

(311)

排気弁用鋼の鉛化合物による高温腐食

株式会社豊田中央研究所。伊藤卓雄 小林孝雄
大林幹男 小松 登

1. 緒言： 加鉛ガソリンを使用するエンジンの排気弁には、種々の鉛化合物が堆積する。この堆積物は排気弁と弁座の摩耗を防ぐ潤滑剤としての役目を果たすが、エンジンの作動条件によつては、排気弁の高温腐食、ひいては溶損の原因ともなる。従来、排気弁の高温腐食は PbO による加速酸化にもとづくものと考えられてきたが、近年 P 化合物説が注目されている⁽¹⁾。我々は実車エンジンの排気弁の堆積物が $nPbO \cdot PbSO_4$ を主成分とすることに着目し、 $PbO-PbSO_4$ 化合物による複合腐食（硫化・酸化）という見地から、排気弁用鋼の高温腐食を検討した。

2. 実験方法： 供試材として代表的な排気弁用鋼である $SUH35$ (2.1-4N) を使用し、腐食試験法には $ASTM$ の溶融 PbO 腐食試験法に準じたルツボ試験を採用した。腐食剤として、 PbO と $PbSO_4$ を種々の割合に混合した粉末 30g を内容積 15cc のアルミナルツボに取り、その中に $9\phi \times 15mm$ の試験片を埋め、縦型の電気炉中で加熱した。冷却後、試験片の腐食生成物をブラシで除去してから秤量し、腐食減量を求めた。加熱雰囲気は大気中の外に、 Ar ガス流中、およびモデル排ガス流中 ($13\% CO_2$, $1.3\% CO$, $0.6\% H_2$, $0.05\% C_3H_8$ を含む N_2 ガス、 $200cc/min$) で行なつた。試験片の腐食状態を、光学顕微鏡による組織観察と $EPMA$ 分析によつて調査し、また X 線回折による腐食生成物の同定を行なつた。

3. 実験結果と考察： $SUH35$ の溶融 PbO による腐食減量は、図1に示すように、 $PbSO_4$ 添加量の増大と共に減少するが、 $900^\circ C$ では、 $40\% PbSO_4$ において腐食減量が極大値を示す。この時の腐食剤は主成分が $2PbO \cdot PbSO_4$ (固相) であり、ごく少量の融液を発生した半溶融状態である。図2に示すように、腐食剤の組成を一定にして試験温度を変化させると、腐食減量はやはり腐食剤が半溶融状態となる温度で最大となり、さらに高温の完全な溶融状態になると逆に減少している。

しかし、このような現象はモデル排ガス中では認められない。また、腐食剤中にアルミナ粉末を混粉して見掛上の溶融温度を上昇させると、腐食減量の極大値を示す温度も上昇した。

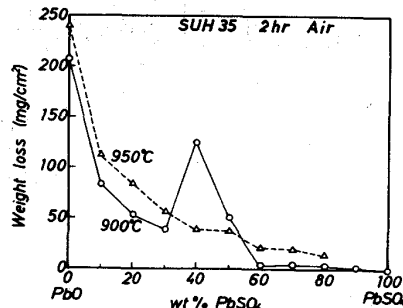


図1. $PbO-PbSO_4$ による腐食

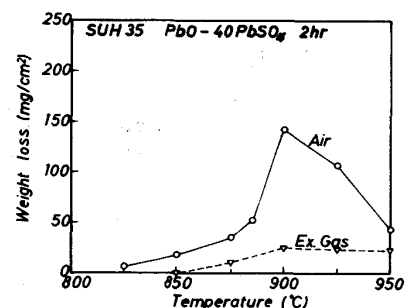


図2 腐食の温度依存性

$PbO-40\% PbSO_4$ による $SUH35$

の腐食組織は、写真1に示すように、酸化層直下の合金内部に S の富化した部分が認められることから、明らかに硫化を伴う高温酸化が起つていることが分かる。このような腐食形態は実機の排気弁において見られる腐食にきわめて類似している。したがつて、排気弁の高温腐食は PbO による単なる加速酸化ではなく、 PbO と $PbSO_4$ の関与する複合腐食が主原因と考えられる。

(1) J. Stringer et al.: Corrosion Science, Vol. 14 (1974), p.651.

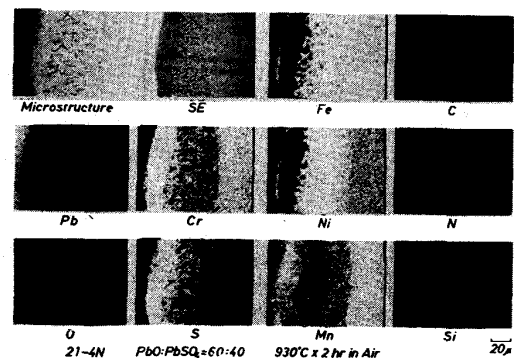


写真1 $PbO-40\% PbSO_4$ で腐食した $SUH35$ の $EPMA$ 分析の結果