

た小林豊治氏に感謝申し上げるとともに、熱心に実験に従事した志賀正男、栗山光男の両君に謝意を表する。

文 献

- 1) RANKIN, SEGUIN: ASME, Paper No. 55-A-210
- 2) CONRAD, MOCHEL: Tr. ASME, 80(1958), p. 1210
- 3) WERNER, EICHERBERGER, HANN: Amer. Soc. Metals, 52 (1960), p. 376
- 4) 土屋, 谷藤, 山本: 神戸製鋼, 8 (1958), p. 63~91
- 5) 渡辺, 本間, 熊田: 鉄と鋼, 47 (1961), p. 1475
- 6) 熊田, 本間, 渡辺: 鉄と鋼, 48 (1962), p. 595
- 7) 熊田, 本間, 渡辺: 材料試験協会第11期講演会前刷 (1962), p. 77
- 8) JONES, NEWMAN, SACHS, BROWN: Amer. Soc. Metals, 47 (1955), p. 956

含 P 20Cr-11Ni-2Mo 系耐熱鋼の研究*

(含P弁用耐熱鋼の研究—I)

日下邦男**・大沢 恂***・鶴見州宏****・深瀬忠夫****

Study on 20Cr-11Ni-2Mo-0.2P type Heat-resisting Steel.

(Study on phosphorus-modified heat resisting steel for exhaust valves—I)

Kunio KUSAKA, Makoto OSAWA, Kunihiko TSURUMI and Tadao FUKASE

Synopsis:

Some austenitic heat resisting steels containing 0.2% phosphorus for exhaust valves have been evaluated by stress-rupture test at 650, 750 and 800°C, short time tensile test at room and high temperature, hot hardness test, lead oxide crucible test and scaling test. The addition of 0.2% phosphorus increases the precipitation hardening effect produced by carbide precipitation and results in marked improvement of rupture strength. The steel containing 0.3% C, 20% Cr, 11% Ni, 2% Mo, 0.2% P and 0.01% B has a good combination of strength and ductility, and is found suitable for heavy duty exhaust valves. (Received 6 June 1963)

I. 緒 言

排気弁用鋼としては、1) 高温において破壊や歪曲の起らないように十分な硬度と強度を有すること、2) 作動温度における酸化や腐食が少ないこと、3) 鍛造が容易であること、4) 溶接性が良好であること、5) 作動温度にくり返し加熱冷却されても変形や割れを生じないこと、6) 熱伝導率が大きく、また熱膨張係数が小さいことなどが要望される。これらの諸条件をすべて満足する鋼種は未だ見出されていないので溶接バルブを用いたり、ステライト溶着や窒化などを行なつて、これらにできるだけ適合するようにして使用されている。とくに最近自動車エンジン、二輪車エンジンともに高い圧縮比と高オクタン価のガソリンを使用する傾向にあり、これにともなつてエンジンの作動温度も高まり排気弁の寿命が低下するおそれが生じて来ているので、従来よりも高性能の耐熱鋼が要求されるようになった。

従来用いられていた JIS SEH 4 耐熱鋼は耐酸化性は

良好であるが、酸化鉛による高温腐食をうけやすく、高温強度も比較的低いので数年前より N を 0.4% 添加した 21-4N 鋼¹⁾ がこれに代つて盛んに使用されるようになった。21-4N 鋼は酸化鉛による高温腐食にたいしては非常に耐食性が良好であり、また高温強度も SEH 4 よりはかなり優れているが、常温における靱性とくに衝撃値が低く時時問題をおこすことがあり、また二輪車エンジンに用いるような径の細いものをつくる場合には硬くて冷間引抜が非常に困難となる。なお熱間硬度を高め腐食抵抗を増す目的でバルブ・シート面にステライト盛りを行なうことがあるが、21-4N 鋼は高 N のため気泡を生じやすく製品不良率が多い。これらの理由から著者らは 21-4N 鋼のように高 N を添加しないで、しかも 21

* 昭和37年4月本会講演大会にて発表

昭和38年6月6日受付

** 特殊製鋼株式会社, 工博

*** 本田技術研究所

**** 特殊製鋼株式会社研究所

-4N 鋼以上の性能を有する新しい排気弁用耐熱鋼の開発の必要性を認めた。

著者の一人は中級耐熱鋼の破断強度を高めるために数年前よりオーステナイト鋼にPを添加して、その影響を調べて来た⁴⁾が、Pの効果が非常に顕著であることがわかったので、このPとBとの複合添加を行なつて種々実験を行なつた結果、弁用耐熱鋼として優れた性能を有することが明らかとなつた⁵⁾ので、ここに報告する。

II. 供 試 材

供試材は高周波誘導炉による 100kg 鋼塊を約 70mm 角のピレットに鍛造後 30mm および 8mm の丸棒に圧延したものを用いた。供試材化学成分は Table 1 に示すごときものである。

Table 1 中の CRK22 は約 0.2% P と 0.01% B を含有する 20Cr-11Ni-2Mo 型のオーステナイト鋼である。CRK22S は真空溶解を行なつたものであり、CRK22A, B, C は大気溶解鋼である。CRK21 は 21-4N 型の高窒素オーステナイト鋼であるが、Si が 21-4N 鋼より高い。CRK21 および SEH 4 は CRK22 との性能比較のために用いた。また CRK220 は CRK22 の Si をとくに低くしたものである。

