

自動車排気部品用高耐熱フェライト系ステンレス鋼YUS450の開発

Development of Ferritic Stainless Steel YUS450 with Excellent Heat Resistance for Automotive Exhaust System

藤田展弘⁽¹⁾ 大村圭一⁽²⁾ 佐藤栄次⁽³⁾ 山本章夫⁽⁴⁾
Nobuhiro FUJITA Keiichi OHMURA Eiji SATO Akio YAMAMOTO

抄 録

自動車の排気ガス浄化や燃費向上のために、排ガス温度上昇や車体重量の軽量化が指向されている。これに対応し得る低コストで耐熱性を有するフェライト系ステンレス鋼YUS450(14Cr-0.3Nb-0.1Ti-0.5Mo)を開発した。Nb-Tiの複合添加により、排気マニホールド用材料として最も重要な特性である熱疲労寿命の延長と薄肉化に対応した高温使用中の剛性の確保とが同時に達成されることを見いだし、900℃付近での高温強度や粒成長防止の観点から、0.3Nb-0.1Tiとした。Cr量は900℃付近までの耐酸化性を確保するため14Crとした。更に、高温塩害による材料の腐食減肉量をMoの少量添加で改善できることを見いだし、0.5Moとした。本開発鋼は、既存材のSUS430J1L(YUS180: 19Cr-0.4Nb-0.4Cu)に比べて耐熱疲労性や耐高温塩害性等の高温特性に優れるうえ、合金添加量の削減から低コスト化も実現した。

Abstract

In order to purify automotive exhaust emissions and to improve its fuel consumption, some measures such as rising the exhaust gas temperature, lightening the vehicle weight and so are now being taken. Nippon Steel has developed a low-cost ferritic stainless steel with excellent heat resistance, YUS450 with the optimum composition of 14Cr-0.3Nb-0.1Ti-0.5Mo, for the auto motive exhaust system. YUS450 has a controlled composition of 14% Cr to secure the oxidation resistance up to about 900°C. It has been found in our study that the composite addition of Nb and Ti prolongs the thermal fatigue life which is the most important property for an exhaust manifold material, and secures at the same time the stiffness of stainless steel with a reduced thickness during its service at a higher temperature. Based on this fact and from view point of securing the high temperature strength and preventing the grain growth at about 900 °C, the compositions of these elements are controlled to 0.3%Nb and 0.1%Ti. Further, it has been also found that adding a small amount of Mo can improve the mass loss due to a chloride-induced corrosion, and therefore Mo is controlled to 0.5%. Thus, the ferritic stainless steel YUS450 has superior high-temperature properties compared to a conventional SUS430J1L steel, YUS180 with 19Cr-0.4Nb-0.4Cu, and the reduction in its manufacturing cost has been achieved by reducing the adding amounts of alloys

1. 緒 言

近年、自動車メーカーは、地球環境保護のため自動車の燃費改善と排気ガス浄化を急速に推進している¹⁾。燃費改善と排気ガス浄化のためには、車体の軽量化や排気ガスの高温化が必要となる。このため、排気系材料には耐熱性の向上が強く望まれる。なかでも、エンジン直下に位置する排気マニホールド用材料は、高耐熱化の観点から現行の鋳鉄製からステンレス薄板構造やステンレス薄肉鋳鋼に変更されるう勢にある²⁾。また、薄肉化の点で鋳鋼製に比べ薄板構造が有利である。排気マニホールドの場合、熱疲労特性が寿命を左右する最も重要な特性とされる。また、更に薄肉化が進行した場合、高温使用中の剛性確保及び耐穴あき性の向上も望まれる。剛性

には高温使用中の高温強度の確保が、耐穴あきには耐高温塩害性がそれぞれ重要な特性となる。一方、従来のステンレス製は鋳鉄製に比べ性能は優れるものの高価なため、低コスト化の要望も強い。

