
自動車排気浄化装置用耐熱ステンレス鋼

Heat Resisting Stainless Steels for Automobile Exhaust Gas Clean up Systems

小野 寛(Yutaka Ono) 佐藤 信二(Shinji Sato) 川崎 龍夫(Tatsuo Kawasaki) 岡
裕(Yutaka Oka) 大橋 延夫(Nobuo Ohashi)

要旨：

自動車排ガス浄化装置用材料としての観点から、耐熱ステンレス鋼の機械的性質と耐酸化性を検討した。その結果 25Cr-20Ni 鋼 (SUS310S) は 1000℃までくり返し加熱に十分耐えるが、REM を添加することによって最高使用温度を 1100℃まで上げることができることがわかった。また、特殊な材料として 2 相ステンレス鋼や Fe-Cr-Al 合金も 1100℃の温度で十分な耐酸化性を有しており、これらの材料が最高 1100℃程度の温度で使用されるサーマルリアクターの内筒に適していることが明らかとなった。さらに、最高温度 900℃程度で使用される触媒コンバータ用の材料としては、良好な成形性と溶接性を有し、くり返し加熱に対しても、このような温度でよい耐酸化性を有する極低 C-17Cr-Ti 鋼 (RIVER LITE 430 LT) が適していることがわかった。

Synopsis：

The mechanical properties and the oxidation resistance of heat-resisting steels for automobile exhaust systems have been investigated. 25%Cr-20%Ni steel can resist the cyclic heating at temperatures up to 1000°C and this maximum temperature is elevated to 1100°C by the addition of R.E.M. to the steel. 20%Cr-10%Ni-3%Si-Ti-R.E.M. two-phase steel also withstands the cyclic heating up to 1100°C. Extra low carbon 15~18%Cr-2~3%Al-R.E.M. and/or Ti steels have an excellent anti-oxidation property up to 1100°C and good mechanical and forming properties. These steels are recommended for the making of thermal reactor core. Extra low carbon 17%-Ti steel (RIVER LITE 430LT) has good forming and welding properties and can resist the cyclic heating at temperatures up to 900°C. This steel can be used for catalytic converter core.

(c)JFE Steel Corporation, 2003

本文は次のページから閲覧できます。

UDC 669.14.018.853 : 621.43.06 : 669.15'24'26-194
669.15'24'26'782-194 : 669.15'26-194 : 669.15'26'71-194

自動車排気浄化装置用耐熱ステンレス鋼

Heat Resisting Stainless Steels for Automobile Exhaust Gas Clean up Systems

小 野 寛*

Yutaka Ono

佐 藤 信 二*

Shinji Sato

川 崎 龍 夫**

Tatsuo Kawasaki

岡 裕***

Yutaka Oka

大 橋 延 夫****

Nobuo Ohashi

Synopsis :

The mechanical properties and the oxidation resistance of heat-resisting steels for automobile exhaust systems have been investigated.

25%Cr-20%Ni steel can resist the cyclic heating at temperatures up to 1000°C and this maximum temperature is elevated to 1100°C by the addition of R.E.M. to the steel. 20%Cr-10%Ni-3%Si-Ti-R.E.M. two-phase steel also withstands the cyclic heating up to 1100°C. Extra low carbon 15~18%Cr-2~3%Al-R.E.M. and/or Ti steels have an excellent anti-oxidation property up to 1100°C and good mechanical and forming properties. These steels are recommended for the making of thermal reactor core.

Extra low carbon 17%-Ti steel (RIVER LITE 430LT) has good forming and welding properties and can resist the cyclic heating at temperatures up to 900°C. This steel can be used for catalytic converter core.