III. 実 験 結 果

(1) 硬度試験

時効硬化特性はバルブ鋼の常温および高温機械的性質を知るのに重要であるので Table 1 に示す鋼について溶体化温度を二種類にかえてその影響をみた。すなわち 1100°C および 1150°C に 1h 加熱して水冷したのち 700, 750 および 800°C にて 1000h まで加熱して硬度を測定した。

Fig. 1 は CRK22S についての時効硬化曲線である。上図は溶体化処理温度が 1100°C の場合、下図は 1150°C の場合で、700, 750 および 800°C において 100h

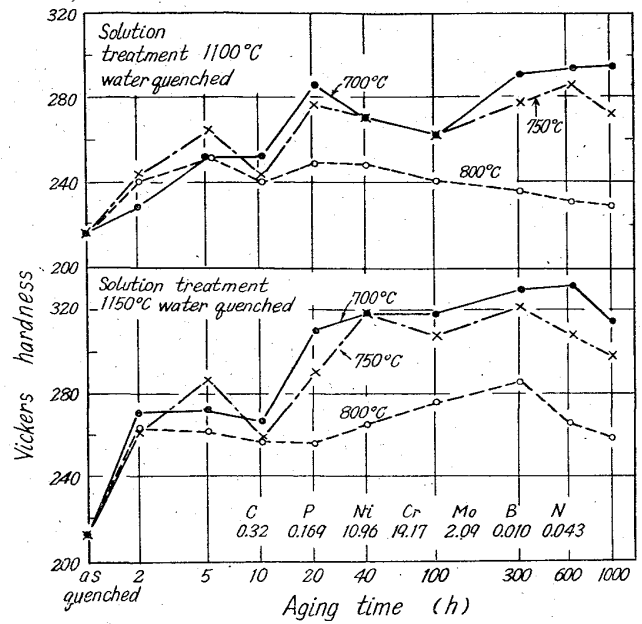


Fig. 1. Vickers hardness of CRK22S aged for logarithmic time intervals at temperature designated after solution treatments.

まで加熱したのちのビッカース硬度を示したものである。溶体化処理のままでは Hv 220 以下であり軟らかいが、700°C および 750°C 時効によつて急速に析出硬化を生ずるようになり、その硬度上昇は溶体化処理温度の高いほど大である。この時効硬度曲線には硬度の山が 2 つ現われ 2 つの主な反応が進行していることが考えられる。最初の反応は 10h の加熱で消失するが、これはまず 700~800°C に短時間加熱すると、微細な分散遷移相が形成されるが、加熱時間が長くなると微細な M₂₃C₆ 型炭化物がオーステナイト基地内および双晶、粒界にそつて析出するためであると考えられる。さらに時効を続けると粒界および粒内の炭化物が凝集し、過時効現象を示すようになる。オーステナイト鋼に P を添加すると、炭化物析出によつて生ぜられる時効硬化を増大させ、最高硬度が得られる時効時間が短縮される。

Table 1. Chemical composition of steels tested.

Steel No.	Chemical composition (%)										
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	B	N	W
CRK22S	0.32	0.62	1.00	0.169	0.011	10.96	19.17	2.09	0.010	0.043	—
CRK22A	0.33	0.87	1.07	0.153	0.029	11.63	20.03	2.17	0.009	0.080	—
CRK22B	0.35	0.63	1.16	0.173	0.017	11.23	19.15	2.10	0.034	0.074	—
CRK220	0.29	0.59	0.87	0.219	0.029	10.47	19.01	2.02	0.009	0.07	—
CRK220	0.30	0.22	0.84	0.177	0.020	10.90	19.89	2.15	0.009	0.08	—
CRK27	0.25	0.52	0.94	0.178	0.012	11.52	19.67	2.34	—	0.06	—
CRK21	0.51	0.60	9.50	0.024	0.009	4.23	21.24	—	—	0.36	—
SEH 4	0.45	1.97	0.50	0.022	0.005	13.40	14.14	—	—	0.07	2.55

CRK22S: Vacuum melted

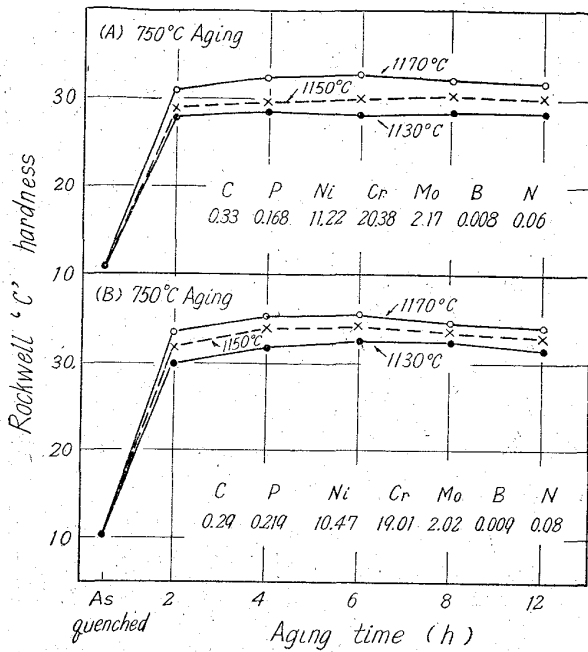


Fig. 2. Effect of solution treating temperature on the aging hardness of CRK22.

