

自動車排ガスのためのメタル触媒担体用材料の開発

Development of the Ferritic Stainless Steel Foil
for Metal Catalyst Carrier to Convert an Automotive Exhaust Gas

伊 藤 功 ^{*(1)}	大 村 圭 一 ^{*(2)}	深 谷 益 啓 ^{*(3)}	田 中 宏 幸 ^{*(4)}
Isao ITOH	Keiichi OHMURA	Masuhiko FUKAYA	Hiroyuki TANAKA
久 富 良 一 ^{*(5)}	札 軒 富 美 夫 ^{*(6)}	森 本 裕 ^{*(7)}	荒 川 基 彦 ^{*(8)}
Ryoichi HISATOMI	Fumio FUDANOKI	Hiroshi MORIMOTO	Motohiko ARAKAWA

抄 録

ガソリンエンジンのエキゾーストマニフォールド直下に搭載するメタル担体を開発した。この部位で使用される担体は高温排ガスが断続的且つ高圧流速のもとにさらされ、メタル担体は熱疲労と高温酸化による過酷な環境に耐えねばならない。このためメタル担体では接合構造と併せて使用されるハニカム用箔、外筒材の総合設計が重要である。(1)メタル担体の使用性能、(2)転炉—連続鍛造を前提としたステンレス鋼の量産プロセスでの製造、(3)担体の加工性等を念頭に置きながら、自動車排ガス浄化用のハニカム用箔素材の開発を行った。基本成分は希土類添加高 Al フェライト系ステンレス鋼 “20Cr-5Al-0.05Ti-0.08Ln-低 C,N” である。

Abstract

A metal catalyst carrier arranged just behind the exhaust manifold tube of gasoline engine has been developed. The catalyst support used at this section is normally exposed to an intermittent and high-pressure current velocity of high temperature waste gas, and accordingly the metal carrier must resist a thermal fatigue and a severe environment due to high temperature oxidation. Therefore, very important to the metal carrier is, together with joining structure, the synthetic designing of the foil for a honeycomb structure and the cylinder material to be used. Bearing in mind (1) usability of the metal catalyst carrier, (2) mass-manufacturing of stainless steel on condition of the production process of basic oxygen furnace through continuous casting, (3) workability of the metal carrier, the authors carried out developing a foil material with honeycomb structure for cleaning vehicle exhaust emissions. Its basic composition is a high aluminum ferritic stainless steel added by rare earth elements, i.e., 20Cr-5Al-0.05Ti-0.08Ln-low carbon and low nitrogen.

1. 緒 言

自動車排ガスの地球環境に対する汚染問題は古くは 1950 年代に既に指摘され、米国加州の州法を端緒に全米にその規制範囲が拡大され、我が国においても 1975 年規制の発効により具体化された。この経緯のなかで、三元触媒の開発により、各排出ガス [NOx, CO, HC] の抑制浄化がなされ、更に、この触媒を担持するベースの基材としてコーディオライト製のハニカム（いわゆるセラミック担体）が開発された。これまでに約 10 億台の車両にセラミック製触媒担体が搭載されている。

一方、メタルハニカムを触媒床に使用する基本的なアイディアは、

1960 年に既に、米国にて提案されていた。このメタル担体ハニカム用素材に Fe-Cr-Al を用い、酸化皮膜の Al₂O₃ を介してウォッシュコートするアイディアは、1970 年英国のエネルギー公社より特許が出願されている。その後 1980 年代に入り、主に西独の自動車部品メーカーが中心となり、メタルハニカムを利用して、セラミック製担体の弱点である排気抵抗、耐熱性、触媒の初期暖気特性の改善を目的として、ステンレス鋼箔ハニカム担体の実用化を始めた^{1,2)}。

これを機に日本国内では日産自動車³⁾、次いでトヨタ自動車⁴⁾が検討に入り、新日本製鐵はトヨタ自動車⁵⁾、日本金属⁶⁾との共同研究を 1986 年より開始し、1991 年 4 月に名古屋地区にメタル担体工場の事業化をなし、これまでに約百万個のメタル担体を製造出荷した^{4,5)}。