そこで、本研究では、各特性に対する添加元素の役割を検討し、合金添加量を抑制しつつ、Nb、Ti及びMoを複合添加することで従来のSUS430J1L(YUS180: 19Cr-0.4Nb-0.4Cu)以上の高温特性を有する14Crフェライト系ステンレス鋼: YUS450を開発した。

2. 実験方法

供試鋼の化学組成範囲を表1に示す。供試鋼は、高周波真空炉にて各8kg溶製し、1250℃加熱熱間圧延～冷間圧延～焼鈍(800～950

⁽¹⁾ 技術開発本部 鉄鋼研究所 鋼材第一研究部 主任研究員

⁽²⁾ 光製鐵所 生産管理部 部長代理

⁽³⁾ ステンレス鋼板営業部 部長代理

(現 日本パーカラライジング(株))

⁽⁴⁾ 技術開発本部 鉄鋼研究所 鋼材第一研究部 主幹研究員

表 1 供試鋼の化学成分範囲 (mass%)

C	N	Cr	Ti	Nb	Mo
0.01	0.01	11~15	tr.~0.5	tr.~0.6	tr.~2

Si: 0.4~1.0, Mn: 0.2~1.0, P: 0.01~0.03, S<0.006

℃)を経て板厚2mmの冷延焼鈍材とした。また、実車での使用に伴う特性変化を評価するために900℃の長時間熱処理(以下、この熱処理を時効と略記する)を施した。これらの焼鈍材及び時効材について、高温引張及び組織解析を行い、高温使用中の高温強度及び組織安定性について調査した。高温引張試験は、つば付き平板試験片を用いてJIS G 0567に準拠して、900℃で行った。なお、Moの影響は、マルテンサイト生成による硬化を阻止するためC,Nを固着したTi-Mo及びNb-Mo複合添加系鋼で調査した。

析出物は、定電位電解法による抽出残渣を化学分析及びX線回折を用いて同定及び定量した。組織観察には主に透過電子顕微鏡を用い、抽出レプリカを観察し、EDS及び電子線回折による析出物解析を併せて行った。また、高温塩害特性及び熱疲労特性は排気系部品に加工される焼鈍材を対象とした。高温塩害試験は、600~750℃の範囲で、2hの高温保持~空冷~飽和食塩水5min浸漬を1回として最大40回まで繰り返す試験とし、試験前後の重量変化を測定した。

以上の試験結果から最適成分を見だし、実機製造にて厚さ2mmの冷間圧延焼鈍材を作製し、熱疲労特性、時効に伴う高温強度低下、耐高温塩害性、耐酸化性及び加工性について現行材のSUS430J1Lと比較した。熱疲労試験は、2mm厚の薄板形状の試験片を用いて100%拘束で900℃/200℃の加熱冷却を繰り返し、最大荷重の10%まで荷重が低下した時点を破断とした。耐酸化性の評価は、連続加熱及び断続加熱の2種類の方法で行った。連続加熱試験では、露点が約30℃の湿潤空気を送風した雰囲気内で200h連続加熱し、試験前後での重量変化を測定した。断続加熱試験は、30min在炉~15min空冷を1回とし、30回ごとに重量変化を測定して300回まで行った。

3. 実験結果及び考察

3.1 高温強度に及ぼす添加元素(Nb及びMo)の影響

図1に13Cr鋼の900℃の0.2%耐力(以下、耐力と略記す)に及ぼすNb及びMoの影響を示す。Nbは、添加量が0.2%以下では耐力を変動させないが、それ以上ではおおむね添加量に比例して高耐力化させる。Moは添加量に比例して高耐力化させる。しかし、単位添加重量当りの強化能はNbの約1/5程度である。

