

## 高 N-19Cr-8Ni 系弁用鋼の研究\*

(故)山中直道\*\*・日下邦男\*\*\*・北原正信\*\*\*

## Effect of Various Elements on Properties of High N-19Cr-8Ni Valve Steel.

Naomichi YAMANAKA, Kumio KUSAKA and Masanobu KITAHARA

## Synopsis:

In order to prolong the life and to strengthen mechanical properties of exhaust valves made of high-N-19Cr-8Ni valve steel which was widely used for automotive industry, the authors investigated the influence of C, Si, Ni, W, Mo, V, Nb, Cu and N on various properties of this valve steel. Some properties measured were hardness-change by solution treatment, aging and cold working, mechanical properties at room and elevated temperatures, rupture strength, magnetic permeability, oxidation resistance in the air at elevated temperature and corrosion resistance to liquid PbO at 1000°C.

The experimental results obtained were as follows:

(1) The as-quenched and the as-aged hardnesses, the yield and the tensile strength at room temperature and the rupture strength were increased, but the impact strength were decreased with C contents.

(2) With the alloy containing 0.37-3.19% Si, as the Si was increased, the hardness after solution treatment, the tensile strength at room temperature and the oxidation resistance were increased. Especially the oxidation resistance in air at elevated temperature was excellent with the alloy containing 2-3% Si. The as-aged hardness, the impact strength and the corrosion resistance to liquid PbO were decreased with the alloy containing more than 1% Si.

(3) The impact strength, the rupture strength and the tensile and yield strength at elevated temperature were increased by addition of Ni more than 8%.

(4) When the carbide-forming elements such as W, Mo, and Nb were added, the hardness, the mechanical properties and the rupture strength were increased, but the impact strength was decreased. When the sum of W+Mo contained were more than 1% or when Nb added was more than 0.5%, the strength at room temperature was decreased, but the rupture strength was enhanced by addition of these elements. The hardness and the strength were decreased by V addition.

(5) The hardness and the strength were decreased, but the rupture strength was definitely increased by Cu addition.

(6) When about 0.3% N was added, the hardness as solution-treated and the strength at room and elevated temperatures were extremely improved.

## I. 緒 言

最近自動車工業の発達とともに自動車エンジンは高オクタン価のガソリンを高圧縮比で使用する傾向になってきたために作動温度の上昇、排気ガス中の腐食性物質の増加などの結果を招き、特に排気用バルブの寿命が低下する傾向を生じてきている。そこで弁用鋼としては耐熱耐食性はもちろん、高温強度、常温抗張力の優れたものが必要とされ、性能向上のために多くの研究<sup>1)~4)</sup>がなされており、種々の添加元素が考慮されている。特に窒素を添加したオーステナイト系弁用鋼が注目され、今日わ

が国でもこれらの研究が発表されているが、弁用鋼としての資料は比較的少い。著者らは 19Cr-8Ni 系のオーステナイト系弁用鋼に窒素を添加するとともに、その他の各種元素をこれに添加し、性質に与える影響について調査を行なった。すなわち C 0.40%, Si 3.0%, Cr 19%, Ni 8%, N<sub>2</sub> 0.2% を基本成分とし、C, Si, Ni, N, 量を変化させるとともに、W, Mo, W+Mo, V,

\* 昭和33年4月本会講演大会にて発表

\*\* 特殊製鋼株式会社研究所 工博

\*\*\* 特殊製鋼株式会社研究所

Nb, Cu などを添加してその影響を調べた。

試料は 35 kVA の高周波誘導炉で 7 kg の鋼塊を溶製し、これを 16mm  $\phi$  に圧延して使用した。N 添加は N 1.5% を含む窒化クロームを使用し、この際の N<sub>2</sub> の歩留は約 50% であつた。Table 1 に化学成分を示す。表中  $\Sigma$ N 量は 1:1 HCl に対して sol. N と insol. N との合計であるが、これらの試料においては sol. N が大部分で insol. N はきわめて少く、0.01% 以下である。

## II. 実験結果

### (1) 溶体化硬度

10  $\phi$   $\times$  10 mm の試片を用い、溶体化温度を 1050°C, 1100°C とし 30 mn 保持後油冷した場合の硬度と各種添加元素との関係を Fig. 1 に示す。一般にオーステナイト鋼においては溶体化温度を上昇させると硬度は低下するが、この場合も同様で 1100°C の溶体化硬度は 1050°C の場合より HRC 3~5 程度低い。

次に各種添加元素の影響は C 量の増加によつて硬度は上昇し、1000°C では C 0.25% から 0.45% に増加すると HRC 5 程度の硬度増加を示す。1100°C 溶体化では C 0.3% までは急激な硬度増加を示すが、0.3% 以上ではあまり変化しない。Si の増加も硬度を上昇させる。Ni 量はこの範囲の変化ではあまり顕著な硬度変化は認められない。W および Mo の添加も溶体化硬度を増加させる。W と Mo を同時添加させた場合も 1000°C では添加量の増加にしたがつて硬度増加を生ずる。V は W, Mo などとは逆に添加量を増すと溶体化硬度を減少させる。Nb は 0.5% までの添加では硬度は増加するが、0.5% 以上に増加させると逆に硬度は低下する。V および Nb は鋼中で安定な炭化物窒化物を形成し、溶体化処理によつて素地中に溶け込み難く、特に添加量の増加によりこの傾向は増加し、素地中の C 量を減少させるために溶体化硬度の低下を生ずるものと思われる。V は特にこの傾向が著しく、次項 Fig. 2 の時効による析出もきわめて遅いことからこれは推定しうる。Cu の添加量を増す

Table 1. Chemical compositions of steels tested.

