を生ずる。

また 1000°C より空冷した場合の Ar'' 生起状況を熱膨脹計により測定したが Ar'' 点は Si および Ni の増加につれて低下する。Ni を含まぬものは硬化能が小さく 750~650°C で変態を終了し Ar'' は生じない。

(2) 切断状態図

外径 13mm, 厚み 10mm の小試片を 600~1300°C の各温度に 1h 加熱して氷水中に焼入れ王水グリセリンまたは Vilella 試薬を用いて腐蝕検鏡した常温磁気、硬度等をしらべて各温度において平衡する組織成分の判定を行つた。

Table 1. Chemical composition of steels tested.

Steel No.	Chemical composition (%)								Ac (°C)	Ar (°C)	Ar'' (1000°C × 10mn)
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu			
HCRK-1	0.78	0.48	0.43	0.010	0.008	1.62	19.04	0.20	725~820	305~140	200~
— 2	0.78	0.97	0.40	0.004	0.008	1.62	19.39	0.23	730~830	300~130	190~
— 3	0.83	1.65	0.43	0.011	0.016	1.67	19.34	0.17	785~875	700~670, 320~160	180~
— 4	0.86	2.34	0.47	0.012	0.002	1.66	19.67	0.16	815~930	715~670, 380~265	175~
— 5	0.86	2.76	0.45	0.014	0.003	1.63	19.50	0.16	850~970	850~725	165~
— 6	0.82	3.30	0.46	0.010	0.003	1.62	16.47	0.14	940~	—	150~
— 7	0.84	2.25	0.48	0.015	0.012	0.15	19.42	0.14	885~975	910~780	(750~650)
— 8	0.83	2.18	0.47	0.018	0.008	1.07	19.39	0.15	860~950	800~720	125~
— 9	0.85	2.18	0.45	0.013	0.008	2.10	19.37	0.16	780~900	825~725, 210~50	110~
— 10	0.85	2.29	0.50	0.008	0.002	3.20	20.61	0.15	715~840	210~110	110~
— 11	0.85	2.13	0.45	0.015	0.007	4.31	20.34	0.14	610~810	110~	70~
— 16	0.54	2.05	0.49	0.010	0.014	1.50	19.34	0.17	860~1000	660~625, 195~100	160~
— 12	0.64	2.16	0.49	0.010	0.015	1.50	19.45	0.17	865~940	670~640, 220~140	190~
— 13	0.73	2.18	0.47	0.011	0.014	1.53	19.45	0.16	830~930	735~665, 240~165	185~
— 14	0.95	2.19	0.45	0.009	0.008	1.54	19.48	0.15	815~915	725~625, 275~220	185~
— 15	1.05	2.43	0.44	0.011	0.014	1.52	19.31	0.15	810~915	770~630, 290~200	160~
— 18	0.85	2.13	0.60	0.013	0.013	1.57	17.88	0.17	805~900	710~625, 315~200	180~
— 19	0.83	2.26	0.46	0.014	0.016	1.55	21.53	0.15	890~	720~675, 150~110	145~

Fig. 1 は各温度から氷水中に焼入れた場合の硬度を示したもので、図中 (A) は C 0.8%, Cr 19.5%, Ni 1.5% を基本成分として Si を変化せしめた場合で Si の増加につれて Ac 点が上昇し、また Si 3.3% では充分硬化しなくなる。1100°C 以上の水冷において硬度が急激に低下するのは残留オーステナイトが急激に増加するため、常温磁気の強さもいちじるしく減少する。また (B), (C), (D) はそれぞれ Ni, C, Cr を変化せしめた場合の硬度変化を示したものである。

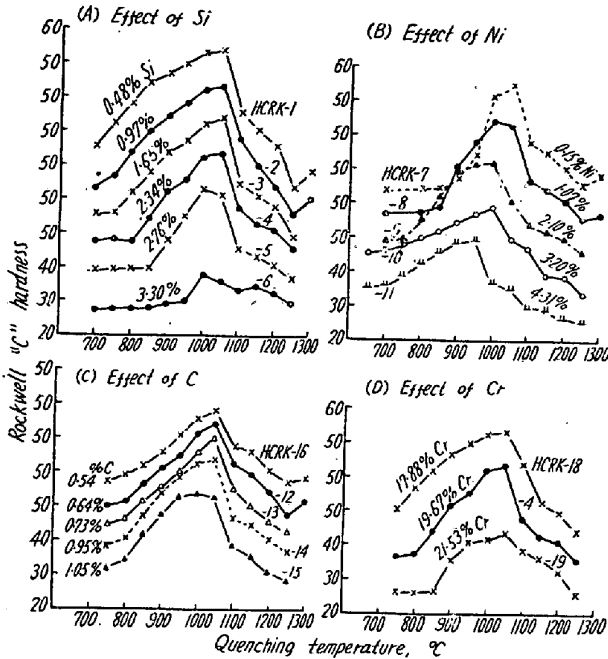


Fig. 1. Hardness after water-quench from various temperature.

