

Fig. 4. Ageing hardness of 15%Cr-25%Ni austenitic heat resisting steels.  
(a: S1, b: S2, c: S3, d: S6)

している。

(3) 顕微鏡組織

クリープ破断試験を行なう前の試験片について検鏡した。クリープ破断強度の低下の大きい S6 は 750°C, 20 hr の時効で、すでに全面析出を起し、過時効の状態になっている。Mo と W を添加しない S1 も全面にわたってかなり析出している。これらに比べて、S2, S3 はまた析出量は少なく、大部分固溶されたままである。すなわち、Mo と W の添加により Ni<sub>3</sub>Ti の析出が遅らされるために、高温強度が改善されるものと考えられる。

IV. 結 言

15%Cr-25%Ni 系オーステナイト耐熱鋼におよぼす Mo+W, B および Ni の影響を調べたが、Mo+W の添加は高温側クリープ破断強度の改善に極めて有効である。B は 0.05% を 0.133% に高めてもクリープ破断強度はあまり高くないので、加工性から考えて 0.05% 位が適量である。Ni 量はあまり高くしてもクリープ破断強度を増さず、特に 50%Ni では逆に低下する。35%Ni のクリープ破断強度が最も高いが、高温長時間側では 25%Ni と比べてあまり差がなくなるので、Ni 量は 25% 程度で十分と考えられる。

時効硬度からクリープ破断強度を推定することはかなり困難であるが、顕微鏡組織と比較しながら判断すれば、ある程度クリープ破断強度の推定が行えると考えられる。

文 献

- 1) 藤田, 笹倉: 鉄と鋼, 48 (1962) 4, p. 604~606
- 2) 藤田, 笹倉: 鉄と鋼, 48 (1962) 11, p. 1508~1509
- 3) 藤田, 笹倉: 鉄と鋼, 49 (1963) 3, p. 615~617

(162) 含 P 高 Ni 排気弁用鋼の研究

特殊製鋼

工博 日下 邦男・○山崎 光雄

Study on the Phosphorus Modified Heat Resisting Steels for Exhaust Valves.

Dr. Kunio KUSAKA and Mitsuo YAMAZAKI.

I. 結 言

従来、自動車用エンジンの排気弁としては 21-4N 鋼がひろく用いられているが、最近高回転高圧縮比の採用によつて弁の作動温度が著しく高くなる場合には、21-4N 鋼では高温強度も不足し、酸化鉛による高温腐食が激しく進行して使用に耐えないことが経験されるようになった。したがつてレーサーなどの特殊車に使用される高性能弁としては Inconel M, Nimonic 80A, Nimonic 90, Inconel X<sup>1)</sup> などの Ni 基超耐熱鋼が用いられるが、これらはいずれも Ti, Al を多量に含有す

Table 1. Chemical composition of heat resisting steels tested.

Alloy	Chemical composition (%)														
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Co	N	Ti	Al	W	Cb	V
COP 1	0.25	0.55	1.20	0.15	0.016	20.32	19.94	3.94	19.91	—	—	—	—	—	—
CRK 30	0.26	0.22	0.89	0.22	0.013	20.10	18.79	4.18	20.80	—	—	—	—	—	—
A-286	0.06	0.56	1.10	0.015	0.009	25.35	14.42	1.26	—	—	1.45	0.2	—	—	0.31
LCN-155	0.16	0.58	1.27	0.020	0.002	20.52	20.19	3.11	19.50	0.14	—	—	2.55	1.0	—
S-816	0.41	0.88	1.46	0.008	0.012	20.51	20.20	3.51	40.82	—	—	—	4.22	3.7	—
L-605	0.05	0.46	1.45	0.007	0.013	9.69	20.53	—	51.94	—	—	—	15.29	—	—
Nimonic 80A	0.01	0.60	0.59	0.006	0.019	73.47	19.64	—	1.4	—	2.03	0.84	—	—	—
Nimonic 95	0.08	0.31	0.38	0.005	0.012	54.05	20.39	—	19.6	—	2.87	1.98	—	—	—

Table 2. Results of lead oxide corrosion tests at 1000°C×30min.

