

技術論文

自動車排気部品用耐熱ステンレス鋼NSSC® 429NFの開発

Development of Heat-resistant Stainless Steel NSSC® 429NF for Automotive Exhaust Systems

林 篤 剛*
Atsutaka HAYASHI

濱 田 純 一
Jun-ichi HAMADA

神 野 憲 博
Norihiko KANNO

平 出 信 彦
Nobuhiko HIRAIDE

矢 川 敦 久
Atsuhisa YAKAWA

井 上 宜 治
Yoshiharu INOUE

寺 岡 慎 一
Shin-ichi TERAOKA

抄 録

自動車排気部品に使用されている耐熱フェライト系ステンレス鋼の省合金化を目的として、Nbフリー耐熱フェライト系ステンレス鋼NSSC 429NF (14%Cr-1.2%Cu-Ti-LowC,N)を開発した。本開発鋼は、Cuの動的析出強化を活用することにより最も重要な熱疲労特性を確保するとともに、微量元素の調整によりフェライト相の安定性を高めて優れた耐酸化性も兼備している。本開発鋼は優れた耐熱性や機械的特性を有し、汎用耐熱鋼であるSUS429系(14%Cr-0.4%Nb-LowC,N)を代替可能である。

Abstract

In this study, a Nb-free heat-resistant ferritic stainless steel NSSC 429NF (14%Cr-1.2%Cu-Ti-LowC,N) was developed for the purpose of alloy saving of the heat-resistant ferritic stainless steel used in automotive exhaust parts. The newly developed steel showed an enhanced thermal fatigue property in the automotive exhaust system due to the dynamic precipitation hardening of Cu particles. Furthermore, it exhibited an excellent oxidation resistance due to the enhanced stability of the ferritic phase, which was achieved by adjusting the chemical composition. The newly developed steel showed superior heat-resistant properties and can be used as a substitute for the conventional heat-resistant ferritic stainless steel, namely: SUS429 (14%Cr-0.4%Nb-LowC,N).

1. 緒 言

自動車に使用されているステンレス鋼の主用途は排気系部品であり、エンジン直下に配置されるエキゾーストマニホールド(以下エキマニ)は1980年代からステンレス鋼板または鋼管の適用が急速に拡大してきた¹⁾。将来、次世代自動車と呼ばれる電気自動車や燃料電池自動車の普及が拡大していく中においても、ハイブリッド自動車も含めたエンジン搭載車が大半を占めると予測されていることから²⁾、今後もエキマニに使用される材料に対する高耐熱化、低コスト化の追求が必要である。エキマニ用途では熱疲労特性、高温強度、耐酸化性といった耐熱性が重視される³⁾。フェライト系ステンレス鋼は、オーステナイト系ステンレス鋼より熱膨張係数が小さいため熱疲労特性に優れている他³⁾、Crの拡散が速いため高温環境下で保護性を有するCr₂O₃を形成し易い^{3,4)}という点で耐酸化性に優れる。そのため多くの自動車には耐熱フェライト系ステンレス鋼が使用さ

れている。耐熱フェライト系ステンレス鋼には、高温強度向上のためNb, Mo, Cu等が添加されており、Nb添加のSUS429系(14%Cr-0.4%Nb鋼)が汎用鋼として使用されている。また、上級鋼として、Nb-Mo複合添加のSUS444系(18%Cr-2%Mo-0.5%Nb)や近年開発されたNb-Cu複合添加系がある⁵⁻⁸⁾。これらの既存鋼においてNbは必須元素となっているが、高価であるとともに生産国が偏在しており資源リスクが高い元素でもある。従って、Nbフリーの耐熱フェライト系ステンレス鋼を開発することは、経済性および元素戦略の観点から重要である。

著者らは、Nbの代替元素として比較的安価なCuに着目し、熱疲労過程における強化機構や耐酸化性への影響について検討した⁹⁻¹¹⁾。その結果、熱疲労過程においてはCu析出粒子が分断、固溶および再析出を繰り返すことで微細形態を維持することを捉え、動的な高温析出強化を主体的に活用可能であることを見出した^{7,9,10)}。また、オーステナイト形成元素であるCuを活用する上では母材のフェライト

