

自動車排気系用材料

座 長 日本冶金工業(株)開発室
 根本 力 男
 座 長 新日本製鉄(株)鉄鋼研究所
 伊 藤 勲
 副座長 住友金属工業(株)参与補
 富士川 尚 男

1975年に始まった自動車排気ガス規制に対応するため種々の排ガス浄化システムが開発搭載され、浄化装置ならびに排気系に多量のステンレス鋼が使用されるようになった。最近ではCO₂排出による地球温暖化問題に端を発した燃費向上や軽量化が叫ばれるようになり、「排気系材料」にますます高い関心が寄せられている。そこで、これらの材料の現状と将来についてメーカーとユーザーが一堂に会して論じ合い、今後の材料開発の一助にしたいと考え本討論会が開催された。関心は非常に高く、ユーザーの基調講演を含めて24件の論文が寄せられた(エキゾーストマニホールド関係5件、フレキシブルチューブ関係4件、触媒担持メタルハニカム用材料6件とマフラー関係8件)。1日半にわたっての討論会は盛会で、常に150人前後(最高180人)が参加、活発な質疑がなされ、討論時間の短さを嘆くほどであった。以下に討論の概要を記す。

I. 総論

(討60) 自動車排気系材料の現状と将来(基調講演)

(トヨタ自動車(株)材料技術部 石川秀雄)

まず「地球環境と自動車」について概説し、これらに対応するためには排気ガス規制だけではなく社会の構造や生活様式の改善も必要であることを追求した。「自動車燃費向上とエンジンの動向」についてはエンジンの熱効率の向上、各種センサーの開発、適切な三元触媒の開発やメタノール車などの開発が必要であり、特にCAFE強化策達成には画期的な技術革新の必要を強調した。「自動車排気系材料の現状と将来」と題し①エキゾーストマニホールドは軽量化対策等で重い耐熱鋳鋼からステンレス鋼板系に、②排気ガス浄化装置は触媒による浄化効率を上げるためには高い温度が必要なことからセラミックスからメタル担体へ変えられつつあり、③フレキシブルチューブは耐高温塩害腐食性向上と高温疲労強度が必要なため材料面での改善が必要であり④「マフラー材」は内面は排ガス凝縮水による湿食が外面は融雪塩による高温腐食を受けるため430系の高純度フェライトステンレス鋼が使用されつつあり、長寿命化と合わせた生産性の向上とコストダウンが要望されている。その他「センターパイプ」は溶融アルミめっき鋼からス

テンレス鋼へ、「テールパイプ」には耐蝕性と意匠性が要求されるために種々のステンレス鋼や表面処理鋼板が使用されている。最後に今後は材料メーカーと自動車メーカー、部品メーカーが連携をいっそう密にして開発に努力することが重要であることを力説なされた。

II. 触媒用金属担体の高温酸化挙動と材料開発

(討61) Fe-20Cr-5Al 合金箔の酸化挙動におよぼす希土類元素, Ti, Nb 添加の影響

(日本ステンレス(株)直江津研究所

秋山俊一郎ほか)

Fe-20Cr-5Al 合金箔の耐酸化性に対する Y, 希土類元素, Ti 及び Nb の影響を報告。Y 及び La は有効だが、Ce はやや効果が小さい。Y は少なくとも約 0.02 wt% の添加が必要、また Ti との複合添加で耐剥離性が向上する。

(討62) Fe-Cr-Al 合金の高温特性に及ぼす合金元素の影響

(川崎製鉄(株)鉄鋼研究所 清水 寛ほか)

Fe-Cr-Al 合金箔の耐酸化性及び高温クリープ伸びに及ぼす Y, 希土類元素の影響を報告。Y, La, Nd は酸化速度を減少させ、類似の効果を示す。しかし箔の場合、その効果の程度に若干差がある。La はもっとも有効だが、Ce は複合添加により La の効果も低減させる。また La 及び Y は箔のクリープ伸び及び破断伸びも改善する。

(討63) メタル触媒担体用フェライト系ステンレス鋼箔の耐高温酸化性に及ぼす合金元素の影響

(日新製鋼(株)鉄鋼研究所 平松直人ほか)

20Cr-5Al 鋼の耐酸化性に対して Ti 及び La の添加が酸化スケールの耐剥離性に有効なことを報告。また鋼中の Al が消耗すると異常酸化となるが、La 添加鋼は異常酸化しない。これは Al が消耗後クレーターが生成し異常酸化の起点となる。