Fig. 2 は各温度において平衡する組織成分におよぼす Si, Ni, C, Cr の影響を示したもので、図中の×印は熱膨脹計によつて求めた Ac 開始点である。この結果によれば Si の増加につれて $\alpha+\gamma+\eta$ 区域は急激に上昇した Ni の多くなるにつれて降下することがわかる。また C の低い程 $\alpha+\gamma+\eta$ 区域がいちじるしく高温側にひろがつて居り、Cr の増加によつても同様に $\alpha+\gamma+\eta$ 区域を高温側にひろげる傾向がある。

(3) 恒温変態

Fig. 3 (A) は、小試片を 1040°C×1h 加熱後 700°C に保つた鉛浴中に恒温焼入を行い保持時間を変えて水冷しその硬度変化をみたもので矢印は検鏡した結果の変態の開始点を示したものである。これによれば Si の低いものは変態開始は 10mn であるが Si の増加により短時間側に移動する。また Ni 0.15% のものは変態開始は 1mn であるが Ni の増加につれて長時間側に移動する。Ni 2.1% の HCRK-9 においては変態開始前の硬

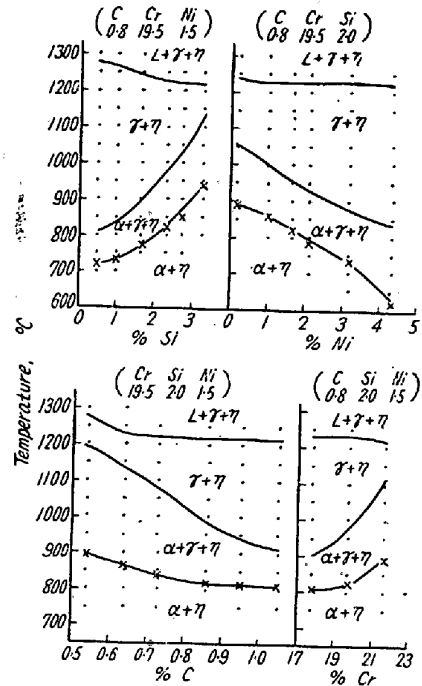


Fig. 2. Sectional diagram.

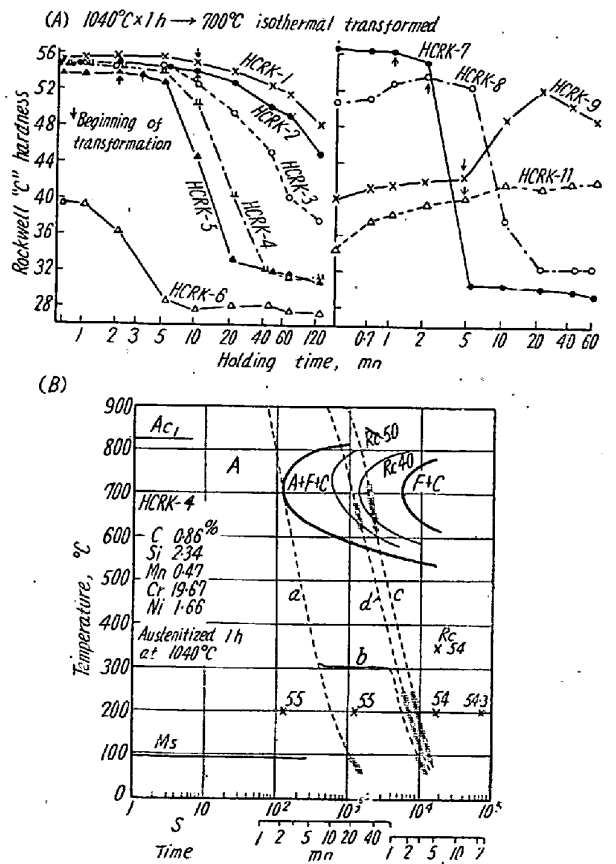


Fig. 3 (A) Hardness change by 700°C isothermal transformation, (B) TTT-diagram.