No.	Chemical compositions (%)												
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	W	Mo	V	Co	Cu	$\Sigma$ N <sub>2</sub>
CRN-1	0.24	3.46	1.25	0.012	0.007	8.08	19.57	—	—	—	—	—	0.20
-2	0.30	3.19	1.29	0.012	0.007	8.14	19.74	—	—	—	—	—	0.20
-3	0.39	3.38	1.09	0.010	0.002	8.06	19.68	—	—	—	—	—	0.22
-4	0.47	2.58	1.17	0.013	0.009	7.95	19.56	—	—	—	—	—	0.22
-5	0.39	0.37	1.01	0.011	0.007	8.10	19.36	—	—	—	—	—	0.33
-6	0.39	1.10	1.09	0.011	0.006	8.20	19.85	—	—	—	—	—	0.32
-7	0.49	1.81	1.24	0.018	0.008	7.80	19.13	—	—	—	—	—	0.21
-8	0.42	2.25	1.18	0.013	0.007	8.24	19.40	—	—	—	—	—	0.23
-9	0.37	3.12	1.23	0.017	0.006	9.73	19.45	—	—	—	—	—	0.20
-10	0.35	3.49	1.03	0.014	0.006	8.19	19.83	1.55	—	—	—	—	0.22
-11	0.39	3.52	1.04	0.017	0.008	8.12	19.59	3.31	—	—	—	—	0.24
-12	0.37	3.41	1.16	0.014	0.008	8.18	20.00	—	1.50	—	—	—	0.27
-13	0.41	3.36	1.15	0.021	0.004	8.16	20.03	—	3.06	—	—	—	0.20
-14	0.41	3.61	1.33	0.014	0.014	8.09	19.40	0.58	0.46	—	—	—	0.22
-15	0.37	3.57	1.09	0.016	0.006	8.12	19.42	1.90	1.50	—	—	—	0.26
-16	0.40	3.55	1.01	0.014	0.003	8.37	20.60	—	—	1.14	—	—	0.27
-17	0.37	3.54	0.90	0.014	0.004	8.26	20.06	—	—	2.14	—	—	0.16
-18	0.38	3.52	1.03	0.010	0.002	7.18	20.06	—	—	—	0.45	—	0.24
-19	0.38	3.38	1.28	0.008	0.004	8.24	19.79	—	—	—	1.19	—	0.25
-20	0.40	3.10	1.20	0.010	0.014	8.36	19.52	—	—	—	—	2.05	0.21
-21	0.40	2.93	1.18	0.012	0.005	8.47	19.35	—	—	—	—	3.04	0.19
-22	0.42	2.86	1.34	0.020	0.013	8.10	19.31	—	—	—	—	—	0.034
-23	0.39	3.39	1.31	0.010	0.008	8.00	18.61	—	—	—	—	—	0.150
SEH-4	0.40	1.88	0.50	0.027	0.014	14.14	14.86	2.68	—	—	—	—	—

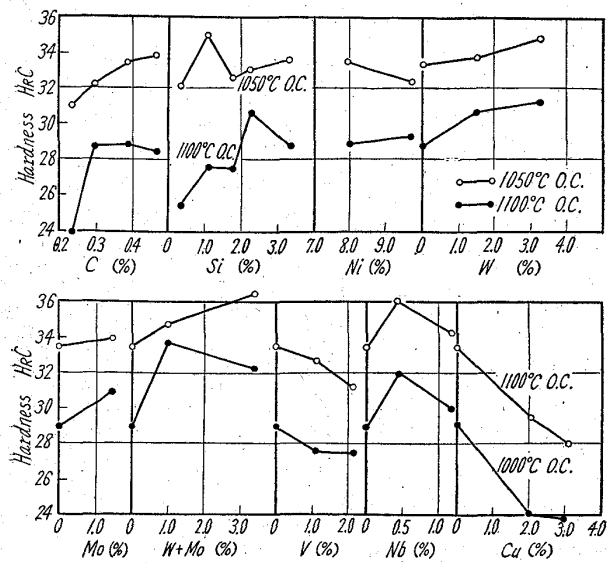


Fig. 1. Effect of various elements on the quenching hardness.