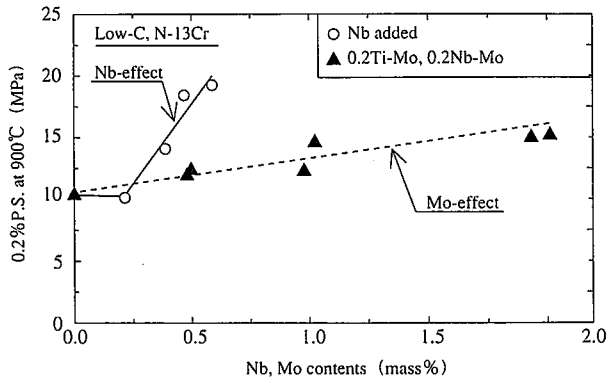


図 1 13Cr鋼の900℃の0.2%耐力に及ぼすNb及びMoの影響

図2はNbとMoについて添加量と電解抽出残渣から求めた固溶量の関係を示した図である。Nbは添加量が0.2%まではほとんど固溶せず、それ以上の添加で固溶がはじまる。これは、添加量が0.2%まではNb(C,N)の析出が生じるためと推定できる。この固溶Nbと添加Nbとの関係は高温耐力と添加Nbとの関係とよく対応しており、高温耐力に及ぼすNbの効果は、固溶Nbに依存することが分かる^{3,4)}。一方、Moは電解抽出残渣中には析出物が認められず、ほぼ全量が固溶していることが分かった。この結果から、Mo添加による強化は固溶Moに起因すると推定される^{4,5)}。

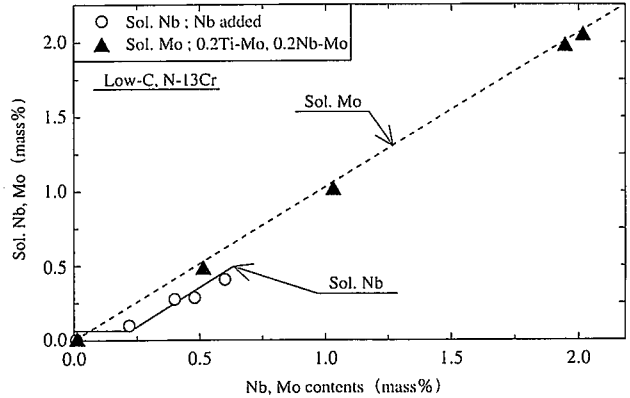


図 2 13Cr鋼の900℃の0.2%耐力に及ぼすNb及びMoの影響

3.2 高温使用中の強度低下と組織安定性

以上述べたとおり、高温強化に寄与する因子は固溶Nb及び固溶Moであり、なかでも固溶Nbの効果が大きいことが分かった。しかし、Nbは反応性が強く、高温での使用中に析出物を作り、強化に寄与する固溶Nb量が減少することが予想される。この結果、強度が低下して剛性を確保できなくなることが懸念される。そこで、実際の使用環境を想定し、高温時効後の高温耐力及び固溶Nb量について調査した。図3は、高温耐力と添加Nb量の関係図(図1参照)上に900℃×500h時効材の900℃の耐力を併せて示した図である。時効により0.5Nb鋼の耐力は低下し、その強度レベルは、Nb無添加材のレベルにまで低下する。一方、図4に各焼鈍材及び時効材の添加Nb量と固溶Nb量との関係を示す。いずれの鋼においても固溶Nb量は時効

