

触媒担持用耐熱ステンレス鋼の開発動向

Progress in Development of Heat-Resistant Stainless Steel for Metal Catalyst Carrier

福田國夫
Kunio Fukuda

JFE スチール (株) スチール研究所
ステンレス鋼研究部 主任研究員

石井和秀
Kazuhide Ishii

同上

1 はじめに

排ガスを浄化するために、1970年代後半からガソリン自動車には触媒コンバータが搭載されるようになった。触媒コンバータはハニカム形状の担体の表面に貴金属触媒を担持した構造で、担体にはコーディエライト ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) を押し焼結したセラミック担体が主に使用されたが、排ガス規制の強化により、1980年代末から耐熱ステンレス鋼箔を用いたメタル担体も使用されている。現在、世界全体では、ガソリン車に搭載される担体の約1割はメタル担体であり、年間数千トンの箔が使用されている。メタル担体用ステンレス鋼箔は、環境浄化に貢献するとともに、ステンレス鋼の新規分野への展開の顕著な成功例となっている。

メタル担体用箔は、箔という特異な形状で優れた耐熱性を持つ高Cr-高Alステンレス鋼の成分開発と、それを鋳造し圧延する製造技術の開発で実用化された。本報告では、その成分開発をメタル担体の適用状況とともに紹介する。

2 触媒担体と箔への要求特性

図1にガソリン自動車の排気系システムの一例を、図2に触媒コンバータの構造を示す。触媒コンバータは、排ガスとの接触面積を高めて浄化反応を促進させるとともに開口率を

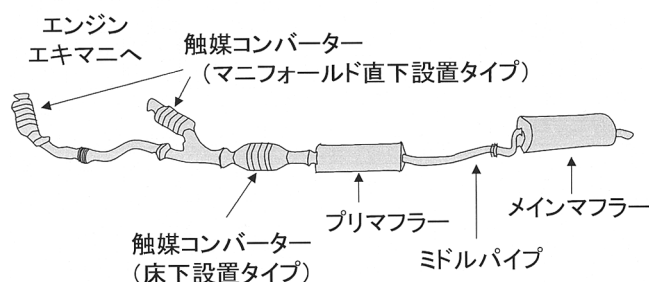


図1 ガソリン車の排気系システム

高めて圧力損失を少なくするために、通常のガソリン自動車で容積0.5～1.0リットル程度の大きさのハニカム状担体を用いている。その表面に活性アルミナ ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) を主成分とする数十 μm の厚さのコーティングを施し (ウォッシュコートと称する)、これに白金、パラジウムやロジウム等の貴金属の微粒子触媒を担持させた構造になっている。触媒コンバータにより、排ガス中の炭化水素 (HC) と一酸化炭素 (CO) が酸化されるとともに窒素酸化物 (NO_x) が還元されて、無害な水 (H_2O)、二酸化炭素 (CO_2)、窒素 (N_2) になる (三元触媒)。

担体には、圧力損失を低減するために壁厚が薄いこと、ウォッシュコートとの密着性に優れること、さらに繰り返し高温加熱で変質、変形しないことが求められる。現在担体としては、図3に示したセラミック担体とメタル担体の2種類が使用されている。セラミック担体は、熱膨張特性が小さいコーディエライトを押し焼結したもので、酸化劣化がなく耐熱衝撃性が良好であること、およびウォッシュコートの密着性が優れることから、現在も触媒担体の主流を占めている。しかし、当初のセラミック担体の壁厚みは170 μm もあり、圧力損失が大きい、担体を小型化できないこと、熱伝導性が