(討64) 耐高温酸化性に優れたメタル触媒担体用 Al 蒸着ステンレス箔

(日新製鋼(株)鉄鋼研究所 安藤敦司ほか)

Fe-18~20Cr-3~5Al 合金箔に Al 蒸着(1.1~5.8 μm)した場合、箔に La, Ce 添加したものは耐酸化性に効果あり。またその効果は Al の含有率により決まる。

(討65) ドライアルミめっき材のメタルハニカム担体への適用

(日本冶金工業(株)技術研究所 池上雄二ほか)

Al めっきと拡散焼鈍の組合せで製造性に優れた低 Al 含有フェライトステンレス鋼帯を高 Al 含有 Fe-Cr-Al 合金に変えることが可能で、その箔はメタルハニカムとしての耐高温酸化性及びウイスキー状酸化物生成に優れていることを報告。

(討66) メタル担体の開発を通してみた耐熱鋼箔の開発
 (新日本製鉄(株)ステンレス・チタン研究部

山中幹雄ほか)

メタル担体用箔として要求される特性として、耐酸化性以外に接合、熱疲労性、熱延板の靱性改善等がある。ろう付け部の耐酸化性の点で 20Cr-5Al が必要で、かつ酸化スケールの密着性で希土類元素 0.1% 以下の添加が有効。また熱延板の靱性から $[Ti] = Ti-48C/12-48N/14(\%)$ とすると、 $[Ti]=0$ でもっとも靱性向上。したがって LC-LN-20Cr-5Al-0.05Ti-0.08Ln を開発したことを報告。

(討論)

20Cr-5Al 鋼箔の耐酸化性の改善方法の一つは Y, 希土類元素あるいは Ti の添加があるが、それらの報告に若干の違いがある点の討論。もう一つの改善方法としては Al の表面処理があり、これの製造性等についての討論。また触媒担体用メタルハニカムとしての問題点についても討論。以上、活発な議論が行われ、最後にセラミックも巻返して改善向上を試みており、金属も負けないような性能のものを安価に供給できるように自動車メーカー側から要望があった。

Ⅲ. エキゾーストマニホールド用材料 (高温強度と耐酸化性)

(討67) エキゾーストマニホールド用フェライト系耐熱ステンレス鋼の高温強度および耐酸化性に及ぼす合金元素の影響

(日新製鋼(株)鉄鋼研究所 中村定幸ほか)

排ガス規制の強化や軽量化の目的で従来の鑄鉄に代わって耐熱性に優れたフェライトステンレス鋼板やパイプが使用されつつある。本報では Low C, N-18Cr における Nb, Mo の固溶析出による強化機構と最適量を決め、さらに高温酸化に及ぼす Mn の効果を追求した。Nb 含有量が、0.4~0.5% を境に効果が異なってくる。0.4% 以下だと NbC が、それ以上だと $M_6C\{(Fe, Cr)_3Nb_3C\}$ が析出して固溶 Nb が減少、高温強度が低下する。また Mn は $MnCr_2O_4$ の均一なスピネル酸化物の生成を促進しスケールの密着性を改善する。この層が熱膨張の差を緩和する。これらの結果から、実用合金 Low C, N-18.5Cr-1Mn-2Mo-0.45Nb-0.2Cu を得ている。

(討68) エキゾーストマニホールド用フェライト系ステンレス鋼の熱疲労特性と高温特性

(日新製鋼(株)鉄鋼研究所 奥学ほか)

(討67) で報告された Low C, N-18.5Cr-1Mn-2Mo-0.45Nb-0.2Cu 鋼の 200~900°C の熱疲労特性が報告された。高温特性 (0.2% 耐力や高温延性など) との関連を追求して、高温疲労特性は破損繰返し数あるいは非弾性歪み量で整理され、高温強度を上昇させることにより、改善される。フェライト系は高温強度が低くバルジングや挫屈が生じやすく、熱疲労試験法そのものが問題として取り上げられた。

(討69) 自動車排気マニホールド用高耐熱フェライト系

ステンレス鋼の開発

(新日本製鉄(株)ステンレス・チタン研究部

藤田展弘ほか)

