

高耐熱型メタル担体の開発

Development of Heat-Resistant Metal Supported Catalyst

今井篤比古⁽¹⁾ 山中幹雄⁽²⁾ 田中隆⁽³⁾ 石川泰⁽⁴⁾
Atsuhiko IMAI Mikio YAMANAKA Takashi TANAKA Yasushi ISHIKAWA
 小川茂⁽⁵⁾ 八代正男⁽⁶⁾ 左田野豊⁽⁷⁾ 尾形昌彦⁽⁸⁾
Shigeru OGAWA Masao YASHIRO Yutaka SATANO Masahiko OGATA

抄 録

ガソリンエンジンのエキゾーストマニホールド直下に搭載する排ガス浄化用触媒担体であるマニホールドコンバーター型メタル担体を開発した。マニホールドコンバーターは、その搭載位置から高温の偏流排ガスによる熱サイクルにさらされるため高度の耐熱性や担体構造の耐久性が要求される。新日本製鐵が開発したメタル担体の特徴は、ハニカムコア外周部の数層を軸方向全長にろう付けした外周強化層を設けたこと、ハニカムコア端面のろう付けは排ガスの担体入側のみとする非対称ろう付け構造としたことなどである。このろう付け構造のメタル担体は極めて高い耐久性を持ち、メタル担体の排ガス浄化性能向上効果をはじめとしたセラミックス担体に対する特長を最大限に発揮できる。

Abstract

Nippon Steel Corporation has developed a manifold converter type metal supported catalyst for exhaust gas cleaning which is mounted immediately below the exhaust manifold of the gasoline engine. Because of its location in the automobile, the manifold converter is exposed to the heat cycle created by the nonuniform flow of high-temperature exhaust gas. Accordingly, the catalyst must be high in heat resistance and rigid in structure. The metal supported catalyst developed by Nippon Steel features the strengthened outer layers obtained by brazing several outer layers of the honeycomb core over the entire length in the axial direction and the asymmetrically brazed structure in which the honeycomb core is brazed at the exhaust gas entry side only. The metal supported catalyst of this brazed structure has a very high durability and exhibits various advantages over the ceramic supported catalyst, including higher gas cleaning performance.

1. 緒 言

近年の地球環境保護の高まりの中で、オゾン層破壊への対応策としてフロンガスの廃止や自動車排ガス規制の強化などが緊急の課題として取り組まれている。自動車排ガス規制では、米国カリフォルニア州におけるLEV規制の具体化やディーゼルエンジンの排ガス規制の強化などの動向の中で、自動車排ガスの浄化性能向上技術の開発が重要課題となっている。一方で、エンジン出力の向上要求に伴い、排ガス圧力損失の低減が必須となっており、なかでも排気系圧力損失に占める割合の大きい触媒担体の圧力損失低減が重要である。このような背景から自動車用触媒担体としてメタル担体が注目されている^{1,2)}。

メタル担体はハニカムコアに高耐熱性ステンレス鋼箔を使用しており、従来のセラミックス担体に比較して排ガスの圧力損失が小さく、耐熱性に優れ、小型で搭載性に優れるなどの利点がある。エンジンのエキゾーストマニホールド（以下エキマニ）直下に搭載する

触媒コンバーター（以下マニバーター）は、排ガス浄化用三元触媒の触媒反応開始温度に到達する時間が短く、排ガス浄化性能に優れているが、近年のエンジン出力向上や燃費向上要求に基づく空燃比のリーン化に伴う排ガス温度の上昇により、マニバーターの高耐熱化が強く望まれている³⁾。

新日本製鐵ではメタル担体用箔素材の開発からエキマニ直下に耐え得る担体ろう付け構造の開発、及び担体の製造プロセスの開発を推進した結果、素材から担体加工までの一貫製造技術を確立した。本報告は、このなかでもエンジン冷熱試験による担体内部温度分布調査及びメタル担体の破壊解析等により構造耐久性に優れたろう付け構造を開発した経緯について述べる。

2. メタル担体の優位性

写真1にメタル担体とセラミックス担体（コーゼライト）の外観を示す。メタル担体では、セラミックス担体に不可欠な保持部品としてのリテーナー（保持金具）、ワイヤーネット、排ガスシール材