*⁽¹⁾ 新素材事業部 金属箔応用商品部 部長代理
 *⁽²⁾ 八幡製鐵所 品質管理部 掛長
 *⁽³⁾ 技術開発本部 鉄鋼研究所 鋼材第一研究部
 主任研究員 工博
 *⁽⁴⁾ 技術開発本部 八幡技術研究部 主任研究員

*⁽⁵⁾ 八幡製鐵所 製鋼部 掛長
 *⁽⁶⁾ 技術開発本部 光技術研究部 主任研究員
 *⁽⁷⁾ 技術開発本部 鉄鋼研究所 接合研究センター 主任研究員
 *⁽⁸⁾ 元 技術本部 ステンレス鋼技術部 部長代理

ここでは、このメタル担体ハニカム用箔に採用されたフェライト系ステンレス鋼 YUS205-M1 (20Cr-5Al-Ti-Ln) のラボ検討結果から、現場製造条件の確定までの技術開発経緯とその技術内容について述べる。

2. 基本成分設計の考え方

表 1⁶⁾ にメタル担体用箔素材としての必要特性を示す。メタル担体の使用性能、ステンレス鋼の量産プロセスでの製造、及び担体加工上の特性を考慮して抽出したものである。以下にメタル担体用箔素材としての必要特性の観点から、基本成分設計の考え方を述べる。

2.1 Cr, Al

メタルハニカムに使用されるステンレス鋼箔は50 μ m 程度と薄く、且つ高温で使用されることから極めて優れた耐酸化性が必要とされる。比較的低熱膨張で、優れた耐酸化性、廉価、且つ通常の製造プロセスを前提にすると、Cr-Al フェライト系ステンレス鋼が適している。筆者らは、(1)耐酸化性、(2)高温熱疲労特性の2点から Cr, Al 合金量の最適値を決定した。

図 1⁶⁾ はエンジン排ガス中での耐酸化性に対する Cr, Al 量の効果を示す。Al は耐酸化性の改善効果が顕著であるが、Cr の耐酸化性の改善効果はほぼ20%で飽和に近づく。

図 2⁶⁾ は Cr, Al 量に対する20~1 000°Cの平均熱膨張係数のマップを示す。熱膨張係数は Cr 量にあまり依存せず、Al 量と共に増加する。従って、良好な耐酸化性を維持して、熱疲労の原因となる熱膨張率を最小にするには、Cr 量を増し、Al 量を下げることが有効であるが、Cr の耐酸化性の改善効果は20%で飽和となり、20%が最適である。20% Cr を前提にすると5%を超える Al を含有する Cr-Al 鋼は冷間加工性が急激に低下し、量産性に問題を生じる。以上より、20Cr-5Al 鋼がメタルハニカム用ステンレス鋼箔として最適である。

2.2 ランタノイド (La, Ce を主体とした希土類元素)

一般に箔材の耐酸化性は、同一成分の薄板より劣るので、メタル

表 1 ハニカム用箔素材の要求特性の概略

①箔の材質	②箔の製造性	③担体加工性ほか
(1)耐酸化性	(1)量産性・転炉〜連続製造化の可能性	(1)箔の各種形状、精度(板厚)
(2)耐熱疲労性	(2)熱延板靱性	(2)表面性状、粗さ
(3)高温強度特性	(3)冷間、箔圧延性	(3)ろう付け性
(4)金属組織の安定性	(4)品質安定性(生産性、歩留)	(4)触媒担持性
		(5)担体の品質安定性

