

自動車の排出ガス対策に 貢献する鉄鋼技術

環境意識の高まりから、自動車メーカーではさらなる排出ガス低減をめざした取り組みが進められている。特にエンジン始動時の浄化性能向上が大きな課題となっており、排気系部品の開発が積極的に行われている。高温ガスに曝される排気系部品は、耐熱性向上をはじめとして、いっそう高い性能向上が求められている。

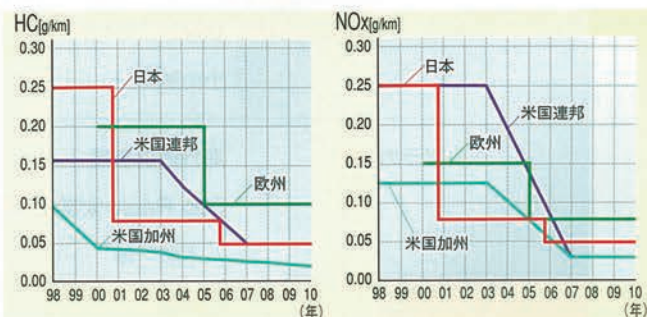
厳しさを増す排出ガス規制

1970年、米国で有名な大気浄化法（通称マスキー法）が成立した。ガソリン乗用車の一酸化炭素（CO）、炭化水素（HC）、窒素酸化物（NOx）の排出量を当時の1/10に低下させるという内容で、当時実現は不可能とさえ言われた。このマスキー法が契機となって、我が国でも排出ガス規制が導入され、排出ガス対策が促進されることとなった。その後、排出ガス規制は年々強化され、近年では環境問題への関心から日本、米国、欧州を中心にいっそう厳しい規制が課せられている。

我が国では2005年より平成17年規制（新長期規制）が施行されている。また、特に都市部で問題となっているHCとNOxに対して低排出ガス車認定制度による税制優遇が実施されているが、今後この基準値がさらに高いレベルに変更される予定である。米国では、連邦大気浄化法の第二段階（Tier2）規制が2004年から段階的に導入され、2007年モデルから全車に適用される予定となっている。米国の場合、カリフォルニア州ではTier2規制よりも厳しいLEV（Low Emission Vehicle）II規制を実施しており、一定割合でZEV（Zero Emission Vehicle）の販売を義務付ける規制も行っている。欧州においては、2000年

■日、米、欧ガソリン乗用車の排出ガス規制比較

近年では、世界各国で排出ガス規制が強化されている。



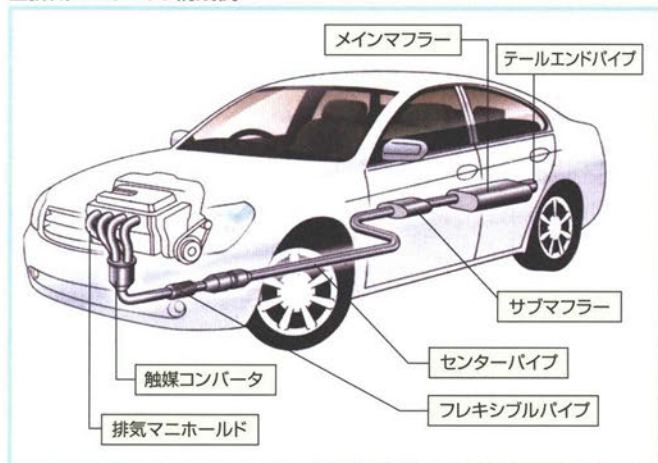
(財)石油産業活性化センター資料より

よりEuro III 規制、2005年よりEuro IV 規制が施行されている。

規制強化に伴い、エンジン制御や触媒技術の進歩、燃料の改質が進みガソリン乗用車の排出ガス浄化性能は飛躍的に向上しているが、各国の新規制に対応するには、いっそうの性能向上が求められている。

エンジンからの排出ガスが車外に放出されるまでの、排気システム構成例を3ページの図に示す。エンジンの燃費改善とともにこれらの排気系部品それぞれの開発が進められているが、今号では特に排出ガス浄化の主要役割を果たす触媒と、触媒に関連する排気系部品を中心に紹介する。

■排気システムの構成例



■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
排気マニホールド	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
触媒コンバータ (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 (担体)	1200 /1000	耐酸化性 耐熱衝撃性	SUH21 20Cr-5Al セラミックス
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
センターパイプ	600 /400	耐塩害腐食	SUH409L SUS436L SUS436J1L
マフラー	400 /100	耐塩害腐食(外面) 耐凝縮水腐食(内面) 加工性	
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-AI SUS436L SUS430J1L SUS304