⁽¹⁾ 新素材事業本部 電子・産業基礎部材事業部 掛長⁽²⁾ 技術開発本部 鉄鋼研究所 ステンレス・チタン研究部

主幹研究員 工博

⁽³⁾ 技術開発本部 鉄鋼研究所 接合研究部 主幹研究員⁽⁴⁾ 技術開発本部 名古屋技術研究部 主幹研究員*⁽⁵⁾ 技術開発本部 プロセス技術研究所 加工プロセス研究部

主任研究員

⁽⁶⁾ 名古屋製鐵所 事業開発推進部 部長⁽⁷⁾ 光製鐵所 製鋼・線材部 室長*⁽⁸⁾ 新素材事業本部 電子・産業基礎部材事業部 担当部長

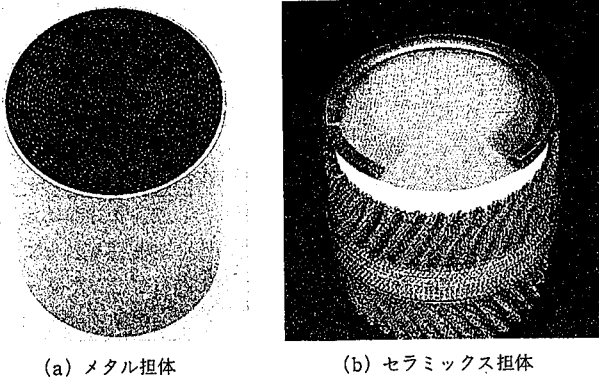


写真 1 メタル担体及びセラミックス担体の外観

等が不要となる。メタル担体用ハニカムコアは高耐酸化性を有するフェライト系ステンレス鋼の箔を使用し、平板と波板を巻いて構成する。表1にメタル担体とセラミックス担体の特性比較を示す⁴⁾。

メタル担体はセラミックス担体に対して一般に以下のような長所がある。

- (1)メタル担体のセルの壁厚は約50 μm で、セラミックスの1/3であることからエンジンの排ガス圧力損失が大幅に低減する。
- (2)セルの開孔率は75%から90%に向上し、単位容積当たりの幾何表面積が大きくなり、かつ保持部品が不要なことから小型化、簡略化が可能であり、エンジン周辺部への搭載性が向上する。
- (3)耐熱性に優れ、エキマニ直下に搭載できるため、触媒反応開始温度への到達時間が短縮することにより排ガス浄化性能が向上する。

3. 高耐熱型メタル担体の開発

(1)開発の目的

新日本製鐵ではエキマニ直下に搭載可能なメタル担体を開発するにあたり、担体の使用温度、取付け条件などを踏まえ、ハニカムコア用素材の開発及び担体構造の開発を推進した。850 $^{\circ}\text{C}$ 以上のエンジン排ガス温度に曝されるハニカムコアの素材は高度の耐熱性や高温下での機械的特性が必要であり、かつ板厚50 μm レベルに圧延するため優れた加工性が要求される。又、担体構造についてはエンジン冷熱試験をはじめとした各種の耐久試験に耐え得る構造耐久性が必要であり、ハニカムコアの保持方法、担体ろう付け構造の開発が課題である。写真2にメタル担体のエンジンへの取付け状況を示す。

(2)メタル担体用素材について

上述のようにハニカムコア用の箔素材はエキマニ直下の厳しい環

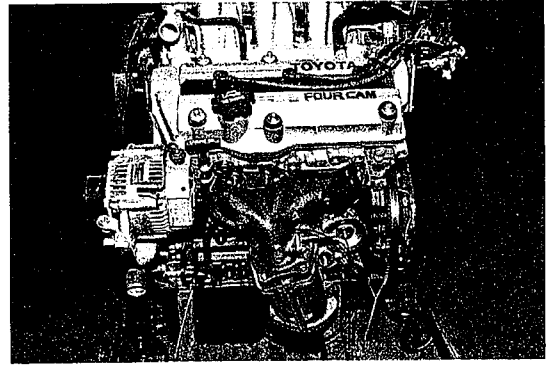


写真 2 メタル担体取付け状況

境に耐えるため、高度の耐熱性や高温下での機械的特性及び箔への加工性が要求される。新日本製鐵ではこれらの要求性能に適するフェライト系ステンレス鋼の開発を推進した結果、YUS205M1(20Cr-5Al-Ti-Ln)を開発した⁵⁾。又、担体の外筒材については、耐蝕性、溶接性、箔素材との熱膨張率の整合性により、極低C, N系19Crフェライト系ステンレス鋼のYUS180を選定した。

