

# 環境浄化の一端を担う自動車排気系材料

## New Ferritic Stainless Steels in Automotive Exhaust System for Clean Environment

藤 田 展 弘  
Nobuhiro FUJITA

### 抄 録

地球環境が問題視される中、自動車の排気ガス浄化や燃費向上が推進されている。排気ガス浄化能と燃費をさらに改善するためには、排気ガス温度を上昇させることや車体重量を軽量化することが必要となる。従って、材料側には高温の排気ガス環境や減肉による軽量化に対応することが要求され、1990年代に入り新しい排気系材料の開発が盛んに行われてきた。特に排気ガス浄化への寄与の大きい排気系部品として排気マニホールドおよび触媒コンバータを取り上げ、それぞれの用途に適した材料設計について述べた。排気マニホールド用材料としては、Nb-Ti-Moの複合添加が高温での組織安定化、熱疲労寿命の延長および耐高温塩害性の向上に効果的であることを見出し、これを成分設計の基本指針として材料を開発した。触媒コンバータハニカム用素材としては、箔での耐酸化性を充分考慮したFe-Cr-Al-Ln系の材料を成分設計すると共に、この難製造材を通常工程で製造可能とした。

### Abstract

Recently, it is getting more important to consider changes in our environment. Regarding automobiles, both to improve fuel economy and to clean exhaust gas are the most important issues to be solved. For these improvements, it is necessary to achieve lighter weight and higher exhaust gas temperature. Therefore, materials for this use should have excellent heat resistance. In this paper, the materials for exhaust manifolds and catalytic converters, both of which are very important parts in exhaust system to clean exhaust gas, are introduced. Materials for the exhaust manifolds have been designed by the addition of Nb, Ti and Mo for stabilizing microstructures during high temperature service, prolonging thermal fatigue life and improving hot-corrosion resistance. Regarding foil materials for the catalytic converter honeycomb, Fe-Cr-Al-Ln system, which has excellent oxidation resistance, has been selected as the foil materials. Although this is very difficult to produce, it has been possible to produce using a normal commercial line.

## 1. 緒 言

近年、地球環境問題がクローズアップされる中、大気浄化やCO<sub>2</sub>量低減による温暖化防止などが強く求められている。これに伴い、自動車の排気ガス浄化と燃費改善が推進されている。排気ガス浄化と燃費改善には排気ガスの高温化や車体の軽量化が必要となる。なかでも、エンジン直下に位置する排気マニホールドや触媒コンバータ(図1参照)は排気ガス浄化への寄与が大きな部品で、材料には特に優れた耐熱性が要求される。これに対応すべく、新しい排気系材料の開発が進められてきた<sup>1-6)</sup>。ここでは、排気マニホールド用材料および触媒コンバータ用箔素材の材料設計の考え方と開発製品について述べる。

## 2. 排気マニホールド用材料の開発

### 2.1 排気ガス浄化と軽量化に役立つステンレス鋼製マニホールド

排気マニホールドはエンジン直下に位置し(図1)、各シリンダー

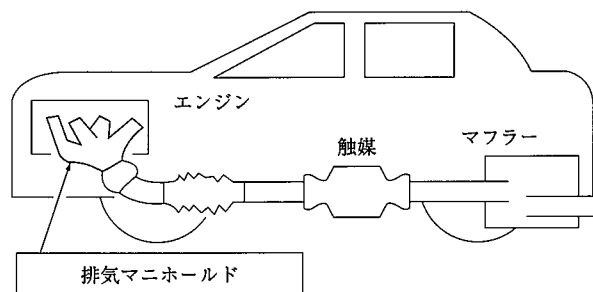


図1 自動車排気系の全体図

からの排気ガスを、排気干渉を利用して効率よく排出させる部品である。その後、排気ガスは排気管または触媒コンバータへと送り出される。従来はその形状の複雑さから鋳物であった。しかし、排気ガス規制の強化からエンジンスタート直後から排ガス浄化機能を極力作用させる必要性が急速に高まった(コールドスタート対策)。こ