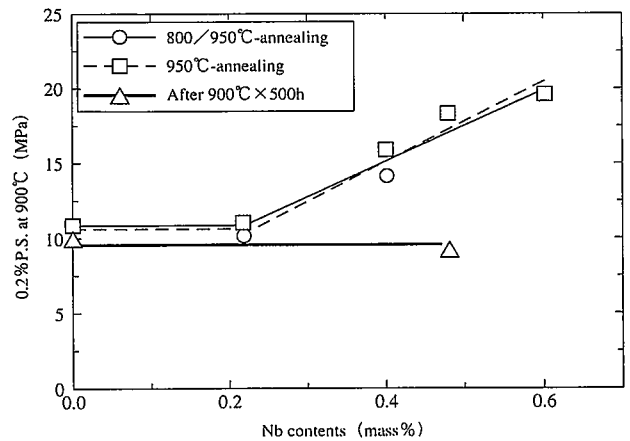


図 3 13Cr鋼の各焼鈍材及び時効材の900℃の0.2%耐力に及ぼすNbの影響

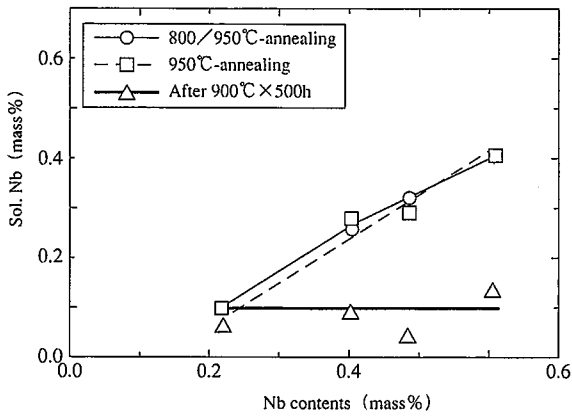


図4 13Cr鋼の各焼鈍材及び時効材の固溶Nb量と添加Nb量との関係

により減少することが分かる。この結果から、時効後の高温耐力の低下の原因は、固溶Nb量の低下によるものと考えられる。

写真1 (a) 及び(b)に0.5Nb鋼の焼鈍材(a)及び時効材(b)の透過電子顕微鏡による析出物観察結果を示す。なお、分析した各々の固溶Nb量も併せて示す。0.5Nb鋼の焼鈍材は1 μm以下のM₆C型炭化物(Fe₃Nb₃C)とFe₂Nb型のLaves相の析出が認められる。一方、時効材では著しく粗大化したM₆C炭化物が認められる。この観察結果から、時効によりM₆C炭化物が析出・粗大化することで、固溶Nbが消費されて高温耐力が低下したものと推測できる。したがって、粗大なM₆Cの析出を抑制すれば、時効に伴う強度低下を抑制できると考えられる。

M₆Cの析出を抑制する方法として、C添加量を極低化することやCをNb以外の元素で固定することが挙げられる。しかし、前者の極低C化は製鋼コストの高騰を招く。したがって、後者のNb以外の元素の添加によりCを固着する方法をとることとした。炭化物の生成自由エネルギーを比較すると、Nb炭化物に比べZr, Ta, Ti等の炭化物の方が低い⁶⁾。すなわち、Nbとこれらの元素が共存する場合、Cは優先的にZr, Ta, Tiと結合し、Nb炭化物の析出は抑制されると推測される。そこで、コスト的に有利なTiを複合添加元素に選択し、Nb-

Ti複合添加鋼の焼鈍材及び時効材の析出物を調査した。その結果を写真1 (c) 及び(d)に示した。Nb-Ti複合添加鋼は焼鈍材(c)には(Ti, Nb) (C, N)が、時効材(d)には(Ti, Nb) (C, N)及びLaves相が認められる。しかし、Nb単独添加鋼の時効材で認められた粗大なM₆Cは認められない。このように、Tiを複合添加させることで、粗大なM₆Cの析出を抑制できることが分かった。更に、強化に寄与する固溶Nbは、時効後にはNb単独添加鋼よりNb-Ti複合添加鋼の方が多し。したがって、高温使用中の剛性もNb-Ti複合添加鋼が優れると推測される。

前述のとおり、TiはNbに先んじてCを固着することが目的であるので、鋼中のC及びNの含有量の約4倍程度添加することが必要である。一般に、NbやTiを添加したフェライト系ステンレス鋼は(C+N)量をおおむね0.02%程度に低減しているため、Tiは約0.1%の添加が必要である。また、Nbは、単独添加鋼では高温強度の点から0.4~0.5%の含有量が必要であった。しかし、Nb-Ti複合添加鋼ではTiがC及びNを固着することから、炭窒化物として析出して固溶に寄与しない約0.2%(図2参照)のNbは不要となるため、Nbは0.3%程度の添加で十分である。