度が低く、矢印の点より硬度が上昇しているがこれは $\gamma \rightarrow \alpha+\eta$ 変化によつて地の C および Cr 濃度に変化してオーステナイトが不安定となり冷却の途中でマルテンサ

イトに変化するためと考えられる。

Table 3 (B) は HCRK-4 について硬度、組織および熱膨脹により恒温変態曲線を求めたもので変態は C 型を示し中間段階は認められない。図中の数字は 400°C 以下の温度に保持後水冷した場合の硬度値の一例を示すものである。なお連続冷却変態の様相を熱膨脹計によつて求めた結果をも本図に示した。すなわち曲線 a は熱膨脹計により 1040°C より空冷した場合の連続冷却曲線である。この場合には 95°C に膨脹変態を生ずる。曲線 b は 1040°C より炉冷した場合で 715~600°C に Ar₁ 変態を一部生じさらに 250°C に膨脹変態を生ずる。d は 1040°C より 900°C まで空冷後この温度に 7mn 保持後 C と同様に炉冷したもので Ar₁ は 670~630°C に一部生じ 250°C に膨脹変態を生ずる。また b は 1040°C より 300°C まで空冷後この温度に 50mn 保持後炉冷したもので 95°C に膨脹変態を生ずる。これらの結果より c, d の炉冷の場合に膨脹変態が 250°C に上昇するのは、パーライト段階における $\gamma \rightarrow \alpha + \eta$ 変態の一部進行によりオーステナイト中の C および Cr 濃度が増加して Ms 点が増加したものと考えられる。

(4) 焼入硬度および残留オーステナイト

小試片を 850~1100°C より油冷および空冷して硬度を測定したが油冷と空冷との間に著しい硬度差は認められなかつた。Si の低いものは 1050°C までは硬度は低下せず 1100°C で急激に低下するが Si の多くなるにつれて最高硬度の得られる焼入温度が低温側に移動する。これは Si の増加につれて残留オーステナイトが増加するためと考えられる。Si が 3.3% の HCRK-6 においては α が高温においても存在するため充分硬化しなくなる。Ni の低い HCRK-7 においては硬化能が小さいために焼入温度の低い間では充分硬化しない。また Ni が多くなると残留オーステナイトが増加するため焼入温度が高くなると急激に硬度は低下する。Fig. 4 は空冷硬度におよぼす Si, Ni, C, Cr の影響を示したものである。

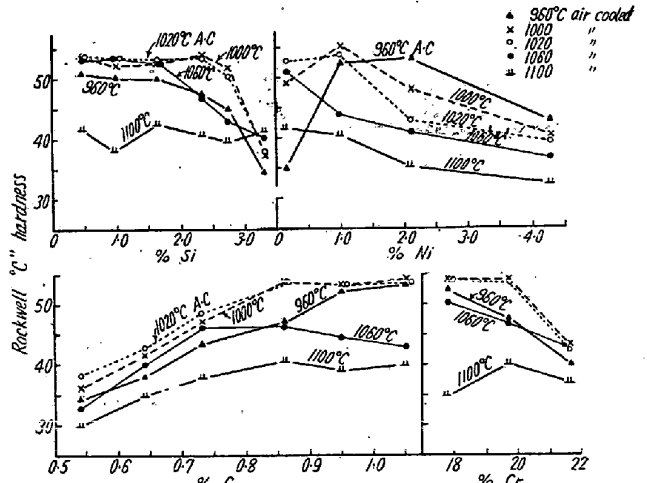
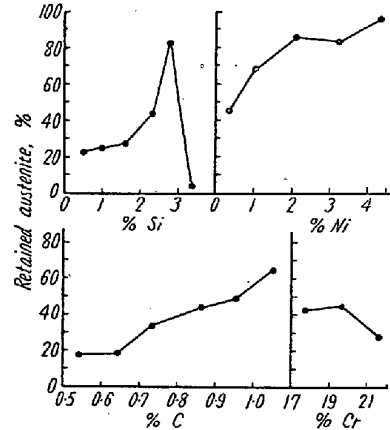


Fig. 4. Quenched hardness.