1. ま え が き

近年、日本の工業が高度の成長を遂げると同時に、工場や火力発電所などから排出される SO_2 や NO_x による大気汚染に劣らず、自動車の排ガスに含まれる HC, CO および NO_x による汚染が問題となっている。自動車王国アメリカでは、1975年に排ガス中の CO および HC を1970年規制値の

$1/10$ に(それぞれ3.4および0.41g/mile), また1976年には NO_x を1971年のその $1/10$ に(0.4g/mile)減少させようとする法律が1970年に提案され、いわゆるマスキー方案として知られている。わが国でもこれに準じた規制の方向が中央公害対策審議会によって打ち出され、1974年1月、世界の先頭を切って自動車排ガス中の有害物質の量に関するいわゆる昭和50年規制が正式に決定された。これは排ガス中の HC, CO および NO_x の許容量を昭

* 技術研究所特殊鋼研究室主任研究員
*** 技術研究所神戸研究室

** 技術研究所特殊鋼研究室
**** 技術研究所特殊鋼研究室室長・工博

和45年(1970年)の水準のそれぞれ10%, 10%および45%にするというきびしいものである。当初は昭和51年に NOx も昭和46年の10%に規制される予定であったが, これについてはいまだ技術的に困難であることから暫定処置がとられる模様である。

このような背景にあって自動車工業会では, はやくから対策がとられてきた。ひとくちに自動車の排ガスといってもいろいろあり, それを大別すると, ①ブローバイガス(エンジンから未燃焼のまま外気中へ漏出するもの), ②蒸発ガス(ガソリンタンクと気化器から蒸発するもの), ③排ガス(排気管より排出されるもの)の3種となる¹⁾。自動車が排出する HC のうち20%は蒸発ガス, 25%はブローバイガス, 残りの55%は排ガス中に含まれているが, CO, NOx はすべて排ガス中に含まれる。したがって, 全体としてはエンジン, ガソリンタンク, 気化器, 排気管など各部について対策を講じなければならないわけであるが, このうちブローバイガスについては昭和45年9月より, 蒸発ガスについては昭和47年1月より対策が講じられている。

排ガスについては前記のような規制を満足する必要があるが, 排ガスの成分はエンジンの構造によってそれぞれ異なるため, 現在のところその種類によって Fig. 1 のような異なった排ガス浄化

方式が考えられているようである。いずれにしても HC, CO は酸化して H_2O , CO_2 に, NOx は還元して N_2 に変え, 無害化することを狙ったものである。エンジン別にみると, 4サイクルエンジンは NOx の排出量が多く, サーマルリアクターおよび酸化触媒装置のほかに NOx を低減するために, E.G.R. や還元触媒装置を必要とするのに対し, 2サイクルエンジンやロータリーエンジンでは NOx の排出量が少ないため, アフターバーナーやサーマルリアクターによる HC, CO の再燃焼のみを考えている。しかし, Fig. 1 に示したシステムは従来模式的に発表されたものであって, 規制値の大きさやこれら浄化処理装置の開発と同時にすすめられているエンジン機能の改良いかによっては大きく変化する可能性を秘めているようである。

以上のような排ガス処理を行う場合には, 排ガスの温度が従来よりも高温となるため, 装置そのものはもちろんのこと排気管系統においても十分な耐熱性が要求される。以下これらの排ガス浄化装置の構造および機能と, これに用いられる材料の必要特性について説明する。

2. 自動車排ガス浄化装置¹⁻⁴⁾

2.1 サーマルリアクター

排ガス中の未燃焼の HC, CO を外部から2次空気を送って再燃焼させ, H_2O , CO_2 に変換する装置である。その構造の一例を Fig. 2 に示した。鋳鉄製のケーシングと断熱材を介して, 肉薄のアウトターシェルとインナーシェルから構成されている。インナーシェルは普通走行時で $1000^{\circ}C$ 程度に加熱され, 特殊な条件では短時間ではあるが $1100^{\circ}C$ 程度に加熱されることもあるようである。したがって, インナーシェルに使用される材料は等温もしくはくり返し加熱における耐酸化性, クリープあるいは熱疲労を含む高温強度はもちろんのこと, 燃料中に添加されているアルキル鉛の燃焼生成物 PbO に対する耐食性や, 排ガス中に含まれる高速粒子に対する耐エロージョン性などが必要であり, さらに反応容器製作のための常温での成形性, 溶接性が必要である。