新日鐵住金ステンレス(株) 資料より

ガソリン乗用車の排出ガス浄化に
不可欠な三元触媒

現在、ほとんどのガソリン乗用車は、触媒を利用して排出ガス浄化を行っている。使用される触媒は三元触媒と呼ばれるもので、HC、CO、NO_xの三つの物質を酸化、還元し、水(H₂O)、二酸化炭素(CO₂)、窒素(N₂)に転化させる。三元触媒の主成分は、白金(Pt)、パラジウム(Pd)、ロジウム(Rh)等の貴金属が用いられている。Pt、PdはCOやHCの酸化反応の、RhはNO_xの還元反応とCO、HCの酸化反応の触媒活性を持つため、一般的にPtとRh、またはPdとRhのような組み合わせで使用される。これらの貴金属が選択された理由は、比較的広い温度域での触媒活性に優れることや、硫黄などの触媒毒成分への抵抗力(耐触

*触媒被毒:触媒表面の吸着点や活性点に、反応に寄与しない物質が強く結合し、触媒作用の低下や停止をまねく現象。

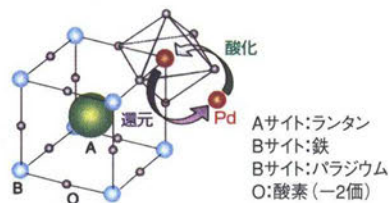
活性向上、耐久性向上を図った触媒の開発

触媒は、高温の排出ガスに曝されるため、走行距離が長くなるにしたがい耐熱性の低いPdなどの貴金属微粒子が結合して粗大化し、性能が低下する傾向がある。そのため近年では高温下における耐久性向上を図った触媒の開発が進行している。例えば、特殊な鉄系ペロブスカイト*型酸化物を利用した触媒は、Pdが自己再生する機能を持ち注目を集めている。この触媒は、鉄系ペロブスカイト型酸化物にPdを複合させることにより、排出ガスの還元(リッチ)雰囲気中でPd粒子が析出し、酸化(リーン)雰囲気中でPdイオンが再び結晶中に固溶する現象が解明され、実用化された。すでに200万台に搭載されている(2006年4月現在)。またPt、Rhに対しても自己再生機能を持たせた触媒が開発され、2006年6月に実用化している。自動車用触媒は、貴金属の劣化を見越して多量の貴金属を使用する傾向にあり、自動車用途での需要が増加している。この自己再生機能を持つ触媒は、貴金属の使用量を75%低減しても従来と同等の触媒活性を維持できることが確認されており、貴金属使用量低減に貢献するものと期待されている。

*ペロブスカイト:結晶構造の一種。天然鉱物である灰チタン石(CaTiO₃)と同じ原子配列を持つ結晶である。一般式はABO₃(Aは大サイズのカチオン)

●鉄系ペロブスカイト触媒の自己再生機能

リッチ雰囲気
でPd粒子が析出し、
リーン雰囲気
でPdイオンとして再
び結晶中に固溶
する。



(資料提供:ダイハツ工業(株))

媒被毒性*)が高い事など、求められる種々の要求に対し他の金属系に比べ優位性を持っている点にある。

この三元触媒技術の確立により、ガソリン乗用車の排出ガス浄化性能は飛躍的に向上した。三元触媒は空燃比(空気と燃料の質量比)が14.7近傍で最も効率よくHC、CO、NO_xを除去することがわかっており、空燃比がこれより低くなると急激に除去率が落ちる。限られた空燃比でしか機能しないため、この触媒の実用化は空燃費を一定に保つ酸素センサや電子制御燃料噴射技術の確立によるところが大きい。

触媒活性の早期化をめざした
触媒コンバータの開発

触媒の活性は、温度の影響を大きく受ける。温度が低いと反応が進行せず、温度が上がると進行する。排出ガスにより触媒がある程度暖まった状態で初めて浄化されるのである。

そのためエンジン始動直後は有害物質が浄化されずに排出されてしまう。現在、エンジン始動時における触媒活性の早期化が大きな課題となっている。これを解決するため、エンジン始動時に排出ガスの熱の一部が排気系部品に奪われ温度が低下するため、触媒をより高温下に配置するなどして、いち早い昇温が図られている。

触媒は、セラミックス(押出成形)製やステンレス鋼(箔)製のハニカム構造の担体に塗布され、「触媒コンバータ」として排気システムに組み込まれる。近年、触媒活性の早期化を図るため、触媒コンバータの位置は従来の床下から、より高温な排気マニホールド直下に配置されている(3ページ図参照)。床下位置での排出ガス温度は800℃程度であったのに対し、排気マニホールド直下では900～950℃程度に達している。