* 日鉄ステンレス(株) 研究センター 薄板・自動車材料研究部 主幹研究員 山口県光市大字島田 3434 〒743-8550

相の安定性が耐酸化性に重要であることを見出した¹¹⁾。これらの知見を基に Nb フリー耐熱フェライト系ステンレス鋼 NSSC429NF を開発した。本論文ではこれらの基礎的研究の概要を示すとともに、開発鋼の各特性を既存汎用鋼 SUS429 系と比較した結果について報告する。

2. 熱疲労過程における Cu の動的析出強化^{7, 9, 10)}

高温下において主に有効な強化機構として、固溶強化と析出強化が挙げられる。既存の耐熱フェライト系ステンレス鋼における主な強化機構は Nb や Mo の固溶強化であり、析出強化は補助的な強化と位置付けられていた。その理由として、析出物を微細分散させた組織であっても、長時間高温に晒されると析出物が粗大化して析出密度が減少し、析出物による強化が弱まるためである。しかしながら、高温変形下での動的析出についての知見は少なく¹²⁾、自動車排気部品の様に繰り返し熱歪サイクルを受ける際の析出挙動は検討されていない。そこで、1.2%Cu 添加鋼を用い自動車排気部品において重要特性となる熱疲労試験を行い、Cu 粒子の動的析出形態を調査した。熱疲労試験は、実際の使用環境に近い環境を模擬できる鋼管 ($\phi 38.1 \times 2\text{mm}$ 厚) を用いた方法¹³⁾ で行い、最低温度 (T_{\min}) を 200°C、最高温度 (T_{\max}) を Thermo-Calc. の計算 (図 1) から ϵ -Cu が析出する 700°C とし、700°C の保持時間を 120s、拘束率を 50% とした。最低温度から最高温度までの加熱冷却を 1 サイクルとしてこのサイクルを繰り返し、1000 サイクルで途中止めしたサンプルおよび亀裂の板厚貫通が確認された 2600 サイクル時のサンプルを作製した。また、熱疲労試験で亀裂の貫通が確認された 2600 サイクル中に最高温度で保持された総時間が 87h であることから、比較として 700°C で 87h の静的時効熱処理を施したサンプルを作製した。これらのサンプルを電界放射型透過電子顕微鏡 (FE-TEM) により観察した結果を図 2 に示す。熱疲労過程の Cu 粒子は、静的熱処理の場合よりも微細に分散しており、Cu 粒子に転位が絡んでいる様子が観察される。更に、1000 サイクルから 2600 サイクルにかけて Cu 粒子の顕著な粗大化が生じていないことがわかる。

従来、変形に伴う Cu 粒子の形態変化や分解に関する報告がいくつか成されている。Yokoi らは、Fe-1.5%Cu 合金の常温疲労研究において、微細な Cu 粒子が疲労の極初期段階で転位に cutting され、サイズの不安定になり再固溶することを報告した¹⁴⁾。また、Tsuchiyama らは、Fe-Cu 合金を冷間加工した際の Cu 粒子の変形と分解を報告しており、展伸した Cu 粒子内部には局所的に転位が導入されるとともに、dislocation shearing によって先端部が分解の起点になることを示した¹⁵⁾。一方、高温変形では転位と Cu 粒子は引力型の相互作用を有し、転位が Cu 粒子を通過する際は Srolovitz 機構によって消滅し、粒子を離脱する際に転位が再生され^{16, 17)}、cutting は生じない。しかしながら、高

温では転位の移動が早く、比較的軟質な Cu 粒子にせん断歪が集中し、Cu 粒子の歪誘起分解および固溶が生じる可能性がある。高温変形時の Cu 粒子の再固溶や球状化は、超高圧電子顕微鏡内でのその場観察で確認しており、固溶した Cu は母相中で主として転位上を拡散し、再析出が生じると推定される。これより、Cu 粒子が析出する温度下で繰り返し変形が作用する環境下においては、Cu の析出および分断後に一部が再固溶、再析出するという現象が繰り返される結果、均一な球状の析出形態を示すと考えられる。この様に高温下で歪を受ける環境下における析出物は、静的熱処理の場合よりも微細・分散形態であり、強化能が高いことが予測されている¹⁰⁾。

本知見を基に、14%Cr 鋼にて 800°C の高温強度が SUS429 系と同等となる Cu 添加量を検討した。その結果を図 3 に示す。1.2%Cu 添加において高温強度の向上が大きく、SUS429 系と同等となる。図 1 より 800°C においては約 1% 以上の Cu 添加量で Cu が析出するため、1.2%Cu 添加では析出強化が働き高い高温強度が得られたと考える。また、