排気マニホールドは実用上低サイクル疲労領域に入るが、高温強度を上げることが有利。とくに挫屈発生を抑制する必要がある Nb 添加による高温強化が最も有効で、高 Nb-低(C+N) 側で高耐力が得られる。焼鈍温度が高いほど固溶 Nb が増加する。1000°C 前後の焼鈍だと 0.7% の Nb 固溶が得られるが、C+N を考慮すると 0.8% Nb が最適であり開発鋼種 19Cr-0.8Nb-0.02(C+N) 鋼は 430LX よりも 1.5 倍の高温強度と熱疲労強度を有していることが確認された。NbC のサイズや結晶粒度の影響が論じられた。

(討70) 加工性と高温特性に優れたエキゾーストマニホールド用ステンレス電縫鋼管

(川崎製鉄(株)鉄鋼研究所 橋本裕二ほか)

新パイプ成形性, CBR 成形ミル (Chance-free Bulge Roll forming mill) で造管すると低冷間加工度 (造管時の薄板への付加ひずみが低いため) と高精度のステンレス電縫鋼管が得られ、特に伸び特性の優れたものが得られるため、未焼鈍材でもパイプの加工性が優れる。17Cr-0.5Mo-0.4Nb 鋼のパイプは高温強度と加工性に優れるためエキゾーストマニホールド用に適している。

(討71) 高性能エンジンのタービンハウジング用耐熱鋳鋼の開発

(日立金属(株)素材研究所 高橋紀雄ほか)

スポーツ車などには高出力化に加えて低燃費も要求される。低燃費化は排気ガスの上昇を招くので、耐熱性に優れた材料の開発が必要である。C, Cr, Ni, W, Nb の効果を調査し中C%-18%Cr に組織制御に 0~1%Ni 高温強度向上のため 1~4%W と 0~0.1%Nb を含む合金を得た。 α' 相 (パーライト状のコロニーの形で存在) の存在が高温強度を高めている。

Ⅳ. フレキシブルチューブ用材料

(討72) 耐高温塩害腐食性に優れたフレキシブルチューブ用オーステナイトステンレス鋼の開発

(日新製鋼(株)鉄鋼研究所 平松直人ほか)

振動の吸収を目的としたフレキシブルチューブがあるが 650~700°C で使用されるためカナダ、北米では路面凍結防止に撒布された NaCl によって高温塩害腐食が発生する。とくに粒界腐食が激しい。このような環境では Si と Mo が最も有効に働き、Cr は有害であることを見出している。耐食性、加工性および溶接性に優れた 17Cr-13Ni-2.5Si-2.5Mo 鋼を開発した。腐食部に SiO_2 や Mo が濃縮して耐食性が改善されるが Cr の酸化物は NaCl と反応して水溶性の化合物を形成、NaCl 溶液中に流出し、耐食性を劣化させている。

(討73) オーステナイトステンレス鋼の高温塩害腐食挙動

(住友金属工業(株)本社 富士川尚男ほか)

フレキシブルチューブの使用温度は 650~700°C であり、使用中に粒界に Cr の炭化物が析出する。この炭化物 (Cr₂₃C₆) が NaCl と反応し Cl₂ が形成され粒界に侵入粒界腐食を促進させる。850°C 以上の NaCl が溶解状態になると逆に Cr の有効性が発揮される。Cr の他に C, Si, Ni および Mo の影響を追求し、Cr の元素はいずれも有効であることを見出し、Low C-15Cr-15Ni-4Si-1Mo 鋼を開発実用に供している。

(討74) ドライアルミめっきステンレス鋼の耐高温塩害腐食性

(日本冶金工業(株)技術研究所 池上雄二ほか)

2.5%Si 含有 SUS 302B に 3~4 μm 厚の Al をドライめっきした材料の高温塩害腐食挙動 (700°C, 0.5% NaCl 浸漬~大気酸化の繰返し) について報告し、耐食性が優れる理由として 1) 表面に生成される Al₂O₃ による NaCl と合金の反応の抑制, 2) Al 拡散と母材の相境界に生成される Cr と Si 酸化物による母相の保護があげられた。

エキゾーストマニホールド材の高温強度を高めるためには、Nb や Mo の添加が不可欠でない。その適正な添加量と熱処理温度、および NbC, M₆C の析出形態等が討論された。一方軽量化のみを狙うと、最終的には騒音対策も必要になるかもしれないことが示唆された。

フレキシブルチューブ材には耐高温塩害腐食性、成形性および溶接性が要求されるためオーステナイト系ステンレス鋼が使用されている。使用温度が Cr 炭化物の析出温度範囲に入るため、この炭化物 (主として Cr) と NaCl の高温反応が問題となり、その腐食機構や Si, Mo および Al の有効性について種々討論され不明な点も多々あったが、今後の材料開発に大いに役立ったと思われる。

