

展望

耐熱鋼および耐熱合金開発の現状と将来展望-1

自動車エンジン排気系への耐熱ステンレス鋼の適用

Application of Heat Resistant Stainless Steels to Exhaust Components of Automobile

梶村治彦

Haruhiko Kajimura

新日鐵住金ステンレス(株)

研究センター 自動車材料研究室 室長

1 はじめに

自動車は我々の生活に無くてはならないものになっている。近年、地球環境問題が大きな課題として取り上げられ、CO₂排出量の削減も各産業で取り組まれているが、自動車に関してもハイブリッドカーや燃料電池車の開発などが進められつつある。こうした新しい駆動機器開発による取り組みとともに、現在主流であるエンジン車についても燃費やエンジン効率の向上などの技術開発が精力的に取り組まれている。

自動車で使用される高温用材料は、特にエンジン構成材料およびその排気系部品である。上記のような高度な課題を達成するためには、エンジン性能を上げるだけでなくエンジンから排出される排気ガスが浄化され、車外に放出されるまでの過程におけるトータルな性能を向上させることが必須であり、各排気系部品に求められる特性やそこに使用される材料には特に厳しい要求がなされる。

エンジン以降の排気系部品には高い耐熱性が要求され、それらに使われる材料に求められる特性はますます高度化している。ここでは、エンジン以降の排気系材料に求められている特性についての現状を整理するとともに今後の方向性を概説したい。

2 自動車排気系部品

図1に自動車排気系部品構成を示す。エンジンを出た排気ガスはエキゾーストマニホールド、フロントパイプ、フレキシブルパイプ、触媒コンバーター、センターパイプ、マフラー、テールエンドパイプの順に流れ車外へ排出される。最近ではエキゾーストマニホールドの直後にもマニホールドコンバーターと呼ばれる触媒コンバーターを付ける場合もある。

各部品に用いられる材料への要求特性を表1に示す。エンジンから遠くなるに従い、使用温度は低下する。これら耐熱

部材に対する要求特性は材料の機械的性質のみならず、各部品が設置される場所やその温度に応じて多岐にわたる。以下、各部品に要求される特性を取り上げながら材料開発の現状を

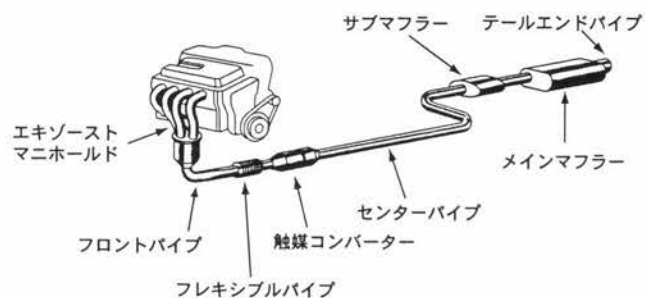


図1 自動車排気系部品構成

表1 排気系部品に要求される性能

部品	使用温度 (℃)	必要特性	材料
エキゾーストマニホールド	1000 / 750	熱疲労強度 高温疲労強度 高温強度 耐酸化性 加工性	SUS444系 SUS429系 SUS430J1L SUH409L SUSXM15J1 SUS304
フロントパイプ	800 / 600		
フレキシブルパイプ	800 / 600	高温強度 高温疲労強度 耐酸化性 耐高温塩害性 加工性	SUS315J1 SUSXM15J1 SUS316L SUS304
触媒コンバーター (シェル)	800 / 600	加工性 高温強度 耐高温塩害性 加工性	SUS430J1L SUH409L
触媒コンバーター (担体)	1200 / 1000	耐酸化性 耐熱衝撃性	SUH21 20Cr-5Al セラミックス
センターパイプ	600 / 400	耐塩害腐食	SUH409L SUS436L
マフラー	400 / 100	耐塩害腐食(外面) 耐凝縮水腐食(内面) 加工性	SUS436J1L
テールエンドパイプ	400 / 100	耐塩害腐食(外面) 耐凝縮水腐食(内面) 加工性	SUH409L SUH409L-A1 SUS436L SUS430J1L SUS304