Alloy	Weight loss (g/dm <sup>2</sup> /hr)	Heat treatment	Rockwell 'C' hardness
COP 1	62.3	1150°C×1 hr O. Q, 750°C×6 hr A. C.	32.8
CRK 30	44.1	" "	37.9
A-286	223.8	1100°C×1 hr O. Q, "	30.7
LCN-155	471.6	1150°C×1 hr O. Q, "	18.0
S-816	>2500	" "	32.0
L-605	521.6	" "	27.1
Nimonic 80A	16.5	" "	25.0
Nimonic 95	1.6	" "	36.9

Table 3. Chemical composition of steels tested.

Steel No.	Chemical composition (%)							
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo
A	0.15	0.22	0.93	0.206	0.013	58.54	18.68	tr
B	0.15	0.22	1.09	0.225	0.014	59.54	19.33	1.99
C	0.16	0.48	1.06	0.249	0.008	60.37	20.23	3.91
D	0.16	0.51	1.05	0.242	0.010	61.15	20.27	6.16
E	0.30	0.87	1.03	0.234	0.011	19.70	19.57	4.11
F	0.28	0.89	1.08	0.226	0.011	29.45	19.78	4.23
G	0.25	0.90	1.03	0.225	0.012	38.78	19.43	4.03
H	0.16	0.87	1.03	0.233	0.010	44.32	19.61	4.23
I	0.19	0.96	1.08	0.216	0.011	48.24	19.57	4.15
J	0.25	0.89	1.08	0.234	0.013	56.78	20.61	4.33
KX-PNMP 2	0.19	0.16	1.02	0.172	0.023	58.87	19.40	2.96

るため真空溶解を必要とし、また製造上にも問題があり、用途に制限をうける。

よつてわれわれは Ti, Al 添加によらないで時効硬化を示し、しかも酸化鉛耐食性のすぐれた高性能弁用鋼の研究を行なうこととした。すなわち溶体化処理状態において十分に軟化し、時効処理によつて HRC 30 以上に硬化し、PbO 耐食性が Nimonic 80 程度に良好であり、しかも比重がなるべく小さい耐熱鋼を開発することを目的として、C 0.1~0.5, Cr 20~25, Ni 20~60, Mo 0~10, P 0~0.4, V 0~3, Co 0~20% に変化させた試料を作成して熱処理特性、酸化鉛腐食試験および機械試験を行なった。供試材は 3kW 真空管式高周波誘導炉によつて 500g 鋼塊を溶製し、これを 15mm 角に鍛造したもの、および 100kg 鋼塊を 30mm 角および 10mm 丸に圧延したものを用いた。

## II. 実験結果

### 1) 現用耐熱鋼の酸化鉛耐食性について

まず、現在までに高性能排気弁として使用されたことのあるもの、および使用可能であると考えられる耐熱鋼の中から、Table 1 のごときものをえらんで、溶体化処理、時効処理後の硬度ならびに 1000°C における酸化鉛腐食試験を実施した。その結果は Table 2 に示すとおりであつて、Nimonic 95 がもつともすぐれた性能を有し、Nimonic 80A がこれについている。S816 は PbO 耐食性がもつともわるい。なお 21-4N 鋼の 1000°C における腐食減量は 150g/dm<sup>2</sup>/hr. 程度である。COP 1<sup>2)</sup>, CRK 30 は含 P 20Ni-20Cr-20Co-4Mo 鋼であり、LCN 155, 21-4N よりははるかに良好な酸化鉛耐食性を有するが、Nimonic 系にはおよばない。Nimonic 合金が良好な耐食性を示すのは、高 Ni である<sup>3)</sup>た。