と硬度は急激に減少する。

(2) 時効硬度

次に 1100°C, 1150°C の各温度で 30 mn 保持後油冷した試片を 750°C で 2~100h 時効した場合の硬度変化と合金元素との関係を Fig. 2 に示す。一般に溶体化温度の高いものは溶体化硬度も低いとともに短時間の時効処理による硬度上昇は少いが、長時間時効によつて硬度上昇を示すが、溶体化温度の低いものは比較的短時間で過時効の傾向を持ち短時間で硬度の減少を示す。これは合金元素によつて相違はあるが、溶体化処理温度の上昇によつて炭化物、窒化物などは多量に素地中に溶解し、その結果、時効によりこれら析出量も多いと同時に析出するための時間も長時間を要するためと思われる。

時効による硬度は 100h 時効までは C 量の高いものが一般に高い。C 量の低いものでは溶体化温度が低いと短時間で過時効の現象を生じ、硬度は低下するが、溶体化温度を上げるとこの傾向は少くなる。C 量の多いものは溶体化温度が低くても比較的過時効を生じにくく、硬度低下は 100h 時効でもほとんど認められない。溶体化温度を上げると時効による硬度増加も大きくなる。これは C 量の増加によつて顕微鏡的にも炭化物量の増加が明かである。Si 量を減少させると時効時間の短いときは時効による硬化を遅れさせ傾向があるが、時効時間を長くするに従つて急激に硬度を増す。特に高温で溶体化したものはこの傾向が大きく、Si 0.37% の少ないもので 1150°C 溶体化したものでは 40h 時効で最高 HRC 33 以上の硬度に達する。これは後述するごとく、Si 量の増加によりオーステナイトは不安定となり、高温溶体化

によつて組織の一部に  $\alpha$  相の発生も考えられ、時効の際にこの  $\alpha$  相中に特に炭化物などの析出が生ずる結果と考えられる。W および Mo の添加は時効後の硬度を増加させると同時に長時間時効が有効で、750°C, 100h 程度の時効でも硬度はなお増加し、他の添加元素に比較して最も高い硬度を示す。これは W, Mo などの炭化物が時効によつて有効に析出するためと思われる。一方 V の添加は時効による硬度増加がきわめて遅く、1100°C 溶体化では 20h 以上の時効を行わないと硬度増加はほとんど認められない。また 1150°C 溶体化のものは 40h 以上の時効でも硬度増加はきわめて少ない。これは前項でも述べたごとく、V 炭化物、窒化物の素地中への難溶性に原因があると思われる。Nb 0.45% の添加では溶体化温度が低いと時効による硬化はあまり顕著に生じない。溶体化温度を上げて 1150°C 程度にするとこの傾向は改善され、時効時間とともに硬度も増加し、W, Mo などと同様な傾向を示す。1100°C 溶体化したものは 6h 程度の時効で最高硬度に達するが、1150°C 溶体化のものでは 40h 時効で最高となり、さらに時間が経ても硬度低下が認められない。

これは Nb 炭化物、窒化物などが V の場合程でないにしても類似した性質をもつためと考えられる。Cu の添加はこれがオーステナイトの安定剤として働くためか 1100°C 溶体化したものでは時効による硬度変化はほとんどない。1150°C の場合には標準成分のものと同様な時効硬化をおこすが硬度はやや低い。

(3) 冷間加工の影響

弁製造の場合には一般に成型に冷間引抜などの工程を経るので、冷間加工による硬度変化をみるために 1050°C 油冷後常温引張試験で破断した試片の断面収縮率と硬度

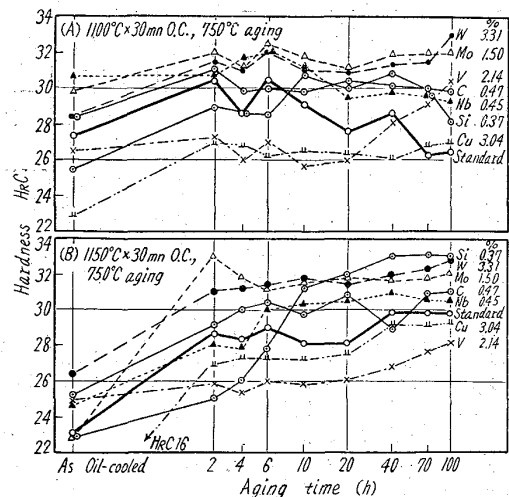


Fig. 2. Hardness change due to aging treatment.

との関係を求めた。さらに冷間加工後 500°C で 30mn 加熱した場合の硬度変化も求めた結果を Fig. 3 に示す。

オーステナイト鋼の冷間加工に硬化の現象は加工によつて生ずる歪および相変態、すなわち  $\gamma \rightarrow \alpha$  変態などによつて説明されている。この相変態について調べるために圧縮加工と導磁率の変化とを調査した。まず 1050°C 油冷のままでは、V 1.2% 添加したものは  $\mu = 1.2$ 、V 2% 添加したものでは  $\mu = 3$  程度となり、V の多量添加によりオーステナイト組織中に  $\delta$  フェライトの存在がすでに確かめられる。また 8×10mm 断面、10mm 高さの試片を冷間で 9mm 高さに圧縮すると、N 量の少ないものは  $\mu = 1.25$  程度まで上昇し、N がオーステナイトの安定剤として働いていることを示し、また Ni の低いものもの  $\mu$  の値を増すことから同様の作用が認められる。さらに高さを 8.5mm に圧縮した場合でも Ni 9.7% のもの、Cu 添加したもの、Si の低いものでは  $\mu$  の変化はほとんど無く、N、Cu、Ni などのオーステナイト安定化元素の多いものおよび Si、V などフェライト生成元素の少ないものではオーステナイトが安定で冷間加工によつても  $\gamma \rightarrow \alpha$  の変態が行われ難いことを示している。