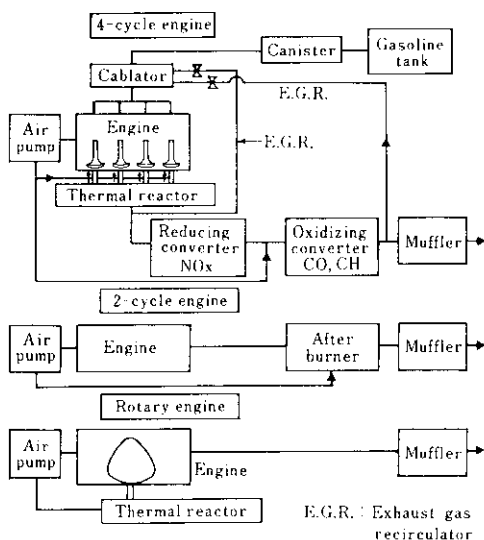


Fig. 1 Illustration of various exhaust gas clean up systems¹⁾

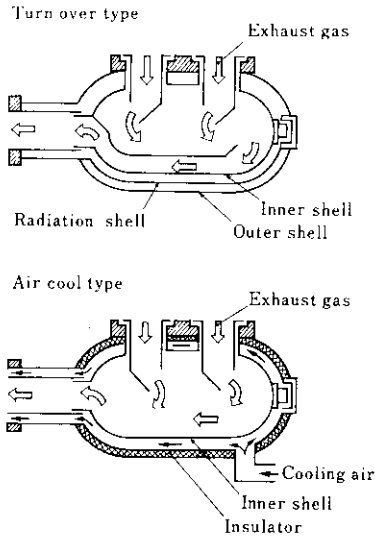


Fig. 2 Examples of thermal reactor cross sections¹⁾

2.2 アフターバーナー

排ガスリアクターにプラグを設けて排ガスを強制的に再燃焼させる装置で、その構造の一例は Fig. 3 のようである。この方式は排ガス中の HC

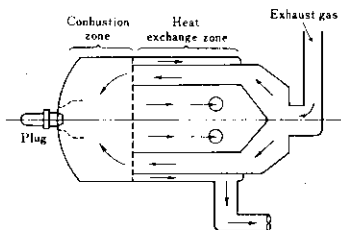


Fig. 3 An example of after-burner cross section¹⁾

の多い2サイクルエンジンに適しており、材質的に要求される特性はサーマルリアクターと同じであるが、最高加熱温度はやや高いといわれている。

2.3 触媒装置（コンバーター）

排ガス中の NO_x や HC, CO を重金属類の触媒を用いて還元または酸化させるための装置で、その構造の一例を Fig. 4 に示す。触媒の作動温度は 700~800°C といわれているので、構造材料への要求は大分緩和される。しかし装置自体としては触媒性能の劣化、重金属による2次公害などが問題となっているようである。

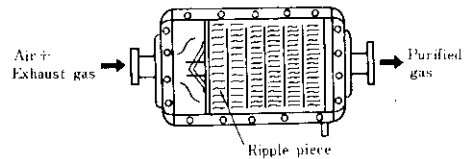


Fig. 4 An example of catalytic converter cross section²⁾

2.4 E.G.R.（排ガス再循環装置）

一般に燃料を空气中で高温燃焼させると NO_x が発生する。しかし酸素が不十分であったり、燃焼が低温であるような場合は NO_x は発生しない。E.G.R. は一度燃焼した不活性排ガスを 5~10% 空気とともに燃焼室に吸入させる方法で、NO_x を約 20% 程度低減することができる。

3. 排ガス浄化装置用材料と市販鋼の評価

3.1 再燃焼装置用材料

エンジンから排出される未燃焼ガスを再燃焼させるサーマルリアクターやアフターバーナーの内筒は、高温苛酷な条件で使用されるため、材料選定には多くの問題がある。NASA では 1970 年にサーマルリアクターに使用する材料を公募しているが、その条件は次のとおりであった。

- 1) 982°C, 100 h のクリープラプチュア強度が 3.5kg/mm² 以上であること。
- 2) 982°C の高温引張強さが 8.4kg/mm² 以上であること。
- 3) 1093°C におけるくり返し酸化に対する抵抗が Fe-Cr-Al 合金よりすぐれていること (1093°C におけるくり返し加熱 100 h で減厚が 0.001 インチ以内)。
- 4) 成形性が焼鈍状態のステンレス鋼に匹敵すること。
- 5) S と Pb によるアタックに抵抗性のあること。

このような条件を満足するような耐熱鋼は現存しないし、またほぼ満足するとしても Inconel 601 や Hastelloy X のような super alloy に限られるため、製造コストや供給能力の点で難がある。国内においても当初は材料の耐酸化性などの点でか

