

二輪触媒担持マフラー用耐熱ステンレス鋼NSSC® 21Mの開発

Development of Heat Resistant Stainless Steel NSSC® 21M for Catalysis Substrate
of Motorcycle Muffler井上 宜治*
Yoshiharu INOUE菊池 正夫
Masao KIKUCHI天藤 雅之
Masayuki TENDO田上 利男
Toshio TANOUE梶村 治彦
Haruhiko KAJIMURA

抄 録

近年、排ガス浄化触媒を搭載する二輪車が増えてきている。その中で、コスト削減のため、マフラー部材に直接触媒を塗布する場合がある。この場合、触媒の劣化を防ぐために、マフラー部材には耐酸化性が必要となる。SUH21 (18Cr-3Al)はその優れた耐酸化性からこの用途に対する材料として使用されている。しかし、加工性が十分でなく、マフラーの生産性を阻害している場合がある。そのため、優れた耐酸化性と優れた加工性を併せ持つ材料が望まれている。優れた耐酸化性と優れた加工性を持つ新しいステンレス鋼を開発するために、高純18Cr-Tiフェライト系ステンレス鋼の耐酸化性と加工性に及ぼすAlとSi添加の影響を調査した。その結果、最適成分として、Al: 2 mass%, Si: 0.5mass%を得、NSSC 21M (18Cr-2Al-0.5Si-Ti)を開発した。この新開発鋼は、SUH21と同等の耐酸化性とSUH21より優れた加工性を持つ。NSSC 21Mは、既に10万台以上の二輪車のマフラーに使用されている。

Abstract

Recently, the number of motorcycles equipped with catalyst for purifying exhaust gas is increasing. In some motorcycles, catalyst slurry is directly pasted onto the surfaces of the muffler components to reduce cost. In this case, oxidation resistance is required for materials used for the muffler components to prevent deterioration of catalyst. SUH21 (18Cr-3Al) is one of the most common materials used for this particular application by utilizing its excellent oxidation resistance. However, its insufficient formability sometimes reduces productivity of motorcycle mufflers and there is an intense need for materials with improved formability and good high-temperature performance. To develop a new stainless steel having excellent oxidation resistance and formability, influences of Al and Si additions to high-purity 18Cr-Ti ferritic stainless steel on oxidation resistance and formability were investigated. The optimum contents of Al and Si are 2mass% and 0.5mass%, respectively, resulting in a finalized chemical composition of 18Cr-2Al-0.5Si-Ti. This newly developed stainless steel NSSC 21M for catalyst substrate has excellent oxidation resistance equivalent to conventional SUH21 and formability better than SUS21. It has in fact been used for mufflers in more than 100,000 motorcycles so far.

1. 緒 言

二輪車の排ガスに対しても規制が強化される傾向にあり、二輪車に排ガス浄化用触媒を搭載する例が増えてきている。四輪車と同様に触媒コンバータを搭載することも多いが、マフラー部材内表面に触媒を塗布する場合もある。図1に二輪マフラー模式図を示す。触媒はヒートチューブ表面やエキゾーストパイプ内面に塗布される。排ガス浄化

触媒が搭載されると、その触媒反応熱によりマフラー内の温度が700~900℃とかなり高温になるため、マフラー部材の酸化が促進される。このため、マフラー材料として一般的なSUS436L (17Cr-1Mo鋼)に触媒を直接塗布した場合、触媒層とマフラー部材の間に形成される酸化スケール中のFeが触媒層へ拡散することにより触媒性能の劣化が引き起こされることが判明している。この触媒層へのFe拡散を抑制する必要があることから、触媒担持材料には極