つぎに各種添加元素の硬度に与える影響をみると、C および Si の場合は添加量の増加によつて溶体化硬度も高いが、断面収縮率の増加によつて硬度も増加し、図中の標準成分のものとはほぼ平行に増加する。W、Mo、W+Mo などの添加も C、Si と同様で標準成分のものとはほぼ同様な増加を示す。しかし標準成分のものより Hv 10~30 程度高い。V を 1.0% 程度添加したものは断面収縮率と硬度はほぼ比例して直線的な硬度増加を示す。

つぎに上記の冷間加工材の中標準成分のものをさらに 500°C で 30mn 焼戻した場合、冷間加工部分は焼鈍硬化の現象を生じ、硬度上昇を起す。硬度上昇は、断面収縮率の大きいものほど大きく、硬度増加率は断面収縮率 10% で約 7%、20% で約 12% を示す。この原因については種々の研究から焼鈍硬化理論<sup>6)</sup>が与えられているが、当鋼種では加工によるオーステナイトの分解のみでなく、N の含有などにより硬化の機構は複雑と思われる。しかし subboundary の形成、冷間加工による相変態の歪時効的な働きなどによつて硬化するものと思われる。

#### (4) 常温機械的性質

1050°C で 30mn 加熱後油冷した試片について常温で引張試験をした結果を Fig. 4 に、衝撃試験を行った結果を Fig. 5 に示す。降伏点は 0.2% 永久変形点をとつた。

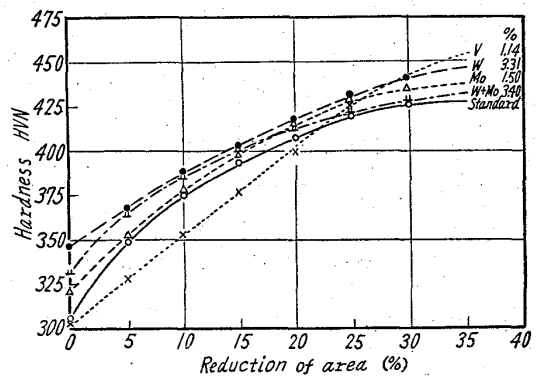


Fig. 3. Hardness change due to cold working.

C 量の増加によつて抗張力、降伏点は増加するが、伸びおよび紋りは低下する。とくに C 0.4% までの低下は著しい。衝撃値も C 量の減少とともに急激に低下し、C 0.25% から 0.4% に減少すると、11 kg/cm<sup>2</sup> から 5 kg/cm<sup>2</sup> に衝撃値も低下する。Si は 1~2% 程度の添加で抗張力、降伏点は最高となり、抗張力 110 kg/mm<sup>2</sup>、降伏点 73 kg/mm<sup>2</sup> を示すが、Si 量がさらに増加すると逆に減少する。伸び、紋りは Si 量の増加によつて減少する。衝撃値は Si 1.0% までは急激に低下し、Si 1.0% で 4 kg/cm<sup>2</sup> 程度となるが、Si 1.0% 以上ではあまり変化しない。Ni 量の増加は抗張力、降伏点ともに減少させるが、伸び、紋りは増加させる。衝撃値は Ni 量の増加とともに上昇する。W、Mo も添加量を増すと抗張力、降伏点は増加させるが、1.5% 以上の添加はあまり有効とは思えない。伸び、紋りは W、1.5% 以上で Mo では少量添加でも減少する。W 1.0% までは衝撃値はやや高いが、1.0% をこすと衝撃値は低下する。Mo では添加量の増加にしたがって衝撃値も低下する。W と Mo を同時に添加した場合、合計添加量が 1% までは抗張力、降伏点ともに増加し、1% 前後で最高に達する。さらに添加量を増すと抗張力、降伏点は減少する。伸び、紋りも 1% 以上の添加によつて減少する。衝撃値は W+Mo の添加量の増加にしたがい減少する。V の添加は硬度とともに抗張力、降伏点を急激に減少させ、同時に衝撃値も減少させる。しかし伸び、紋りはほとんど変化しない。Nb は 0.5% 添加で抗張力、降伏点は最高に達し抗張力 110 kg/mm<sup>2</sup>、降伏点 71 kg/mm<sup>2</sup> に達するが、さらに添加量を増すとともに減少する。衝撃値および、伸び、紋りは Nb 量による変化はあまり認められない。Cu の添加は抗張力、降伏点ともに急激に減少させるが衝撃値の変化はあまり認められない。伸び、紋りはやや増加する傾向を示す。N 量に変化をみると、N の添加は抗張力、降伏点の増加には非常に有効で、その増加率も大きい。N 0.034% から 0.32% まで増すと抗張力は

87 kg/mm<sup>2</sup> から 108 kg/mm<sup>2</sup> に、降伏点は 50 kg/mm<sup>2</sup> から 73 kg/mm<sup>2</sup> と急激に増加し、常温の機械的性質を向上させるのに有効な成分であることが認められる。しかし伸び、絞り は N 量 0.15% までは急激に減少するが、それ以上ではやや増加の傾向を示している。衝