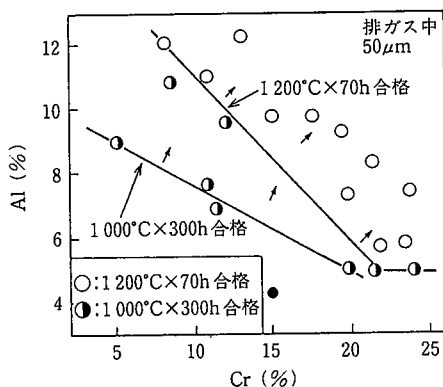


図 1 Ln無添加のCr-Al鋼の耐酸化性マップ

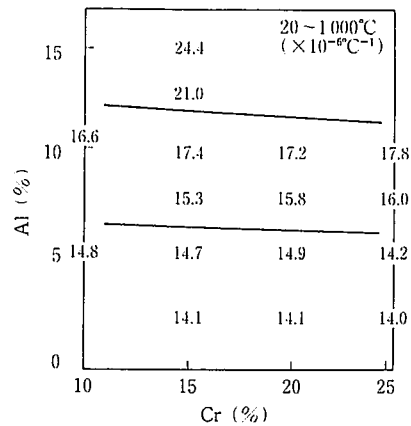


図 2 Cr-Al鋼の熱膨張係数マップ

ハニカム用箔材には極めて優れた耐酸化性、特に酸化皮膜の密着性が必要である。これは酸化皮膜を介して触媒の直接担持体である γ - Al_2O_3 層 (ウォッシュコート) を保持する目的にもかなう。

Cr-Al 鋼の酸化皮膜の密着性を向上させるために Ti, Zr, Hf や希土類元素 (以下, REM と略記する) を添加するのが有効であることが知られている。そこでコストの割に効果の大きいランタノイド (Y, Sc 以外の REM の略称で、この場合は La, Ce, Pr, Nd 等の混合物: Ln と略記する) を 20Cr-5Al 鋼箔への添加を前提にして、その最適添加量を求めた。

添加する REM の種類や量を求めるために、箔の酸化寿命から判断する議論が多いが、実環境でそこまで酸化が進行することなく、むしろ酸化速度すなわち Kp (酸化速度定数) が意味を持つ。図 3^{6,7)} は Ln の添加による 20Cr-5Al 鋼の Kp の改善効果を大気中 1 200°C で例に示したものである。Ln 添加量は 0.08wt % が最適である。

2.3 Ti

20Cr-5Al 鋼箔材のような高 Cr 高 Al 鋼は製造工程で割れ現象を生じやすく、特に熱延板は製造ライン通板時に割れやすく、量産化を困難にする。このためには Ti や Nb の添加が有効であるが、Nb は箔の酸化皮膜とウォッシュコートが反応して、酸化皮膜の成長によるクリープ伸びを大きくする傾向がある⁸⁾ ので、Ti を添加した。図 4 は Ti の添加による熱延板靱性改善効果を、シャルピー衝撃値が 2kgf $\cdot$ m/cm² になる温度 vT_2 (°C) で評価したものである。

Ti の最適値は C, N との関係で決まる。すなわち、C と N に化学量論的に化合する Ti 量を添加 Ti 量から引いた値 (有効 Ti 量) がゼロのとき、例えば、低 C, N では 0.05% の Ti を添加したときに最

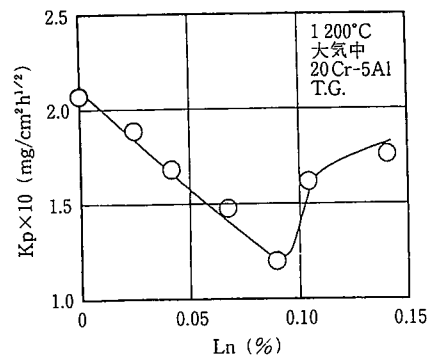


図 3 20Cr-5Al 鋼における酸化速度定数 Kp の Ln 添加量依存性

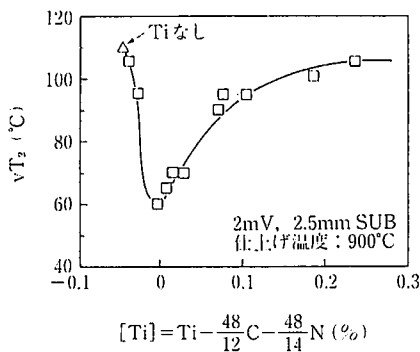


図4 熱延板靱性へのTi量の影響

も改善されている。この量のTiを添加する考え方は、脆性破壊の起点になる析出物をできる限り、少なくすることにある。すなわち、Ti添加によってCr炭化物の粒界析出が抑制されるが、過剰に添加すると粗大なTiNを形成し、脆性破壊の起点になり、かえって靱性の低下を引きおこす。