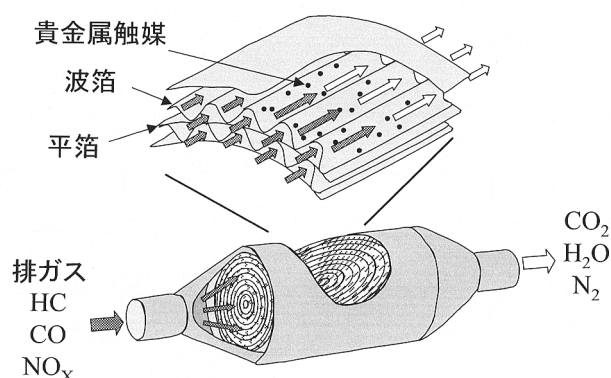
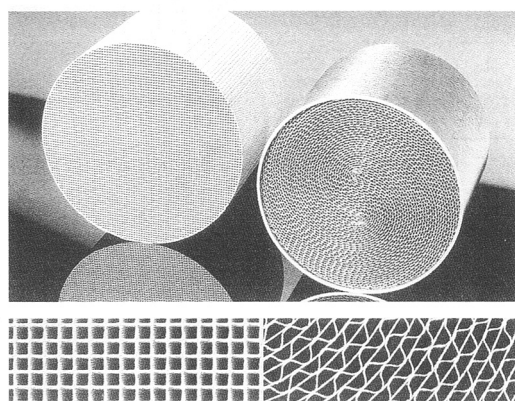


図2 ガソリン車・排ガス浄化触媒コンバータの構造

悪いためにエンジン始動時に触媒の温度が上がりにくく浄化特性が上がらない等の問題があった。

これらを解決するため、1988年に耐熱性に優れた厚さ $50\mu\text{m}$ の20 mass % Cr-5 mass % Al ステンレス鋼箔（以下 mass % は省略する）の波板と平板を巻いて接合することによりハニカム状にしたメタル担体が実用化に至った^{1,2)}。メタル担体には、壁厚が薄く開口率を大きく取れる、熱伝導が良く熱容量が小さいためエンジン始動時の浄化特性が良い、破損しにくいなどの利点がある。メタル担体の構想は1960年代から提案されていたが、接合方法を含めた構造や触媒のコーティング方法などの多くの技術が開発されて実用化された。触媒コンバータは急激な昇温・冷却を受けながら $800\sim 1000^\circ\text{C}$ で長時間使用されるので、メタル担体用箔には高度な耐熱性が求められる。

現在も金属箔の形状自由度や加工性等の利点を活かしたメタル担体の開発が続けられている。例えば、図4に示すメタル担体では、箔に一定間隔で凹凸加工を施したり、切り込みを入れて、セル内の排ガス流動分布を変化させ、浄化特性を向上させている。なお、メタル担体には一個あたり $0.5\sim 1.0\text{kg}$ 程度の箔が使用されている。



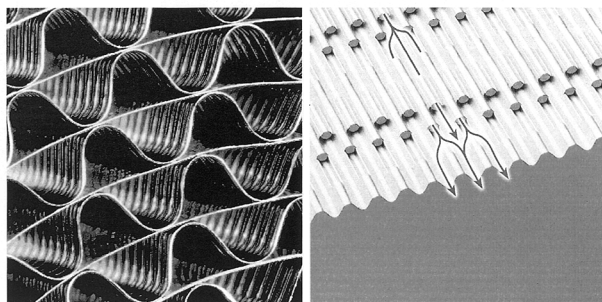
セラミック担体

メタル担体

図3 メタル担体とセラミック担体の外観
(写真提供：EMITEC GmbH)

a) 溝加工

b) 切り込み加工

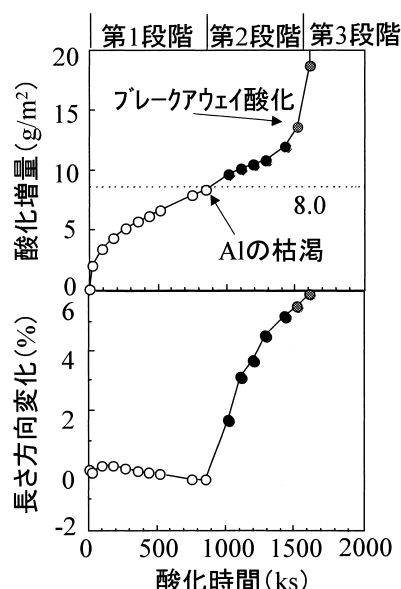
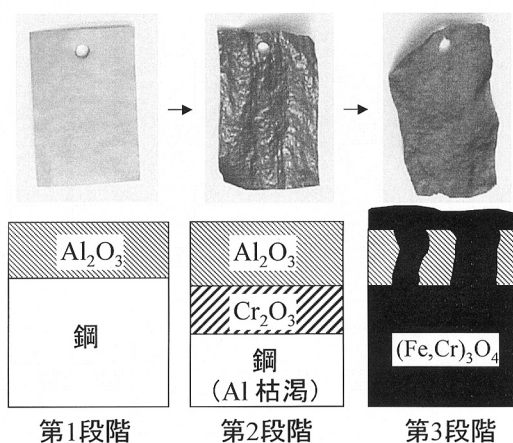