(A) Retained austenite 1050°C air cooled



(B) Decomposition of retained austenite

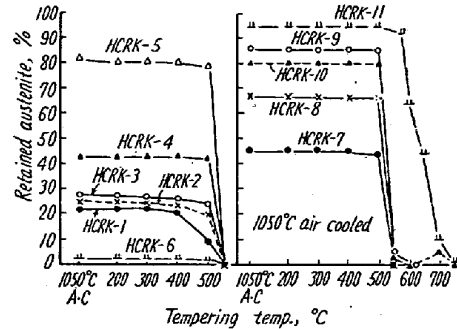


Fig. 5. Effect of alloying elements on the amount of retained austenite (A), and decomposition of retained austenite (B).

Fig. 5 (A) は 10φ×50 試片を 1050°C 空冷後、磁気的方法により (H=2000エルステッド) 残留オーステナイト量を測定した結果である。Si の上昇につれて残留オーステナイトは急激に増加し、Si 2.7% で最大となり Si 3% 以上で急激に減少する。また Ni の増加によつても急激に残留オーステナイトは増加する。C の低いものは残留オーステナイトは比較的少いが C の増加につれて次第に増加する。同図 (B) は焼戻による残留オーステナイトの変化を求めたもので、残留オーステナイトは 500°C までは安定でほとんど変化しないが、550°C 焼戻によつて完全に分解する。ただし Ni が高くなると残留オーステナイトはかなり安定となり分解しにくくなる。

(5) 焼戻硬度

少試片を 1000~1100°C 空冷後 200~800°C に 1h づつ段階的に焼戻して硬度を測定した。1040°C 空冷の場合、300°C までの焼戻で硬度は僅か低下するが 400°C よりは次第に硬度を上昇し 500°C で二次硬化を生じ、

それ以上は急激に軟化する。1100°C 空冷の場合には二次硬化を生ずる温度は 600°C に上昇する。Si の低い場合には Ac 点が低いために 700°C 以上の焼戻では却つて硬度が上昇する。Fig. 6 は焼戻硬度曲線の一例を示すものである。

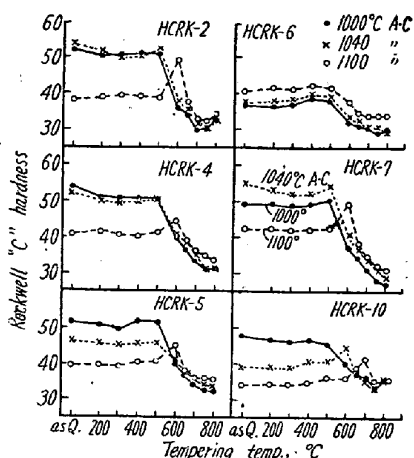


Fig. 6. Effect of tempering temperature on the hardness after various treatments.

次に Fig. 7 (A) は 1040°C 空冷後 400~750°C に

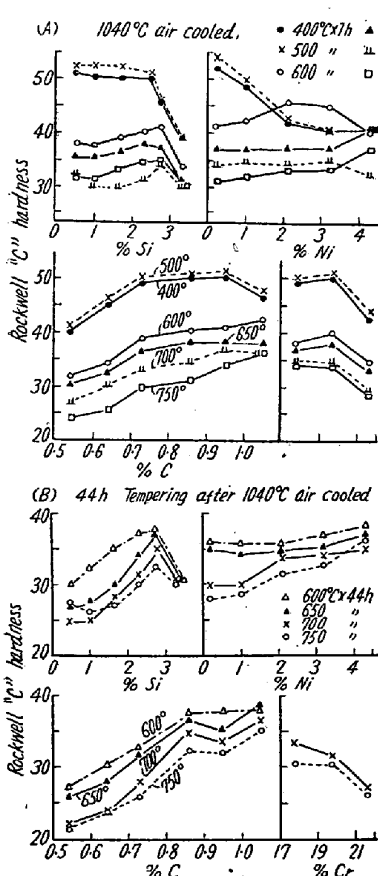


Fig. 7. Effect of alloying elements on the tempered hardness.