以上の結果から、筆者らはメタル担体用ステンレス鋼箔の基本成分を表2のごとく設計した。

表2 ハニカム用箔の基本成分 (wt %)				
Cr	Al	Ti	Ln	C+N
20.0	5.0	0.05	0.08	≤0.0200

3. 連続鋳造製造性の検討

連続鋳造時のLnの鋼中への添加方法は、添加歩留り、浸漬ノズルの閉塞回避の観点から鋳型内へのワイヤー添加を採用した。図5⁹⁾は鋼中のAlとLnによる、溶融パウダーの変質と溶融温度の変化の様子を示す。溶融パウダーにはAlやLnの酸化物が濃化し、溶融温度が著しく上昇する。このため連続鋳造時のパウダーの設計は、高Al系ステンレス鋼で開発済のパウダーをベースに低融点酸化物の添加により、溶融温度の上昇を抑制し、更に、低SiO₂化を実施して、パウダー中のSiO₂がAlとLnによって還元されることに起因する粘性の上昇を抑制した。更に鋳型内の白煙対策として、白煙(Na₂CO₃, NaF)の発生源となるNa₂O量を減らした。

Lnのスラブ表層への偏析が生じると鋳片の熱間圧延(以下、熱延と記す)時に表面きずが発生し、熱延板の品質を著しく劣化させる。そこで、Lnワイヤーを添加、溶解したときのスラブ内のLn分布を

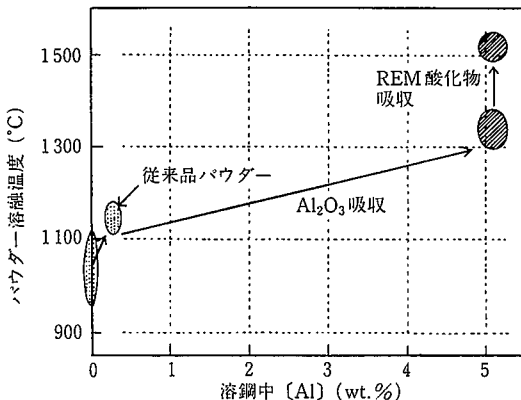


図5 パウダーの融点への鋼中Al濃度の影響

均一にするために、ワイヤーの適正な溶解位置について検討した。図6^{9),10)}はハニカム用箔素材の連続鋳造において、Lnの添加が不適切な場合の鋳片内のLnの偏析の様子を示す。図7^{9),10)}に流動計算より求めた鋳型内の溶鋼の流動の様子と、鋳片厚み方向のLn偏析の状況を示す。図6に見られるLnの偏析は、ワイヤーが鋳型内のメニスカス近傍で、更に厚み方向に偏った位置で溶解する場合(図7中のAの位置)に発生すると考えられる。すなわちLnワイヤーの溶解位置が浸漬ノズルの吐出主流流の下端近傍で、且つ鋳型厚みの中央部(図7中のBの位置)になるよう制御すれば偏析を防止できることを示している。Ln添加ワイヤーの構造やワイヤーの供給方法を工夫し、前記の知見を実連続鋳造に適用し、鋳片内にLn偏析のないことを実証し、Lnの均一添加法を確立した。

4. 熱延条件の検討

熱延板の靱性は前述したような析出物の影響のほか、微細組織の影響を受ける。そこで熱延条件、特に実用的には圧延終了温度及び巻取り温度が重要となる。図8¹¹⁾は熱延最終温度とvT₂で評価した熱延板靱性の関係を示す。仕上げ温度は890°Cが最適である。仕上げ温度が高くなると結晶粒の粗大化が顕著となり、又、終了温度が下