図4 箔に特殊な加工を施したメタル担体
(写真提供：EMITEC GmbH)

3 担体用高Cr-高Alステンレス鋼箔の開発

3.1 高Cr-高Alステンレス鋼箔の酸化挙動

3%以上のAlを含有するCr-Alステンレス鋼を高温で酸化させると、鋼中のAlが選択的に酸化されて表面に緻密なアルミナ ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) 皮膜が生成する。この皮膜は成長速度が小さく高温でも蒸発しない。この皮膜が保護膜となるため高Cr-高Alステンレス鋼は優れた耐酸化性を示し、古くから燃焼器具や電熱機器等に用いられてきた。(注：通常のステンレス鋼のAl含有量は0.2%未満である。)

体積に対して表面積が大きい箔の場合には、酸化による鋼中Alの枯渇の問題が起こる。図5に $50\mu\text{m}$ 厚の20Cr-5Alステンレス鋼箔の酸化増量と形状変化の関係³⁾を、図6に酸化


図5 20Cr-5Al-La ステンレス鋼・ $50\mu\text{m}$ 箔の大気中、 1200°C における酸化増量と形状変化の関係³⁾
図6 20Cr-5Al ステンレス鋼・ $50\mu\text{m}$ 箔の各酸化段階における外観 (1100°C 、大気中) と酸化皮膜構造の模式図⁴⁾

した箔の外観と酸化皮膜の構造を示す⁴⁾。箔の酸化は次の3段階で進む。(1) 第1段階；アルミナ皮膜が生成する。箔の色は灰色である。酸素がアルミナ皮膜中を母材方向に拡散して、アルミナ皮膜／地鉄界面で新たなアルミナが生成することにより継続するため、この段階は放物線則に従う。板では厚みがあり、地鉄からAlの供給が続くため酸化はこの段階だけであるが、箔では地鉄中のAlが枯渇してAlの供給がなくなって、この段階は終わる。終了時点では箔中のAlが全てアルミナになるためその酸化増量は箔のAl濃度と厚みによって決まり、例えば50 μm 厚の20Cr-5Alステンレス鋼箔の場合は8 g/m²である。(2) 第2段階；酸素がアルミナ皮膜を内方に拡散して、アルミナ／地鉄界面でクロミヤ(Cr₂O₃)皮膜が生成する。箔の色はクロミヤの緑色になる。アルミナ皮膜の厚みが一定で、アルミナ皮膜中を拡散する酸素量が一定のためこの段階は直線則で進行する。(3) 第3段階；箔中のCr濃度が低減して鉄の酸化が起こり、アルミナ皮膜およびクロミヤ皮膜が破壊されて、急激な酸化が起こり短時間で箔全体が酸化物になる(ブレイクアウェイ)。箔の色は黒色である。図5に示すように、第2段階ではクロミヤ皮膜の形成により箔に引張応力が働き、箔はクリープ変形して伸びる。箔が伸びるとウォッシュコートが剥離したり、開口部分が潰れて目詰りが起こるため、担体として使用できるのは第1段階だけである。したがって、担体用箔の耐酸化性は第1段階の継続時間で評価され、これが長いことが必要となる。

図7に20Cr-5Alステンレス鋼箔の厚さと第1段階の継続時間および第2段階の終了時間(ブレイクアウェイ発生時間)の関係を示す³⁾。酸化が放物線則に従うために第1段階の継続時間は表面積当たりのAl含有量の二乗に比例し、表面積