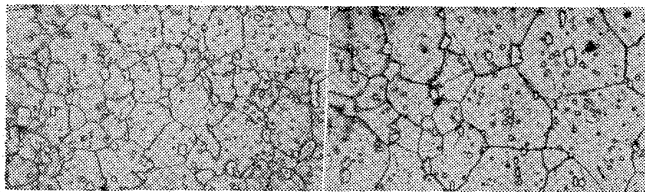


Photo. 1
1100°C x 1h W.Q.
750°C x 6h A.C.

Photo. 2
1150°C x 1h W.Q.
750°C x 6h A.C.
x300 (1/2)

Photo. 1 and 2. Microstructures of CRK22S aged at 750°C for 6h after water-quenching from 1100°C and 1150°C.

つぎに Fig. 2 は P 0.168 および 0.219% の CRK 22 の溶体化温度を 1130°C, 1150°C, 1170°C にかえた場合の 750°C 時効硬度曲線を示したもので、P の高いものの方が時効硬度が高いがいずれの場合も実用上は 6h 時効で充分であるといえる。

また Table 2 は CRK21 および SEH 4 の時効硬度測定結果を示したものである。Photo. 1 および Photo. 2 はそれぞれ CRK22S の 1100°C x 1h W.Q., 750°C x 6h および 1150°C x 1h W.Q., 750°C x 6h 時効後の組織を示す。

(2) 常温および高温機械的性質

室温のみならず高温においても強度ならびに硬度を保持することは、バルブ材料にとって重要なことである。作動中のバルブにはいろいろな形の永久変形が生ずるのであり、たとえば伸び、バルブ傘部のへたり、および摩耗、チップの摩耗などであり、これらのすべては望ましくないものでバルブの寿命を短くする。伸びとはバルブ・シート面からチップまでのバルブの長さが伸びることで、普通バルブの傘部の繰返し打撃によるへたりによって生ぜられる。この伸びの量を少なくするには高温強度の高いバルブ材料を選択すればよい。

Table 3 は CRK22, CRK21 の熱処理を種々に変えた場合の常温機械的性質を示したものである。表から明らかごとく、CRK22 は溶体化温度を高くすることによっていちじるしく機械的性質を向上することができる。CRK21 は降伏点が非常に高いが、伸び、絞りが高く、とくに衝撃値が 1 以下である。これに対して CRK 22 は降伏点 66kg/mm² に対して衝撃値は 4kg m/cm²

Table 2. Room-temperature hardness after aging at 700, 750, and 800°C, Solution treated 1100°C and 1150°C, 1 h W, Q, and aged as shown.

Steel No.	Solution temp. (°C)	Aging temp. (°C)	As quenched	Vickers hardness aging time, hour								
				2	5	10	20	40	100	300	600	1000
CRK21	1100	700	329	325	325	339	318	341	333	339	341	336
		750	//	357	344	339	337	341	323	329	323	331
		800	//	328	328	325	308	305	314	312	312	321
	1150	700	315	349	379	362	333	341	333	353	339	353
		750	//	375	357	358	346	344	336	339	331	343
		800	//	2	5	10	20	40	100	300	600	1000
		800	//	336	336	329	325	317	315	323	323	325
SEH 4	1100	700	222	238	240	220	231	231	231	230	216	210
		750	//	242	246	225	211	214	210	203	207	202
		800	//	230	233	216	208	211	211	197	204	198
	1150	700	217	251	262	241	243	244	246	248	235	234
		750	//	253	276	242	218	232	229	219	224	220
		800	//	245	248	224	216	224	215	212	216	211

Table 3. Mechanical properties of CRK22, CRK21 and SEH4 at room temperature after various heat treatments.