述べるが、図1に示すエキゾーストマニホールドから触媒コンバーターまでが耐熱性という観点から特に重要であり、ここではこれら部品について詳細を述べたい。

なお、こうした排気ガスの排出機構に加え、ターボチャージャーが設置される場合もある。ターボチャージャーは排気エネルギーでタービンを回転させることによりコンプレッサーを駆動させ、吸気系の空気を圧縮し吸気空気を強制的に燃焼室へ送り込み高出力を得るための機構である。一般的には高Si系の球状黒鉛鋳鉄やニレジスト鋳鉄が用いられているが、排気温度の高い場合にはフェライト系鋳鋼が採用されている場合もある。ターボチャージャー関連の材質については別の解説を参照されたい^{1,2)}。また、エンジン関連部品にはこれら以外にもエンジン吸排気バルブに耐熱ステンレス鋼やNi基合金などが使用されたり¹⁾、シリンダヘッドガスケットとしても高疲労強度のステンレス鋼が開発されている³⁾。

③ エキゾーストマニホールド

エンジン直下に設置されるエキゾーストマニホールド（以下エキマニ）には、優れた高温強度、高温疲労強度とともに耐酸化性が要求される。また、複雑形状に加工されるためこうした耐熱性とともに加工性が必要である。従来は球状黒鉛鋳鉄や高Si球状黒鉛鋳鉄が使われてきたが、排気ガス温度上昇と部品重量の軽減のニーズから乗用車ではステンレス鋼の採用が主流となっている。

近年、冷始動時の触媒の早期活性化のためには触媒に至るまでの熱容量の低減、さらに触媒効率の向上のために高温ガスの導入が必要であり、エキマニに対してはますます耐熱性向上への要求が高まっている。エキマニに要求される耐熱性には上記の高温強度や耐酸化性に加え、熱疲労特性が特に重要となっている。エンジンの始動停止に加え、出力のアップダウンにより、排気ガス温度が変化するためエキマニの温度が変動する。材料温度が変動することによって、熱膨張差が生じ材料に熱歪みが発生する。この熱歪みの蓄積により破断に至る現象を熱疲労と呼んでいる。オーステナイト系ステンレス鋼に比べフェライト系ステンレス鋼の方が熱膨張が小さいため、熱疲労には有利であり国内の多くの車ではフェライト系ステンレス鋼が採用されている。一方、高温強度はフェライト系ステンレス鋼の方がオーステナイト系ステンレス鋼に比べて低い。このため、より高温の排気ガスに対応するため内管に耐酸化性が高く高温強度が高いSUSXM15J1のようなオーステナイト系ステンレス鋼を使い内管の応力緩和機構を取り入れた2重管エキマニも採用されている。熱容量をさらに低減するため内管の肉厚を薄くすることが望ましく、0.4 mm でも高温強度を確保した23Cr-12Ni-N-REMのオー

ステナイト系ステンレス鋼が開発され実車に適用されている⁴⁾。

一方で、フェライト系ステンレス鋼単管でも耐熱性を確保しながら排気ガス温度を高温化したいとのニーズもあり、フェライト系ステンレス鋼の高性能化が望まれている。以下に、エキマニに要求される諸特性について耐熱ステンレス鋼の考え方を示す。

3.1 高温強度

図2のように、温度が上昇すると耐力や強度が徐々に低下する。特にフェライト系ステンレス鋼では、600℃を越える高温では急激に強度が低下する。高強度化するために、種々の添加元素の検討がなされている。図3に950℃における0.2%耐力に及ぼす各種の添加元素の影響を示す⁵⁾。高温強度を向上させるためにはNb、Mo、Wが有効であり、その中でもNbがもっとも有効な元素である。Nbの強化機構と