* 新日本製鐵(株) 鉄鋼研究所 主幹研究員 千葉県富津市新富20-1 〒293-8511 TEL:(0439)80-2885

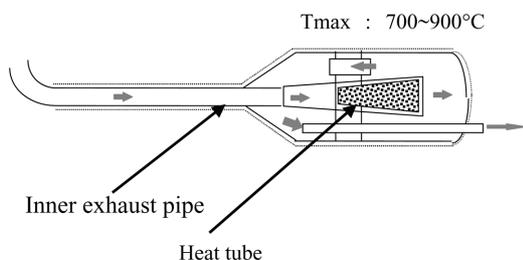


図1 二輪マフラー模式図
Schematic illustration of the motorcycle muffler

めて優れた耐酸化性が要求される。

一方、SUS436Lより優れた耐酸化性を持つ鋼として、SUH21 (18Cr-3Al) に代表されるAl含有フェライト系ステンレス鋼がある²⁾。マフラー部材にSUH21を用いると表面に緻密なAl₂O₃皮膜が形成されるため、触媒劣化は起こらない。これは酸化皮膜中のFeが非常に少なく、触媒層に拡散しないためである。ところが、SUH21は加工性が不十分であるため、マフラー形成で重要である母材の加工性および溶接部の加工性が比較的劣位である。そのため、マフラー材料にSUH21を用いた場合、部材歩留まりの低下などの問題を引き起こす。

SUH21のようなAl含有フェライト系ステンレス鋼の緻密なAl₂O₃皮膜による優れた耐酸化性を生かしつつ母材および溶接部の加工性の向上が達成できれば、触媒担持マフラー部材に最適である。

以上のことを背景として、優れた耐酸化性と優れた加工性を両立させるAl含有フェライト系ステンレス鋼の検討を行い、新鋼種NSSC 21Mを開発した^{3,4)}。

2. 合金設計思想

Alは鋼の耐酸化性を向上させる元素であるが、その加工性を低下させる元素でもある。優れた耐酸化性と優れた加工性を両立させるためには、18Cr鋼を基本として、必要な耐酸化性を確保しつつ、加工性を低下させる元素であるAlをできるだけ低減させることが重要である。加えて、加工性を確保するためにCおよびNをできるだけ低減し、炭窒化物として固定するためにTi添加を行うこととした。したがって、本開発での検討成分は、18Cr-Al-Ti鋼である。

3. 実験方法

3.1 供試鋼

表1に供試鋼成分を示す。これらの鋼を真空溶解炉で20kg鋼塊に溶製した。その後、これらの鋼塊を熱間圧延、冷間圧延、焼鈍し、厚さ1.2mmの鋼板を作製し、試験に供した。

表1 供試鋼成分
Chemical compositions of tested steels

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Al	Ti	N
0.005	0.1-1.5	0.2	0.02	0.003	0.1	18	0.04-3.1	0.05-0.15	0.008

3.2 耐酸化性

本開発では酸素濃度1%、水分量10%に制御した実排ガス雰囲気中で酸化試験を行った。なお、試験温度600~1100°C、試験時間5時間とした。このような排ガス雰囲気中酸化試験を行った理由は大気中と排ガス雰囲気中では鋼材の酸化挙動が大きく異なる場合があるからである。酸化試験後試料に対して酸化増量測定および外観観察を行った。さらに、一部の試料については、酸化皮膜の構造解析のために、集束イオンビーム (FIB) 加工により断面観察試料を作製し、電界放出型透過電子顕微鏡 (FE-TEM) による観察を行った。

3.3 加工性

母材の加工性は、日本工業規格 (JIS) に準拠し、JIS 13B号試験片を用いた引張試験を行い、延性で評価した。引張方向は圧延方向である。また、溶接部の加工性は、JISに準拠した溶接部のエリクセン試験により評価した。サンプルはタングステンイナートガス (TIG) 溶接法によるなめつけ溶接で作製した。溶接条件は、200A-12V-180cm/minである。

4. 実験結果および考察

4.1 耐酸化性

図2⁵⁾に排ガス雰囲気中酸化試験における酸化増量のAl含有量依存性を示す。なお、本試験に用いた鋼のSi含有量は0.1mass%である。800°C以上では酸化増量はAl含有量約1mass%でピークに達した後急減し、2mass%以上のAl含有量で酸化増量が安定して低いレベルにあること