Steel No.	Heat treatment	Yield str. (kg/mm ²)	Tensile str. (kg/mm ²)	Elon. (%)	Reduction of area (%)	Charpy impact value (kgm/cm ²)	Hardness 'Rc'	Bar dia. (mm)
CRK22S (0.169% P)	1030°C×1hW.Q, 750°C×6h A.C	41.7	81.9	36.0	48.5	—	18.1	8
	1100°C // , //	54.6	96.1	26.0	38.6	—	26.8	//
	1150°C // ; //	66.2	107.2	22.6	35.8	—	32.9	//
	// // , //	67.8	107.4	22.3	35.8	4.1	32.5	30
CRK22A (0.153% P)	1030°C×1hW.Q, 750°C×6h	41.2	81.5	37.0	49.1	—	16.8	8
	1100°C // , //	48.6	88.6	28.6	33.3	—	22.5	//
	1150°C // , //	58.0	98.0	24.8	38.6	—	28.5	//
"	1150°C×1hW.Q, 750°C×6h	60.2	100.0	26.3	37.8	4.4	29.0	30
	1100°C // , //	35.0	78.8	42.7	46.3	8.7	13.0	//
	1150°C //	35.4	79.6	51.0	52.6	10.0	12.0	//
CRK22C (0.219% P)	1100°C×1hW.Q, 750°C×6h	55.0	96.9	30.7	45.5	—	25.4	9
	1150°C // , //	69.0	109.6	23.5	39.0	—	32.0	//
	// //	36.5	79.1	52.0	57.8	—	14.8	//
CRK220 (0.177% P)	1100°C×1hW.Q, 750°C×2h	45.4	88.0	31.3	43.6	7.78	23.0	30
	// // , 750°C×6h	46.8	88.0	31.6	43.6	6.75	24.4	//
	1150°C×1hW.Q, 750°C×2h	58.6	99.0	28.3	39.8	5.7	30.1	//
	// // , 750°C×6h	55.2	99.4	24.6	39.8	5.4	30.9	//
CRK21	1030°C×1hW.Q, 750°C×6h	72.7	113.5	13.6	9.5	—	31.9	8
	1100°C // , //	70.5	112.3	14.0	12.7	0.85	35.1	30
	1150°C // , //	69.2	110.3	12.6	11.8	0.6	32.5	//
SEH4	950°C×1hO.Q, 750°C×6h	45.0	89.0	37.3	41.6	5.4	20.0	30

Table 4. Mechanical properties of valve steels at 800°C after various heat treatments.

Steel No.	Test temp. (°C)	Tensile strength (kg/mm ²)	Elongation (%)	Reduction of area (%)	Charpy impact value (kgm/cm ²)	Heat treatment	Hardness at room temp. 'Rc'	Bar dia. (mm)
CRK22S	800	29.4	55.0	86.5	—	1030°CW.Q, 750°C×6h	18.1	8
	//	35.4	39.3	76.5	—	1100°C // , //	26.8	//
	//	41.6	30.0	65.9	—	1150°C // , //	32.9	//
	//	38.0	22.0	45.4	6.5	// // , //	32.5	30
CRK22B	800	28.3	50.3	78.3	—	1030°CW.Q, 750°C×6h	16.8	8
	//	33.3	40.0	71.6	—	1100°C // , //	24.3	//
	//	37.2	32.0	62.0	—	1150°C // , //	28.5	//
CRK22C	800	28.3	48.0	75.1	—	1050°CW.Q, 750°C×6h	19.0	9
	//	33.3	32.3	55.6	—	1100°C // , //	23.8	//
	//	39.0	19.3	43.6	—	1150°C // , //	31.7	//
CRK220	800	26.0	48.6	75.0	10.0	1050°CW.Q, 750°C×2h	15.8	30
	//	30.0	38.0	72.4	9.4	1100°C // , //	23.0	//
	//	36.4	28.0	60.8	7.7	1150°C // , //	30.1	//
CRK21	800	35.1	34.3	46.1	—	1100°CW.Q, 50°C×6h	35.1	8
	//	36.9	28.6	31.0	—	1150°C // , //	32.5	//
	//	34.4	12.3	11.8	6.5	// // , //	32.5	30
SEH4	800	26.0	66.3	89.4	6.8	950°C O.Q, 750°C×6h	20.0	30

であり、強くて靱い材料ということが出来る。つぎに Table 4 は熱処理を種々にかえたものの 800°C にお

る高温引張試験結果を示したものである。また Table 5 は CRK22S, 22A, CRK21 および SEH4 に最適熱

Table 5. Mechanical properties of valve steels at high temperature.

Steels No.	Test temp. (°C)	Tensile strength (kg/mm ²)	Elongation (%)	Reduction of area (%)	Charpy impact value (kg m/cm ²)	Heat treatment
CRK22S	600	70.2	17.3	41.6	4.17	1150°C × 1 h W.Q. 750°C × 6 h
	650	63.6	16.6	43.6	4.73	
	700	54.0	22.3	50.8	5.02	
	750	46.8	25.0	52.6	6.20	
	800	38.0	22.0	45.4	6.50	
	850	31.6	21.6	35.8	7.12	
CRK22A	600	68.2	21.6	45.4	6.8	1150°C × 1 h W.Q. 750°C × 6 h
	650	61.6	25.0	52.6	6.8	
	700	53.0	28.6	59.2	8.7	
	750	44.5	35.6	66.8	8.7	
	800	36.5	48.0	69.6	9.1	
	850	29.5	37.6	60.8	10.7	
CRK21	600	66.6	11.3	14.0	5.6	1150°C × 1 h W.Q. 750°C × 6 h
	650	58.0	12.3	11.8	5.6	
	700	47.0	12.3	14.0	6.2	
	750	41.0	13.0	14.0	5.9	
	800	34.4	12.3	11.8	6.5	
	850	26.5	17.6	17.6	6.2	
SEH 4	600	57.2	28.0	45.4	5.0	950°C × 1 h O.Q. 750°C × 6 h
	650	49.6	38.7	64.0	5.6	
	700	44.2	44.7	73.7	6.5	
	750	32.6	47.7	92.4	6.8	
	800	26.0	66.3	89.4	6.8	
	850	20.2	74.6	93.8	6.8	