V. マフラー用材料

(討75) ガソリン自動車排気系の腐食メカニズムの検討

(新日本製鉄(株)名古屋技術研究部

加藤謙治ほか)

マフラー内面の排気ガスによる腐食について実車に使用されたマフラーの統計的調査、解析からその腐食機構を論じている。すなわち三元触媒搭載車のマフラー寿命が短い傾向にあること、その特徴は NH₄⁺, SO₄²⁻, 低濃度 Cl⁻ を含む凝縮水もしくは水蒸気が存在し、容易に 100°C 以上に上昇すること、そしてそのために高温でも湿食が可能となることを明らかにした。

(討76) 排ガス凝縮環境における自動車マフラーの腐食挙動

(日新製鋼(株)鉄鋼研究所 宇都宮武志ほか)

マフラー中凝縮水及びその錆の分析から多くの腐食促進要因を解析、Cl⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺ の他、HCHO, HCOOH, SO₃²⁻ を添加した液により沸とうサイクル試

験を用いて腐食挙動を調査した。その結果走行中 300~500°C に温度上昇、その時の凝縮水の濃縮、pH の低下が腐食を促進。SO₃²⁻ の効果も大きく、HCHO はこれを抑制することなどを示した。

(討77) 自動車排気ガス環境中におけるステンレス鋼の腐食挙動とその支配要因

(新日本製鉄(株)鉄鋼研究所 佐藤栄次ほか)

マフラー中凝縮液及び錆の分析から腐食促進要因を解析、微量の腐食促進物質はアンモニウム塩の形でマフラー内に捕捉され、その加熱湿潤繰返しにより局部的に変化、濃縮、pH 2 程度まで低下する。ステンレスの内面腐食形態ももっぱら孔食などの局部腐食で、その発生進展には微量の Cl⁻ の効果が大きく、さらに SO₄²⁻, SO₃²⁻ はその進展に効果を有することを明らかにした。

(討78) 自動車マフラー模擬環境におけるフェライト系ステンレス鋼の腐食挙動

(住友金属工業(株)鉄鋼技術研究所 樽谷芳男ほか)

Nb, Ti 添加のフェライト系ステンレス鋼について 10~22%Cr, Mo 0.8% 添加効果, Cu, Ni 添加効果をマフラー凝縮環境において調査した。その結果 300~500°C での加熱温度が高いほど耐食性低下が大で、さらに SO₃²⁻ による耐食性ともども高 Cr, Mo 添加が有効であること、高温酸化がなければ 14%Cr 以上で耐食性良好であることを明確にした。

(討79) 自動車排気凝縮水環境におけるマフラー用材料の耐食性評価

(川崎製鉄(株)鉄鋼研究所 宇城 工ほか)

マフラー腐食の状況調査とともに 80°C 加熱を用いるサイクル試験方法を提案、本法が実車の各鋼種間の侵食深さの序列の結果と良く対応することを示した。凝縮液中の Cl⁻ の増加とともに、いずれの鋼種も最大腐食深さなどが増大、409, 436 の耐食性の差が小さくなること、また活性炭素によって Al めっき鋼の腐食が増大することを示している。

(討80) ステンレスアルミめっき鋼板の耐蝕性とその排気系材料への応用

(新日本製鉄(株)八幡技術研究部 麻川健一ほか)

11~19%Cr 鋼に Al めっきを施し、マフラー凝縮液中で試験、その耐食性を調査した。その結果、めっき層、合金層による犠牲防食能が付与されるとともに、めっき層、合金層それ自体の耐食性が向上すること、めっき層の耐食性向上には、Al めっき時にめっき膜中に拡散した微量 Cr により、めっき層の腐食の進行を抑制する皮膜の形成があることを明確にした。

(討81) 自動車排気系用溶融アルミめっきステンレス鋼板の高温塩害腐食挙動

(日新製鋼(株)鉄鋼研究所 服部保徳ほか)

AISI 409 に溶融 Al めっきにステンレス鋼の 550~750°C における耐高温塩害腐食性を追求し、加熱時に生

成された Al-Fe の金属間化合物層が優先的に Al_2O_3 を生成するために耐食性が改善される。この金属間化合物層が枯渇するまで維持される。

(討82) 熔融塩電解 Al-Mn 合金めっき鋼板による次世代マフラー材料の開発

(住友金属工業(株)鉄鋼技術研究所 瀬戸宏久ほか)