なり苛酷な要求が出されたが、自動車業界でのこれら浄化システムの研究が進展するにつれてその条件は緩和され、最高使用温度は 1100°C 程度となりそうである。したがって、一部に Incoloy 800 などの声もきかれるが、大半は 310S もしくは 309S 程度の市販のオーステナイトステンレス鋼が使用されるようである。

これらの材料は、後述する Fe-Cr-Al 合金に比して耐酸化性は劣るが、高温強度、加工性、溶接性などの点ですぐれた面をもつほか、何よりもまず既存鋼種で市販性、量産性のあることが採用のポイントとなったのであろう。Table 1 にこれらオーステナイトステンレス鋼の規格成分を、そして Fig. 5 に著者らが測定した $900^{\circ}\sim 1100^{\circ}\text{C}$ における等温加熱およびくり返し加熱での酸化曲線を示した。

等温加熱の場合は冷却時のスケールのはく離による重量変化の誤差をおさえるため、#400エンドレスで表面研磨仕上し、エーテルで脱脂した $15\times 50\text{mm}$ 大の試片をアルミナルツボに入れ、所定の条件で加熱したのち炉から取り出し蓋をかぶせて冷却し、ルツボの底にたまったスケールもあわせて重量測定した値である。くり返し加熱の場合は、加熱冷却によるスケールのはく離を自由に行わせた試片について重量測定を行っているの、密着性のよいスケールを生成する材料のほかはすべて負の重量変化を示している。Photo. 1 に自動くり返し加熱装置を示した。これらの試験結果をみるといづれの温度でも SUS 310S がもっともよい耐酸化性を示し、ついで SUS 309 となっている。SUS 308 や SUS 304 はスケールのはく離がはなはだしく、 900°C 以上の温度で空気中で使用する

Table 1 Chemical requirements of commercial stainless steels

		(wt%)							
	Steel	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Ti
Austenitic	SUS 310S	≤ 0.08	≤ 1.50	≤ 2.00	≤ 0.040	≤ 0.030	19.00 ~22.00	24.00 ~26.00	—
	SUS 309S	≤ 0.08	≤ 1.00	≤ 2.00	≤ 0.040	≤ 0.030	12.00 ~15.00	22.00 ~24.00	—
	SUS 304	≤ 0.08	≤ 1.00	≤ 2.00	≤ 0.040	≤ 0.030	8.00 ~10.50	18.00 ~20.00	—
Ferritic	SUS 430	≤ 0.12	≤ 0.75	≤ 1.00	≤ 0.040	≤ 0.030	—	16.00 ~18.00	—
	RIVER LITE 430LT	< 0.03	< 0.75	≤ 1.00	≤ 0.040	≤ 0.030	—	16.00 ~18.00	0.1~1.00
	ASTM 409	< 0.08	≤ 1.00	≤ 1.00	≤ 0.045	≤ 0.045	≤ 0.50	10.50 ~11.75	$6\times\text{C}\sim 0.75$