3.3 高温塩害特性に及ぼす添加元素の影響

高温塩害の腐食形態はほぼ均一の全面腐食形態をとるため、平均腐食減肉量を耐高温塩害特性の指標とした。図5に700℃の腐食減

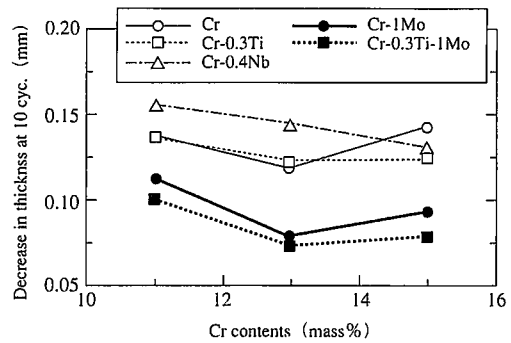
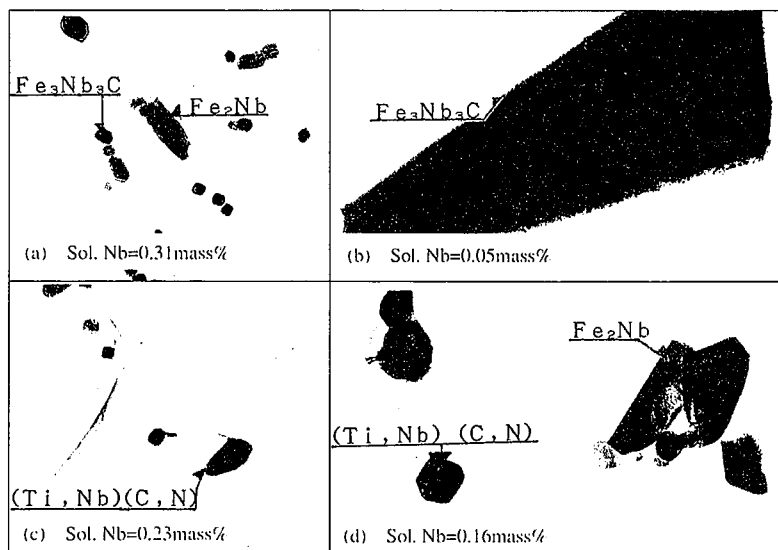


図5 700℃の腐食減肉量に及ぼすCrの影響



(a) 0.5Nb鋼の焼鈍材 (b) 0.5Nb鋼の900℃×500h時効材
(c) 0.3Nb-0.1Ti-0.5Mo鋼の焼鈍材 (d) 0.3Nb-0.1Ti-0.5Mo鋼の900℃×500h時効材

写真1 0.5Nb鋼及び0.3Nb-0.1Ti-0.5Mo鋼の焼鈍材及び時効材の透過電顕による析出物観察結果及び各試料の固溶Nb量

肉量とCr量との関係を示す。Cr量が増加しても減肉量に大きな影響はなく、Crによる改善効果は小さいことが分かった。したがって、Cr量は加工性及びコストの点から低いことが望ましいが、900℃付近の耐酸化性からは14%程度の添加は必要と考えられる⁷⁾。また、Nb及びTiの影響も小さい。一方、腐食減肉量に及ぼすMoの影響を図6に示した。Moは、腐食の激しい高温側で特に効果的であることが分かった。また、添加量は0.5%程度でも耐高温塩害性改善に寄与することが分かる。

以上の結果を基に、開発鋼の最適成分を14Cr-0.3Nb-0.1Ti-0.5Moに決定した。

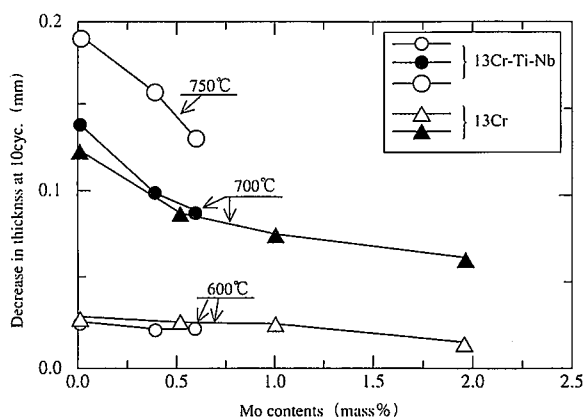


図6 600~750℃腐食減肉量に及ぼすMoの影響

3.4 最適成分材；YUS450の材質特性

実機で製造した従来材のSUS430JIL (YUS180:19Cr-0.4Nb-0.4Cu)と開発したYUS450 (14Cr-0.3Nb-0.1Ti-0.5Mo)の材質特性を比較する。