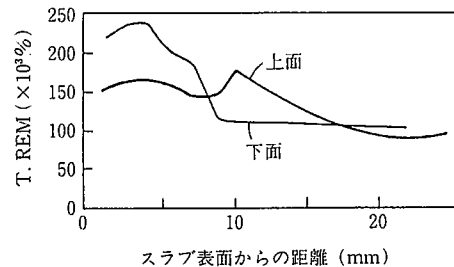


図6 スラブ厚さ方向におけるLnの分布の実験結果

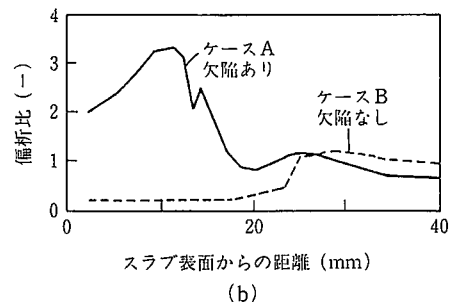
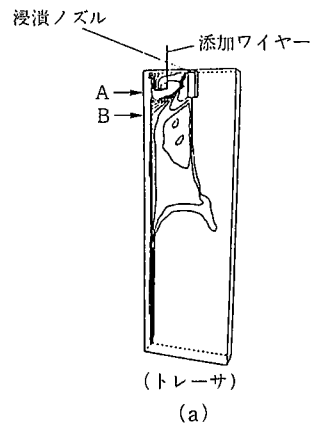


図7 連続鋳造鋳型内のトレーサの分布(a)とLnの偏析に及ぼす溶解位置の影響(b)

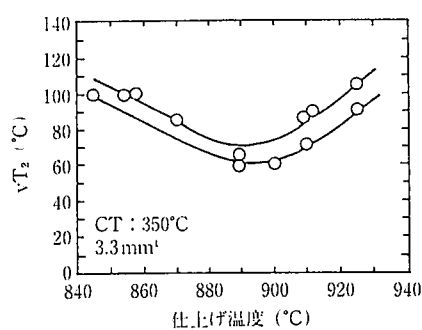


図 8 熱延板靱性に及ぼす仕上げ温度の影響

がると高密度転位の残存により内部歪が高くなるために靱性が劣化する。図9¹¹⁾は巻取り温度と熱延板靱性の関係を示す。巻取り温度の低温化が熱延板靱性に効果的である。巻取り温度は炭窒化物の析出挙動と関係が深く、低温巻取りほどCr炭化物の析出が少ない。

5. 冷間圧延、箔圧延条件

20Cr-5Al-Ti-Ln 材料はフェライト系単相の材質であり、 casting 時のような高温から、冷間圧延（以下、冷延と記す）を実施する室温付近の温度までに、変態のない材料であり、特に冷延、箔圧延時において冶金的な特殊な取扱は必要ない。しかしながら、実用的な面から工業的なプロセス、例えば、本報で示した転炉—連続铸造—熱延—冷延—箔圧延のごとく、従来の大量生産工程を前提にする場合、生産工程上の歩留り、生産効率が非常に重要な因子といえる。

ここでは詳細な記述はしないが、冷延時の中間熱処理、箔圧延の圧下率配分、仕上げ時の箔形状の造込み技術などにおいて、メタルハニカムの加工を前提にした諸条件をフィードバックし、材料の製造条件を確立した。これは最終的なメタルハニカムへの加工においても社内技術の一環としてとらえ、ユーザーサイドの塑性加工条件についても一歩踏み込み、一貫製造工程の条件を検討、確立したことが重要といえる。

更にはろう付け手法との兼ね合い、触媒担持性などの要求特性についても同様の改善点を織り込んだ。

6. ろう付け性

メタル担体のハニカム体の波箔と平箔は、Ni 基の耐熱ろう材である“BNi-5 (JIS Z-3265, 19Cr-10Si-Ni Bal.)”を用いて真空ろう付けにより接合されている。