また、ハニカム構造の壁厚の薄肉化が進んでいる。薄肉化することで熱容量が低減し昇温効果が増すためである。セラミックス製担体では従来0.15mm厚程度であったが、最近では0.06～0.11mm厚程度に薄くなっている。一方、ステンレス鋼を使用したメタル担体は高強度なため大幅な薄肉化が可能で、0.02～0.05mm厚が実現している。この他にもハニカム担体のセル密度を高くし、担体の表面積を広げ排出ガスと触媒との接触を促す、セルの高密度化も行われている。

セラミックス担体は、耐熱性、機械的強度が求められ、これらの条件を満たす材料としてコーディエライト(Al_2O_3 、 SiO_2 、 MgO が主成分)を用いて押出成形で製造されており、比較的安価で広く使用されている。ステンレス鋼箔を用いたメタル担体はセ

ラミックス担体に比べ、大幅な薄肉化が可能で熱容量と通気抵抗の低減が図れること、耐衝撃性に優れること、担体保持に緩衝材が不要のため小型化が可能であること、成形が容易で形状の自由度が高いこと等の特長がある。

最近では、特にメタル担体の低い通気抵抗が注目されている。通気抵抗が小さいことはエンジン出力の向上、燃費改善に寄与する。2010年燃費規制(1995年度比22.8%向上)に向けて、燃費改善が積極的に進められるなか、高密度化したセルは通気抵抗が高く、出力低下をまねく。そのため最近ではセル密度を下げたいというニーズが出ている。高強度なメタル担体は薄肉化が可能で、開口率の大きい低セル密度化が可能である。現在、担体はセラミックス担体が主流であるが、最近ではメタル担体の採用例も増えている。

メタル担体を支える 極薄ステンレス鋼箔の開発

メタル担体に使用される材料への要求特性は、排気マニホールド直下における高温下での耐酸化性や耐熱衝撃性が高いこと等である。最近では自動車の燃費改善をめざしたエンジンの高温燃焼が進んでおり、排出ガス温度は上昇する傾向だ。定常走行時には1,000℃近傍に達する場合もある。このような排出ガスの高温化に対し、1,000℃を超える環境下でも耐久性を発揮する材料が望まれている。

高温域ではCrに加えAlの添加が耐酸化性向上に有効となる。Alは高温域で酸化し、保護性の高いアルミナ系酸化皮膜を形成するためである。そのため高温耐酸化性に優れたFe-Cr-Al系フェライト系ステンレス鋼箔が用いられている。代表的な鋼種はFe-20Cr-5Al合金である。Alは耐酸化性向上に有効であるが、箔の薄肉化により添加可能なAl量が減少するため、酸化増量が急激に大きくなる異常酸化が生じやすくなる。

Al濃度が高いほど安定してアルミナ皮膜が形成するため耐

■触媒コンバータの例



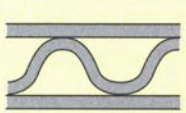
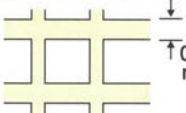
触媒活性の早期化をめざし触媒コンバータは従来の床下からより高温な排気マニホールド直下に配置する例が増えている。(写真提供:カルソニックカンセイ(株))

さらに触媒コンバータと排気マニホールドを一体化した例もある。(写真提供:(株)三五)



■メタル担体とセラミックス担体の特性比較例

メタル担体は開口率が高く、通気抵抗が低減できる。

	メタル担体	セラミックス担体
セル形状		
材 質	フェライト系ステンレス鋼	コーディエライト
開口率	90%	75%
GSA*	32cm ² /cm ³	27cm ² /cm ³

*GSA: Geometric Surface Area, 単位ボリウムあたりの表面積

出典:「自動車エンジン要素技術」2005.6 山海堂

実用化をめざし研究開発が進むNi₃Al

排出ガス規制の強化に伴い触媒の開発が積極的に進められているが、新規制に対応するには、さらに高性能な触媒ならびにメタル担体の開発が望まれている。

金属間化合物Ni₃Alは、温度の上昇とともに強度が増大するという特異な性質（強度の逆温度依存性）を持つ。その非常に優れた高温特性に着目し、触媒担体としての実用化を目指した研究が行われている。

Ni₃Alは、粒界が脆く延性が乏しいため加工が困難である。これまでの研究により、微量のボロン添加が延性化に有効であることが見出されたが、担体に使用されるような箔にまで加工することは困難であった。