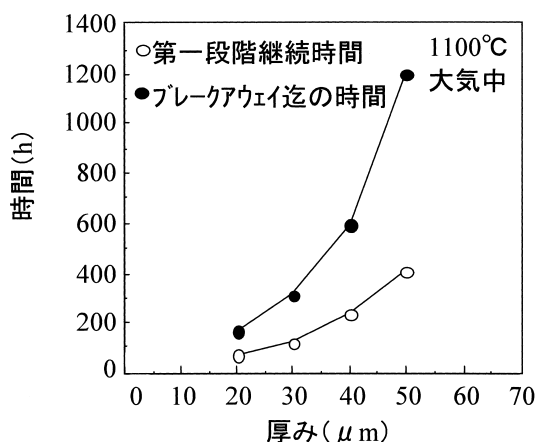


図7 20Cr-5Alステンレス鋼の箔厚みと各酸化過程継続時間との関係³⁾

当たりのAl含有量は箔厚に比例するため、第1段階の継続時間は箔厚の二乗に比例することになる。このことは、担体の厚さが50 μm から30 μm に薄くなると、同じ素材では酸化寿命が半分以下になってしまうことを示す。このため、触媒特性を向上させるために箔厚を薄くするためには、耐酸化性の優れた箔が必要になる。

Al含有量を増やせば第1段階の継続時間を伸ばすことが出来るが、鋼が脆くなって圧延が困難になるため通常の製造方法ではAl添加量は5%程度が限界である。そのため、担体用箔の開発は、鋼中Al量は5%程度におさえて微量元素の添加により酸化速度を低減する方法と製造方法を工夫して6%以上の高Alステンレス鋼を作る二つの方法で行われた。

3.2 微量酸素活性元素添加技術の開発

純粋な高Cr-高Alステンレス鋼に生成するアルミナ皮膜は地鉄への密着性が乏しく、高温からの冷却時に容易に剥離し、保護皮膜として機能しない。そのため、実用鋼では微量のREM (Rare Earth Metal、希土類元素) やTi (チタン)、Zr (ジルコニウム) 等のいわゆる酸素活性元素を添加してアルミナ皮膜の密着性を向上させている⁵⁾。

高Cr-高Alステンレス鋼にREMを添加する方法としては、従来からミッシュメタル*を0.04 mass %程度添加 (以下mass %の場合はmassを省略) する方法とY (イットリウム) を0.05 %程度添加する方法が知られていた。担体用20Cr-5Alステンレス鋼箔にも、当初この2種類が検討された。しかし、ミッシュメタルは安価ではあるが、ミッシュメタル添加箔は第1段階の継続時間が短く耐酸化性が不十分であった。Y添加合金箔は良好な耐酸化性を示すが、Yが高価なため一般の自動車に使用するには経済的な問題があった。

図8は50 μm 厚の20Cr-5Alステンレス鋼箔に各希土類元素を添加して第1段階の持続時間への影響を調べた結果であ

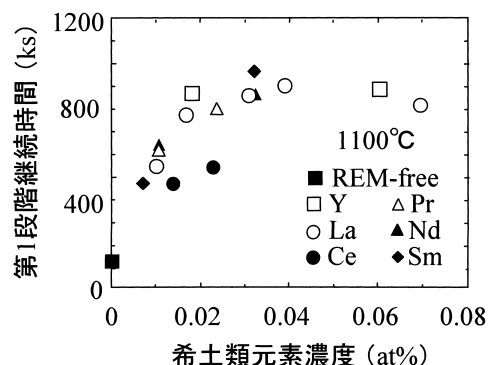


図8 20Cr-5Alステンレス鋼・50 μm 箔、1100 $^{\circ}\text{C}$ 、大気中での酸化試験における第1段階継続時間に及ぼす希土類元素の影響⁶⁾

* REM 鉱石の精錬中間品。組成は概略50mass % Ce、30mass % La、10mass % Nd

る⁶⁾。希土類元素を0.02at%以上添加することにより、酸化速度が低減して第1段階の継続時間が顕著に延びている。特に、その効果は、La (ランタン)、Pr (プラセオジウム)、Nd (ネオジウム)、Sm (サマリウム) で大きく、0.02at%以上添加することにより、0.05% (0.03at%) Y添加鋼箔と同等の優れた耐酸化性が得られることを示している。