1h づつ段階的に焼戻をした場合の焼戻硬度と合金元素との関係を示したものであり、同図(B)は 1040°C 空冷後 600~750°C に各 44h 長時間焼戻をした場合の硬度と Si, Ni, C, Cr の関係を示したものである。長時間焼戻後の硬度は Si の増加につれて急激に上昇し、焼戻軟化抵抗が大となるが Si 3% 以上では却つて低下する。また Ni の増加によつても硬度は高くなる傾向を示す。次に C の増加につれても焼戻

硬度は上昇する。

(6) 焼入焼戻変形率

外径、両端面研磨して 10φ×50 試片をつくり、1050°C 空冷後各温度に 1h づつ段階的に焼戻して長さおよび直径変化をコンパレータにより測定した、Fig. 8 はこの結果を示したもので、まづ空冷のままでは、低 Si の場合は長さおよび直径ともにわずか (-0.01%) 収縮を示し、Si の増加につれて収縮量は大きくなるが Si 3.3% では +0.1% の膨脹を示す。また Ni の増加につれて長さおよび直径の収縮量は急激に大となる。C の低い場合には、+0.05% の膨脹を示すが C の多くなるにつれて次第に収縮量が大きくなる。焼戻によつては 500°C までは長さおよび直径ともに次第に収縮し 550°C 焼戻で急激に膨脹するが、その後焼戻温度の上昇に伴い次第に収縮する。

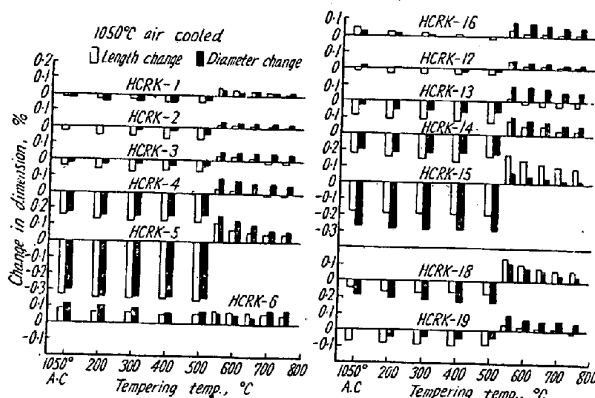


Fig. 8. Effect of tempering temperature on the dimensional changes.

(7) 機械的性質

1050°C 空冷後 700°C および 750°C で 2h 焼戻を行ったのちの常温機械的性質を Fig. 9 に示す。700°C 焼戻では抗張力、伸びともに Si 2.8% までは著しい変化

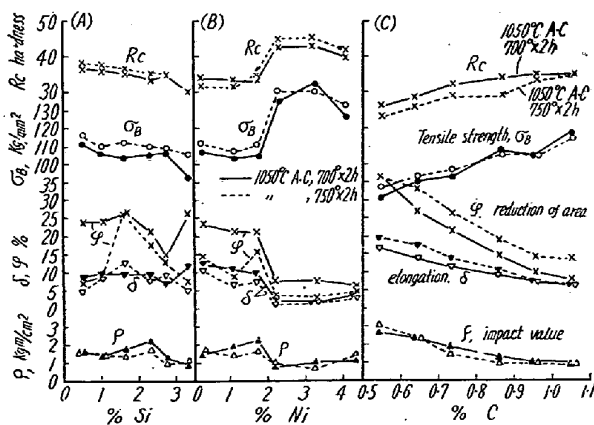


Fig. 9. Mechanical properties at room temperature.

Table 2. Mechanical properties at elevated temperature. (1050°C air cool, 750°C×2h temper)