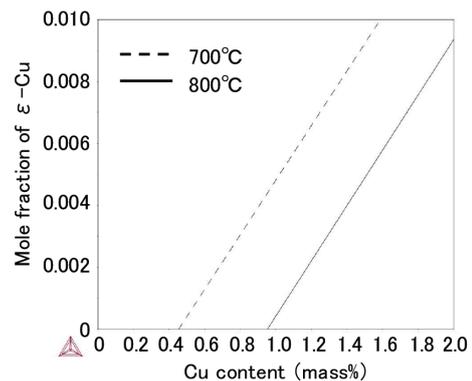


図 1 Thermo-Calc. によって計算した 14%Cr-0.1%Ti-Cu 添加鋼の 700°C および 800°C における ϵ -Cu 析出量
The mole fraction of ϵ -Cu in the 14%Cr-0.1%Ti-Cu steel at 700°C and 800°C, which is calculated by using Thermo-Calc.

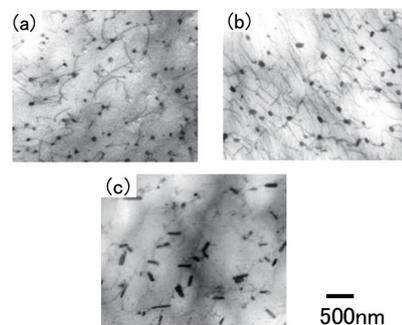


図 2 1.2%Cu 添加鋼を用いた 200~700°C、拘束 50% の熱疲労試験の 1000cyc 後 (a)、2600cyc 後 (b) および 700°C、87h 時効後 (c) の TEM 観察組織像
TEM micrographs of the 1.2%Cu steel after (a) 1000 and (b) 2600 cycles during thermal fatigue testing in temperatures ranging from 200°C to 700°C, with 50% restriction ratio and (c) aging carried out at 700°C for 87 h

開発鋼では溶接部の鋭敏化防止のために低 C, N とし, 炭窒化物生成元素として Ti を選定した。

以上より, 開発鋼の基本成分を 14%Cr-1.2%Cu-Ti-LowC, N とした。

3. フェライト相の安定化による耐酸化性向上

ステンレス鋼の耐酸化性は, 高温環境下においてその表面に保護性を有する Cr_2O_3 を形成し異常酸化と呼ばれる急激な Fe の酸化を抑制することで得られ, Cr 添加量の増加に伴い使用限界温度が上昇する¹⁸⁾。耐酸化性に及ぼす組織の影響として富士川は, オーステナイト相はフェライト相より Cr の拡散速度が遅く, Cr 酸化物の形成を遅延すると述べている⁴⁾。また, 牧浦らは, 11%Cr 系においてフェライト形成元素量の減少およびオーステナイト形成元素量の増加で異常酸化が促進することを示し, オーステナイト相がフェライト相より Cr の拡散速度が遅いことが関係していると述べている¹⁹⁾。そこで, 14%Cr 系においても同様の影響があるか検討を行った。供試材は 14%Cr-Nb,Ti-LowC,N をベース鋼 (以下 Cu, Ni 無添加鋼) として, オーステナイト形成元素として Cu を 1.0, 1.8% 添加した鋼 (以下 1%Cu

添加鋼, 2%Cu 添加鋼), Ni を 0.5, 1.0% 添加した鋼 (以下 0.5%Ni 添加鋼, 1%Ni 添加鋼) を用い, 試験温度 950°C, 保持時間 200h の大気連続酸化試験を行った。試験片の面積当りの酸化前後の重量変化を酸化増量として評価した。図 4 に酸化増量に及ぼす Cu および Ni の影響を示す。Cu, Ni 無添加鋼と 1%Cu 添加鋼の酸化増量は微量であり正常酸化しているが, 2%Cu 添加鋼では酸化増量が急激に上昇しており異常酸化が生じている。また, 0.5%Ni 添加鋼および 1%Ni 添加鋼も異常酸化しており, Ni は Cu より耐酸化性を低下させる影響が大きい。フェライト/オーステナイト変態挙動に及ぼす Cu と Ni 添加の影響について Thermo-Calc. で計算した結果を図 5 に示す。Cu および Ni 添加によりオーステナイト相を形成する Cr 濃度および温度の領域が広がっており, その影響は Cu より Ni の方が大きい。著者らは, 高輝度光を用いた In-situ 高温 X 線回析装置 (XRD) 解析により, フェライト系ステンレス鋼の異常酸化の発生メカニズムを詳細に検討した¹¹⁾。その結果, Cr_2O_3 形成に伴い Cr 欠乏が生じた領域にオーステナイト相が形成および成長し, この箇所で Fe の優先酸化を生じて異常酸化が発生することを明らかにしている。つまり, Cu