撃値は N 量 0.15% 程度でやや高い値を示すが増加量はあまり大きくない。

以上この鋼種の常温機械的性質を従来多く使用されている SEH-4 に比較すると標準成分のもので抗張力は 80 kg/mm<sup>2</sup> が 106 kg/mm<sup>2</sup> に、降伏点は 45 kg/mm<sup>2</sup> が 70 kg/mm<sup>2</sup> と非常に高いことを示している。伸び、絞り、衝撃値は減少している。

(5) 高温機械的性質

1050°C で 30 mm 加熱後油冷した試片を 750°C で高温引張試験およびシャルピー試験を行なった結果を Fig. 6, Fig. 5 に示す。

抗張力、降伏点におよぼす C 量の影響はあまり顕著ではないが、抗張力は C 量の増加によってやや減少の傾向がある。伸び、絞り は C 量 0.4% 程度で最も大きい。衝撃値は常温の場合より高い値を示すが、傾向は全く同様で C 量の増加にしたがつて急激に減少し、C 0.25% から 0.4% に増加すると衝撃値は約半分になる。Si 量の増加による影響は衝撃値以外はあまり顕著でない。衝撃値は Si 1.0% までは急激に減少するが、1.0% 以上ではあまり変化しないと思われる。Ni の増加量は抗張力降伏点をやや増加させるとともに伸び、絞りも向上させる。また衝撃値の増加も顕著で、高温強度の増加には有効な添加元素である。W および Mo の添加は抗張力、降伏点の増加が著しく、伸び、絞りも増加する。この傾向は Mo の添加の場合に著しいが、W では 1.0% 以上の添加はむしろ有害で抗張力、降伏点ともにやや減少の傾向を示す。衝撃値は W 1.0% までは増加するが 1.0% 以上では減少の傾向を示す。Mo は 1.5% 添加でも衝撃値は低下する。W+Mo の同時添加では 1.0% までは抗張力、降伏点ともに増加するが、1.0% 以上の添加はあまり有効でなく、むしろ減少の傾向を示す。伸び、絞り は逆の傾向を示す。衝撃値は添加量を増すにしたがつて急激に減少する。W+Mo 3% 添加で衝撃値は約半減する。V の添加は急激な抗張力、降伏点の減少の傾向を示し、2% 添加では抗張力は 44 kg/mm<sup>2</sup> から 26 kg/mm<sup>2</sup> に低下する。伸び、絞り は逆に添加量の増加により増加する。衝撃値も同様で添加量の増加によつて減少する。Nb の添加により抗張力、降伏点は増加の傾向を示すが、伸び、絞り は低下する。衝撃値はほとんど変化がない。Cu を添加すると抗張力、降伏点は減少の傾向を示すが、伸び、絞り は急激に減少する。衝撃値もやや減少の傾向を示す。N を添加すると常温の場合同様抗張力、降伏点ともに増加する。とくに 0.2% 以上の添加によるこれらの増加は著しい。N 0.3% 添加により抗張力は添加しないものに比較して 39 kg/mm<sup>2</sup> から 52

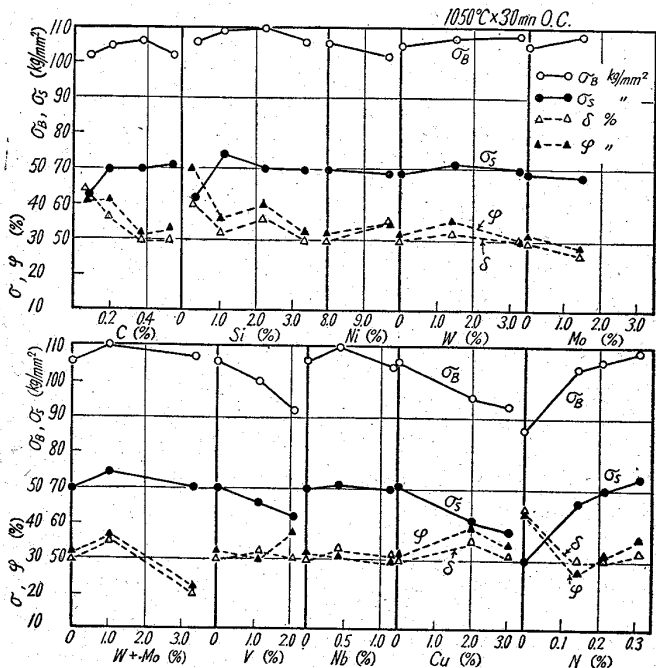


Fig. 4. Effect of various elements on the mechanical properties at room temperature.