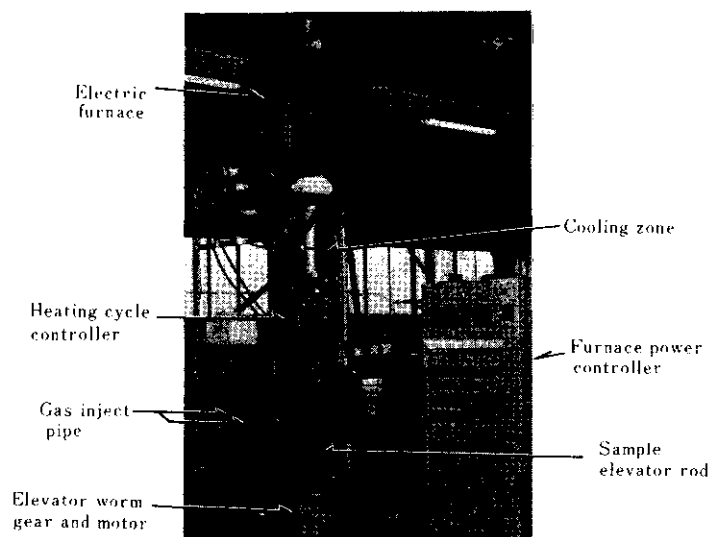


Photo. 1 Automatic cyclic heating furnace

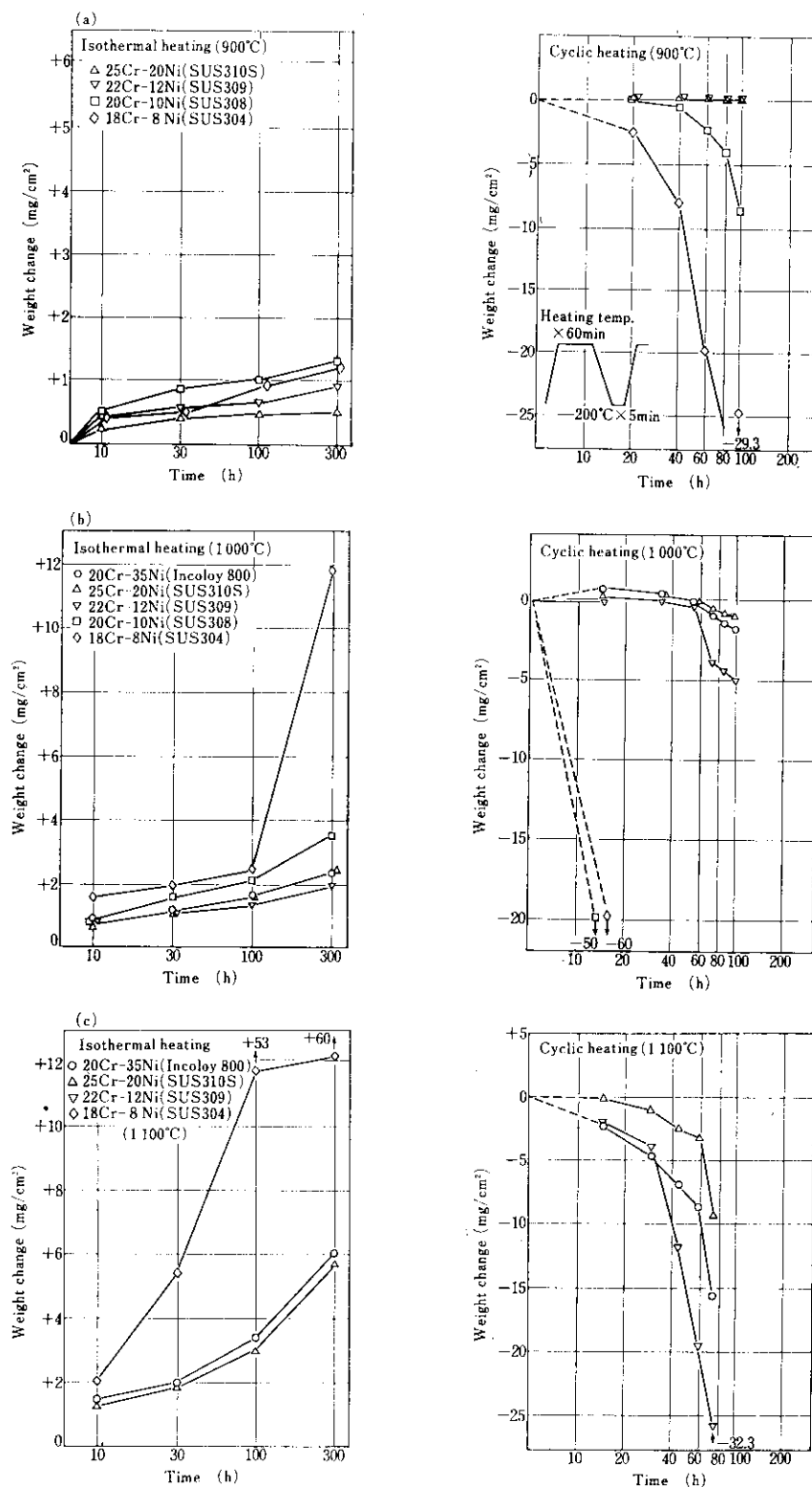


Fig. 5 Oxidation curves of the austenitic stainless steels at 900°C, 1000°C and 1100°C