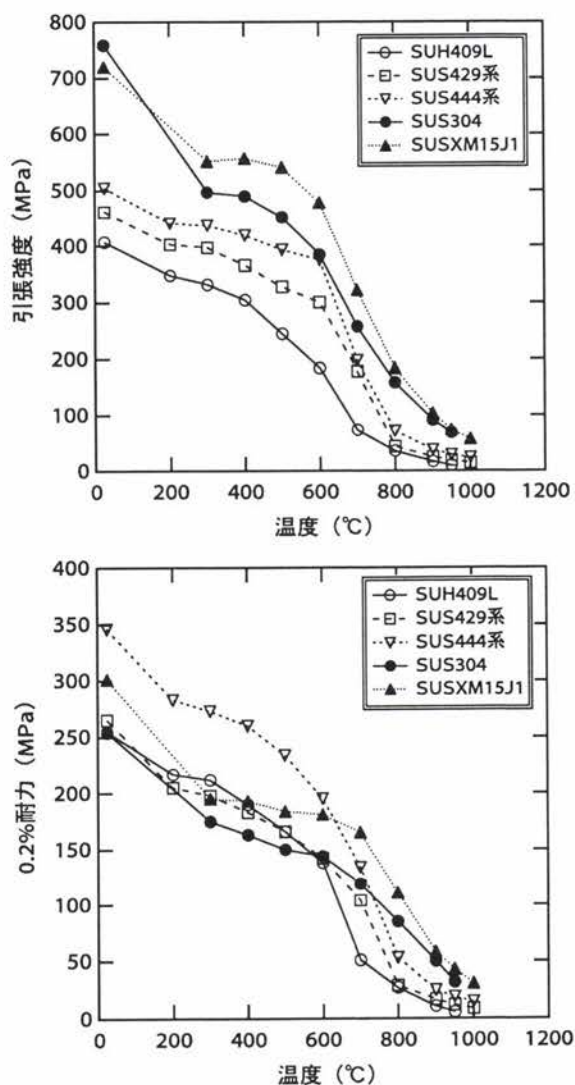


図2 高温引張特性

しては固溶強化とされているが^{5,6)}、700℃近傍での微細ラーベス相の析出が強度向上に寄与しているとの報告もある⁷⁾。さらには、より高温の900℃の強度変化からNb単独添加では時効中にNb炭化物が著しく成長、粗大化して固溶Nbが消費されてしまうため、それを抑えるためTiを複合添加することが有効であると述べられている⁶⁾。18Cr-Mo-Nb合金を種々の温度で100h時効し、析出挙動が調べられており⁸⁾、Moは900℃以下、Nbは1150℃以下で析出物を生成するため固溶量が減少し、温度により強化機構が異なると報告されている。

このように、実用温度域で強度に大きな影響を及ぼしている固溶や析出が時間変化するため、単なる初期耐力だけでなく長時間の使用を考慮して時効後の強度変化を勘案した材料設計が望まれる。

ただし、高温強度向上のために添加元素量を増加させると、常温では強度アップのために加工性の劣化を招くことになる場合が多い。高温強度の向上の目的は、エンジンの高速振動による高温疲労（高サイクル疲労）を改善することと、熱疲労特性の改善の為である。特に熱疲労については、次に述べるように影響因子が強度だけではないことに留意する必要がある。

3.2 熱疲労

エキマニ設計において熱疲労が極めて重要な特性であるの言うまでもない。エキマニは複雑形状であり、エキマニ部品の中でも温度分布があり最も加熱される部位、最も応力を受けやすい部位がエンジンの種類やエキマニの形状によっても異なるため、自動車メーカーでは常に実エンジンをを用いた耐久試験を実施して最終設計の確認を行っているのが実情である。これに近い試験として部品に高温のガスを通風させる

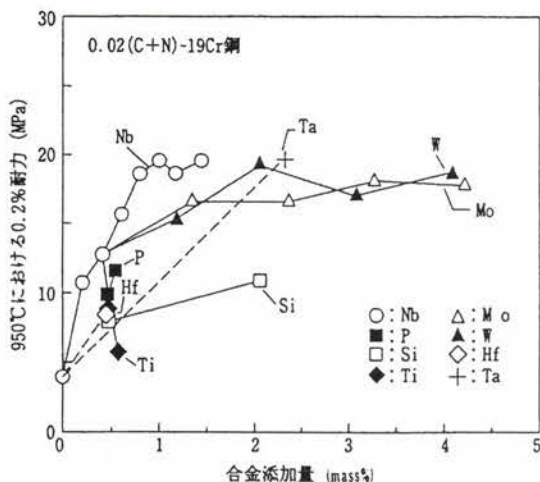


図3 950℃での0.2%耐力に及ぼす添加元素の影響⁵⁾

部品試験を行う場合もある⁹⁾。いずれにしても試験設備や試験費用が高額になり、材料開発において活用することには困難さが伴う。これに代わる方法として熱疲労試験が行われている。