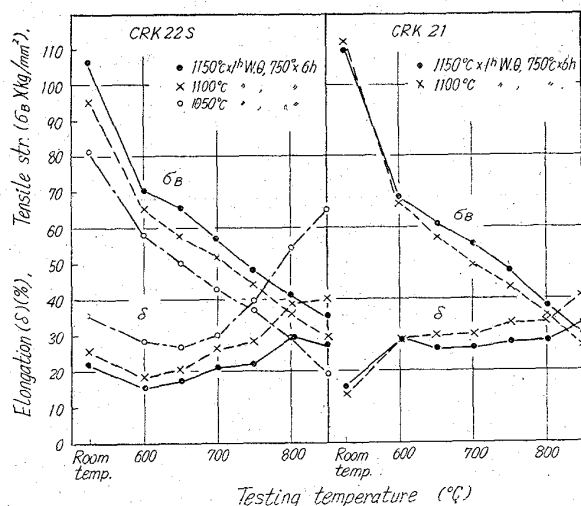


Fig. 3. Effect of heat treatments on the high temperature strength of CRK22S and CRK21

処理を施したのものについての、600~800°C 高温引張試験の結果である。CRK22S, 22A とともに CRK21 よりもすぐれた高温抗張力を有する。

Fig. 3 は CRK22S, CRK21 の溶体化処理温度を変えて時効処理をしたもの的高温機械的性質を示したもので、CRK22S の場合には溶体化処理温度を高めるといちじるしく高温抗張力が向上するが、CRK21 の場合に

は溶体化処理温度の影響があまり顕著ではない。

(3) 高温硬度試験

バルブは高温においてシート面との間に繰返し打撃を受けるために、へたりを生じないだけの高温硬度、耐摩耗性を有することが必要である。Table 6 は 1150°C 溶体化処理後 750°C 時効処理を行なった小試片についてアカシ高温ビッカース硬度計にて高温硬度を測定した結果である。10φ×5mm の試片を用い加熱はアルゴン気流中に行ない、保持時間は 20min とした。SEH 4 は試片熱処理を 950°C 油冷としたが、高温硬度はもつとも低い値を示した。CRK21 は SEH 4 よりは、はるかに高温硬度は高いが、CRK22 にはおよばない。

(4) ラプチュア強度

最近ではバルブ材料の評価にクリープ・ラプチュア強度が用いられるようになり、700°C 前後における 50h または 100h 破断強度が比較されている。実際にはバルブに加えられる温度も応力も一定ではないが、最高作動温度に対する材料の評価にはラプチュア強度が用いられる。

Fig. 4 は 650°C および 700°C における CRK22S, CRK22A, CRK21, SEH 4 の応力破断曲線を示したものであり、CRK22S がもつとも優れており、CRK22A がこれにつき、SEH 4 がもつとも性能が低い。また

Table 6. Hot hardness data.

Steel No.	Vickers hardness								Heat treatment
	Test temperature, °C								
	20	100	200	300	400	500	600	700	
CRK22S	325	306	286	271	251	241	232	221	1150°C W.Q., 750°C × 6 h // // 950°C O.Q.
CRK22A	310	288	271	252	241	220	208	201	
CRK21	350	310	268	254	228	220	199	180	
SEH 4	244	216	203	193	183	176	168	154	

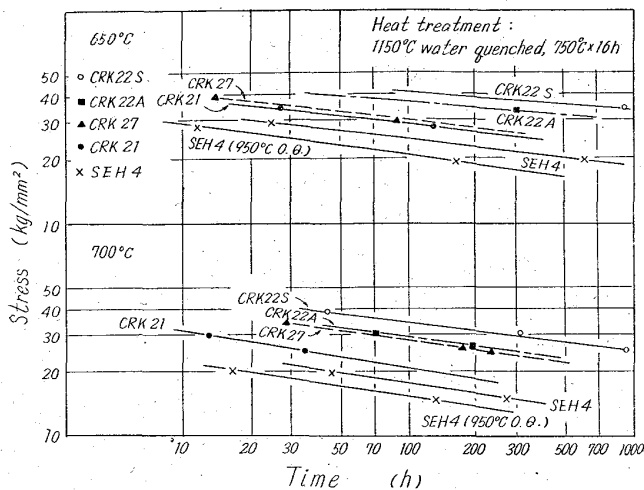


Fig. 4. Stress rupture curves for valve steels at 650°C and 700°C.

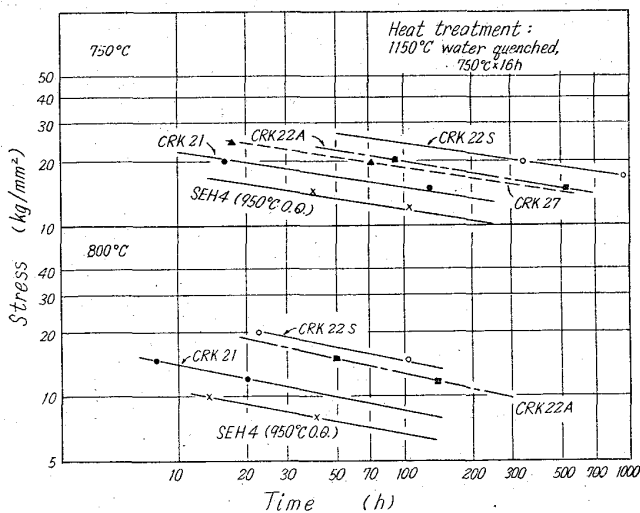


Fig. 5. Stress rupture curves for valve steels at 750°C and 800°C.