図7に900℃時効に伴う高温強度変化の比較を示す。時効前の高温強度は両鋼とも同レベルであるが、時効後の高温強度は、開発鋼の方が従来材より高く、高温使用中の剛性確保の点で優れることが分かる。図8に熱疲労特性を示したが、開発鋼は従来材に比べて約1.3倍長寿命である。図9に高温塩害特性の比較を示す。開発鋼はMoを添加しているため、従来鋼に比べ腐食減肉量が小さい。

図10に、開発鋼の耐酸化性を示す。露点30℃の雰囲気中で200h連続酸化(a)の場合は、950℃以下の酸化増量が約2mg/cm²以下でノジュール酸化は生じない。また、300cyc.までの大気中断続酸化(b)の場合は、975℃においても酸化増量-時間の関係が放物線則で整

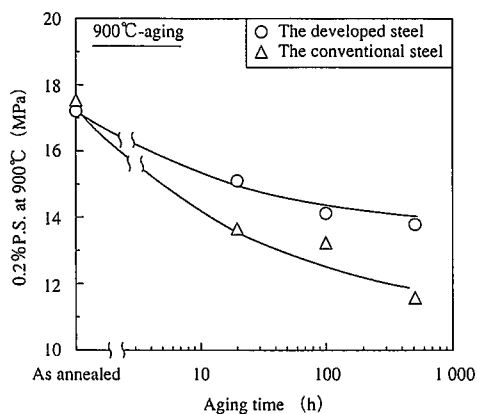


図7 開発鋼の900℃時効に伴う高温強度の変化

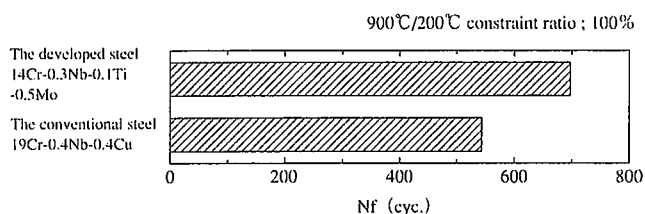


図8 開発鋼の熱疲労特性

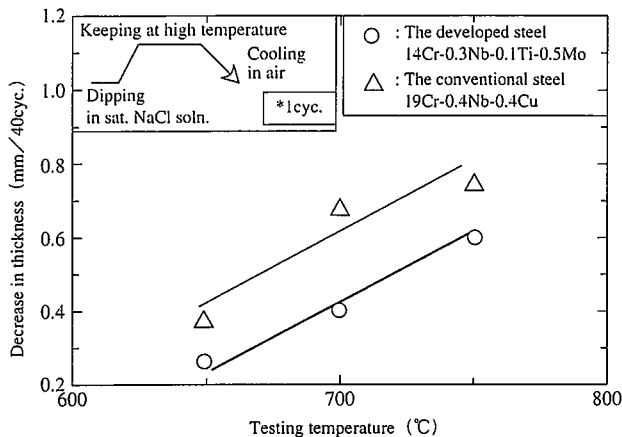
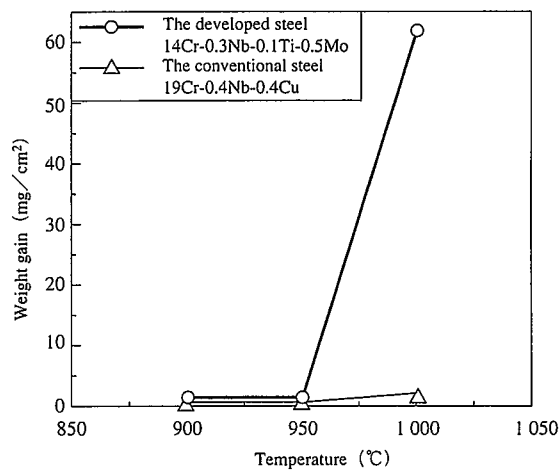
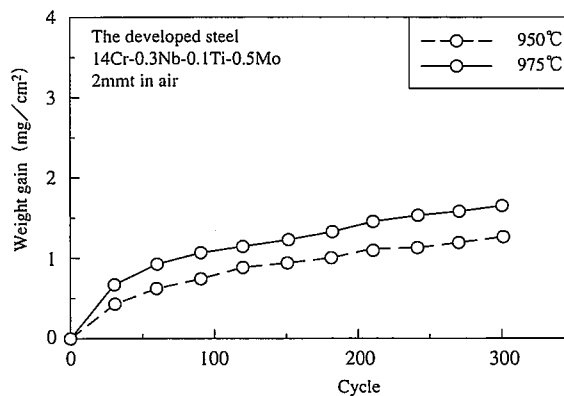