\*<sup>(1)</sup> 鉄鋼研究所 鋼材第一研究部 主任研究員  
千葉県富津市新富20-1 ☎293-8511 ☎(0439)80-2873

これは、エンジン始動直後には触媒コンバータの温度が低いため触媒反応が起こりにくく、有害な排気ガス成分( $\text{NO}_x$ や炭化水素など)が最も多量に排出されるためである。排気ガスの高温化(900℃前後)や薄肉化による部品の低熱容量化により、高温の排気ガスをなるべく冷やさずに触媒コンバータへ送り込み、出来るだけ短時間で触媒が作用しうる温度にまで暖めることが重要となる。

このような観点から、材料の耐熱性向上や薄肉化が指向されるようになり、鋳物に替わり、既存のステンレス鋼または鋼管(Type 409, 新日本製鐵規格YUS409D: 11Cr-TiやSUS430J1L, 新日本製鐵規格YUS180: 19Cr-Nb)が採用され始めた<sup>7)</sup>。近年、排気ガス温度の異なる各エンジンに対応するため、耐熱性の異なる数タイプの耐熱フェライト系ステンレス鋼が開発され<sup>1-6, 8-10)</sup>、実用化に至っている。

2.2 材料への要求特性とそれに及ぼす成分の影響

排気マニホールドは、走行パターンに応じた加熱、冷却(熱疲労)を受ける。加熱時にはエンジンのタイプにもよるが最高900℃前後にまで上昇すると言われている。このため、材料は高温での酸化や変形に耐えることが要求される。特に、熱疲労は部品自体の寿命を左右する。薄板構造物の熱疲労は、熱膨張の拘束によって局部的な歪み集中が生じて破断に至るケースが多い。すなわち、熱歪みの集中を低減することが重要となるため、熱膨張が小さく高温強度(耐力)が高い材料が適する。このことから、熱膨張の小さいフェライト系ステンレス鋼の高温強化が材料開発の基本指針となる<sup>11)</sup>。さらに、薄肉化への対応として、経年劣化(長時間使用に伴う強度低下)や融雪剤による高温塩害も重要な耐久特性となる。その他、使用温度に応じた耐酸化性や成形加工性等の特性も要求される。

2.2.1 フェライト系ステンレス鋼の高温強化

図2にフェライト系ステンレス鋼の950℃の0.2%耐力に及ぼす合金元素の影響を示す。Nb, Mo, WおよびTaが高温強化に有効で、中でもNbの添加は少量で効果的であることがわかる。また、NbやMoについては、それらの固溶量を確保することが高温強化に効果的であることを見出した<sup>8)</sup>。従って、固溶Nbや固溶Moを充分活用することが成分設計の基本指針となる。