Fig. 5 は 750°C および 800°C における応力破断曲線を示したものでこの場合も CRK22 は CRK21, SEH 4 よりもいちじるしくラプチュア強度が優れている。Table 7 は 650, 700, 750 および 800°C における 100h ラプチュア強度を比較して示したもので CRK22S の性能がもつとも優秀である。

Table 7. Stress for rupture in 100 hours. Specimen size: 8mm dia. 50mm length.

Steel No.	Stress, kg/mm ²				Heat treatment
	650°C	700°C	750°C	800°C	
CRK22S	42.0	34.0	24.5	15.0	1150°C W.Q., 750°C × 16 h
CRK22A	39.0	29.0	20.0	13.5	
CRK220	—	—	22.5	16.0	
CRK27	38.0	29.0	18.0	—	
CRK21	29.0	21.0	15.0	8.5	
SEH 4	25.0	17.5	12.0	—	1100°C W.Q., 750°C × 16 h // // 950°C O.Q.
CRK22S	40.0	30.0	20.0	—	
CRK22A	35.0	26.0	16.5	—	
CRK27	29.0	22.0	15.0	—	
CRK21	—	18.0	13.5	7.5	
SEH 4	21.0	15.5	10.0	7.3	

(5) 熱間加工性

排気弁はステムの一端を電氣的に加熱してアプセットし、団子をつくり、これをダイスの中で傘状にスタンプしてつくられるものであり、高温における加工性の良否が問題となる。よつて 8mm φ 圧延材を 1100°C より溶体化処理後 800~1230°C において高温引張試験を行なつて伸び、絞りの測定を行なつた。Table 8 はこの結果を示したもので SEH 4 は 1100°C 以上においては、絞りがほとんど 100% 近くなり、熱間加工性はもつとも良好である。CRK21 は 1000~1150°C の範囲では伸びは大であるが、絞りは 90% 以下であり、しかも 1150°C 以上になると絞り部分に亀裂の発生がいちじるしくなるので、加工温度は 1000~1100°C が適當である。CRK22A は伸び、絞りともに 1100~1150°C において最大となり、これ以上温度が上昇すると、急激に伸び、絞り値が低下する。CRK22S は真空溶解を行なつたものであり、1150°C において伸び、絞りは最大となり、その値も大きく、真空溶解によりいちじるしく熱間加工性が改良されることがわかる。

CRK22 が 1230°C において急激に伸び、絞りを低下するのは、B 含有のために結晶粒界が一部溶融するためである。

Table 8. High temperature tensile tests on valve steels of 8mm diameter after air cooling from 1100°C.

Steel No.	Testing temp. (°C)	Tensile strength (kg/mm ²)	Elongation (%)	Reduction of area (%)	Surface of the fractured parts of specimen
CRK22S	800	29.0	43.3	76.5	No cracks
	900	17.0	60.3	86.5	//
	1000	9.5	75.3	94.5	//
	1100	3.5	92.3	96.0	//
	1150	3.2	101.0	97.2	//
	1200	2.1	80.3	73.4	Fine cracks
	1230	1.4	14.3	12.7	No cracks
CRK22A	800	28.0	42.3	46.1	No cracks
	900	16.3	54.3	65.9	//
	1000	8.5	67.0	68.0	//
	1100	4.9	85.0	71.0	//
	1150	3.5	67.0	62.0	Fine cracks
	1200	2.1	49.0	46.0	//
	1230	0.7	1.0	2.0	No cracks
CRK21	800	35.5	36.6	41.1	No cracks
	900	20.2	57.0	76.5	//
	1000	10.6	98.3	89.9	//
	1100	5.6	131.0	87.9	//
	1150	3.5	136.0	76.5	Fine cracks
	1200	3.5	86.0	78.3	//
	1230	2.8	89.3	79.8	//
SEH 4	800	26.6	53.7	84.0	No cracks
	900	15.6	76.3	96.0	//
	1000	8.5	82.0	94.5	//
	1100	4.2	116.0	94.5	//
	1150	3.9	120.0	95.2	//
	1200	2.4	103.0	99.3	//
	1230	1.7	115.0	99.0	//

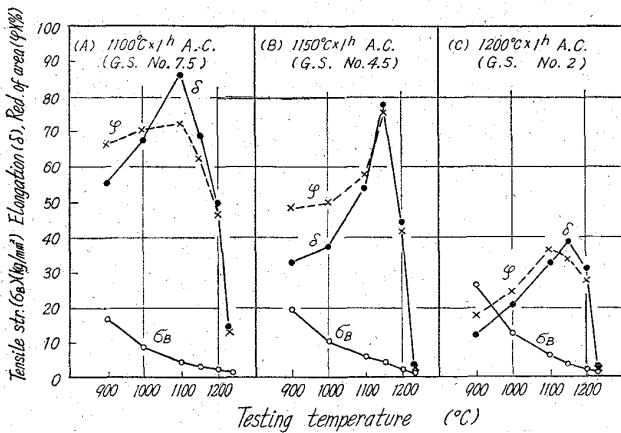


Fig. 6. Effect of grain size on the high temperature ductility of CRK22A steel of 8mm round bar.