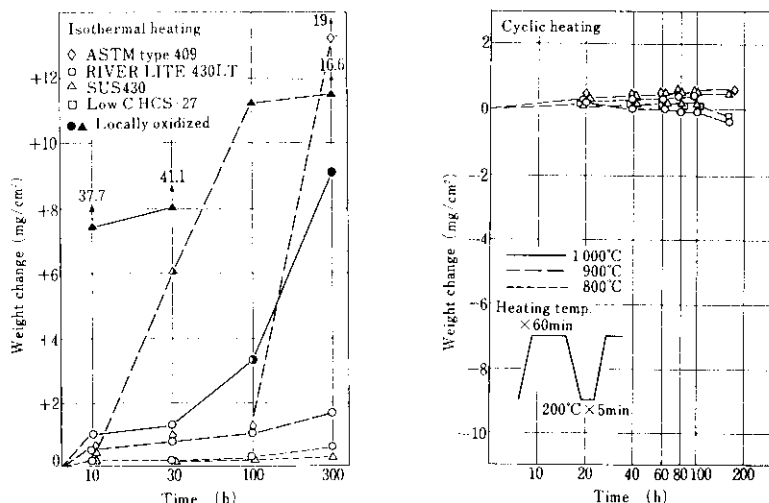


Fig. 6 Oxidation curves of ferritic stainless steels at 800°C, 900°C and 1000°C

には不適であることがわかる。

3.2 触媒装置用材料

コンバーターについてはその使用温度が800°C以下であることから、現状では内筒はSUS 304オーステナイトステンレス鋼が主として使用され、ついで、SUS 430, AISI 409や当社の開発したRIVER LITE 430LT⁹⁾ (17Cr-Ti鋼)のようなフェライトステンレス鋼が検討されているようである。また外筒は耐熱性をあまり必要としないようであるが、塩害や大気中での腐食に耐えるようにASTM 409やアルミナイズド鋼などが候補としてあげられている。Table 1にこれらフェライトステンレス鋼の規格成分を、そしてFig. 6に著者らが測定した800°~1000°Cにおける等温およびくり返し加熱についての酸化曲線を示す。

これらの結果をみると、フェライト系ステンレス鋼の場合は前述のオーステナイト系ステンレス鋼に比し、くり返し加熱でもほとんどスケールのはく離がなくよい耐酸化性を示すが、後述のFe-Cr-Al合金の場合にも言及するように、高温になると局部酸化を生ずる傾向がある。触媒コンバーターの最高使用温度と思われる900°Cでの耐酸化性を重量変化と局部酸化の両面からみた場合、RIVER LITE 430LTがもっともすぐれている。しかも本鋼種は成形性、溶接性においてもSUS 430に比しすぐれているのでコンバーター用

材料としては最適と思われる。

以上は排ガス浄化装置用材料の現状と、これを対象にした場合の市販鋼の調査結果を著者らが知る範囲においてまとめたものであるが、現在使用され、もしくは検討されている材料は必ずしも価格などの点で自動車業界に満足されているものではないようであり、材料の面では今後かなり変化することも予想される。著者らもサーマルリアクターもしくはアフターバーナー用として、いまだ実用には至っていないが、2, 3の材料について研究を行っているのでその結果を次に述べる。

4. Fe-Cr-Al 合金

Fe-Cr-Al合金は、従来から電熱線や電気抵抗線としてTable 2に示すような成分のものが使用され、耐酸化性あるいは耐H₂SおよびSO₂腐食性の大きいことが知られていた⁶⁾。またドイツ規格(DIN 17006)でも、圧延もしくは鍛造による耐熱鋼としてはTable 3のような成分のものがある。Fe-Cr-Al合金が自動車排ガス浄化装置用材料として注目されるようになったのは、ARMCO社がARMCO 18SR (18Cr-2Al-0.4Ti鋼)⁷⁻⁹⁾を、そして米国のUnited States Atomic Energy Commissionや英国のAtomic Energy Research Establishmentが15Cr-4Al-Y鋼^{10,11)}を発表してからである。

このFe-Cr-Al合金はFe基ではフェライト鋼

Table 2 Chemical compositions of heater wire or ribbon made of Fe-Cr-Al alloys

	Notation	Chemical composition (wt %)	Max. temp. for use (°C)
JIS : C 2520-1965	FCH 1	23~26Cr-4~6Al	1 200
	FCH 2	17~21Cr-2~4Al	1 100
Foreign trade-mark	Megapyr	30Cr-5Al	1 320
	Kanthal A1	23Cr-6Al-2Co	1 300
	Alcres	12~15Cr-5Al	750