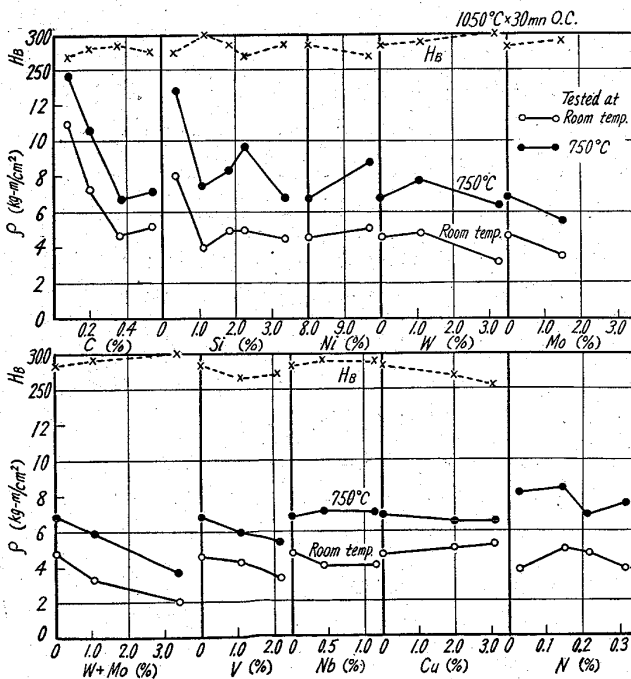


Fig. 5. Effect of various elements on the impact value at room temperature and at 750°C.

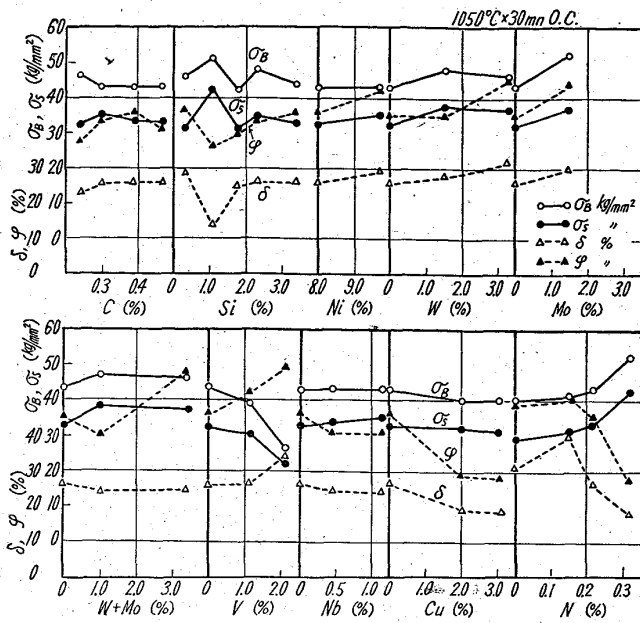


Fig. 6. Effect of various elements on the mechanical properties at 750°C.

kg/mm<sup>2</sup> に、降伏点は 28 kg/mm<sup>2</sup> から 43 kg/mm<sup>2</sup> に増加する。N添加量は 0.15% 以上になると伸び、絞り、衝撃値はN添加によつてやや減少の傾向があるが、常温、高温抗張力、降伏点がN添加によつて飛躍的に向上することは注目値する。

以上の結果を常温の場合と同様SEH-4に比較すると、抗張力は 38 kg/mm<sup>2</sup> が 44 kg/mm<sup>2</sup> に、降伏点は 23 kg/mm<sup>2</sup> が 34 kg/mm<sup>2</sup> と相当に高い値を示すことが認められる。しかし伸び、絞り、衝撃値などはやや低い値を示している。

(6) ラプチュア試験

1150°C で 1h 加熱後水冷し、700°C で 32h 時効した 9φ×50mm の試片を用いて、650°C で 22 kg/mm<sup>2</sup> および 25 kg/mm<sup>2</sup> の荷重でラプチュア試験を行なつた結果を Fig. 7 に示す。

試験荷重 22 kg/mm<sup>2</sup> の場合は 25 kg/mm<sup>2</sup> に比較して破断時間は大きく、伸びは非常に大きな値を示す。しかし添加元素による影響はいずれも同様な傾向を示している。

C量は 0.4% までは破断時間はあまり変化しないが、0.4%以上では破断時間は非常に伸びる。Siは 1~2.5% の添加で破断時間が長く、荷重 22 kg/mm<sup>2</sup> では Si 1.10% で 196h に達する。しかし Si 2.5% 以上の添加は破断時間を急激に減少させ、Si 3.2% では約 12h で破断する。伸びは Si の増加によつて増す傾向を示す。Ni の増はラプチュア強度の増加には有効で量を 8% から 9.7% に増すと破断時間は 2~2.5 倍の増加

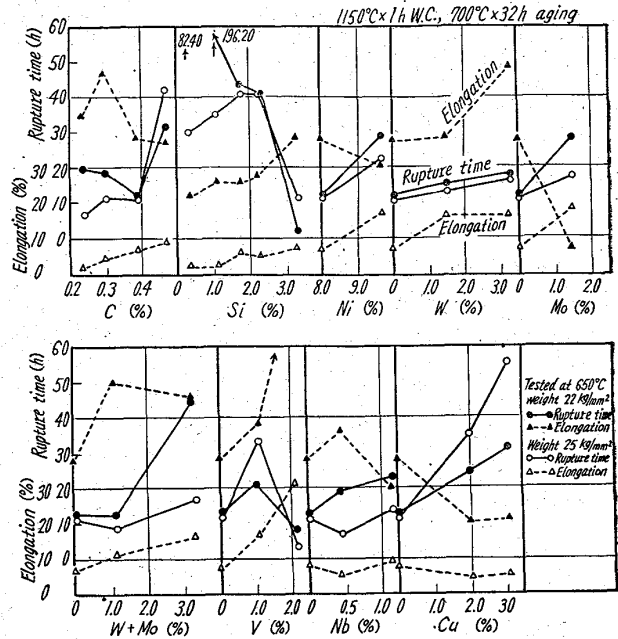


Fig. 7. Effect of various elements on the rupture strength.