図4に熱疲労試験におけるヒステリシスループの模式図を示す。熱疲労試験では、最高温度 T_{max} と最低温度 T_{min} の間で拘束率を一定にして繰り返し温度変化を与える。すなわち、 $\Delta\epsilon_t$ （全ひずみ範囲）を設定した上で温度変化を与える。疲労き裂が発生、進展すると急速に応力値 σ_{max} が低下し破断に至る。 T_{min} では応力値は最大（ σ_{max} ）となり、 T_{min} から加熱により応力が下がりやがて圧縮に転じる。高温側では耐力との関係で圧縮応力も低下し T_{max} に至る。 T_{max} から温度が低下すると引張応力がかかりながら T_{min} まで変化する。この間、高温域ではクリープ変形も起こっているものと思われる。このヒステリシスループから $\Delta\epsilon_{in}$ （非弾性ひずみ範囲）、 $\Delta\epsilon_e$ （弾性ひずみ範囲）を求めることができる。特に拘束率の高い領域では、熱疲労寿命（ N_f ）は非弾性ひずみ範囲に依存し、式（1）で示されるManson-Coffin則（Coffin-Manson則）として知られている¹⁰⁾。

$$\Delta\epsilon_{in} = CN_f^{-(1/d)} \quad (C, d: \text{材料定数}) \cdots \cdots (1)$$

かかる観点から従来はこの非弾性ひずみを下げることで、即ち高強度化が材料開発の指針とされてきた。ここでパラメータC, dが材料間で同一なら非弾性ひずみ範囲を下げることで有効であるが、疲労延性係数と呼ばれるC値は引張破断延性と密接な関係があるとされており¹⁰⁾、強度だけでなく延性も考慮した材料開発が必要である。

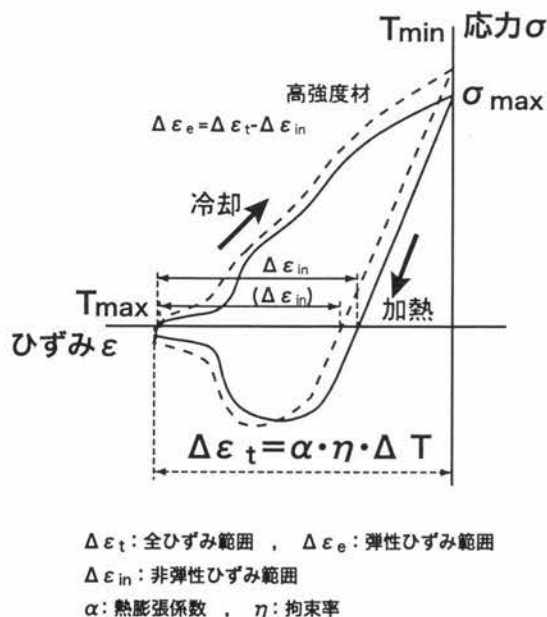


図4 熱疲労試験におけるヒステリシスループの模式図（文献11）に加筆）

エンジン冷熱耐久試験では素材表面にシワ状の凹凸が生成し破断に至る。ここで評価試験において、例えばパイプ材を用いた試験では、図5のように熱疲労試験中に試験片の中央部がわずかに凸型に膨れ、この凸部の管内面または凸部の裾野の管外面にき裂が発生し、肉厚を貫通後円周方向に進展することが報告されている¹¹⁾。これに対して、丸棒では試験片の一部が絞れて破断することが多い^{11)・13)}。試験自体の困難さから厚肉熱延板や鍛造板から採取した丸棒試験片を用いて熱疲労試験が行われていることが多いが、素材の強度や延性という材料特性と熱疲労試験結果が密接な関係にある以上、評価試験において異なる性能を評価している危険性があることを認識しておくべきと考える。エキマニの冷熱耐久試験で使われるパイプや板の特性(強度、延性)を正確に反映させるという観点からは、熱疲労試験では実部品で使われるパイプや板を用いて行うことが重要であると考えられる。

図6にはパイプを用いた熱疲労試験における各種材料の非弾性ひずみ範囲と熱疲労寿命の関係を示す¹¹⁾。 $\Delta \epsilon_{in}$ - N_f 関係はManson-Coffin則に従っており、同じ $\Delta \epsilon_{in}$ であれば高延性材は長寿命側に位置している。ただし、同一試験条件では図4に示すように高強度材は $\Delta \epsilon_{in}$ が高延性材よりも小さい値であり、強度と延性のバランスが耐熱疲労寿命向上に重要なことが分かる。一方、SUH409Lは温度が高い領域でManson-Coffin則からずれている。これは耐酸化性が劣り酸化