Table 3 Chemical requirements of Fe-Cr-Al alloys in DIN

DIN 17006	Material number	C	Si	Mn	Al	Cr
X 10 CrAl 7	4713	<0.12	0.6~0.9	<1.0	0.6~0.9	6.0~7.0
X 10 CrAl 13	4724	<0.12	1.0~1.3	<1.0	0.8~1.1	12.0~14.0
X 10 CrAl 18	4742	<0.12	0.8~1.1	<1.0	0.8~1.1	17.0~19.0
X 10 CrAl 24	4762	<0.12	1.3~1.6	<1.0	1.3~1.6	23.0~25.0

Table 4 Series of chemical compositions for testing materials

	Cr	Al	Nb	Ti	R. E. M.	Others
L series	13	2.4~3.1	0.2	—	—	
A series	15	1~4	0.2	—	—	
B series		3	0.4	—	—	
T series		3~4	—	0.1~0.3	—	
N series		3	0.2	—	—	0.026~0.037 N
O series		3	0.2	—	—	0.24~1.1 Mo
Y series		3	—	—	—	0.05 Y
M series		4	—	—	0.02~0.2	
TM series		1~3	—	0.25	0.02	
W series	18	3~4	—	—	—	
U series		4	—	—	—	0.02 B
X series		0~3	—	0.25	0.02	
V series		3	—	0.25	—	
Z series		2	—	0.4	—	0.5 Ni

R. E. M. : Rare Earth Metal

であり、30Cr-10Al 鋼までは冷間加工が可能であるといわれている¹²⁾。Fe-Cr-Al 合金の高温での酸化増量は、Fig. 7 に示すように既存のオーステナイト系ステンレス鋼などに比して非常に小さいが、フェライト系ステンレス鋼に特有な局部酸

化(局部的に異常にはやい酸化がおり、こぶ状のスケールが発生する)を生じやすい欠点がある。著者らはこの問題を解決するために、Table 4 に示すような種々の元素の添加を検討すると同時に、加工性、溶接性などの点から主要成分含有量

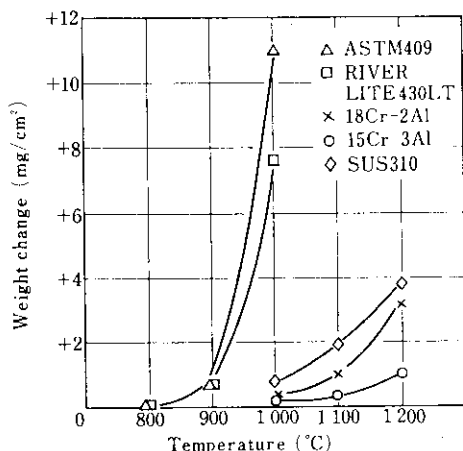


Fig. 7 Oxidation of various stainless steels in air at elevated temperatures-heating for 30h

の検討を行った。

4.1 常温の機械的性質および成形性

Fig. 8 に示すような工程で製造された 1.2mm

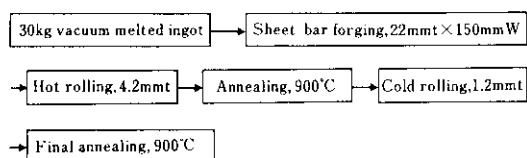


Fig. 8 Manufacturing process of testing materials

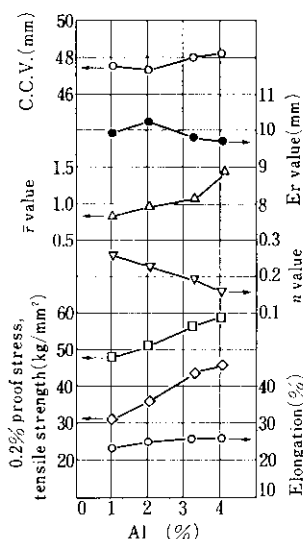


Fig. 9 Effect of Al content on the mechanical properties and the formability of 15Cr-XAl-0.2Nb steels