Ce (セリウム) 添加量が多くなると低融点のCe-鉄化合物が生じて熱間圧延で鋼塊が割れるため、ミッシュメタルは0.04%程度しか添加できない。この添加量では、酸化速度低減効果の大きいLaやNdの添加量が少ないために(0.006at%)、第1段階の継続時間が短い。これに対して、La単独添加では、0.08% (0.03at%) 添加しても熱間圧延時の割れは起こらない。Laはミッシュメタルよりは高価であるが、YやPr、Nd、Smより経済的である。以上から、従来のミッシュメタル添加に替わってLa単独添加が採用された。さらに、鋼板の靱性を改善して製造性を向上させるためにTiも添加し、0.08%La-0.06%Ti添加の20Cr-5Alステンレス鋼箔が1988年から実用化された。

その後、できるだけ高温で排ガスを反応させて触媒効率を上げるために、当初は床下であった触媒コンバータの取り付け位置がマニホール直下に移行して使用温度が上昇した。さらに、セラミック担体も強度や製造方法などが改善されて当初170 μ mあった壁厚が50 μ mにまで減少し、これに対抗してメタル担体でも当初の50 μ m厚箔から30 μ m厚箔が主に使用されるようになってきた。前述したように、箔は薄くなると耐酸化性が低下してしまう。これらに対応するため、さらに耐酸化性の優れた成分が必要となった。

しかし、Laや他の希土類元素添加のみではさらなる酸化速度低減効果が得られなかったため、希土類元素と他の酸素活性元素との複合添加が検討された。LaとともにTiやZrを複合添加して第1段階の継続時間への影響を調べた結果を図9に示す⁴⁾。Tiは添加量が増えるに従って第1段階の継続時

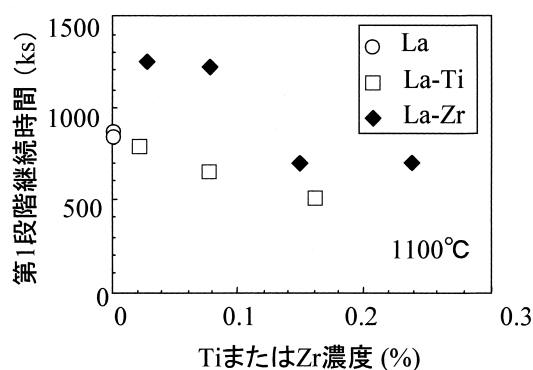


図9 20Cr-5Al添加ステンレス鋼・50 μ m箔、1100℃大気中での酸化試験における第一段階継続時間に及ぼすTiおよびZrの影響⁴⁾

間が短くなっているが、Zrは0.03%程度の添加で酸化速度が低減して第1段階の継続時間が延びている。この結果から、0.08%La-0.03%Zr複合添加20Cr-5Alステンレス鋼箔が1992年に実用化されて⁷⁾、La-Ti添加箔に取って代わった。この箔は、20 μ m厚のマニホール直下型メタル担体にも使用された⁸⁾。

希土類元素やZrはアルミナの粒界に濃化することにより、アルミナ皮膜中の酸素の拡散を減少させて酸化速度を低減させていると考えられている⁹⁾。現在用いられている担体用ステンレス鋼箔は、このように希土類元素やZrを最適量添加してアルミナ皮膜の酸化速度の低減を図っている。

3.3 Al含有量増加技術の開発

合金のAl濃度を5%以上に高めればAlが枯渇する時間が遅れて耐酸化寿命が長くなる。例えば、稲熊らは19Cr-7.5Al-0.07REM-0.04Tiの成分で、厚さ30 μ mの箔の1000℃以上での高温耐酸化寿命を4倍に引き伸ばすことができると報告している(図10)¹⁰⁾。

通常の鑄造-圧延方法では、ステンレス鋼中のAl添加量を多くすると鋼が脆くなって製造が困難になる。そこで、5%以下のAl濃度の板あるいは箔を製造し、この表面に蒸着法¹¹⁾、溶融めっき法¹²⁾、乾式めっき法¹³⁾、およびアルミクラッド法¹⁴⁾などでAlを加え、さらに熱処理で鋼中に拡散させて箔中のAl濃度を高める方法も開発されている。