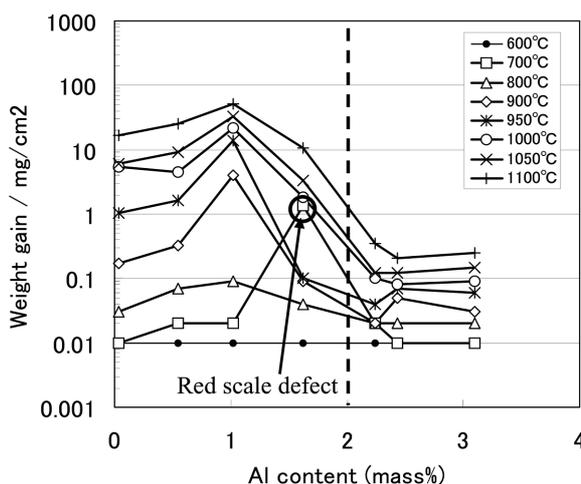


図2 排ガス雰囲気中での耐酸化性のAl含有量依存性
Al content dependence of weight gain after oxidation test in an exhaust gas atmosphere for 5h

が分かる。

図3⁶⁾に1Al鋼の800℃試験材の断面TEM観察結果を示す。明視野像、微小領域エネルギー分散型X線分光法(μ -EDS)による分析結果とともにスケールおよびその近傍組織の模式図も示す。Al含有量1 mass%程度では、 Al_2O_3 系酸化皮膜の保護スケールを形成できず、最表層の保護スケールは Cr_2O_3 系酸化皮膜となっており、Alはその下でAl内部酸化層を形成している。Al内部酸化層はかなり連続化しているが完全な連続層にはなっていない。 Cr_2O_3 系酸化皮膜とAl内部酸化層の間には母相である金属層が観察される。

また、図4⁶⁾に2Al鋼の800℃試験材の断面TEM観察結果を示す。図4(a)が明視野像である。最表層の白い部分はFIB加工時にスケールを保護するために蒸着したW層である。その下に厚さ100nm程度の均一なスケール層が形成されている。図4(b)はそのスケール層から得られた μ -EDS分析結果である。Al以外の金属元素はほとんどなく、試料最表層には不純物の少ない Al_2O_3 皮膜が形成されている。したがって、2 mass%以上のAl含有量で酸化増量が低くなるのは、 Al_2O_3 系酸化皮膜が形成されるためであると考えられる。

Al無添加の場合の保護スケールは Cr_2O_3 皮膜であり、Al含有量が2 mass%以上では Al_2O_3 皮膜である。その中間ではAl含有量が増加するにつれて、保護スケールは Cr_2O_3 皮膜から Al_2O_3 皮膜への遷移が起こる。低Al側では、Al含

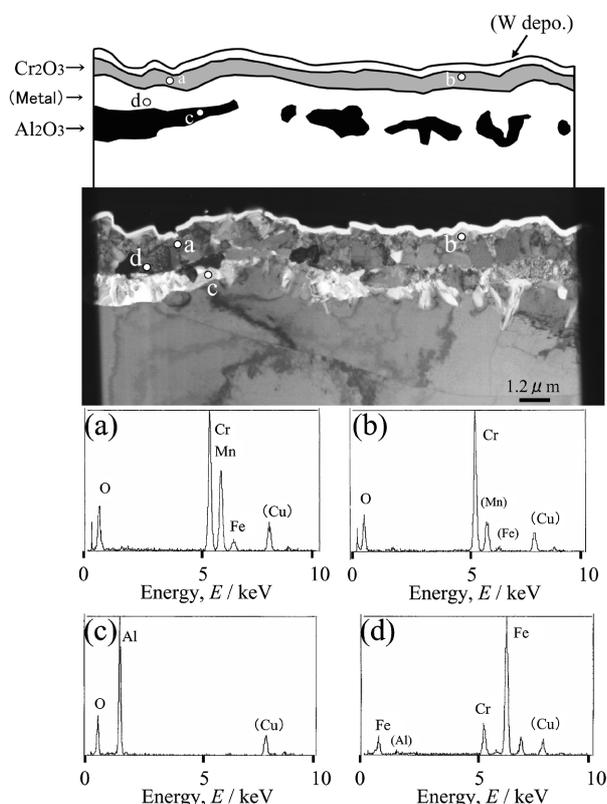


図3 800℃酸化試験後サンプルの断面TEM観察結果(1Al鋼)
TEM observation results of cross sectional view of 1Al sample oxidized at 800°C