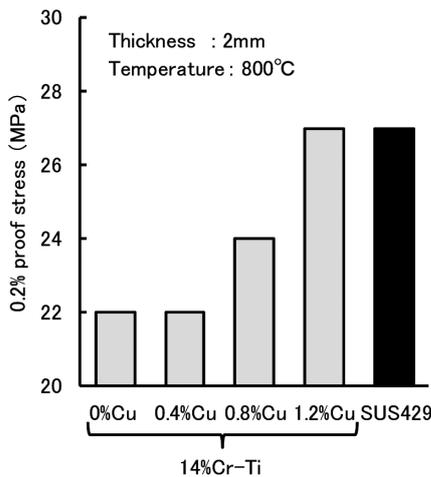


図3 14%Cr-Ti-LowC,N 鋼の 800°Cにおける 0.2%耐力に及ぼす Cu の影響
The effect of Cu content on 0.2% proof stress at 800°C of the 14%Cr-Ti-LowC,N steels

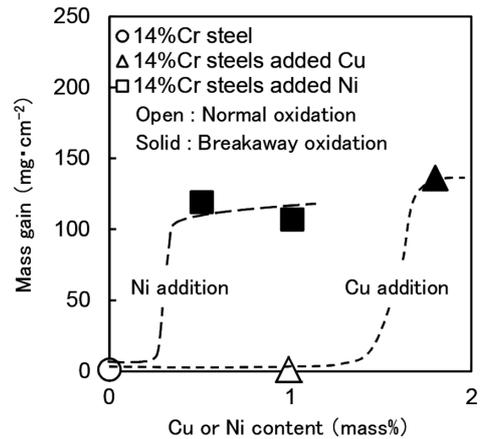


図4 14%Cr 鋼の 950°C, 200h の酸化試験における酸化増量に及ぼす Cu および Ni の影響
The effect of Cu or Ni content on the mass gain of the 14%Cr steels, which are oxidized in air at 950°C for 200 h

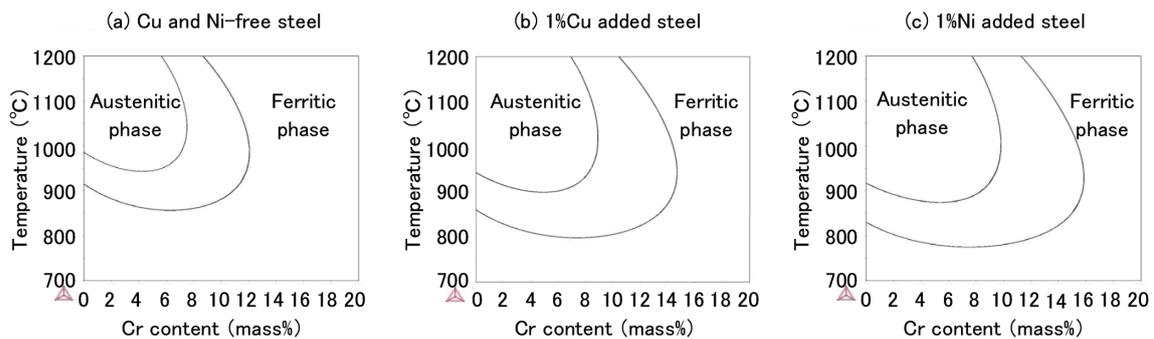


図5 Cu, Ni 無添加鋼 (a), 1%Cu 添加鋼 (b) および 1%Ni 添加鋼 (c) の計算状態図
Calculated vertical section diagrams of (a) Cu and Ni-free steel, (b) 1%Cu-added steel and (c) 1%Ni-added steel

に比べてオーステナイト相生成能が高い Ni は、酸化試験時にオーステナイト相が生成し、異常酸化が生じやすくと考えられる。以上より、14%Cr 系の耐酸化性を確保するにはフェライト相の安定性を考慮して微量元素も含めた成分バランスの調整が必要となる。