が認められる。W および Mo の添加もラプチュア強度の増加に有効で破断時間は増加する。しかし W と Mo とを 1.5% 程度同量添加した場合を比較すると Mo の添加の方が一層有効と思われる。W と Mo を同時添加した場合、1%以上では破断強度を急激に増し、荷重 22 kg/mm<sup>2</sup> では 3% 添加によつて添加しない場合に比較して約 4 倍の破断時間の増加を示す。添加量の増加により伸びも増加する。Vは 1%増加では破断時間は添加しない場合に比較して 2~3 倍に増加し、最高に達するが 1%以上の添加によつて破断時間は急激に減少する。伸びは V の添加量の増加とともに急激に増加する。Nb の添加もラプチュア強度の増加に有効で、添加量の増加によつて破断時間も延長される。Cu の添加により破断時間は急激に増加し、3% 添加した場合には添加しない場合に比較して、荷重 22 kg/mm<sup>2</sup> で約 3 倍 25 kg/mm<sup>2</sup> で約 5 倍の破断時間となる。伸びは Cu の添加につれて減少する。

(7) 酸化試験

排気バルブは高温排気ガスによつて酸化および腐食を受けるが、実験室的には高温大気による酸化試験などの方法がとられる。大気中の酸化試験として、1050°C 油冷材から 12φ×40mm の試片を作り、04ペーパー仕上ののち、1000°C、1100°C の管状電気炉中で 24h 加熱して酸化増量を測定した結果を Fig. 8 に示す。

図で見られるごとく、1100°C で酸化した場合は 1000°C に比較して酸化増量に約 2 倍程度増加しているが、Si 添加の場合はこの差が非常に少ない。

C量による影響はあまり顕著でないが、C量の増加はやや酸化増量を増す傾向がある。Siの添加が耐酸化性に与える影響は最も大きく、Si添加量の少ないものは酸化増量も極めて大きく、Si 0.37%では1000°Cで6.5mg/cm<sup>2</sup>、1100°Cで16.2mg/cm<sup>2</sup>程度の増量を示すが、Si 3.2%では1000°Cで0.5mg/cm<sup>2</sup>、1100°Cで0.6mg/cm<sup>2</sup>に減少する。この結果からも明かなごとくSiの添加は耐酸化の向上にきわめて有効であり、1%以上の添加により酸化増量は急激に減少する。1%以上の添加による酸化増量の減少は比較的少ない。Niはこの範囲の変化では増量に顕著な変化はない。WおよびMoの添加によつても酸化増量はあまり変化しない。W+Moを同時添加すると、酸化増量はやや増加するが、あまり顕著ではない。Vも同様でV添加量による変化はあまり顕著ではないがやや添加量の増加によつて増量が増す。NbもVと同様で添加量が多くなると増量も増す。Cuの添加の場合もほぼ同様な傾向を示し、1100°Cの場合にはやや明瞭にCu添加量の増加が酸化増量の増加を示すようである。

以上の結果をSEH-4に比較すると、本鋼種の基本成分のものでは1000°Cで増量はSEH-4の約1/2、1100°Cで約1/8程度で、本鋼種が耐酸化性では従来のSEH-4に比較して極めて良好であることを示している。

次に上と同様な試片を用い、1000°Cの管状炉中で1hの酸化空冷を繰返し25回ごとに酸化増量を測定した結果をFig. 9に示す。

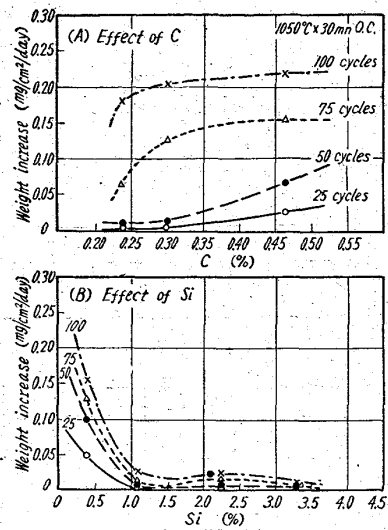


Fig. 9. Effect of C and Si on the oxidation resistance under repeated cycles of heating to 1000°C and cooling.