有量が増加するに従い、Al内部酸化が増加し、内部酸化層が連続化する。連続化が進行すると母相内部からの金属元素の拡散が抑制されるため、金属元素の外方拡散により形成される Cr_2O_3 皮膜はCrが欠乏気味となり、MnやFeなどが酸化される。そのため、酸化皮膜の耐酸化性が低下し、酸化増量が増加する。Al含有量1 mass%までがこの段階と考えられる。

さらに、Al含有量が1 mass%を超えて増加すると、Al内部酸化層の連続化により、耐酸化性が向上し、酸化増量は抑制される。さらに、Al含有量が増えるとCrの酸化よりAlの酸化が優勢となり、Alは内部酸化ではなく、最表層に Al_2O_3 系酸化皮膜を形成するようになると思われる。

図2中で、700℃におけるAl含有量1.6mass%材の酸化増量が特異的に急増している。これは赤スケールと呼ばれるFe系酸化物が生成したためである。この700℃での赤スケール生成は排ガス雰囲気中で起こるが大気中で起こらないことを確認している⁶⁾。つまり、排ガス雰囲気中における二輪マフラー材料の耐酸化性にとって、700℃が最も過酷な環境であり、マフラー材開発では、700℃での耐酸化性の向上、すなわち、赤スケール生成の抑制が必要であることが判明した。

この赤スケール抑制のためSi添加効果の検討を行った。図5⁷⁾に700℃、5hでの排ガス雰囲気中酸化試験における赤スケール生成状況をAl含有量とSi含有量のマップで示す。この図から赤スケールの生成は、図3中に点線で示されているAl含有量1.6mass%近傍の極めて狭い領域に限

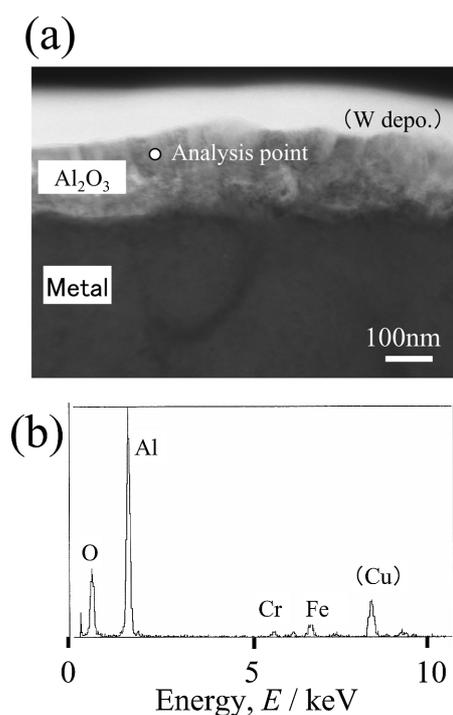


図4 800℃試験後サンプルの断面TEM観察結果(2Al鋼)
TEM observation results of cross sectional view of 2Al sample oxidized at 800°C

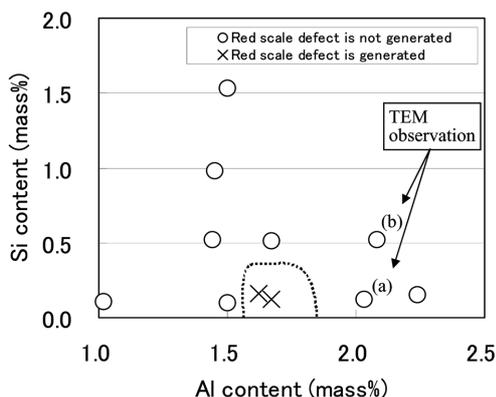


図5 赤スケール生成領域に及ぼすAlとSiの効果
Effects of Al and Si on the formation of red scale defects in an oxidation test in an exhaust gas atmosphere at 700°C for 5h