開発鋼の基本成分は、2章で述べた様に高温強度や熱疲労特性の観点から 14%Cr-1.2%Cu としている。室温における機械的性質や耐酸化性を考慮して過剰な Cu 添加は避けているが、フェライト相の安定性は Cr と Cu だけではなく微量添加元素である Si, Mn, Ti, Al なども影響する。そこで 14%Cr-1.2%Cu をベースに各元素の添加量が異なる鋼を用い、上記同様の 950℃, 200h の大気連続酸化試験を行った。また、14%Cr-1.2%Cu に対して Si, Mn, Ti, Al を添加した際のフェライト相またはオーステナイト相の増減量を Thermo-Calc. で計算し、フェライト相の安定性の指標 ($3Si+29Ti+35Al-7Mn$) を作成した。試験後の酸化増量を本指標で整理した結果を図 6 に示す。本指標が大きくフェライト相が安定な成分系では酸化増量が低減し、異常酸化も生じないため耐酸化性が良好である。なお、Si は Cr_2O_3 スケール/母相界面に SiO_2 を形成して、これが保護壁として金属イオンの外方拡散と酸素の内方拡散を防止することで異常酸化を抑制する作用もある²⁰⁾。Ti と Al はスケール直下の母相で内部酸化することで酸素分圧の上昇を抑制し Fe の酸化を抑制する Oxygen getter 作用により異常酸化を抑制すると考えられる^{21,22)}。逆に、Mn は酸化速度を上昇させる元素であり、スケール/母相界面への母相からの Cr 供給不足を招き異常酸化を生じやすくと考えられる²³⁾。

本知見を基に、開発鋼においては 14%Cr-1.2%Cu をベースとして Si, Mn, Ti, Al のバランスを微調整し、フェライト相の安定化による耐酸化性の確保を図った。

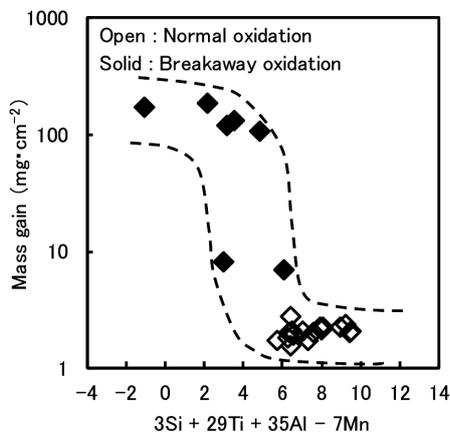


図 6 14%Cr-1.2%Cu 鋼の 950℃, 200h の酸化試験における酸化増量に及ぼす Si, Mn, Ti および Al の影響
The effect of Si, Mn, Ti and Al balance on mass gain of 14%Cr-1.2%Cu steels, which are oxidized in air at 950℃ for 200 h

4. 開発鋼 NSSC 429NF の特性⁷⁻⁹⁾

以上の知見を踏まえ、14%Cr-1.2%Cu-Ti-LowC,N を基本成分とした Nb フリー耐熱フェライト系ステンレス鋼 NSSC 429NF を開発した。実機製造 (板厚 2mm) した開発鋼の特性を SUS429 系と比較して以下に示す。

図 7 に開発鋼および SUS429 系の 200~900℃ の 0.2% 耐力を示す。開発鋼は、600℃ 以下では SUS429 系に比べて高強度であり、800℃ 以下で SUS429 系と同等の高温強度を示す。特に、500~600℃ においては SUS429 系よりも高強度を示し、微細な Cu 粒子の析出が影響していると考えられる。

図 8 に ERW 管 ($\phi 38.1 \times 2$ mm 厚) を用い、最低温度 (T_{min}) を 200℃, 最高温度 (T_{max}) を 700, 750 および 800℃ とし、最高温度の保持時間を 120s, 拘束率を 50% とした熱疲労試験を行った結果を示す。開発鋼は、いずれの条件においても SUS429 系と同等の熱疲労寿命であることが確認される。

図 9 に 800, 850, 900 および 950℃, 200h の大気連続酸化試験を行った際の放物線速度定数 k_p を示す。 k_p は酸化

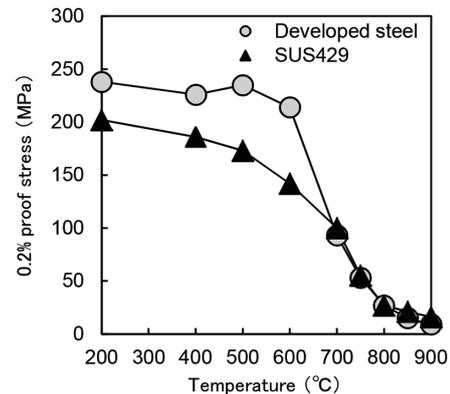


図 7 開発鋼および SUS429 系の高温 0.2% 耐力
0.2% proof stress at elevated temperature of developed steel and SUS429