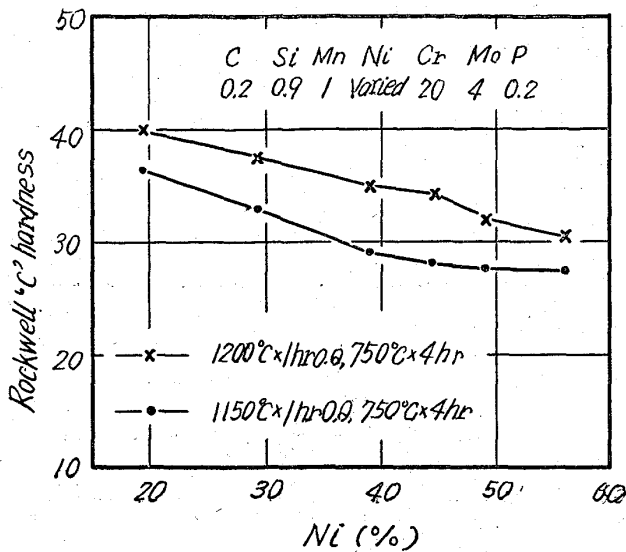


Fig. 1. Effect of Ni on the aged hardness of steels containing 0.2% C, 20% Cr, 4% Mo and 0.2% P.

めで、Ni が酸化鉛耐食性を向上することについては、一部前報にて報告した。

われわれはまず、Ni 75, Cr 20 の高 Ni 耐熱鋼に C を 0.3% まで添加して、硬度試験ならびに 1000°C 酸化鉛腐食試験を実施したが、酸化鉛耐食性は非常に良好な結果を得たが、硬度が HRC 15 と低く、弁用としては強度不足である。ついで、このような高 Ni 鋼に、Al, Ti の複合添加によらないで析出硬化性を付与するための添加元素を考え、Ni 55~60, Mn 10~15, Cr 20, Mo 4, V 2~4 系に C をしゆじゆに変化させて試験を行なつたが、時効後の硬度は HRC 25 以下であり、V による析出硬化性は顕著ではなかつた。よつて著者らは P 添加によつて析出硬化性を与えることを考え、以下の実験を行なつた。Table 3 に供試材化学成分の一部を示す。

2) 0.15C-60Ni-20Cr-0.2P 系におよぼす Mo の影響

まず C 0.15, Ni 60, Cr 20, P 0.2% に一定にして Mo を 6% まで添加してその影響をみた。1150°C x 1 h O. Q., 750°C x 6 hr 時効後の硬度は、Mo を添加しないものは HRC 20 であるが、Mo 添加によつて顕著に上昇し、Mo 4% で HRC 29.5 に達するが Mo が 6% 以上に多くなつても、それ以上の硬度上昇はない。1000°C x 30min 浸漬の酸化鉛腐食試験の結果は、Mo を添加しない場合でも非常に良好な耐食性を示し、2.1 g/dm<sup>2</sup>/hr の腐食減量であつた。以上の結果より、Mo の添加は時効硬度を高めるために必要であり、3~4% 添加が適当であることが明らかとなつた。

3) 0.2C-20Cr-4Mo-0.2P 系におよぼす Ni の影響

0.2C-60Ni-20Cr-4Mo-0.2%P 系のもは 1150°C x 1 h O. Q., 750°C x 6 hr の時効により HRC 28 前後の硬度を示し、酸化鉛耐食性が良好であることが明らかとなつたが、Ni 量をこれよりも少なくした場合の影響をみるために実験を行なつた。Fig. 1 は時効硬度におよぼす Ni の影響を示したもので、Ni 量の少ないほど硬度が高くなることを示す。1000°C における酸化鉛耐食