られており、かつ、0.5mass%のSi含有により赤スケール生成が抑制できることが分かる。

Al含有量2 mass%のサンプルには赤スケール生成はなく走査電子顕微鏡 (SEM) 観察においても緻密で薄いAl₂O₃皮膜が形成されているように見える。しかし、その皮膜の性質にはSi添加により大きな差が生じていることが判明した。図5中の(a) 2Al-0.1Si鋼と(b) 2Al-0.5Si鋼の酸化試験後サンプルの酸化皮膜の断面TEM観察結果を図6に示す。明視野 (BFI) 像でも、両サンプルにおいて、FIB加工時に表面スケール保護のために蒸着したW層 (白い層状に見える領域) 直下に、100nm程度の非常に薄い酸化皮膜が観察される。しかし、 μ -EDSの結果からその酸化皮膜の構成元素には差があり、(a) 2Al-0.1Si鋼ではFe, Crを多く含んだ酸化皮膜であるが、(b) 2Al-0.5Si鋼ではAlが非常に多く、Fe, Crが少ない酸化皮膜であることが分かる。

つまり、2Al-0.1Si鋼では酸化皮膜中の不純物が多く、緻密なAl₂O₃皮膜が形成されていないが、Si含有量を増加させた2Al-0.5Si鋼では不純物の少ない緻密なAl₂O₃皮膜が形

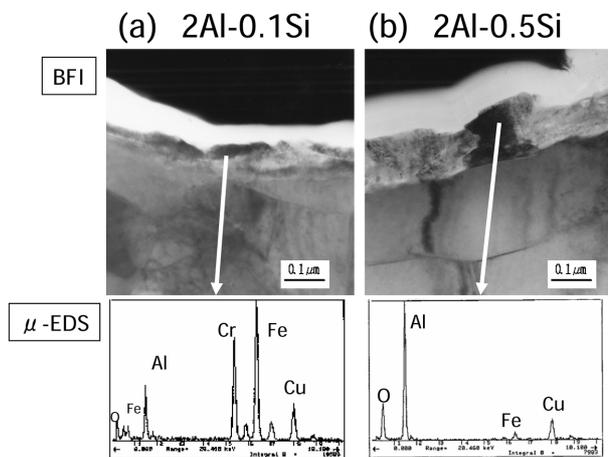


図6 700°C酸化試験後サンプルの断面TEM観察
TEM observation results in a cross-sectional view of samples oxidized at 700°C

成されている。このSi添加効果については、SiはAlよりも酸化されにくい、CrやFeよりも酸化されやすいため、AlとともにSiが優先的に酸化され、CrやFeの酸化を抑制した結果、不純物の少ない緻密なAl₂O₃皮膜が形成されたと考えられる。

以上から、排ガス雰囲気中で最も過酷な温度である700°Cにおいては、緻密なAl₂O₃皮膜を形成させるためには、Alを2 mass%添加することに加えて、Siを0.5mass%添加することが必要である。

4.2 加工性

図7に伸び値とAl含有量, Si含有量との関係を示す。Al含有量が3 mass%まで増加するほど、一様に伸び値が低下することが分かる。また、Si含有量1 mass%までの伸びの低下は小さく、Si含有量1.5mass%以上で急激な伸びの低下が見られる。つまり、1 mass%までのSi添加は伸び