(3)メタル担体内部温度分布調査

マニパーター型のメタル担体は、高温熱サイクルに耐え得る担体構造の耐久性が必要となる。メタル担体に加わる径方向及び軸方向熱応力を解析し、最適ろう付け構造を検討するためにエンジン冷熱試験における担体内部温度分布を調査した。

表2にエンジン冷熱試験条件を示す。図1はエンジン冷熱試験で測定したヒートパターンの一例である。担体の外筒とハニカムコアの最外層部との温度差は450 $^{\circ}\text{C}$ にも達しており、厳しい熱応力をハニカムコアの最外層部付近に発生させる。マニパーターの径方向温度分布を図2に、図3にエンジン起動後60秒の内部温度分布を示す。排ガス入側における高温の部分がハニカムコアの周辺部に偏っており、その部分の外筒とハニカムコア最外層の温度差が最も大きくなっている。このような温度分布の偏りは、マニパーターの場合排ガスが整流されないエキマニ直下に搭載するため避けることが困難である。

以上のような担体温度分布の調査から、担体ろう付け構造の開発

表 2 エンジン冷熱試験条件

エンジン	2.0L, V6型
排ガス温度	150 $^{\circ}\text{C}$ ~850 $^{\circ}\text{C}$
ヒートサイクル	加熱 10min 冷却 10min
基準サイクル数	900サイクル

表 1 メタル及びセラミックス担体の特性比較

	メタル担体	セラミックス担体	
材料特性	ハニカム材質	フェライト系ステンレス鋼 (20Cr-5Al-Ti-Ln)	コーゼライト (2MgO-2Al ₂ O ₃ -5SiO ₂)
	板厚(μm)	50	170
	比熱(kJ/kg $^{\circ}\text{C}$)	0.5	1.0
	熱伝導率(W/m $^{\circ}\text{C}$)	14	1
形状特性	セル形状		
	セル数(cell/in ²)	400	400
	開口率(%)	90	75
	幾何表面積(cm ² /cm ²)	32	27