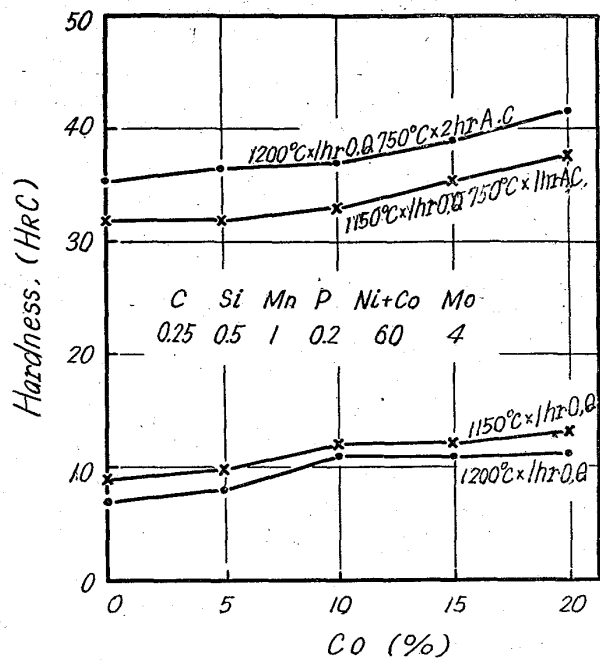


Fig. 2. Effect of Co on the hardness of heat resisting steels containing 60% Ni plus Co, 20% Cr, 4% Mo, 0.2% C and 0.2% P.

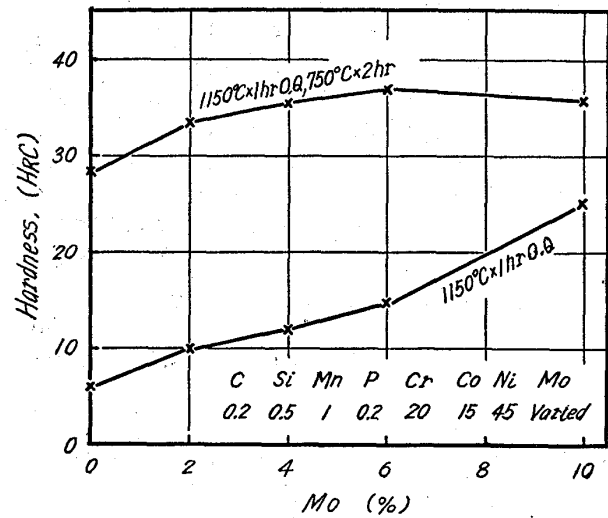


Fig. 3. Effect of Mo on the hardness of steel containing 0.2% C, 45% Ni, 20% Cr, 15% Co and 0.2% P.

性は、Ni の多くなるほど良好となるが、とくに Ni が 55% 以上になると耐食性が飛躍的に向上する。なお Ni の一部を 2 倍量の Mn にて置換しても耐食性はほとんど変化しない。

4) 0.2C-(40~60)Ni-20Cr-4Mo-0.2P 系におよぼす Co の影響

つぎに 0.2C-60Ni-20Cr-4Mo-0.2P 系の Ni の一部を Co にて置換し、Ni+Co=60% に一定にした場合の Co の影響をみた。Fig. 2 は溶体化処理硬度および時効硬度におよぼす Co の影響を示したもので、Co の増加につれて時効硬度はかなり著しく上昇する。酸化鉛耐食性は Co の増加につれてやや向上する。以上の結果よ

Table 4. Mechanical properties of KX-RNMP 2 steel. Heat-treatment: 1150°C×1 hr O. Q., 750°C×6 hr A. C.