2.2.2 経年劣化の防止と熱疲労特性

Nbは高温強化に有効であるが、C, Nとの親和力が強いことは良

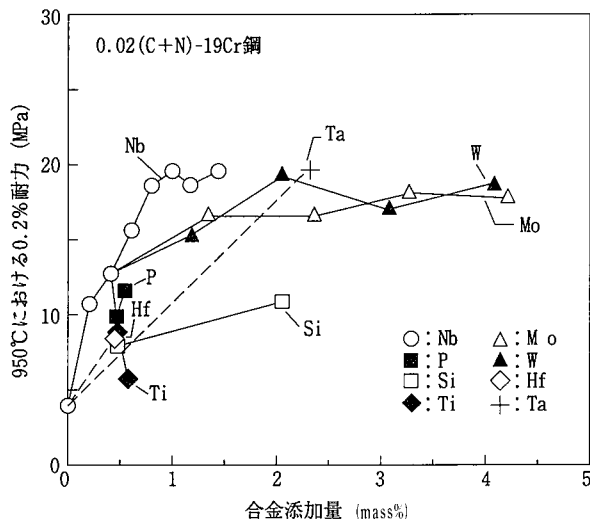


図2 19Crフェライト系ステンレス鋼の950℃における0.2%耐力に及ぼす添加元素の影響

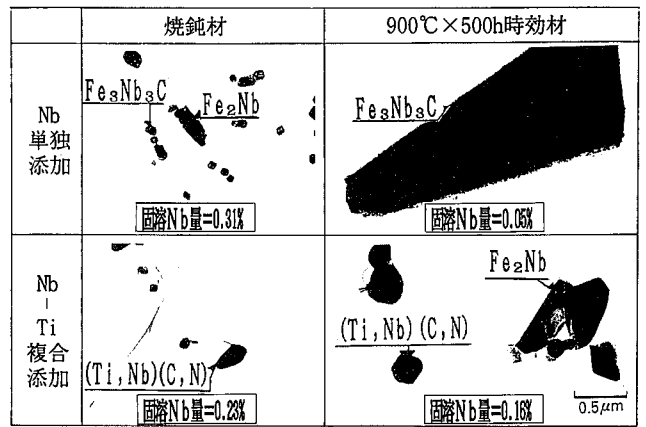


図3 13Crフェライト系ステンレス鋼のNb単独添加鋼とNb-Ti複合添加鋼の900℃時効に伴う析出物及び固溶Nb量の変化

く知られている。図3に13Crフェライト系ステンレス鋼のNb単独添加鋼とNb-Ti複合添加鋼の900℃の時効後の析出物変化を示す。Nb単独添加鋼では、時効後炭化物が著しく粗大化して固溶Nbが消費されていることがわかる。一方、Nb-Ti複合添加では、時効中に $\text{Fe}_2\text{Nb}$ が析出するが、Nb単独添加鋼で認められたような粗大なものではなく、析出に伴う固溶Nbの消費も少ない。

図4に、初めの高温強度(900℃)が同等のNb単独添加鋼とNb-Ti複合添加鋼の時効に伴う高温耐力の変化を示す。Nb-Ti複合添加はNb単独添加鋼に比べて時効に伴う強度低下量が小さい。これは、Tiの添加により粗大なNbの炭化物( $\text{M}_6\text{C}$ )の析出が抑制された事に起因する<sup>8)</sup>。従って、固溶Nbによる高温強化能を長時間に渡って活用するには、Tiとの複合添加が特に有効で、これが熱疲労寿命の延長に寄与することを見出した<sup>8)</sup>。またMoについては、高温側(900℃超)では析出せず<sup>8, 9)</sup>、低温側でLaves相( $\text{Fe}_2\text{Mo}$ 型)として析出することが報告されている<sup>12)</sup>。

2.2.3 耐高温塩害性の向上

耐高温塩害性の指標は、試験前後での重要変化から均一減肉を仮定して算出した腐食減肉量を用いた。図5に13Crフェライト系ステンレス鋼の耐高温塩害性に及ぼすMoの影響を示す。Moの改善効果は0.5%程度の添加で作用するうえ、より高温で改善効果が大きい。