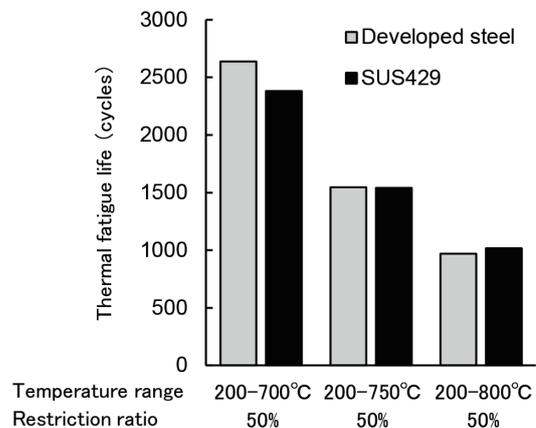


図 8 開発鋼および SUS429 系の熱疲労特性
The thermal fatigue life the newly developed steel when compared to those of SUS429 for three temperature ranges

反応が放物線則に従って進行すると仮定した際の酸化速度定数であり、酸化増量 ΔW および試験時間 t を用いて以下の式で求めた。

$$\Delta W^2 = k_p \cdot t$$

開発鋼および SUS429 系はいずれも 950°C 以下における k_p は Cr_2O_3 の k_p の報告値²⁴⁾と同様の挙動を示し、正常酸化していることが確認される。また、図 10 に酸化試験後の外観写真を示す。スケール剥離もなくスケール密着性も含めて耐酸化性は良好である。

表 1 に開発鋼の室温における機械的性質の一例を示す。開発鋼は SUS429 系と比べて若干硬質なもの、 r 値が高く深絞り性に優れている。開発鋼は成分設計だけでなく、一貫製造プロセスにおける組織制御を行っており^{6,8)}、高 r 値特性を有する。

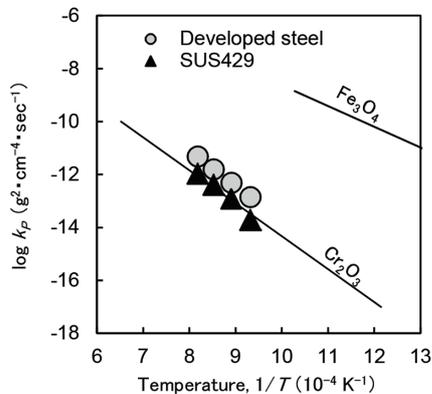


図 9 開発鋼および SUS429 系の 800, 850, 900 および 950°C, 200h の大気酸化試験における放物線速度定数

The parabolic rate constants of the newly developed steel compared to those of SUS429; both steels are oxidized in air at 800, 850, 900 and 950°C for 200 h

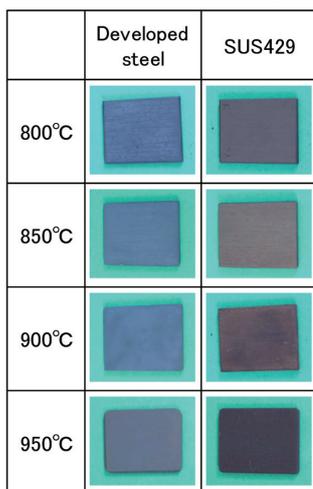


図 10 開発鋼および SUS429 系の 800, 850, 900 および 950°C, 200h の大気酸化試験後の外観

Images of the newly developed steel as compared to those of SUS429; both steels are oxidized in air at 800, 850, 900 and 950°C for 200 h

表 1 開発鋼および SUS429 系の機械的特性
Mechanical properties of the newly developed steel when compared to those of SUS429 at room temperature

	0.2% proof stress (MPa)	Tensile strength (MPa)	Total elongation (%)	Average r-value
Developed steel	326	447	34	1.3
SUS429	300	470	35	1.1

5. 結 言

従来の耐熱フェライト系ステンレス鋼に添加されている Nb の代替元素として Cu の活用を検討し、高温変形過程における動的析出強化および耐酸化性に関する知見を基に、Nb フリー耐熱フェライト系ステンレス鋼 NSSC 429NF を開発した。以下に結論を示す。