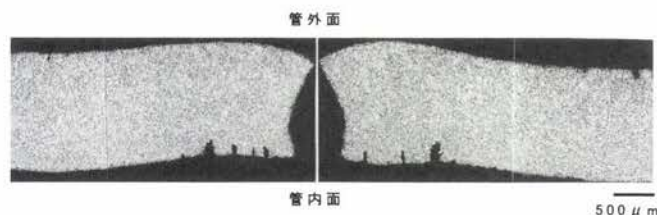


図5 熱疲労試験後の断面ミクロ組織例 (13Cr-1Si, $T_{max}=800^{\circ}\text{C}$ 、 $\eta=0.7$)¹¹⁾

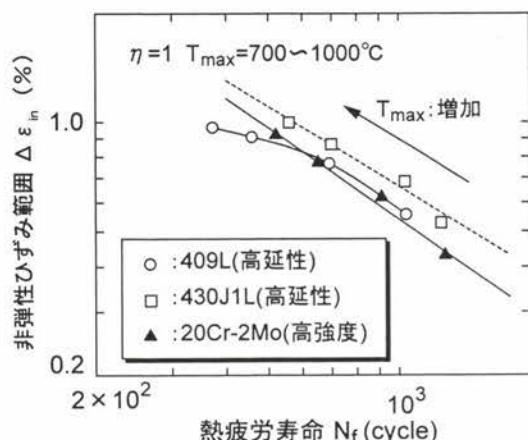


図6 非弾性ひずみ範囲と熱疲労寿命の関係¹¹⁾

損傷が大きいためである。これらの特性の影響は模式的には図7のように示される¹¹⁾。材料特性の観点からは、前述したように析出等の組織変化による材質変化も考慮する必要があり、こうした変化した材料特性(強度、延性)と熱疲労特性を関連づけエキマニの寿命解析を試みている報告もある¹⁴⁾。

3.3 耐酸化性

エキマニは高温に曝されるため大気に接する外面、および排気ガスが流れる内面の耐酸化性は要求される重要特性の一つである。使用限界は異常酸化が起こる温度あるいはスケール剥離性により決定され、大気中における酸化試験により使用限界の判断がなされることが多い。フェライト系ステンレス鋼の耐酸化性は、オーステナイト系ステンレス鋼に比べて総じて優位にある。その理由は、フェライト系ステンレス鋼はb.c.c.結晶構造を有するため金属中のCr拡散速度が大きく、保護性 Cr_2O_3 皮膜の形成に有利であるとともに、スケールとの熱膨張係数差が小さくスケール密着性が良好なためである。

図8は連続酸化における酸化増量を示したものである。耐酸化性に効果があるCr量とSi量を考慮すると、酸化速度が急激に増加する異常酸化が起こる温度はオーステナイト系ステンレス鋼の方が低いことが分かる。このような異常酸化は薄い保護性 Cr_2O_3 皮膜が健全に成長できなくなり、代わりにFe系の厚いスピネル型酸化膜が形成されるようになった場合に起こる。金属中のCrの拡散速度が遅いオーステナイト系ステンレス鋼の方が起こりやすい。例えばCr含有量が近いオーステナイト系ステンレス鋼のSUS304とフェライト系ステンレス鋼SUS430J1Lと比べるとSUS304は 900°C 以上で異常酸化するが、SUS430J1Lはそれよりも高い温度である。また、断続酸化試験を行うと、オーステナイト系ステンレス鋼は連続酸化試験における異常酸化限界より低い温度からスケール剥離による酸化促進が認められるようになる。

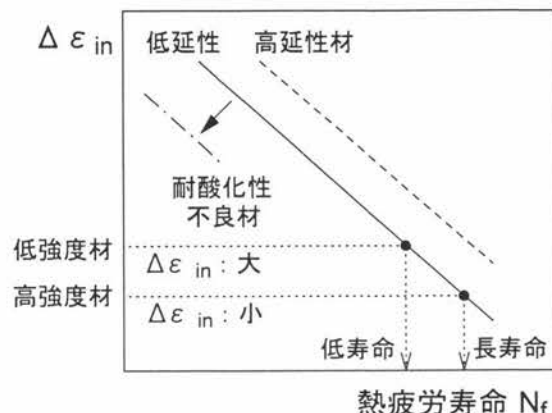


図7 非弾性ひずみ範囲と熱疲労寿命の関係と材料特性の相関¹¹⁾

耐酸化性を向上させるためにはCrやSi、あるいはAlなどの強力な酸化皮膜形成元素の添加が有効であり、SUS429系合金のようにSUS430J1LよりCr量を下げてもSiを1%程度添加すると耐酸化性はSUS430J1Lと同等となる。Al添加については触媒コンバーターの項で述べる。