酸化回数を多くすることによつて増量は増加するが、C量の変化、Si量の変化によつて増加の傾向がそれぞれ異なる。C量の変化による増量の変化については前の実験ではあまり顕著でなかつたが、この実験で繰返し酸化を行なうことによつて比較的是つきりした影響が明になる。C量の増加は酸化増量を増加させるが、繰返し回数が増くなるとこの傾向は少なくなり、100回の酸化を繰返すとほとんど影響は認められず、増量は傾斜の緩やかな直線状となる。Si量1.0%以下では酸化増量は極めて大きく、繰返し回数を増すと、Si1.0%以下では急激に酸化増量を増し、耐酸化性の少ないことを示すが、Si1.0%以上添加すると酸化増量は急減し、繰返し回数を増しても酸化増量は少ない。Si量は1%以上に増加させても増量はあまり変化せず、結局Si量は1%以上の添加で高温大気による酸化抵抗は増大し、過大にSiを添加することは有効でないことを示している。Si0.5%から1%に増加すると酸化増量は約1/5程度に減少する。

(8) 溶融 PbO による腐食試験

排気ガス中にはPbOをはじめPbの化合物が含まれ、高オクタン価のガソリンを使用すればこの化合物の量も増すことが知られている。Pbの化合物は弁用鋼に高温腐食の作用をもっているため次のごとき実験を行なつた。

1050°Cから油冷した試片10φ×40mmのものを04ペーパーで仕上げ、1000°Cの溶融PbO中に約10mm浸漬させ、その腐食減量を測定した結果をFig. 10に示す。

C量の増加によつて腐食減量はやや増加の傾向を示

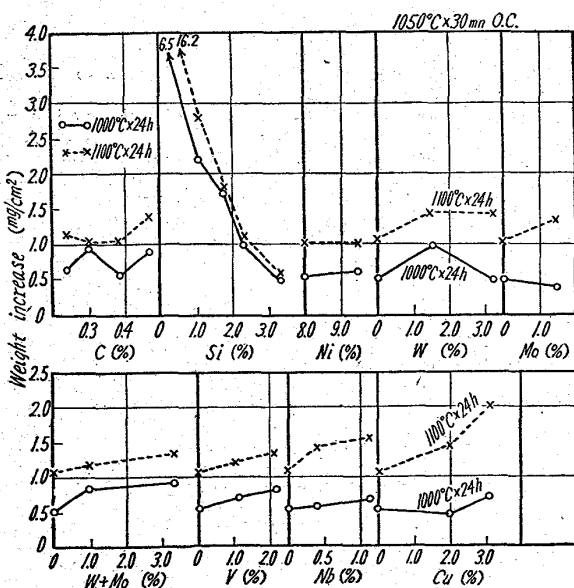


Fig. 8. Effect of various elements on the oxidation resistance in air at 1000°C and 1100°C.



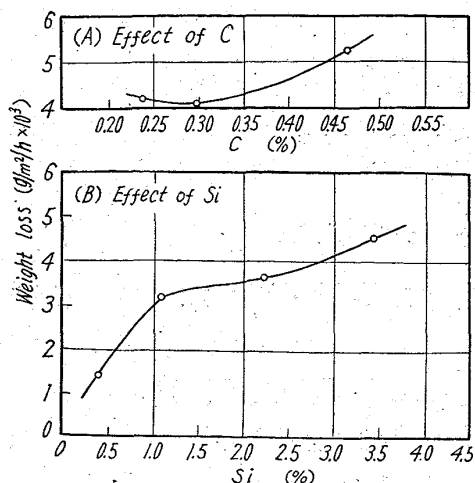


Fig. 10. Effect of C and Si on the corrosion resistance to liquid PbO at 1000°C.

す。Si 量による影響をみると、1% までは急激に腐食減量を増し Si 0.5% から 1% に増加すると約 2 倍の減量増加が認められる。Si 1% 以上に増加する場合にも Si 1% 以下ほどではないが、ゆるやかな増加が認められる。この傾向は他の鋼種にも認められ、Si が高温 PbO に対する耐食性に極めて悪い影響を与えることを示している。特に 1% 以上の添加ではこの傾向が著しいことが認められる。

### III. 結 言

以上 C 0.4, Si 3.0, Mn 1.2, Ni 8.0, Cr 19.0, N 0.2% を基本成分した弁用鋼に C, Si, Ni, N 量を変化させるとともに、W, Mo, W+Mo, V, Nb, Cu

を添加した場合について種々の実験を行なった結果次のことが認められた。

(1) N の添加によって常温および高温の強度は著しく改善され、ラプチュア強度も増加することが認められた。

(2) Si の添加は高温大気に対する耐酸化性の改善には極めて有効であるが、排気ガス中の PbO に対する耐食性は 1% 以上の添加で悪くなることが明らかになった。

(3) W, Mo の添加は常温および高温の強度を高めるのに有効で、W+Mo の同時添加も少量の添加で強度の向上が認められる。

(4) V の少量添加はラプチュア強度の増加に有効であり、Nb の添加もラプチュア強度を高めることが認められる。  
(昭和36年9月寄稿)

### 文 献

- 1) M. J. TAUSHEK: *Steel*, Feb. 18 (1957), p. 163~172
- 2) C. H. ALLEN and M. J. TAUSHEK: *Automotive Ind.*, 112 (1955) Jan., p. 52~55
- 3) A. R. SCHRADER: *SAEJ.*, 63 (1954), Mar., p. 29~31
- 4) T. M. ROHAN: *Iron Age.*, 176 (1955), Aug., p. 55
- 5) Z. S. MICHALEWICZ: *Metal Progress*, 69 (1956), p. 188
- 6) E. R. PARKER and T. H. HAZLETT: *ASM*, (1954), p. 30
- 7) E. R. PARKER and J. WASHBURN: *ASM*, (1955), p. 145