つぎに Fig. 6 は CRK22A について結晶粒度が熱間加工性にいかなる影響をおよぼすかをしらべたものである。すなわち 8φ 圧延材を 1100°C, 1150°C および 1200°C にて 1h 加熱後空冷して、結晶粒度をそれぞれ 7.5, 4.5, 2 としたものを 900~1230°C にて高温引張試験を行なった。図より明らかなごとく、結晶粒度の粗

大化によつて伸び、絞りが増加し、熱間加工性がわるくなる。

(6) 冷間加工性

二輪車エンジンに用いられるバルブのステムは径が細く 4~6mm であるのでバルブ用材質としては引抜加工の容易なことが要求される。Fig. 7 は 1100°C より溶体化処理を行なつて軟化したものを冷間加工した場合の硬度上昇を示したものである。

CRK21 は溶体化処理状態ですでに Hv 330 に達し、10% 冷間加工によつて Hv 440 以上に上昇するので、冷間引抜がほとんど不可能である。これに対して CRK22 は真空溶解、大気溶解ともに溶体化処理状態にて Hv 220 以下であり、硬度上昇も少なく SEH 4 よりも引抜加工が容易である。

(7) 酸化試験

Fig. 8 は 1100°C 溶体化処理、750°C 時効処理後、10φ x 50 試片を作成し、管状電気炉中にて 800°C, 1000 h まで加熱したのち酸化増量の測定を行なった結果で、Si の高い SEH 4 がもつとも耐酸化性良好であり、CRK21 がもつとも耐酸化性が劣り、CRK22 は両者の

中間の成績を示した。

また Table 9 は 900°C の酸化試験の結果であり、この場合には CRK22S がもつとも良好な結果を得た。

(8) 酸化鉛腐食試験結果

周知のごとく、最近ではガソリンのオクタン価を高めるために四エチル鉛を添加するようになったので、PbO による高温腐食が問題となるようになり、アメリカでは、Lead Oxide Crucible Test⁶⁾がバルブ材料の評価のために、実験室的に行なわれるようになった。われわれは

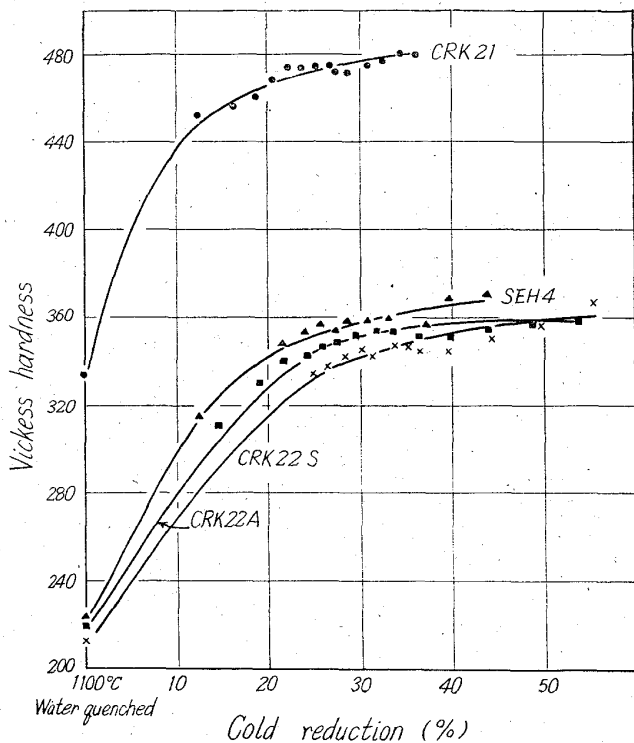


Fig. 7. Effect of cold reduction on the hardness of valve steels.

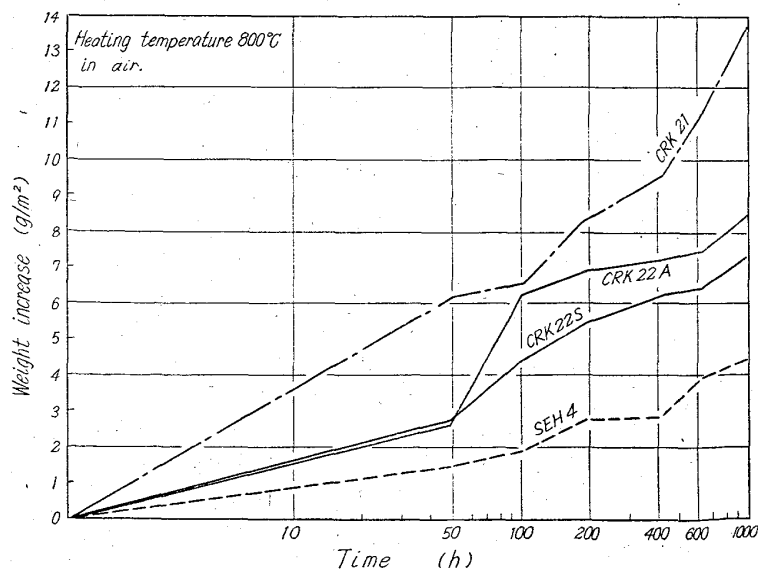


Fig. 8. Results of scaling test in air at 800°C.