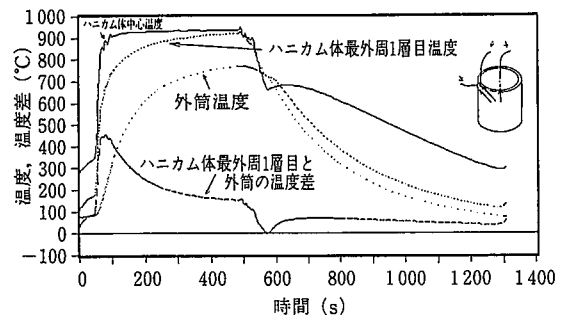


図 1 エンジン冷熱試験のヒートパターン例

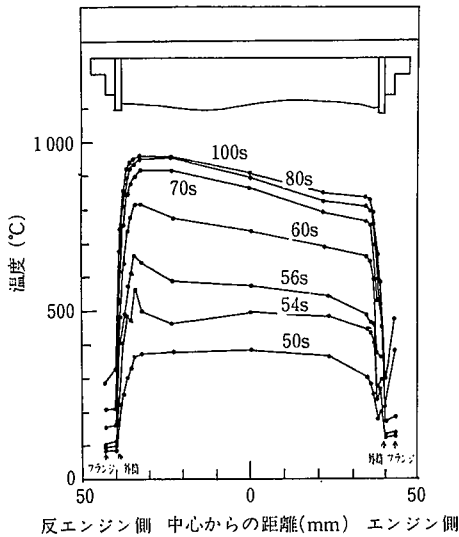


図 2 昇温過程における担体径方向温度分布

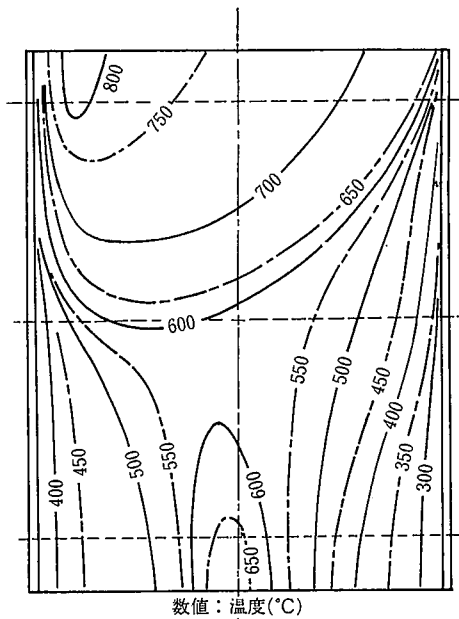


図 3 担体軸方向断面の内部温度分布 (エンジン起動60秒後)

ではエンジン冷熱耐久試験による熱サイクルによって生ずる担体内部の熱応力、熱歪みを最小限にすることと同時に、ハニカムコアの一部に止むを得ず発生する熱疲労破壊が、ハニカムコアが外筒から剝離する決定的な担体の破壊に至るまでの寿命をいかに高めるかが重要課題である。

(4)メタル担体の保持構造について

メタル担体の外筒にハニカムコアを保持する基本的な方法としては、図4に示すようにセラミックス担体で採用されているリテーナ（保持金具）によりハニカムコアを保持する方法と、外筒とハニカムコアを直接接合する方法とがある。前者ではハニカムコアをリテーナで挟みこむため、ハニカムコア外周数 mm 部分が塞がれ、触媒が有効に活用されないことや、部品点数が増えるなどの欠点がある。従って、ここでは外筒とハニカムコアを直接接合する方法を採用した。メタル担体ではこの方法を採用できることにより、セラ

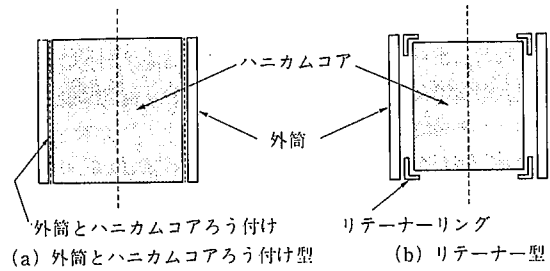


図 4 担体ハニカムコアの保持構造

ミックス担体に比較して触媒の有効活用や搭載性に有利となる。しかし一方で、外筒とハニカムコアを直接接合する方法では、外筒とハニカムコアが一体化するため耐久性の確保がより難しく、熱応力を緩和するためのろう付け構造の開発が最重要課題となる。

(5)メタル担体ろう付け構造の開発

ステンレス鋼箔の平板と波板を重ね、巻き込んで構成する担体ハニカムコアの巻き込み方法としては渦巻き状及びS字状の方法が提案されている⁹⁾。新日本製鐵ではハニカムコアの製造性等を考慮し、渦巻き状の巻き込み方法をベースとし、耐久性に優れたろう付け構造のメタル担体の開発を推進した。

ろう付け構造の検討では、図5（構造[A]とする）に示すように、ハニカムコア両端面をろう付けし、外筒とハニカムコアを中央部で接合する構造を基本に検討を進めた。この構造はエンジン冷熱試験において外筒とハニカムコア接合部の破壊による外筒からのハニカムコアの剝離が容易に発生した。その破壊状況を図6に模式的に示す。ハニカムコアと外筒を固定している最外層の箔がろう付け部の端で破断し、ハニカムコアの剝離に至っている。

エンジン冷熱試験での熱サイクルでは、図1に示したように外筒とハニカムコア最外層の温度差が最も大きく、熱歪みの発生はハニカムコアの最外層1～3層部分が最大となる。外筒と箔素材の熱膨

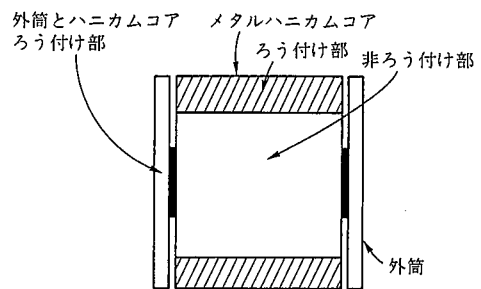


図 5 担体ろう付け構造[A](軸方向断面模式図)