4 メタル担体のガソリン乗用車以外への適用拡大

4.1 ディーゼル車用触媒への適用

最近の世界的な自動車生産台数増加と排ガス規制強化によりメタル担体の生産数は増加を続けている。さらに、その特性を生かしてガソリン自動車以外にディーゼル車や二輪車へ

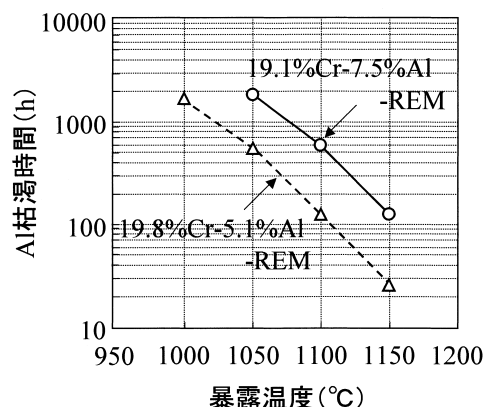


図10 30 μ m厚の19.1%Cr-7.5%Al-REM箔と19.8%Cr-5.1%Al-REM箔の等温酸化におけるAl枯渇までの時間と暴露温度の関係¹⁰⁾

も適用を広げている。

ディーゼル車は燃費性に優れ二酸化炭素排出量が少ない利点があるが、排ガス中の粒子状黒鉛や NO_x を低減させる必要がある。ガソリン車と違いディーゼル車では、燃料と空気の混合比（空燃比）が低く、絶えず酸素リッチな状態にあるため、同時に酸化反応と還元反応を起こさなければいけない。三元触媒だけでは、すべての排ガス成分を改質できない。そのため、ディーゼル車では、排ガス中の粒子状黒鉛、炭化水素（HC）と一酸化炭素（CO）、窒素酸化物（ NO_x ）はそれぞれ別々のシステムで改質されるのが一般で、炭化水素と一酸化炭素を酸化する酸化触媒にメタル担体が使用されることが多い。

ガソリン車に比較してディーゼル車は排ガスの温度が低いので、ガソリン車用触媒担体ほどの耐酸化特性は要求されない。そのため、20Cr-5Alステンレス鋼箔よりも耐酸化性には劣るが製造性に優れる18Cr-3Alステンレス鋼箔が使用され始めている。この18Cr-3Alステンレス鋼箔もLa-Zr複合添加により酸化速度の低減を図っている。図11に暖房機器などに用いられている一般的な耐熱用18Cr-3Al-Tiステンレス箔とLa-Zr複合添加の18Cr-3Alステンレス鋼箔の酸化試験結果を示す。La-Zr複合添加により顕著に酸化速度が低減している。

また、触媒コンバータではないが、数十 μm 径の高Cr-高Al鋼ステンレス鋼からなる焼結メタルフリースと切り欠きを施した高Cr-高Al鋼ステンレス鋼箔を積層させたメタル製PM（Particulate Matter）フィルター（図12）も使用され始めている。これらのDPF（Diesel Particulate Filter）は、目詰まりの起こりにくいフローズルー構造で、圧力損失が小さいながら、30%以上の煤の捕集効率が得られることが報告されている¹⁵⁾。

4.2 二輪車用触媒への適用

二輪車でも排ガス規制の強化とともに、触媒コンバータの搭載が増えている。二輪車用触媒担体には、低セル密度、低熱容量、レイアウトスペースの低減、高い振動に対する耐久性等が求められる¹⁶⁾。この中で、特に低セル密度での開口率（低背圧性）、耐振動性（衝撃性）の理由から、セラミック担体よりもメタル担体が主に用いられている。

二輪車用で使用される箔素材は、ガソリン車用と同じ20Cr-5Alステンレス鋼箔が使用されている。しかし、耐振動性が重要となるために、ガソリン車用よりも厚い80～100 μm 箔が主流である。