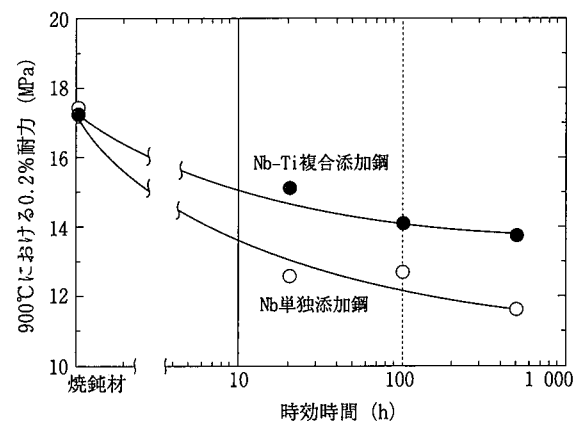


図4 Nb単独添加鋼とNb-Ti複合添加鋼の900℃時効に伴う900℃の耐力の変化

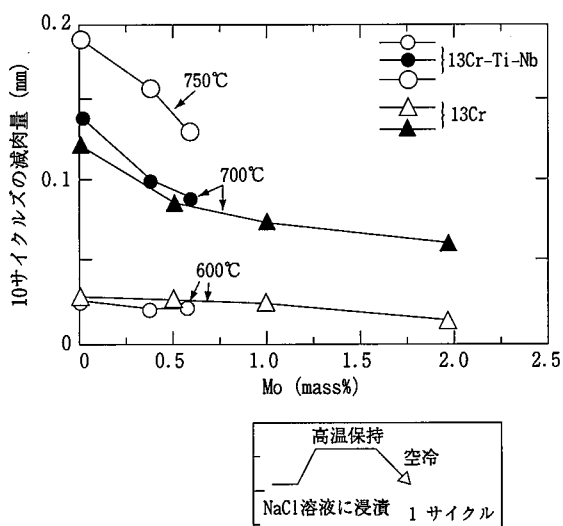


図5 13Crフェライト系ステンレス鋼の高温塩害による減肉量に及ぼすMoの影響

### 2.3 新日本製鐵の排気マニホールド用フェライト系ステンレス鋼

以上の検討から、Ti、NbおよびMoの添加を成分設計の基本指針として、使用温度に適応した強度、熱疲労寿命、耐高温塩害性などの高温特性を併せ持つフェライト系ステンレス鋼を開発した。すなわち、低温用：YUS409D：11Cr-Ti、高温用：YUS450MS：14Cr-Ti-0.3Nb-0.5Mo及び超高温用：YUS190EM：19Cr-Ti-0.5Nb-2Moを開発した。表1に各鋼の主な材質特性を、図6及び図7に各鋼の高温強度および熱疲労特性をそれぞれ示す。Nb単独

表1 排気マニホールド用材料の機械的特性比較

銘柄	YUS409D 11Cr-Ti-LC	YUS450MS 14Cr-0.5Mo-Nb-Ti-LC	YUS190EM 19Cr-2Mo-Nb-Ti-LC
降伏強さ (N/mm <sup>2</sup> )	235	295	330
引張強さ (N/mm <sup>2</sup> )	430	470	525
伸び (%)	35	32	30
r 値 (板厚=2.0mm)	1.5	1.3	1.1