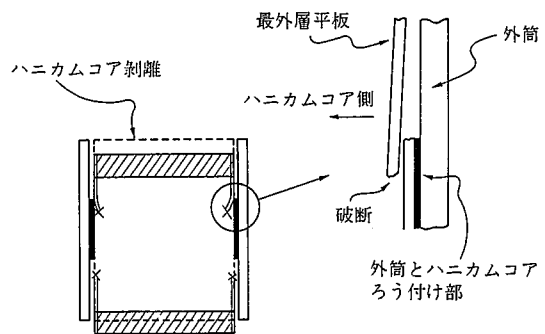


図 6 構造[A]の破壊状況

張率及びハニカムコアの温度分布から発生する熱歪みを算出すると約0.6%となり、500°C近傍におけるステンレス鋼の弾性歪み限界0.2%より遙かに大きく、ハニカムコア最外層部付近は明らかに塑性変形を生じていると考えられる。その上、外筒とハニカムコア間のろう付け端部では熱応力が集中し、塑性変形を一層加速する。外筒とハニカムコアが最外層の箔一枚で固定されている構造[A]では、最外層の箔は容易に破壊し、従って耐久性を確保することが出来ない。(6)耐久寿命を飛躍させる外周強化層

前述のように苛酷な熱サイクルのもとでは、ハニカムコア最外層部の破壊の発生が防止が困難であることから、耐久性を向上させるためには亀裂が生じても外筒からハニカムコアが剝離するまでの耐久寿命を確保することが重要であり、その対応策を検討した。

その結果、図7に示すハニカムコア外周部の数層にろう付け部(以下外周強化層)をもつ構造[B]を開発した。この構造は外筒とハニカムコアの接合部に亀裂が発生した場合でも、外周強化層の内部を亀裂が完全に進行するまで、ハニカムコアは外筒から剝離しないことを狙っている。

エンジン冷熱試験により構造[B]の耐久性を評価した結果、表2に示した試験条件の900サイクルを達成し、又、耐久品の解体調査によりハニカムコアの剝離までになお充分な余寿命のあることが確認された。しかし、このエンジン冷熱試験において、写真3に示すようにハニカムの一部が排ガス入側に飛び出し、その飛び出し破断部が試験時間の増大に伴いハニカム箔の欠け、損傷に発展する問題が発生した。

このように構造[B]では、ハニカムコアの外筒からの剝離に対する耐久寿命は優れているものの、ハニカムコアの飛び出し現象が発生した。

(7)ハニカムコアの飛び出し現象について

ハニカムコアの飛び出し現象は、ハニカムコアの外周強化層の境界で波箔が軸方向に破断し、中央部分のハニカムコアが担体の排ガス入側方向にせり出すものである。この飛び出し現象の原因につい

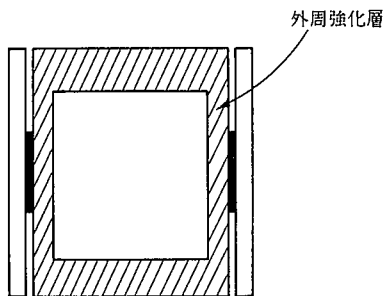


図7 担体ろう付け構造[B](軸方向断面模式図)

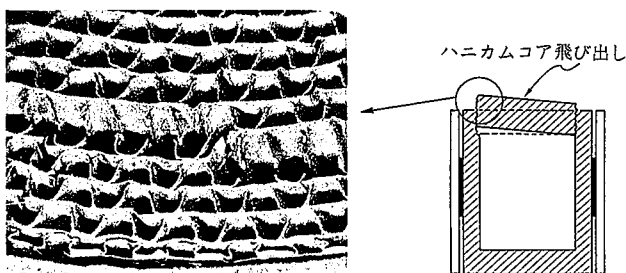


写真3 ハニカムコアの飛び出し現象

て以下に述べる。

図3の担体温度分布と箔素材の高温強度のデータから推定したエンジン起動60秒後の担体軸方向断面のハニカム素材の引張強度及び0.2%耐力の分布を図8に示す。これよりハニカム素材の引張強度は、排ガス出側外周部では約40~50kgf/mm²あるのに対し、入側では10kgf/mm²以下であることが判る。0.2%耐力も同様の傾向を示す。このように、ハニカムコア内部では昇温時に軸方向に著しい強度差が発生し、ハニカムコアの排ガス入側部分の強度が著しく低下する。