フェライト系ステンレス鋼の使用限界温度はこの異常酸化とともに強度によって制限される。例えばSUS444系の酸化限界は非常に高いが、現実を図2に示したように高温強度の点で制限される。

4 フレキシブルパイプ

フレキシブルパイプは、エンジンの振動を吸収し下流側の排気管へ伝えないために設置されている。最近では球面ジョイントと呼ばれる振動吸収機器が使われる場合もある¹⁵⁾。フレキシブルパイプの場合は蛇腹状の2重パイプとそれを覆うアウターメッシュ及び内側にメッシュやプレートを設置した構成となっている。パイプは0.25～0.4 mmの板を造管したあと蛇腹成形が行われる。蛇腹成形は液圧バルジ加工によって行われるため、良好な延性特性と溶接性が要求される。このためSUS304などのオーステナイト系ステンレス鋼が使用されている。

フレキシブルパイプの使用中に要求される特性として、高温塩害腐食と高温疲労がある。エンジンの高速振動を吸収させるために高温疲労特性は特に重要であるが、図2に示したようにオーステナイト系ステンレス鋼はフェライト系ステンレス鋼に比べて高温強度が高いため、高温強度を適切に設計した材質であれば高温疲労は問題ないことが多い。

一方、高温塩害腐食では温度により急速に腐食される場合

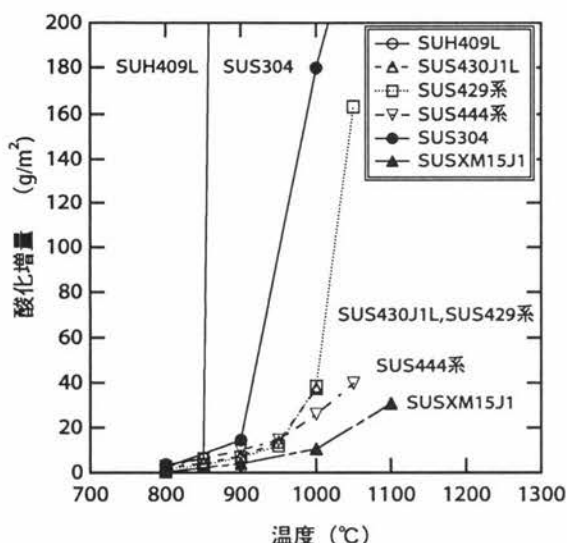


図8 大気中連続酸化試験結果 (200h)

があり材料への要求度が高い。高温塩害腐食は冬場に道路へ融雪塩を散布する寒冷地域で問題となることが多い。融雪塩はNaClやCaCl₂などの塩化物が主体であり、これら塩化物が金属と反応して大きな腐食となるからである。フレキシブルパイプで特に耐高温塩害腐食特性が要求されるのは、メッシュで覆われているため一旦付着してしまうと除去されずに蓄積されやすいからである。温度の上昇とともに高温塩害腐食も大きくなるため高温で耐食性を確保する材料設計が望まれている。

高温塩害腐食のメカニズムは、Cr炭化物あるいは金属CrがNaClと高温で直接反応し、水溶性のNa₂CrO₄を生成するためであると考えられている^{16,17)}。このためCr以外の合金元素が耐食性向上に重要となっている。図9にSiの影響を示した検討結果を示す¹⁸⁾。550℃から600℃あるいは650℃へ温度が上昇すると急激に腐食量が増大し、Si添加による腐食抑制の効果が大きいことが分かる。750℃ではさらにSiの効果が顕著であり5%程度までの添加で確認されている¹⁹⁾。腐食抑制に対して種々の合金元素の影響も検討されておりSiだけではなくMoも効果があり、Cは悪影響を及ぼすとされている^{19,20)}。高温塩害腐食対応の代表的な鋼種はSiやMoを含有したSUS315J1、SUSXM15J1やSUS316Lである。排気ガス温度が高い場合、腐食環境も一段と厳しくなることが予想され、低コストで耐食性が確保出来る材料の開発が望まれている。