このほど（独）物質・材料研究機構では、ボロンを添加せず、一方向凝固法によって圧延性の高いインゴットを育成し、冷間圧延条件の最適化により20 μ m厚のNi₃Al箔の作製に成功した。これまでにNi₃Alは一方向凝固により脆い粒界が排除され、破壊耐性の高い粒界の存在割合が高くなることにより、延性化する機構が明らかになっている。

一方向凝固法により育成した単結晶を圧延し、箔を作製するにあたり、圧延変形組織及び集合組織を詳細に検討することで、圧延に最適な結

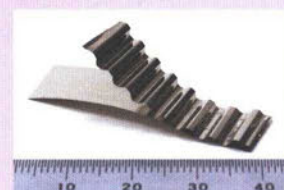
晶方位が100方向であることを突き止めている。この知見をもとに試作したところ、Ni-24at.%Al組成の材料については20 μ m厚の箔の作製を実現し、また長さはNi-18at.%Al材で最長3m（幅54mm、厚さ27 μ m）を達成した。

さらに、担体を作製するには箔を波型形状に加工する必要があるが、

適切な熱処理によって集合組織を制御し、加工に必要な延性を確保できることがわかっていく。また、溶接性があることも確認されており、小型ではあるが、担体の試作も行われている。



20 μ m厚のNi₃Al箔



波型形状の加工も可能となっている。

（写真提供：（独）物質・材料研究機構）

酸化性が向上するが、Alの添加により靱性が低下し箔への加工が困難となる。そこで製造プロセスの改良によりAlを7.5mass%含有したステンレス箔の製造が可能となっている。この材料は1,000℃以上の環境において現行のAl 5mass%材に比べ4倍の高温耐酸化寿命を持つことが実証されている。

■メタル担体の例



接合構造によって変化する熱応力を解析し、冷熱サイクルに対する耐久性を高める構造が開発された。

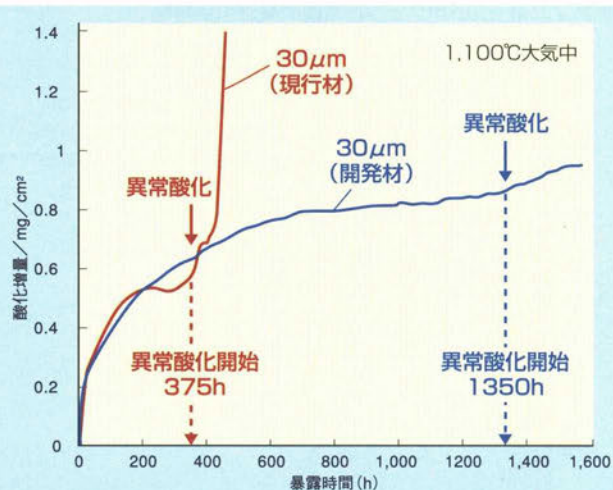
（写真提供：新日鉄マテリアルズ（株））



耐熱性の高い極薄のステンレス鋼箔を用いて、メタル担体は高精密なハニカム構造に製造される。その製造方法は、まず箔を波型に加工し、次にこの波箔と平箔を重ね合わせ、それらを渦巻状に巻き、最後に外筒に納められる。箔の接点は通常耐熱性の高いNiろう材を用いたろう付けにより接合される。エンジ

■高Al含有ステンレス鋼の高温耐酸化性

開発材は現行材の4倍の高温耐酸化寿命を持つ。



●代表成分 (mass%)

	C	Si	Mn	Al	Cr	REM	Ti	N
開発材	0.008	0.54	0.19	7.5	19.1	0.070	0.04	0.009
現行材	0.004	0.36	0.20	5.1	19.8	0.086	0.05	0.004

（資料提供：新日鉄マテリアルズ（株））

ンの始動停止や出力の高低による繰り返し冷熱に伴い、メタル担体内部には熱応力が加わり、亀裂が生じる場合がある。そのため箔のロウ付け位置の工夫により熱応力を低減したメタル担体が開発されている。このメタル担体は熱応力解析により部分的に箔の接合箇所を減らすことで、熱収縮が自由に行える接合構造とし、冷熱サイクルに対する優れた耐久性を実現している。

排気系最高温に曝される 排気マニホールド

排出ガス規制強化を背景に、排気系部品の開発は活発に行われており、各部品の配置の最適化、構造、形状の改善、材料の工夫、代替等が積極的に進められている。エンジンからの排出