Temp. Item Steel No.	Testing temp., 600°C				700°C				800°C			
	σ_B kg/mm ²	δ %	ϕ %	ρ kg m/cm ²	σ_B kg/mm ²	δ %	ϕ %	ρ kg n/cm ²	σ_B kg/mm ²	δ %	ϕ %	ρ kg m/cm ²
HCRK — 1	54.6	12.1	35.9	3.9	25.4	27.8	52.9	4.8	21.0	29.8	40.3	7.4
— 2	48.0	17.7	44.7	4.4	22.9	30.2	67.3	5.3	19.5	25.0	52.9	8.4
— 3	43.9	23.0	50.9	5.0	22.6	37.1	73.6	5.1	16.5	58.5	68.8	9.4
— 4	43.2	22.0	48.9	5.0	21.2	35.0	67.3	5.1	13.2	41.2	77.6	9.4
— 5	49.4	19.3	42.6	2.6	23.4	31.4	64.0	4.6	10.9	48.5	82.6	8.4
— 6	39.2	22.0	50.9	3.9	19.2	41.2	75.0	6.3	10.4	50.8	82.6	7.7
— 7	48.6	20.5	48.9	4.2	27.3	29.0	67.3	5.8	17.9	40.8	79.0	10.4
— 8	48.6	21.0	48.9	4.4	23.4	33.9	70.4	6.6	14.5	45.2	81.6	7.8
— 9	48.8	16.9	48.9	2.3	21.0	33.0	70.0	5.8	12.5	57.0	82.6	6.8
—10	53.6	13.3	38.2	1.8	25.7	36.3	67.3	4.6	18.4	49.3	56.6	4.7
—11	59.8	21.0	31.2	3.6	42.1	23.8	31.2	5.6	31.7	22.0	28.8	6.8
—16	39.6	25.0	58.5	6.0	19.7	42.8	81.6	7.7	12.2	55.7	87.0	10.4
—12	42.9	23.4	52.9	6.8	15.9	44.4	82.6	5.8	13.0	50.8	84.9	11.0
—13	44.2	21.7	48.9	5.6	24.4	32.2	68.8	6.6	15.0	40.8	77.6	9.0
—14	49.4	16.9	42.6	2.1	30.4	28.6	54.9	3.6	14.2	42.8	71.8	4.4
—15	49.4	21.0	44.7	2.3	27.6	31.0	65.5	3.4	16.4	48.5	77.6	4.1
—18	48.4	18.9	48.9	3.0	29.1	32.6	67.3	4.4	17.4	40.3	76.4	5.0
—19	48.8	24.2	48.9	4.7	24.7	32.6	67.3	6.8	14.0	45.2	82.6	10.0

はなく、衝撃値は Si 2.4% でやや向上し、それ以上は低下の傾向を示す。焼戻温度が 750°C になると Si の低いものは Ac 点をこえるので伸、絞りは低下する。Ni の影響としては、Ni 2% 以上になると硬度および抗張力が著しく大となり、伸、絞、衝撃値は低下する。Fig. 9 (C) はの影響を示すもので抗張力は C の増加につれて増大し、伸、絞、衝撃値は低下する。次に 1050°C 空冷、750°C×2h 焼戻後 600~800°C の温度において高温引張およびシャルピー衝撃試験を実施した結果を Table 2 に示す。いずれも常温の場合よりは衝撃値は著しく向上し、また伸、絞も増大するが抗張力は小となる。Si の増加につれて抗張力はわずかに低下するが、伸、絞、衝撃値は向上し Si 2.3% で最大となり、Si 2.7% では衝撃値が低下する。Ni は 2% 以上になると抗張力をかなり増大するが衝撃値を低下する。また C の増加につれて抗張力は大きくなるが伸、絞、衝撃値は低下する。

次に Fig. 10 は 1050°C 空冷、750°C×2h 焼戻後 600~850°C×24h 焼戻後常温でシャルピー試験を行った結果で 600°C×24h ではやゝシャルピー衝撃値の低下が認められるが 700, 750°C では脆化は認められない。800°C 焼戻の場合低 Si のものは Ac 点をこえるために衝撃値が低下する。