5 触媒コンバーター

自動車排気ガス規制は近年非常に厳しくなっている。有害ガス成分のCO、NO_x、HCの3成分を同時に除去する3元触媒技術が開発されて以来、浄化性能が格段に向上してきたがさらなる規制強化対応に向けて、排気ガス浄化機器へ求めら

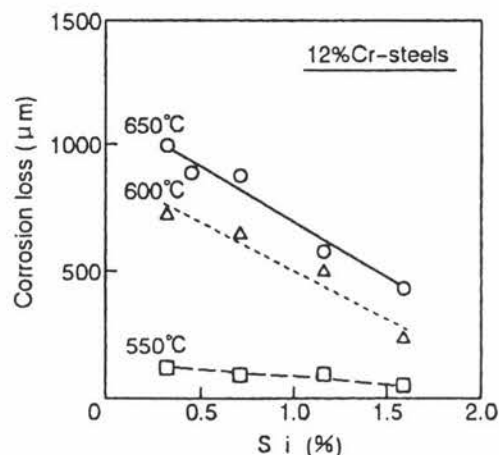


図9 高温塩害腐食に及ぼすSiの影響¹⁸⁾

れる要求も高くなっている。触媒、触媒担体、シェルから構成されている触媒コンバーターは、エキゾーストマニホールド直下や床下に搭載されるため、高温、振動の厳しい環境に耐える必要がある。シェルは耐酸化性の優れるフェライト系ステンレス鋼が使用されている。触媒担体としてはハニカム構造のセラミックスが使用されてきたが、触媒の立ち上がり特性を高めガス排気抵抗を少なくする目的で、衝撃特性に優れかつ熱容量の小さいハニカム構造のメタル担体が開発され採用されている^{21, 22)}。

メタル担体は、厚み50 μm 以下の箔であり、耐酸化性の優れた材料が必要である。特に1000℃以上の高温に曝された場合に、厚みが薄いため保護性皮膜形成に有効な元素が枯渇しやすい。この温度域では図10に示すようにCrに加えAlが耐酸化性向上に有効な元素となる²³⁾。このため触媒担体としては、Fe-Cr-Alフェライト系ステンレス鋼が使われている。特に耐酸化性を向上させた材料として主要成分が20Cr-5Alのフェライト系ステンレス鋼に、耐スケール剥離性向上や酸化速度低減のためにTi、Zrや希土類元素が添加されたものがある²¹⁻²³⁾。今後、さらなる通気性アップと熱容量の低減による立ち上がり特性を改善するため、箔の厚みは薄くなる傾向にある。

6 おわりに

自動車用排気系部品の中でも、特に温度が高いエキゾーストマニホールドから触媒コンバーターまでの耐熱ステンレス鋼に関して、強度、熱疲労、耐酸化性および高温塩害腐食の観点より概説した。現在、燃費改善のため車両の軽量化も大きな課題である。排気系部品に使われる材料についても、薄肉で耐熱性を確保できることがより強く求められており、一段と高温特性に優れた材料が必要とされている。また一方で、成形性など自動車部品製造に関する特性についても要求度は高い。さらに、近年のNiやMoの原料高騰など材料コスト