ろう付けは、ろう材の濡れ性を利用して面で接合するために強固な接合が可能となる。ハニカム体の接合には最適の手法といえる。

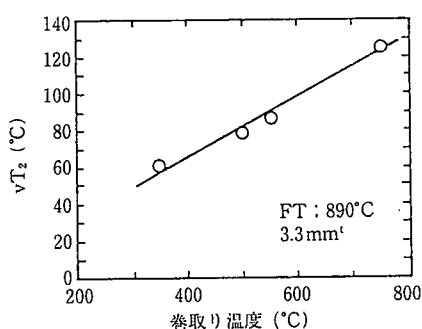


図 9 熱延板靱性に及ぼす巻取り温度の影響

写真1、2¹²⁾にハニカム体ろう付け部の一例を示す。

メタル担体の箔素材は、耐酸化性を考慮し、Al を約5%含有する。この母材中の Al はろう材の濡れ性に対し大きく影響を及ぼす。図10¹²⁾にろう材の濡れ性に及ぼす Al の影響を示す。濡れ性は図11¹³⁾に示すように、ろう付け前後のろう材の母材への投影面積の比で評価した。図10に示すように母材中に Al が2.5%含まれるとその広がり性は、Al を含まない場合に比較し、約1/4に低下していることが分かる。これはろう付け熱処理中に母材の Al が酸化され、母材表面に皮膜を形成し広がり性を阻害している¹²⁾ためと考えられる。そのため、良好なろう付け接合を得るためにはろう付けの雰囲気は高真空が必要となる。

図12は広がり性に及ぼすろう材粒径の影響を示す。ろう材粒径が60 μ m 以上では広がり性はほぼ一定の値を示すが、それ以下では粒径が小さくなるにつれ、広がり性は低下する傾向にある。これはろう

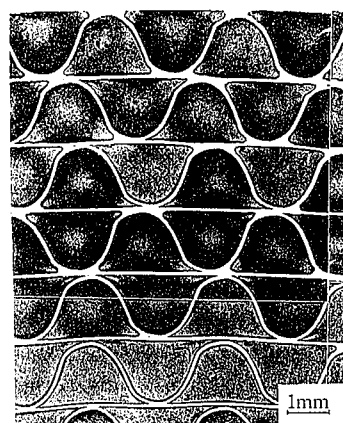


写真 1 ハニカムのマクロ外観

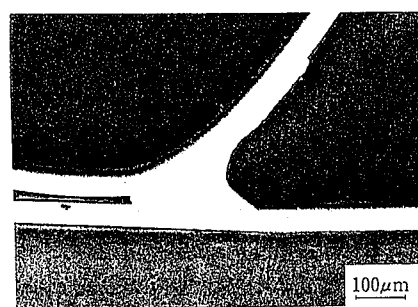


写真 2 ろう付け部のマクロ外観

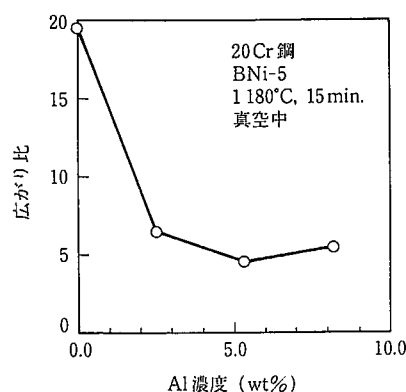


図 10 広がり比に及ぼす Al 濃度の影響

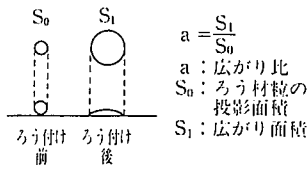


図 11 広がり比の測定

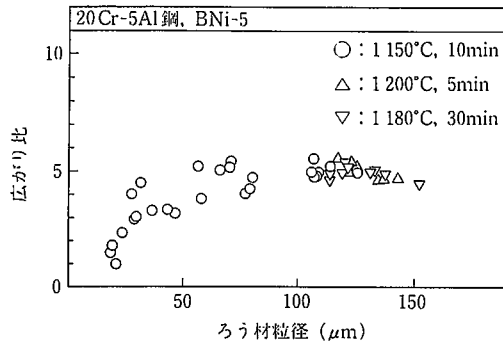


図 12 広がり比に及ぼすろう材粒径の影響

材粒径が小さくなるほどろう材の体積に対する表面積の比が大となり、そのため表面張力や表面の酸化物¹³⁾の影響が大きくなったことが考えられる。このように、金属担体は使用するろう材の成分、粒径、更にはろう付け雰囲気等を十分制御、管理し製造することが重要である。