図9 開発鋼の高温塩害特性



(a) 露点30℃雰囲気中の200h連続酸化試験結果



(b) 大気中断続酸化試験結果
図10 開発鋼：YUS450の耐酸化性

理されることから皮膜剥離はないと考えられ、ノジュール酸化も生じていない。

表2に、主な化学成分と常温の機械的特性を示す。開発鋼にはTi及びMoが添加されているものの少量添加であり、むしろ従来材に比べCu, Cr及びNbが減量されているため溶鋼コストは低い。更に、低耐力化、延性改善及び成形加工性の指標となる \bar{r} 値が向上しており、部品加工コストの低減も期待できる。

以上のように、YUS450は少量のTiを添加してCを固着した結果、高温での長時間使用に際しても強化に寄与する固溶Nbを確保できるため耐熱疲労性に優れ剛性の低下も小さい。また、Moの添加により高温塩害による穴あきに対しても優れた特性を有している。更に、従来材に比べてCr, Cu及びNb含有量が少なく合金コストも低い。このような優れた特徴を有していることから、自動車の排気系部品に使用されつつある。

表2 開発鋼の化学成分と常温の機械的特性

Steels	Cr	Nb	Ti	Mo	Cu	0.2%P.S.	El.	r-value
Developed steel	14	0.3	0.1	0.5	-	320MPa	34%	1.2
Conventional steel	19	0.4	-	-	0.4	340MPa	32%	0.9

Thickness; 2mmt

4. 結 言

- 1) 高温耐力向上には、固溶Nb及び固溶Mo量の確保が重要である。
- 2) Nb-Ti複合添加により、900℃時効中に生じる粗大 M_6C の析出が抑制され、高温使用中の高温強度確保が可能であることが分かった。また、これは、熱疲労寿命の延長にも有効である。
- 3) 耐高温塩害性の改善にはMo添加が有効で、0.5%程度の少量添加でもより高温側まで改善効果が表れる。
- 4) 現行材SUS430J1Lに比べ熱疲労特性、高温塩害特性及び高温使用時の組織安定性に優れた最適成分鋼としてYUS450:14Cr-0.1Ti-0.3Nb-0.5Moを開発した。

参考文献

- 1) 例えば、自動車産業ハンドブック、1991年版
- 2) 本間正幸：自動車技術、43, p.55(1989)
- 3) Fujita, N. et al. : Scripta Meta in Press.
- 4) 植松美博, 平松直人：金属、11, p.33(1992)
- 5) 多田昌哉, 宮崎 淳, 吉岡啓一：材料とプロセス、4, p.744(1993)
- 6) 成田貴一：日本金属学会報、11, p.49(1972)
- 7) 秋山俊一郎：日本ステンレス技報、26, p.57(1991)