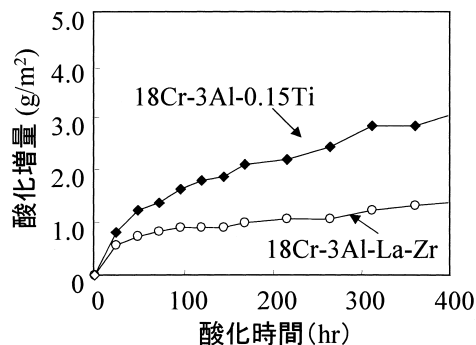


図11 18Cr-3Al-Tiステンレス鋼・50 μm 箔と18Cr-3Al-La-Zrステンレス鋼・50 μm 箔の大気中、900℃における酸化挙動

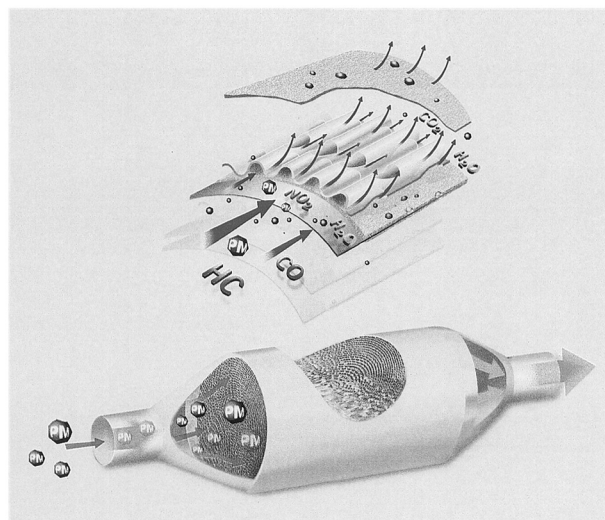


図12 金属製パティキュレートフィルターの構造図
(資料提供：EMITEC GmbH)

5 おわりに

メタル担体用高Cr-高Al鋼ステンレス鋼箔は、箔での優れた耐酸化性という全く新たな要求が出たことによるニーズ対応型開発であった。しかし、本解説で紹介した経済的な微量添加元素で耐酸化性を確保した成分の開発や、鑄造や圧延の難しいこの鋼種を1m幅で30 μm 厚まで量産化する製造技術を開発することにより、素材製造側からもメタル担体の拡大に大きく貢献できたと考えている。

メタル担体はその特性を生かす新たな構造・機能の開発が行われており、それに答えるため新たな素材箔の開発が続けられている。

参考文献

- 1) Stephan Pelters, Friedrich W. Kaiser and Wolfgang Maus : The Development and Application of a Metal Supported Catalyst for Porsche's 911 Carrera 4, SAE 890488 (1989)

- 2) 三田裕弘：電気製鋼，61 (1990) 2，124.
- 3) 川崎龍夫，高尾研治：日本金属学会シンポジウム，自動車用材料の高温特性研究の最先端，(2001)，17.
- 4) 石井和秀，河野雅昭，佐藤進：川崎製鉄技報，30 (1998) 2，104.
- 5) 根本力男：日本金属学会会報，18 (1979) 3，192.
- 6) Kazuhide Ishii, Masaaki Kohno, Shin Ishikawa and Susumu Satoh : MATERIALS TRANSACTIONS, JIM, 38 (1997) 9, 787.
- 7) 清水寛，河野雅昭，吉岡啓一：川崎製鉄技報，25 (1993) 2，119.
- 8) 柴田勝弘，大内健，西沢公良，渡部昇：自動車技術会学術講演会前刷集，(2002) 52-02，1.
- 9) Kazuhide Ishii, Masaaki Kohno, Shin Ishikawa and Susumu Satoh : MATERIALS TRANSACTIONS, JIM, 39 (1998) 10, 1040.
- 10) 稲熊徹，山内剛，糟谷雅幸，紺谷省吾，坂本広明，岡崎裕一：自動車技術会論文集，38 (2007) 1，221.
- 11) Atsushi Andoh, Shigeji Taniguchi and Toshio Shibata : Oxidation of Metals, 46 (1996) 5/6, 481.
- 12) A. Kolb-Telieps, J. Klower, A. Heesemann and F. Faupel : High Temperature Corrosion Resistant Fe-Cr-Al Foils, *HTCP2000*, (2000), 305.
- 13) 池上雄二，横田佳人，岡登信義：日本冶金技報，(1993) 2，71.
- 14) C. Steve Chang, Awadh Pandey and Bijendra Jha : Aluminum Clad Ferritic Stainless Steel Foil for Metallic Catalytic Converter Substrate Applications, SAE 960556 (1996)
- 15) 大河原誠治，辻慎二，井上三樹男，板津俊郎，野原徹雄，小松一也：自動車技術会学術講演会前刷集，(2005) 103-5，1.
- 16) 大久保克紀，三ツ川誠，辻正光，宮田博明，小細工孝文，西岡哲也：自動車技術会学術講演会前刷集，(2006) 66-06，9.

(2007年6月11日受付)