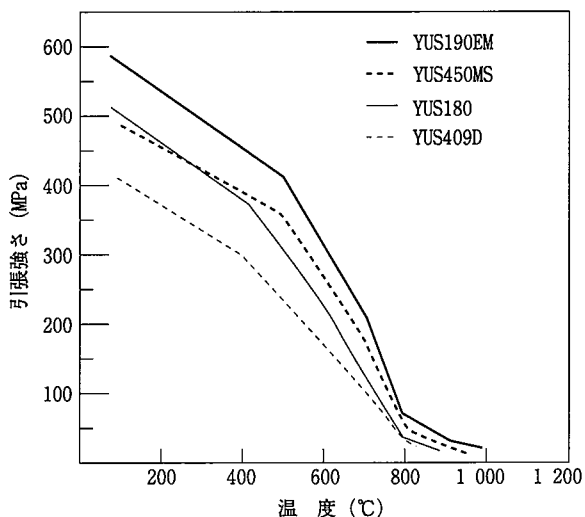


図6 排気マニホールド用材料の高温強度比較

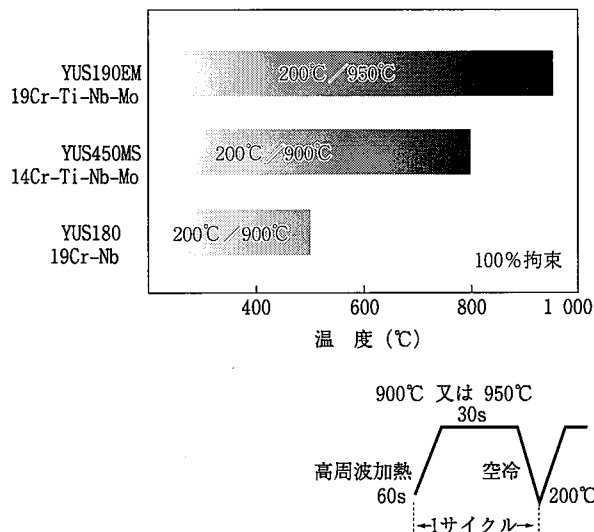


図7 排気マニホールド用材料の熱疲労寿命比較

添加のSUS430J1L、新日本製鐵規格YUS180：19Cr-Nbと比較して、Nb-Ti-Mo複合添加した開発鋼：YUS450MSは熱疲労寿命が長い。また、超高温用のYUS190EMは、最高温度が950°Cと高いにもかかわらず、YUS180やYUS450MSの200°Cから900°Cの熱サイクル時の寿命よりも長い。

### 3. 触媒コンバータ用箔素材の開発

#### 3.1 排気ガス浄化能を最大限引出す触媒コンバータ用箔素材

触媒コンバータは図1にあるような床下に設置されるものと、排気ガス浄化能の向上の観点から排気マニホールド直下に設置されるものがある。コンバータの構造を図8に示す。外筒と内部のハニカム構造とからなり、内部のハニカム表面に触媒物質(γ-アルミナや貴金属)が担持される。このハニカム構造体は従来セラミックスで作られていた。これをメタルに替えるメリットとして、排気ガスの圧力損失が小さくできることや熱容量が小さいため触媒反応温度までの到達時間を短縮できること等が挙げられる。このため、1980年代半ばにドイツで初めて採用が開始され<sup>13)</sup>、現在では各先進国の乗用車に搭載されている。

#### 3.2 材料への要求特性とそれに及ぼす成分の影響

ハニカム用材料には、触媒反応によって使用温度がかなり高くなることに加えて、50~30μm程度の箔素材であることから特に優れた耐酸化性が要求される。また、触媒担持物質が剥離しないように、酸化皮膜の密着性をも十分考慮しなければならない。さらに、

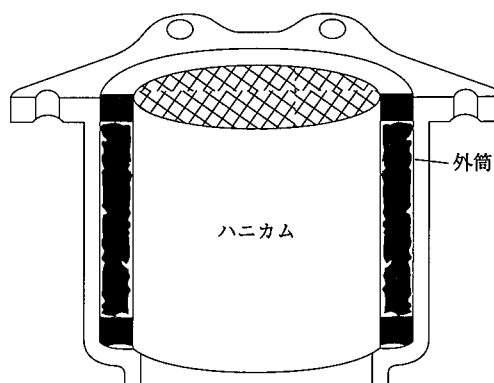


図8 触媒コンバータの構造図

走行時の加減速に伴う加熱、冷却を受けるため、外筒、ハニカム間に生じる熱応力に耐える材料でなければならない。従って、熱膨張の小さいフェライト系の材料で、箔素材としたときの皮膜密着性を考慮した耐酸化性の向上が成分設計の基本指針となる。