各種フェライト系ステンレス鋼を素材として、熔融塩電析 Al-Mn 合金めっきを施し、マフラー凝縮液環境で試験、その耐食性を調査した。その結果、裸では腐食の激しい 9Cr 鋼に Al-Mn 合金めっきを施すと 430LX 並みの耐食性を示すこと、それには Mn 含有腐食生成物層の効果が大きいことが示唆された。

以上の講演に対して、おのおの活発な討論が行われたが、その大きな論点はマフラー腐食の環境についてで

あった。Cl⁻, NH₄⁺, SO₄²⁻ 含有液が高温で加熱蒸発される環境であることに対して、ほぼ異論ないが、その中で SO₃²⁻ の効果、HCHO など有機物の効果、すすの効果についてはまだ議論の余地があるようであった。特に腐食温度については 30~80°C, 100°C 以上, 300°C 以上など試験者によって考え方もまだ定まっておらず、腐食機構がこれによって大きく異なるため今後の重要な課題であると言える。

Al めっきについて Cr 鋼を素地とした場合、普通鋼の場合に比して、その耐食性向上効果がめっき層中の Cr 含有によってさらに大なること、Al-Mn 合金めっきもその皮膜中 Mn の効果がマフラー環境で有効であることなどについて活発に討論がなされた。

講演大会討論会講演募集

平成 4 年秋季 (第 124 回) 講演大会

▶ 申込締切日 平成 4 年 4 月 15 日 (水) ◀ ▶ 会期 平成 4 年 10 月 6 日 ~ 8 日 ◀

平成 4 年秋季 (第 124 回) 講演大会 (4 年 10 月 6 日 ~ 8 日, 富山大学) で開催されます討論会講演を下記により募集いたしますので奮ってご応募下さるようご案内いたします。

1. 討論テーマ

(1) 「焼結鉍製造における鉍石、焼結鉍等の評価技術」 座長 肥田 行博 (新日鉄)

周知のように、製鉄分野の最重要課題は溶銑コストの低減である。このため、高微粉炭吹込み・低燃料比高炉操業は必至であり、原料面では安価で高品質の焼結鉍の製造が必須となる。

本討論会では、①鉄鉍石、②擬似粒子、③原料充填層、④シンターケーキ、⑤焼結鉍などの評価技術の現状 (装置、評価法、鉍石購買・操業改善・焼結鉍品質向上への適用例) と課題について発表していただき、今後の評価技術のあり方、研究課題を明確にしたい。各方面からの多数の発表と活発な討論を期待します。とくに、各大学には鉍石特性、焼結鉍品質、多孔質体強度などの独創的な評価法の紹介、提案を、また各企業には実操業等で効果を上げておられる評価技術と適用例、今後の課題 (必要技術) を中心にお願いしたい。

(2) 「連続鋳造における初期凝固現象とその制御」 座長 大中 逸雄 (阪大) 副座長 桜谷 敏和 (川鉄)

鉄鋼製品の品質の厳格化が進行する中で連続鋳造と熱間圧延の直結化を達成するには鋳片表面品質の向上が必須です。また、ストリップ鋳造などニヤネットシェイブ鋳造においても表面品質は極めて重要です。本討論会では、鋳型振動、溶鋼流動、雰囲気、モールドフラックス、鋳型材質、電磁場などの諸因子と初期凝固の関係、初期凝固の制御技術などに関する発表・討論に基づいて、表面品質の優れた鋳片を得るための課題、方向を明らかにしたいと思います。特に、連続鋳造におけるメニスカス直下での初期凝固現象やストリップ鋳造など新連続鋳造における初期凝固現象に関連する基礎研究、現場的知見の発表を歓迎します。また、多数の参加を期待しています。

(3) 「鉄鋼計測における最近の信号処理技術」 座長 北川 孟 (豊橋技科大), 西藤 勝之 (NKK)

鉄鋼業における最近の計測技術は、無人化や省プロセス化などの操業面の要請からも、より高度な展開が期待されている。

昨今のデジタル信号処理技術の発展と相まって多くの新しい方法も実用化されつつあるが、そのキーとなるものはトランスペューターや DSP のような「高速信号処理ハードウェア」の応用技術、これに対応する「高度推論のソフトウェア」、画像処理を含めた「評価のソフトウェア」などである。

本討論会では、高速信号処理技術などに関する事例を通して、今後の鉄鋼計測の一つの方向を展望したい。