- (1) 高温変形下における Cu 粒子の微細分散機構を基に、開発鋼の基本成分を Nb フリーで 14%Cr-1.2%Cu-Ti-LowC,N とした。
- (2) 14%Cr 系においてはフェライト相の安定性が耐酸化性に影響する。開発鋼では Si, Mn, Ti, Al 添加バランスの最適化によりフェライト相を安定化し、耐酸化性を確保した。
- (3) 本開発鋼は、高温強度、熱疲労、耐酸化性および常温の機械的特性に優れており、汎用耐熱フェライト系ステンレス鋼板である SUS429 系の使用頻度が高い温度域 (~ 約 800°C) において同等以上の性能を有することを確認した。

参考文献

- 1) 細井裕三監修: ステンレス鋼の科学と最新技術. 初版. 東京, ステンレス協会, 2011, p.222-228
- 2) 経産省自動車新時代戦略会議 第 1 回資料 (2018.4.18) / 元出典 IEA: ETP (Energy Technology Perspectives) 2017
- 3) 梶村治彦: ふえらむ. 11 (2), 67 (2006)
- 4) 富士川尚男: 鉄と鋼. 70 (11), 1541 (1984)
- 5) 富田壮郎 ほか: 日新製鋼技報. (90), 30 (2009)
- 6) 濱田純一 ほか: 自動車技術会 学術講演会前刷集, (46-14), 13 (2014)
- 7) 濱田純一 ほか: まてりあ. 56 (1), 33 (2017)
- 8) Hamada, J. et al.: International Journal of the Italian Association for Metallurgy. (5), 33 (2018)
- 9) 神野憲博 ほか: 自動車技術会論文集. 自動車技術会, 48 (4), 939 (2017)
- 10) 神野憲博 ほか: 鉄と鋼. 103 (9), 539 (2017)
- 11) Hayashi, A. et al.: International Symposium on High-Temperature Oxidation and Corrosion 2018, 2018, p.191-194
- 12) 神野憲博 ほか: CAMP-ISIJ. 25, 1175 (2012)
- 13) 宮原光雄 ほか: 日本鉄鋼協会 ステンレス鋼の高温特性と利

- 用技術. (9672), (2003.10)
- 14) Yokoi, T. et al.: Journal of Materials Science. 36, 5757 (2001)
- 15) Tsuchiyama, T. et al.: Acta Materialia. 113, 48 (2016)
- 16) 中島孝一 ほか：鉄と鋼. 89 (5), 524 (2003)
- 17) 小林周平 ほか：鉄と鋼. 101 (6), 315 (2015)
- 18) 根本力男：防食技術. 31 (9), 597 (1982)
- 19) 牧浦宏文 ほか：耐熱金属材料第 123 委員会報告. 21, 83 (1980)
- 20) 井上宜治 ほか：鉄と鋼. 102 (12), 704 (2016)
- 21) Inoue, Y. et al.: Materials Transaction. 60 (9), 1968 (2019)
- 22) Ike, H. et al.: J. Japan Inst. Metals. 42, 509 (1978)
- 23) Inoue, Y. et al.: ISIJ International. 58 (10), 1850 (2018)
- 24) 大塚伸夫 ほか：熱処理. 33, 251 (1993)



林 篤剛 Atsutaka HAYASHI
日鉄ステンレス(株)
研究センター 薄板・自動車材料研究部
主幹研究員
山口県光市大字島田3434 〒743-8550



矢川敦久 Atsuhisa YAKAWA
日鉄ステンレス(株)
商品開発部 自動車商品開発Gr
上席主幹(部長)



濱田純一 Jun-ichi HAMADA
日鉄ステンレス(株)
研究センター 薄板・自動車材料研究部
上席主幹研究員(部長) 博士(工学)



井上宜治 Yoshiharu INOUE
日鉄ステンレス(株)
商品開発部 薄板商品開発Gr
上席主幹 博士(工学)



神野憲博 Norihiro KANNO
日鉄ステンレス(株)
知的財産部 主幹



寺岡慎一 Shin-ichi TERAOKA
日本製鉄(株)
技術開発本部 九州技術研究部
上席主幹研究員 Ph.D.



平出信彦 Nobuhiko HIRAIDE
日鉄ステンレス(株)
研究センター ソリューション開発室
室長 博士(工学)