が上昇しており、部品素材としてのコスト低減も必要となってきた。

今後は、単なる材料の耐熱性向上だけでなく成形性やコストを加味した上で総合的性能が高い耐熱ステンレス鋼の開発が望まれている。

参考文献

- 1) 野田俊治：まてりあ，42 (2003) 4，271.
- 2) 菊池正夫：腐食防食協会 第28回技術セミナー資料，(2002)，15.
- 3) 桂井隆：HONDA R&D Technical Review，12 (2000) 1，151.
- 4) 石井和夫，宗村岳，吉田信行：HONDA R&D Technical Review，14 (2002) 2，1.
- 5) 大村圭一，藤田展弘，菊池正夫，鈴木亨，弘重逸郎：CAMP-ISIJ，4 (1991)，1796.
- 6) 藤田展弘：新日鉄技報，371 (1999)，30.
- 7) 宮崎淳，佐藤進，郡司牧男，川崎龍夫，小林真：まてりあ，36 (1997) 4，382.
- 8) 奥学：日本金属学会 シンポジウム予稿集 自動車用材料の高温特性研究の最先端，(2001)，5.
- 9) 土田剛，田中隆行，田路政浩，中崎信行，水野雅祥，下高敏信：マツダ技報，10 (1992)，217.
- 10) 疲労設計便覧，日本材料学会編，(1995)，129.
- 11) 宮原光雄，梶村治彦，樋口賢次：鉄鋼協会 シンポジウム予稿集 ステンレス鋼の高温特性と自動車排気系部材への利用技術，(2003)，10.
- 12) 奥学，中村定幸，平松直人，宮楠克久，植松美博：CAMP-ISIJ，4 (1991)，1792.
- 13) 宮崎淳，郡司牧男，吉岡啓一：川崎製鉄技報，25 (1993) 2，112.
- 14) 渡辺義正，白石和彦，鈴木誠，岩永省吾，西野和彰：TOYOTA Technical Review，47 (1997) 1，108.
- 15) 自動車技術ハンドブック (自動車技術会) 第4分冊，自動車技術ハンドブック編集委員会編，58.
- 16) H. Fujikawa and N. Maruyama：Mat. Sci. and Eng. A120 (1989)，301.
- 17) N. Hiramatsu, Y. Uematsu, T. Tanaka and M. Kinugasa：Mat. Sci. and Eng. A120 (1989)，319.
- 18) 橋詰寿伸，樽谷芳男：CAMP-ISIJ，7 (1994)，857.
- 19) 富士川尚男，大塚伸夫，丸山信幸：CAMP-ISIJ，4 (1991)，1812.
- 20) 平松直人，清水勇，植松美博：日新製鋼技報，68 (1993)，59.
- 21) 伊藤功，大村圭一，深谷益啓，田中宏幸，久富良一，

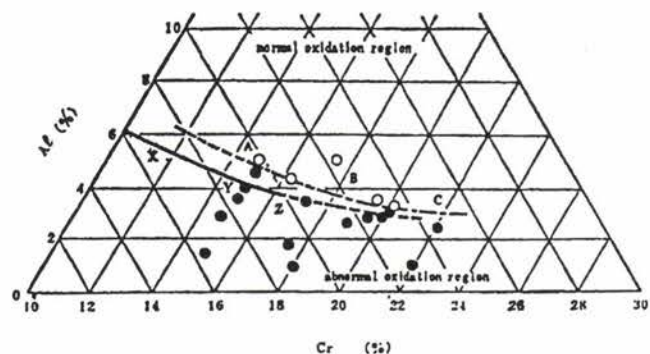


図10 1200℃排気ガス環境での異常酸化限界に及ぼすCrおよびAlの影響²³⁾

札軒富美夫，森本裕，荒川基彦：新日鉄技報，354
(1994)，60.

坂本徹，中川恭弘，中村治方，小川忠雄：鉄と鋼，63
(1977) 5，164.

22) 清水寛，河野雅昭，吉岡啓一：川崎製鉄技報，25 (1993)
2，119.

(2005年11月4日受付)

23) 門智，山崎桓友，山中幹雄，吉田耕太郎，矢部克彦，

ブックレビュー

金属における拡散

Th. ホイマン 著、H. メーラー協力 藤川辰一郎 訳

2005年11月 シュプリングー・フェアラク東京(株)発行(Tel. 03-3812-0757)

A5判 475頁 定価6,615円(消費税込)

原書は1992年の出版であるが、訳者が言うように、ドイツ語ゆえに日本ではあまり読まれていなかったのが惜しまれる、非常にわかりやすく書かれた“拡散”研究の集大成である。

本書は、拡散理論、拡散係数の測定方法、純金属における拡散、合金における拡散、金属におけるガス原子・炭素の拡散、粒界・転位・表面における拡散、アモルファス金属合金における拡散の各章において、多くの図表および文献を盛り込みながら丁寧に説明されており、材料研究者が読みやすいような構成になっている。

さらに、原書出版から13年経過したということで、訳者による最近の研究を含む2000件以上の文献が付録として追加されていることがうれしい。追加された文献には、ふえらむ・まてりあに掲載された解説を含む日本語の簡単な解説も網羅されており、しかもそれらは現象ごとに分類されているので、特に企業の技術者・研究者に、是非、購読をお勧めしたい。

(JFEスチール スチール研究所 山下孝子)