### 3.2.1 箔素材の耐酸化性向上

耐酸化性向上の観点からすると、一般のフェライト系ステンレス鋼であるFe-Cr系鋼のCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>皮膜よりもFe-Cr-Al系鋼のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>皮膜の方が優位である。図9にFe-Cr系：19Cr-Nb鋼とFe-Cr-Al系：15Cr-4Alの耐酸化性の比較を示す。19Cr鋼に比べ15Cr-4Al鋼は、高温保持に伴う酸化増量の増加が極めて小さく、Cr量が低いにもかかわらず耐酸化性に優れることが判る。これは、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>皮膜中のAlイオンあるいはOイオンの拡散が、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>皮膜中のCrイオンに比べて遅いためである。図10に箔素材の排気ガス中の耐酸化性に及ぼすCr-Al量の影響を示す。高Al-高Cr側で良好になるが、製造性からAl量は5%程度が上限である<sup>14)</sup>。また、Cr量が20%を越えるとはほぼ十分な耐酸化性が得られるようになる。

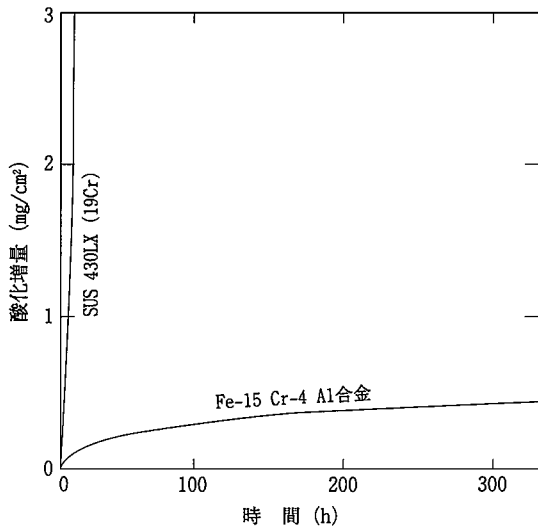


図9 100°Cの大気中酸化試験における19Cr鋼と15Cr-4Al鋼の重量変化

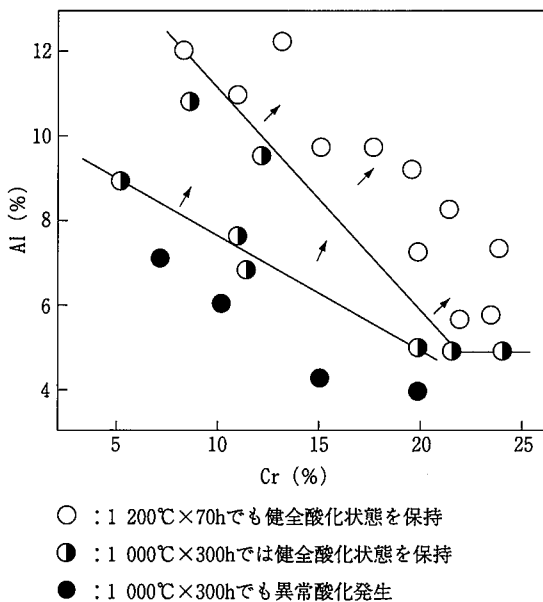


図10 箔素材(50μm厚)の排気ガス中酸化挙動に及ぼすCr-Al量の影響

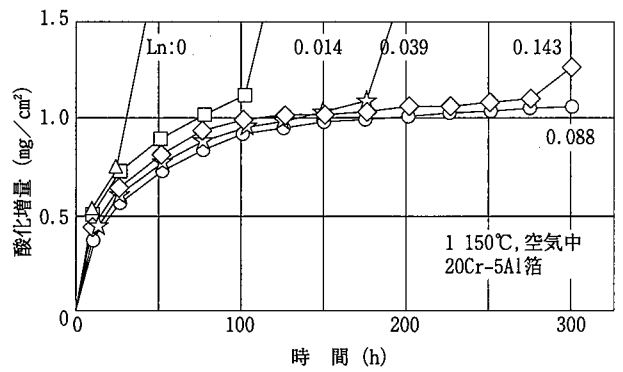


図11 20Cr-5Al鋼の大気中連続酸化挙動に及ぼすLn量の影響

### 3.2.2 酸化皮膜の密着性向上

酸化皮膜の密着性を向上させるには、Y、Scを含む希土類元素の添加が有効なことが知られている<sup>15)</sup>。これら希土類元素の中ではランタノイド：Ln(Y、Scを除く希土類元素でCe、Pr、Nd等の混合物)が低コストである。