担体内部には昇温時に図3のような温度分布が生ずるが、ハニカムコアにはこの温度分布に応じた量の熱膨張が発生する。この熱膨張はハニカム体の中央部が大きく、外周部になるにつれて小さくなる。更に、ハニカムコア外周部は外周強化層のろう付け部があり、かつ剛性の高い外筒との接合により拘束を受けている。これらの要因により熱歪みがコア端部ろう付け部の外周強化層と非強化層との境界部分に集中する。このとき前述のようにハニカムコアの入側の強度が著しく低下していることにより、熱歪みは入側部分に集中し、熱サイクルの進行により箔が破断してハニカムコアの中央部がせり出すものと考えられる(図9参照)。そして飛び出し破断部のハニカム箔が冷熱試験時間の増大に伴い高温高サイクル疲労により欠けていく。

(8)非対称ろう付け構造の開発

構造[B]で発生するハニカム飛び出し現象を防止し、健全なハニカム体の維持が可能なるろう付け構造を検討した結果、図10に示すような非対称ろう付け構造(構造[C])を開発した。この構造では、ハニ

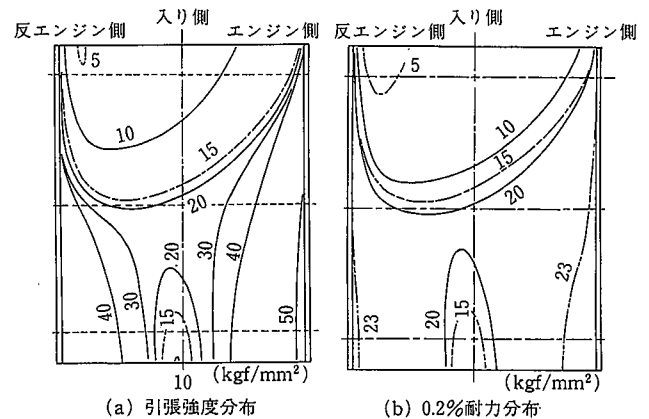


図8 担体軸方向断面の引張強度及び0.2%耐力分布(エンジン起動60秒後)

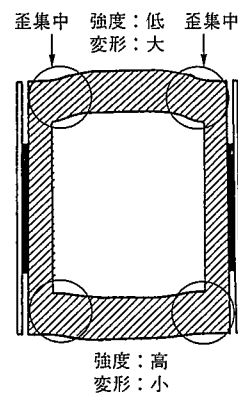


図9 ハニカムコア飛び出しの模式図

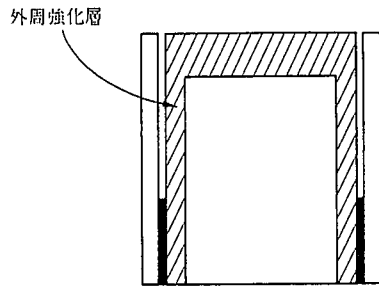


図 10 担体ろう付け構造(C)(軸方向断面模式図)

カムコア端面は担体の排ガス入側のみをろう付けし、出側の端面はろう付けしない。これによりハニカムコア中央部分に熱サイクルによる熱膨張が生じた場合、排ガス出側に伸びることができ、軸方向の熱応力は発生しないことから、ハニカムコアの飛び出し現象は発生しない。

なお、飛び出し現象はハニカムコア内部の剪断応力で発生すると考えられることから、この剪断応力を評価するために FEM (Finite Element Method) による解析を行った。ここではハニカム体は異方性弾性体と仮定し、弾性応力値を評価した。図11にハニカムコア入側ろう付け部の最大剪断応力を示す。応力値は対称型の構造[B]に対して構造[C]では遙かに小さいことが確認され、上記の狙いが裏付けられた。