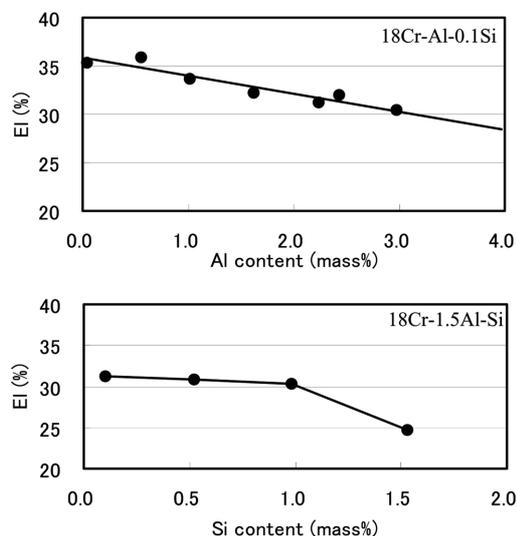


図7 機械的特性(伸び値)のAl含有量, Si含有量依存性
Effects of Al and Si on elongation

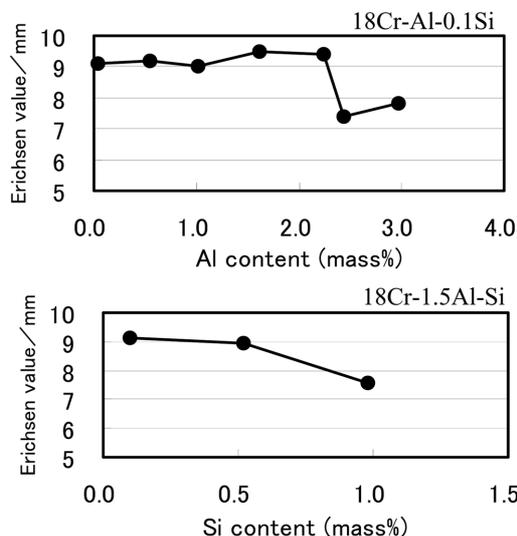


図8 溶接部加工性のAl含有量, Si含有量依存性
Effects of Al and Si on the Erichsen values of welds

をあまり低下させない。

図8に溶接部のエリクセン試験結果とAl含有量、Si含有量の関係を示す。Al含有量2.5mass%以上、Si含有量1mass%以上になると急激にエリクセン値が低下することが分かる。この急激な低下は溶接部が脆性的に割れたために起きたものである。

したがって、排ガス中での耐酸化性の結果と母材および溶接部加工性の検討の結果、優れた耐酸化性と優れた加工性が両立する成分として、Al含有量2mass%、Si含有量0.5mass%が最適と判断し、開発鋼NSSC 21Mの成分を、18Cr-2Al-0.5Si-Ti鋼とした。

5. 開発鋼 NSSC 21M の特性

表2に開発鋼NSSC 21Mの代表成分を示す。また、比較としてSUH21の代表成分も示す。この2鋼種の板厚1mmの鋼板で特性比較を行った。耐酸化性評価は触媒を塗布したサンプルを用いて、前述と同じく排ガス雰囲気中で行った。酸化試験は、700℃で、5hの繰り返し試験を行い、それを10回まで行った。図9に酸化試験後のサンプル外観を示す。NSSC 21MはSUH21と同様に外観変化および触

媒層の劣化が観察されず、ほぼ同等の耐酸化性を示すことが分かる。

図10に母材の圧延方向の伸び値およびTIG溶接部のエ

NSSC 21M SUH21

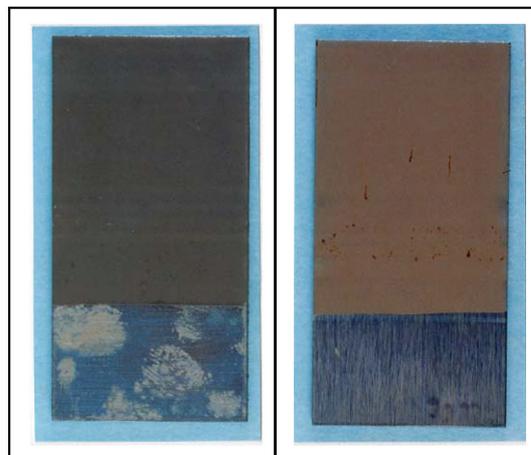


図9 排気ガス中酸化試験後外観(700℃, 5h, 10サイクル)
Appearance of steels with pasted catalyst after an oxidation test (700℃, 5h, 10times)

表2 NSSC 21MとSUH21の代表成分
Examples of chemical compositions of NSSC 21M and SUH21

Steel	Chemical composition (mass%)								
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ti	N	Al
NSSC21M	0.0022	0.45	0.24	0.029	0.007	18.1	0.17	0.0065	2.1
SUH21	0.0080	0.25	0.22	0.032	<0.0003	18.2	0.16	0.0080	3.1