Table 9. Results of scaling test in air at 900°C.

Steel No.	Weight increase, g/m ²				
	40	100	300	600	1000 h
CRK22S	5.3	6.3	10.0	13.3	15.4
CRK22A	4.8	7.6	12.5	15.2	20.0
CRK21	10.7	11.6	16.0	33.0	38.8
SEH4	2.3	19.6	26.0	33.0	35.9

Table 10. Results of lead oxide corrosion test at 916°C×30mn.

Steel No.	Weight loss g/dm ² /h	Heat treatment
CRK22B	63.0	1100°C×1hW.Q, 750°C×6h
	50.0	1150°C " , "
CRK21	23.5	1050°C×1hW.Q, 750°C×6h
	21.0	1100°C " , "
	21.4	1150°C " , "
CRK22O	25.4	1050°C×1hW.Q, 750°C×6h
	20.7	1100°C " , "
SEH4	600.	950°C×1hO.Q, 750°C×6h

1100~1150°C 溶体化処理, 750°C 時効処理済の試片を 7φ×30 に加工して, 916°C に加熱した溶融 PbO 中に 30mn 浸漬して引上げ, 腐食減量を測定した。すなわちアルミナ質タンマン・ルツボ中に酸化鉛を 200g 溶融させ, この中に試片を浸した。なお SEH4 のみは腐食減量が大きいので浸漬時間を 10mn とした。

Table 10 はこの結果を示したもので, CRK22 ならびに低 Si の CRK22O は良好な耐食性を示すが, Si の高い SEH4 は耐食性がいちじるしくわるい。

(9) 腐食試験結果

排気ガス中からの凝縮した水分の存在においてバルブのステムが常温腐食をうけて固着し, バルブの事故が生ずることもあるので, 弁材料の耐食性が良好なことが望ましい。Table 11 は 40% 沸騰硝酸, 5% 沸騰硫酸, 10% 常温硫酸に対する腐食試験結果を示したものであり, CRK22S がもつともすぐれた耐食性を示した。

IV. 結 言

21-4N 鋼は排気弁用としてかなり良好な性能を有し, 広く用いられているが, 高Nのために冷間引抜が困難であり, 素材の製造がむずかしく, またステライト溶着にさいしての不良率が大きいという欠点があるので, これらの点を改

Table 11. Corrosion resistance of valve steels.

Steel No.	Heat treatment	Corrosion loss (g/m ² /h)		
		40% HNO ₃ boiling	5% H ₂ SO ₄ boiling	10% H ₂ SO ₄ room temp (100h)
CRK22S	1150°C W.Q 1150°C W.Q, 750°C × 16 h	0.219	382	0.003
		0.217	396	0.13
CRK21	1150°C W.Q 1150°C W.Q, 750°C × 16 h	0.179	847	11.35
		0.343	1130	14.67
SEH 4	1150°C W.Q 1150°C W.Q, 750°C × 16 h	1.306	222	1.78
		3.518	357	1.96

良した新らしい弁用鋼をうることを目的としてPを添加した耐熱鋼について試験を行なった。

その結果、20Cr-11Ni-2Mo 鋼にP, Bの複合添加を行なった耐熱鋼が非常に優秀な性能を有することが明らかとなった。すなわち溶体化処理状態では軟らかく冷間引抜加工が容易であり、750°C 時効後の硬度は21-4N 鋼よりはやや低い衝撃値が大であり、とくに高温強度は21-4N 鋼よりも一段と優れている。またNが低いためステライト溶着も容易であり、酸化鉛に対する耐食性、耐酸化性も良好であるので高性能バルブ用に好適であることが明らかとなった。ただし20Cr-11Ni-2Mo-0.2P-0.01B 鋼は高温加工に適する温度範囲がせまくなる傾向を有し、とくに1200°C以上の高温では加工性がいちじるしく低下するので注意を要する。

文 献

- U. S. Patent: 2,602,738 (1952) Armco Steel Corp.
2,657,130 (1953) //
2,745,777 (1956) //
- M. J. TAUSCHER: Steel. Feb. 18, 1957 p. 169 Low Moor Alloy Steel works Ltd. Automotive Engineer March, 1962, p. 93
- 山中, 日下, 外岡: 鉄と鋼, 46 (1960) 11, p. 1458 ~1465
// : 鉄と鋼, 46 (1960) 14, p. 1764 ~1771
山中, 日下: 金属学会誌, 26 (1962) 1, p. 65~70
// : 金属学会誌, 26 (1962) 2, p. 126~130
- 山中, 日下: 日本特許 No. 262386, 272332, 280437, 283609, 293512, 293517
- 石原, 日下: 日本特許, No. 406239, (特公昭37-17113)
- Metals Handbook (1961) 628~630.
C. H. ALLEN, M. J. TAUSCHER, Automotive Industries. June, 1, 1955, p. 52~55