構造[C]による担体のエンジン冷熱試験において基準の900サイクルを達成し、飛び出し現象も発生せず、ハニカムコアは健全に保たれ、かつ余寿命も充分であり、前述した3種のろう付け構造の中で最も良好な結果が得られた。以上のようにマニバーター型メタル担体のろう付け構造は外周強化層をもつ非対称構造とした。

4. メタル担体の実用化

開発したろう付け構造によるマニバーター型メタル担体で触媒コーティング層の耐剝離性試験を行い、セラミックス担体と同等であることを確認した。又、排ガス浄化性能評価をはじめとした各種の実車搭載試験の実施を経て、1990年7月にトヨタ自動車㈱のカムリ・プロミネントに搭載され、以後ソアラ等の車種に拡大されている。

なおその後新日本製鐵では、マニバーター以外に床下型などの搭

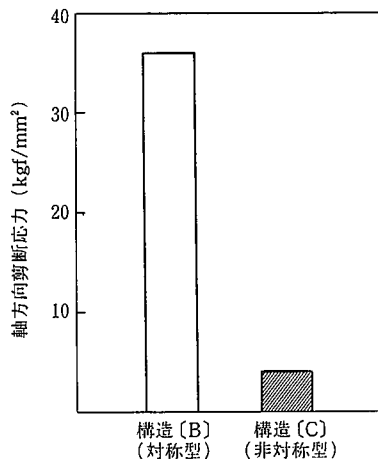


図 11 FEM 解析による軸方向最大剪断応力

載位置におけるメタル担体の開発を進め、実用化した。触媒担体はその搭載位置により温度条件等が変化し、担体の耐久性はそれにより大きく影響される。従って、メタル担体のろう付け構造は、エキマニ直下や床下など担体の搭載条件を踏まえて設計することが重要であり、前述した非対称ろう付け構造をはじめとして様々なろう付け構造のバリエーションが考えられる。

5. 結 言

エキゾーストマニホールド直下に搭載し、排ガス浄化性能を最大限に利用できる触媒コンバーター型メタル担体は極めて苛酷な環境のため、高度の耐熱性と優れた構造耐久性が要求される。この触媒コンバーターに使用可能な、以下の特徴をもつメタル担体を開発した。

- (1) 外筒とハニカムコアの接合をろう付けとし、リテーナー等の保持部品を省略した。これにより触媒の有効活用や小型化、簡略化をはかった。
- (2) ハニカムコア最外周部数層をろう付けした外周強化層の開発により、ハニカムコアの外筒からの剝離に対する耐久寿命が飛躍的に向上した。
- (3) ハニカムコアの排ガス入側端面のみをろう付けする非対称ろう付け構造により、ハニカムコアの飛び出し現象が防止でき、外周強化層を含め、耐久性に極めて優れた担体構造を開発できた。

開発したメタル担体はトヨタカムリに搭載され、以後他の車種に拡大されている。

6. 謝 辞

本開発は、トヨタ自動車㈱、日本金属㈱との三社共同研究開発をベースとし、トヨタ自動車㈱第一材料技術部触媒設計室 野田室長及び 金属材料室 石川室長(当時) 以下多数の方々のご協力を得て、実用化に繋げることが出来たことを、ここに厚くお礼申し上げます。

参 照 文 献

- 1) Nonnemann, M. : Metal Supports for Exhaust Gas Catalysts. SAE Paper 850131, 1985
- 2) Hawker, P. N., Jaffray, C., Wilins, A. J. J. : Metal Supported Automotive Catalysts for Use in Europe. SAE Paper 880317, 1988
- 3) 浅野 ほか : メタル担体マニホールドコンバータの開発. トヨタ技術, 40(1), 95(1990)
- 4) Takada, T., Tanaka, T. : Development of a Highly Heat-Resistant Metal Supported Catalyst. SAE Paper 910615, 1991
- 5) Ohmura, K. et al. : Development of Fe-Cr-Al Foil for the Use of Automotive Exhaust System. Proc. of Intern. Conf. on Stainless Steels, 1991
- 6) Pelters, P., W. Kaiser, F., Maus, W. : The Development and Application of a Metal Supported Catalyst for Porsche's 911 Carrera 4. SAE Paper 890488, 1989