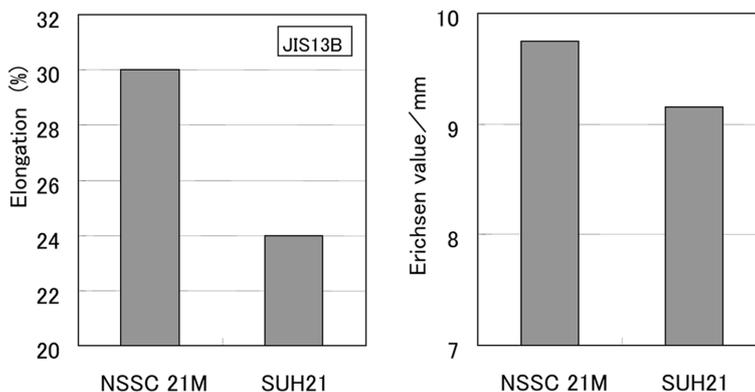


図10 NSSC 21Mの加工性
Formability of NSSC 21M comparison with SUH21

NSSC 21M components



図11 NSSC 21Mの適用例
Example of application of NSSC 21M

リクセン試験結果を示す。いずれも、NSSC 21MがSUH21に対して優れていることが分かる。特に開発鋼の伸び値は高く、一般的なSUS436Lの伸び値が30～32%であるので、それと比較してもほぼ同等の値を示している。

以上から、NSSC 21Mが、優れた耐酸化性と優れた加工性を両立させた極めて優れた鋼であることが分かる。また、NSSC 21Mは図11に示すようなスクータータイプを中心とする二輪マフラーに適用されており、その優れた性能を発揮している。

6. 結 言

得られた結果は以下の通りである。

- (1) 酸化試験中における酸化増量は2 mass%以上のAl添加で抑制される。これは Al_2O_3 皮膜の形成による。
- (2) 耐酸化性は0.5mass%までのSi添加により改善される。これは Al_2O_3 皮膜中のCrやFeなどの不純物濃度がSi量の増加とともに減少するからである。
- (3) Al量の減少とともに伸びは増加する。溶接部のエリクセン値は2.5mass%以上のAl添加で明らかに低下する。
- (4) 1 mass%までのSi添加は伸びをあまり変化させない。

以上の結果から、AlとSiの最適添加量は、Al: 2 mass%, Si: 0.5mass%となり、開発鋼の成分を18Cr-2Al-0.5Si-Ti鋼とし、触媒担持用新鋼種NSSC 21Mを開発した。この鋼種は、SUH21と同等の優れた耐酸化性を持ち、SUH21より優れた加工性を有する。NSSC21Mは、10万台以上の二輪車のマフラーに既に使用されている。

参照文献

- 1) 例えば、中央環境審議会:今後の自動車排出ガス低減対策のあり方について(第六次答申). 2003-6-30
- 2) 長谷川正義監修:ステンレス鋼便覧. 第3版. 東京, 日刊工業新聞社, 1995, p.378
- 3) 井上宜治, 天藤雅之, 田上利男, 高橋尚久: あたりあ. 45, 147 (2006)
- 4) Inoue, Y., Kikuchi, M., Tendo, M., Kajimura, H.: Proceedings of the 6th European Stainless Steel Conference. 2008, p.695
- 5) 井上宜治, 菊池正夫, 天藤雅之, 梶村治彦: 日本金属学会誌. 70, 880 (2006)
- 6) 井上宜治, 菊池正夫, 天藤雅之: CAMP-ISIJ. 18, 606 (2005)
- 7) 井上宜治, 菊池正夫, 天藤雅之: CAMP-ISIJ. 18, 1578 (2005)



井上宜治 Yoshiharu INOUE
新日本製鐵(株) 鉄鋼研究所 主幹研究員
千葉県富津市新富 20-1 〒293-8511
TEL:(0439)80-2885



菊池正夫 Masao KIKUCHI
新日本製鐵(株) 鉄鋼研究所 主幹研究員
工博 (現 九州大学)



天藤雅之 Masayuki TENDO
新日鐵住金ステンレス(株) 商品技術部 部長代理 (現 商品開発部 部長代理) 工博



田上利男 Toshio TANOUE
新日鐵住金ステンレス(株) 自動車鋼材営業部 部長代理



梶村治彦 Haruhiko KAJIMURA
新日鐵住金ステンレス(株) 研究センター 部長 工博