III. 結 言

以上 C 0.8%, Si 2%, Cr 20%, Ni 1.5% を基本成分として Si, Ni, C, Cr をそれぞれ変化させて試料

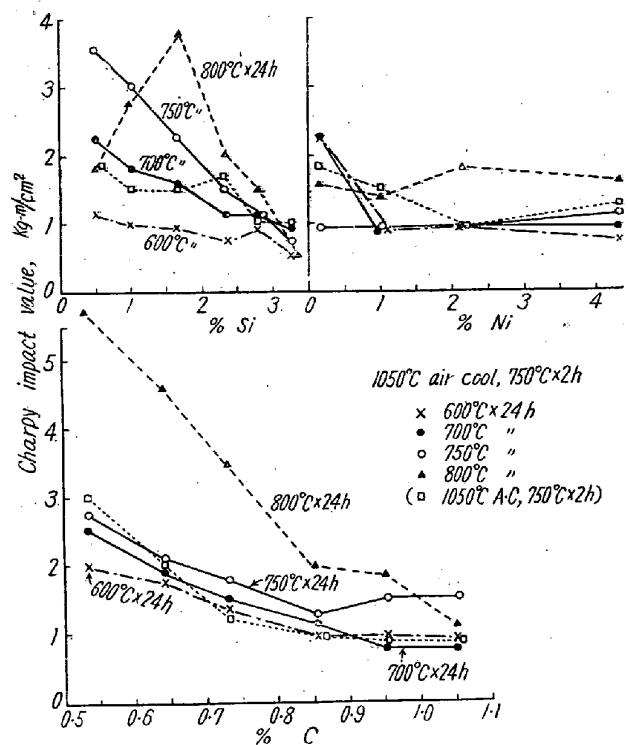


Fig. 10. Effect of on the impact value long-time tempering

をつくりこれら合金元素の影響を調査したが、これらの結果を要約すれば次の如し。

- (1) 変態点は Si および Cr によつて急激に上昇し Ni 添加によつて低下する。Ms 点は Si, Ni, C の多くなるにつれて低下する。
- (2) 硬化能は Ni 添加によりいじりしく向上した Si の多くなるにつれて低下する傾向を有する。恒温

変態曲線はパーライト段階のみの“C”型を示し中間段階は認められない。

(3) 最高硬度は 1050°C 空冷で得られるが、Si および Ni が多くなると最高硬度の得られる焼入温度が低温側に移動する。また Si 3.3% および Cr 21% になると $\alpha + \gamma + \eta$ 区域が高温にまで存在するため、充分硬化しなくなる。

(4) 残留オーステナイトは Ni および C の多くなるにつれて急激に増加し、Si もまた 2.8% までは残留オーステナイトを増加する。この残留オーステナイトは焼戻によつては 500°C までは安定で、550°C で急激に分解する。

(5) 焼戻軟化抵抗は Si 添加によりいちじるしく大となりまた Ni, C もこの軟化抵抗を大にする。

(6) 常温および高温の機械的性質については、Ni が 2% 以上になると抗張力は増大するが衝撃値を低下し、また C の多くなるにつれて抗張力は大となるが伸、絞、衝撃値は低くなる傾向を有す。

終りに本研究の発表を許可された石原工場長に敬意を表すると共に実験の一部を担当された外岡耀係員に謝意を表します。(昭和 31 年 11 月寄稿)

文 献

- 1) Metals Handbook (1943) p. 563
- 2) J.H.G. Monypenny Stainless iron and Steel' p. 38
- 3) 武田, 永井, 日口: 日本金属学会講演概要 (1954) 4 月

MT 磁石の工業化に関する実験 (I)

合金成分および添加元素の影響

三 島 徳 七*・牧 野 昇**

STUDIES ON INDUSTRIALIZATION OF "MT" PERMANENT MAGNET (I)

(On the Chemical Composition and Additional Elements)

Tokushichi Mishima and Noboru Makino

Synopsis:

Today, applications of permanent magnet are increasing in various fields of industries. The magnet of excellent quality such as Alnico, contains a great quantity of rare materials such as Ni and Co. During the World War II, research of permanent magnet was concentrated on the discovery of substitutional alloy which possessed high coercive force without containing any rare metals. MT magnet was developed in the authors' laboratory. This magnet is Fe-Al-C ternary alloy and does not contain rare elements. It has magnetic properties nearly equal to a middle cobalt steel, and possesses comparatively high coercive force of about 200 Oersteds.

In this report, the result of basic experiments on optimum composition and effect of additional elements to MT magnet were described. First, the specimens of Fe-Al-C ternary alloys containing various different quantities of Al and C were prepared to detect their optimum composition. The experiment showed that these alloys presented the most superior magnetic properties in the region of $8.0 \pm 0.2\%$ Al, $2.0 \pm 0.1\%$ C, and its residual induction became more than 6,000 Gauss, coercive force more than 200 Oersteds and energy product more than 0.45×10^6 Gauss-Oersteds. Moreover 13 kinds of metals including Si, Mn, Ni, Co, Cr, Sn, etc. were added to the basic ternary alloy, and their effects on the magnetic properties were investigated. Addition of small amount (0.5~2%) of Cu, Sn and Ni gave a good effect on magnetic properties. These elements, however, if added more than 3%, would come to unfavourable effect on the magnetic properties. It was appreciated from Fe-Al-C phase diagram of 1200°C section that the range of optimum composition lay approximately along a "tie line" in the γ field closed by $\gamma + K$ or C field.

* 東京大学名誉教授, 工博 ** 株式会社東京計器製造所, 磁鋼製造部, 工博