Testing temp. (°C)	Yield str. (kg/mm <sup>2</sup> )	Tensile str. (kg/mm <sup>2</sup> )	Elongation (%)	Red. of area (%)	Charpy impact (kg m/cm <sup>2</sup> )	HRC hardness
room	61.0	95.0	25.6	39.8	6.7	27.2
800	—	41.0	17.6	18.6	6.5	—

り、常温硬度 Hrc 35 を目標とするような高性能弁にたいしては Ni 45%, Co 15% が適当であることがわかった。

5) 0.2C-45Ni-15Co-20Cr-0.2P 系におよぼす Mo の影響

Ni の一部を Co にて置換して Ni 45%, Co 15% にした場合における Mo の影響をみたが、Fig. 3 に示すごとく、Mo 6% までは時効硬度の上昇に Mo 添加が有効であり、やはり Mo 3~4% の添加が必要である。

6) 機械的性質

一例として KX-RNMP2 (Table 3) の機械的性質をつぎに示す。供試材は 100kg 鋼塊を 70mm 角に鍛造後、10.5 φ に圧延したものを用いた。すなわち 1150°C×1 hr O. Q., 750°C×6 hr 時効処理後常温および 800°C における機械的性質を測定した結果は Table 4 に示すとおりである。

なお Fig. 4 に溶体化温度をかえた場合の 750°C 時効硬化特性を示す。この場合溶体化温度を 1200°C に高くすれば時効硬度も Hrc 30 に達する。なお KX-RNMP2 は 1200°C×1 hr O. Q. の高温溶体化処理を行なつても結晶粒の生長が少なく、かなり細粒である。

なお Ni の一部を Co で置換した 45Ni, 15Co のものは 1150°C×1 hr O. Q., 750°C×6 hr 時効で Hrc 35 に達し、常温ならびに高温強度も RNMP2 よりはかなりすぐれている。

### III. 結 言

レーサーなどの排気弁に用いられる高性能弁用鋼としては、現在 Nimonic 系合金が最適であるとされているが、著者らは Al, Ti の複合添加によらないで、析出硬化性を有する高 Ni 耐熱鋼をうることを目的として研究

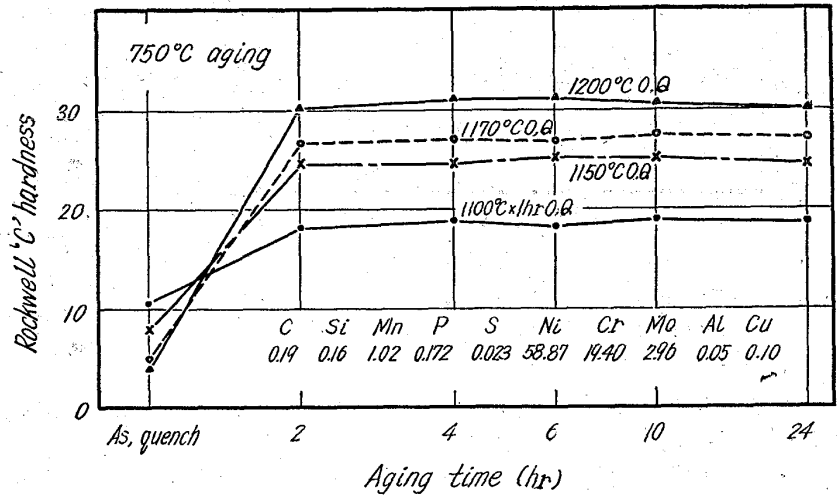


Fig. 4. Effect of solution treating temperature on the aged hardness of KX-RNMP2 steel at 750°C

を行なつた。Al, Ti 以外に析出硬化性を付与する添加元素としては P がもつとも有効であり、また 3~4% Mo の添加、および Ni の一部を Co にて置換することも時効硬度の上昇に有効であることが明らかとなつた。すなわち C 0.2, P 0.2, Ni 45, Co 15, Mo 4, Cr 20% のものが、酸化鉛耐食性、強度ともによれ、高性能弁用鋼として適当であることが明らかとなつた。

### 文 献

- 1) Metals Handbook: 1961, p. 627
- 2) 日下, 石川: 日本金属学会々報, 1 (1962), p. 739
- 3) ALLEN, TAUSCHEK: Automotive Ind., June, 1 (1955), p. 53
- 4) 日下, 山崎: 鉄と鋼, 49, (1963) 10, p. 1572