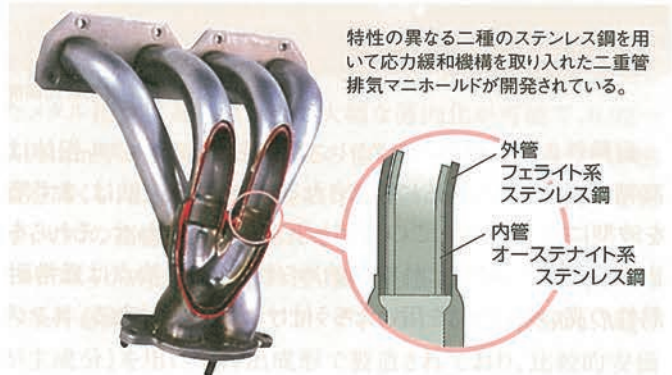
ガスを集結し後方へ送る排気マニホールドは、近年、燃費改善や浄化性能向上から排出ガス温度が上昇し、いっそう高い高温強度、高温疲労強度、耐酸化性が要求されている。また触媒活性の早期化のため排気マニホールド直下に触媒コンバータが配置されるようになり、排出ガスをより高温状態で触媒コンバータへ導く役割を担うようになっている。そのため薄肉化による熱容量低減が求められている。さらに触媒コンバータが直下に配置されることによりエンジンルームのスペースが狭くなり、限られた空間に納めるため形状が複雑化し、加工性も重要となっている。

排気マニホールドの材料は、従来は球状黒鉛鋳鉄等が多かったが、排出ガスの高温化や熱容量低減要求から、現在はステンレス鋼（薄板）が多く使用されている。特に排気マニホールドはエンジンの冷熱サイクルに伴う熱疲労特性が重要となるため、熱膨張係数の小さいフェライト系ステンレス鋼が選ばれている。

フェライト系ステンレス鋼は、一般的に600℃を超える高温域では急激に強度が低下する。そのため高温強度の向上に有効なNbをはじめとした種々の添加元素を利用し高温強度向上を図った高耐熱ステンレス鋼が開発されている（SUS444系など）。この他、内管に耐酸化性、高温強度に優れたオーステナイト系ステンレス鋼（SUSXM15J1など）を使用し、外管に熱膨張係数の小さいフェライト系ステンレス鋼を用いた二重管構造の排気マニホールドも開発されている。さらに熱容量低減を図るため、二重管排気マニホールドの内管の薄肉化が進められている。

現在、活発に開発が進められている排気系部品は、さらなる機能、性能向上をめざし、大きな進化を遂げている。それに伴い最近では高性能ステンレス鋼の採用が拡大している。今号では、排出ガス浄化の主要役割を担う触媒を中心として関連部品を紹介したが、排出ガス浄化には、エンジンでの排出ガス低減に加え、エンジンからの排出ガスが車外に放出されるまで、トータルな性能向上が重要となる。近い将来、いっそうクリーンな車が走り出すとき、そこにはさらに高性能な材料を生かした排気系システムが搭載されていることだろう。

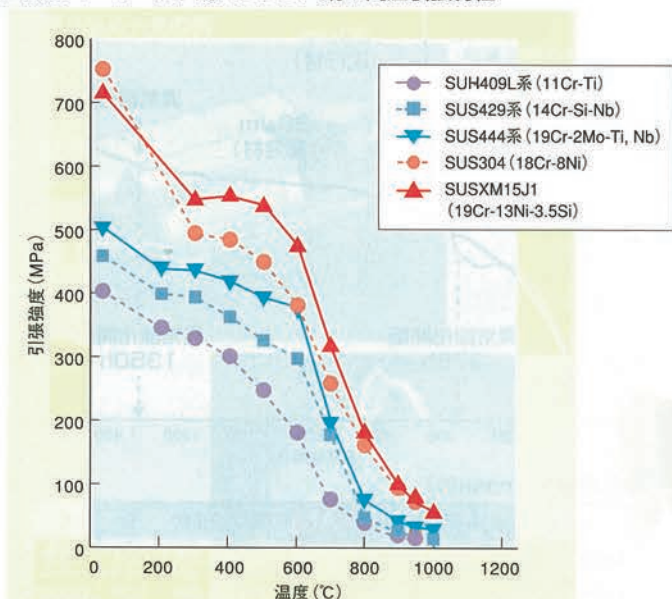
■二重管構造排気マニホールドの例



特性の異なる二種のステンレス鋼を用いて応力緩和機構を取り入れた二重管排気マニホールドが開発されている。

(写真提供: (株)ユタカ技研)

■排気マニホールド用ステンレス鋼の高温引張特性



新日鐵住金ステンレス(株)資料より

●取材協力 新日鉄マテリアルズ(株)、(独)物質・材料研究機構、新日鐵住金ステンレス(株)
●取材・文 杉山 香里