図11にLnを各量添加した20Cr-5Al鋼の断続酸化試験における酸化増量の時間変化を示す<sup>16)</sup>。一般に、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のような保護性の酸化皮膜が生成する場合には、酸化増量と時間との関係に1/n乗(nは整数)則が成り立つ。この指数則から外れることをBreakawayと呼び、局部的に酸化が進行して酸化皮膜の保護性および密着性が失われたことを意味する。Lnの添加量が0.088%までは、Ln添加量の増加に伴いBreakawayに達するまでの時間は延びるが、Ln添加量が0.1%を越えると逆に短時間でBreakawayに達する。従って、Ln添加による密着性改善効果を活用するには0.07~0.09%程度の添加に限定される。この範囲では、酸化皮膜の成長機構がAlイオンの拡散を抑えてOイオンの拡散が主体となる。このため金属と皮膜界面でのポイド発生が少なくなることや、酸化皮膜の内部応力も小さくなることなどから皮膜の密着性が向上する。

### 3.3 新日本製鐵の触媒コンバータ用箔素材

以上の検討から、触媒コンバータ用箔素材としてYUS205M1：20Cr-5Al-0.08Lnを開発し、さらにこの難製造材を世界に先駆けて通常のステンレス鋼の工程で製造可能なものとした<sup>15, 17)</sup>。

## 4. 今後の展開

環境浄化に対する問題意識はますます高まっており、自動車の排気ガスに関する規制も米国を始め世界各国で強化される趨勢にある。現状の排気マニホールドや触媒担体では、コールドスタート対策が不十分なケースが出てくる。すなわち、エンジンスタート直後にも触媒効果を十分活用して極力排気中の有害成分をさらに低減する必要がある。これに対応して、排気マニホールドの二重管化や触媒担体ハニカムの薄肉化が押し進められつつある。さらに、これまではガソリン四輪車への規制が主であったが、直近、二輪車やディーゼル車への規制も各国で強化されつつある。このような背景から、排気系のステンレス鋼化やステンレス鋼製ハニカムの活用による一層の排気ガス浄化対策が重要度増すと共に、ステンレス鋼の採用が一層拡大するものと期待できる。

参考文献

- 1) 秋山俊一郎 ほか：材料とプロセス. 4, 1764(1991)
- 2) 清水 寛 ほか：材料とプロセス. 4, 1768(1991)
- 3) 平松直人 ほか：材料とプロセス. 4, 1772(1991)
- 4) 山中幹雄 ほか：材料とプロセス. 4, 1784(1991)
- 5) 中村定幸 ほか：材料とプロセス. 4, 1788(1991)
- 6) 大村圭一 ほか：材料とプロセス. 4, 1796(1991)
- 7) 本間正幸：自動車技術. 43, 55(1989)
- 8) 藤田展弘 ほか：新日鉄技報. (361), 20(1996)
- 9) 宮崎 淳 ほか：川崎製鉄技報. 25, 112(1992)
- 10) 奥 学 ほか：日新製鋼技報. 74, 26(1996)
- 11) 山中幹雄 ほか：製鉄研究. (311), 33(1983)
- 12) 奥 学 ほか：材料とプロセス. 5, 1935(1992)
- 13) Nonnenmann, M. : SAE Paper. No.850131, 1986
- 14) 斉藤安俊：鉄と鋼. 65, 747(1979)
- 15) 久富良一 ほか：材料とプロセス. 6, 1122(1993)
- 16) Ohmura, K. et al. : Proceedings of Int. Conf. on Stainless Steel '91.  
1991, p.1212
- 17) 札軒富美夫 ほか：材料とプロセス. 3, 1845(1990)