7. ま と め

- 1) 自動車用金属担体のハニカム用箔の基本成分系を 20Cr-5Al-Ti-Ln-低C,N とした。
- 2) 基本成分 20Cr-5Al は、箔材の耐酸化性、熱疲労特性より最適値を求めた。
- 3) Ln は 20Cr-5Al 鋼箔の耐酸化性、特に Al_2O_3 皮膜の密着性を改善するため 0.08% とした。
- 4) Ti 量は熱延板靱性の向上のため 0.05% 添加する。C,N のレベルも熱延板靱性の点より決定した。
- 5) 転炉・連続製造化は Al や Ln による変質のない溶融パウダーの設計と Ln の鋳型内への均一添加法の確立により達成した。均一添加は、Ln の溶解位置を浸漬ノズルの吐出主流流の下端近傍で、且つ鋳片厚みの中央部に制御することによりなされる。
- 6) 熱延条件は、熱延板靱性の観点より決定した。熱延工程の最終仕上げ温度は 890°C が最適である。コイル巻取り温度は低温化

が有効である。

- 7) 冷延、箔圧延は金属担体への箔の適用に際し要求される加工利用条件、触媒担持特性等に対する配慮が不可欠である。
- 8) ハニカムの接合には Ni 基の耐熱性ろう材を採用した。良好なろう付け性を得るためには、真空熱処理の際の真空度を初めとするろう付け条件の選定が重要である。

8. 結 言

金属担体用箔素材の開発から製造までは、基本的な技術要素の研究開発の面と、応用技術的な製造技術及び know how の構築の面からのアプローチによるものとの兼ね合いであり、材料の合金成分設計、熱延条件に関するメタラジー、箔製造、箔のハニカム加工特性等が前者であり、転炉化の達成、箔表面を中心とする造込み技術、調整等の課題の多くが後者といえる。しかしながら転炉・連続製造化の達成課題の中にも純粋な要素技術の開発が多くあり、総合的な越えるべきハードルの高さには大きなものがあつた。

現在 YUS205-M1 (20Cr-5Al-Ti-Ln) は順調にその量を伸ばし、且つ世界でも初の転炉・連続製造化を達成、品質においても最高の商品として供給を続けている。今後とも自動車排ガス用素材に対する要求は、世界レベルでの環境規制強化に伴い、量的にも、質的にもますます厳しくなることが予想される。このような状況下における素材開発は、ユーザーニーズの変化は当然のことながら、地球環境の世界的な保全の観点からも状況の変化を見つめつつ、開発スピードの一層の向上とコストパフォーマンスの追求を明確にし、推進することが望まれる。

参 照 文 献

- 1) Nonnenmann, M.: SAE paper.850131, 1985
- 2) Hawker, P.N. Jaffray, C. Willins, A.J.J.: SAE paper.880317, 1988
- 3) Masuda, K., Nishizawa, K., Kawai, K., Horie, H., Hayakawa, M., Hirohashi, J.: Nissan Technical Review, Jpn., 26 (1989), 62
- 4) Takada, T., Tanaka, T.: SAE paper.910615, 1991.
- 5) 今井篤比古 ほか: 新日鉄技報. (349), 39 (1993)
- 6) 山中幹雄 ほか: 材料とプロセス. 4, 1784 (1991)
- 7) Ohmura, K. et al.: Proc. of Intern. Conf. on Stainless Steels. Chiba, 1991, 1212
- 8) 久富良一 ほか: 材料とプロセス. 6, (4), 1122 (1993)
- 9) 田中宏幸 ほか: 材料とプロセス. 6, (4), 1123 (1993)
- 10) 田中宏幸 ほか: 材料とプロセス. 6, (4), 1124 (1993)
- 11) 札軒富美夫 ほか: 材料とプロセス. 3 (6), 1845 (1993)
- 12) 田中隆 ほか: 溶接学会全国大会講演概要. 47, (1990.10), p. 70
- 13) 竹本正 ほか: 生産と技術. 43, p. 49 (1991)