厚の供試材について、機械的性質および成形性に対する成分の影響を調べた。その代表例を Fig. 9 ~ 13 に示す。これらの結果からまず Al 含有量の影響をみると、0.2%耐力、引張強さとも Al 量の増加にしたがい直線的に大きくなる。n 値は Al が増えるにつれて低下し、r 値は逆にやや向上する。Er 値、C.C.V. は Al 量が増えたとやや低下する。このように強度は Al 量の増加によって急激に増加するが、伸びや成形性の変化はあまり大きくない。また Al 量の増加による靱性の劣化が著しく、シャルピー衝撃試験での遷移温度は急激に上昇する。Cr の増加も強度をあげ、伸びを低下させる。n 値は Cr 量によってほとんど低下しないが、r 値は Al の場合と異なり Cr 量の増加によ

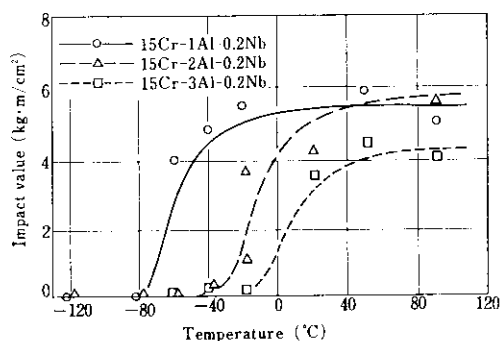


Fig. 10 Effect of Al content on the Charpy impact value(specimen: JIS No.4 subsize)

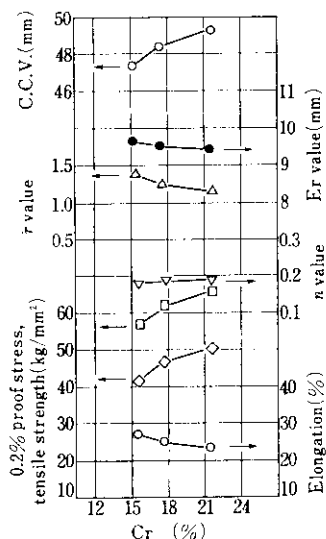


Fig. 11 Effect of Cr content on the mechanical properties and the formability of XCr-4Al-0.3Ti steels

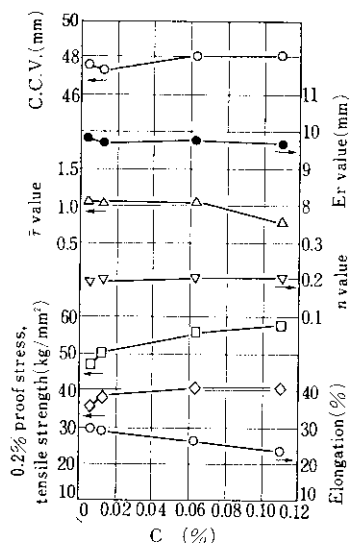


Fig. 12 Effect of C content on the mechanical properties and the formability of 15Cr-3Al steel

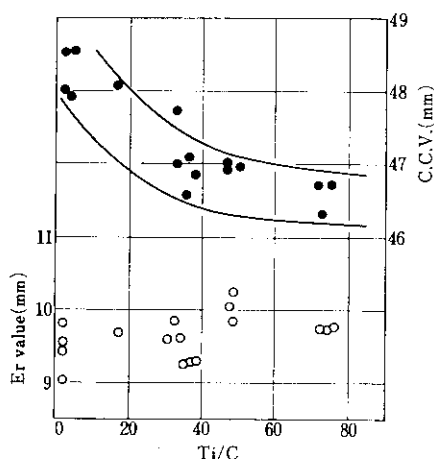


Fig. 13 Effect of Ti/C value on the formability of 15Cr-3Al steel containing 0.002~0.04%C

って低下する。Er 値および C.C.V. も劣化する。

Ti や Nb のような C を固定する元素を添加しない場合には、C 量の増加は強度の増大、伸びの低下につながる。その傾向は低炭素域で大きい。成形性指標も C の増加によってわずかであるが劣化する。また Ti や Nb を添加した場合には、C.C.V. で表わされるような深絞り性は Ti/C や Nb/C の大きさにともなって変化し、これらの値が大になるほど C.C.V. の値は向上する。しかし Er 値にはほとんど影響しない。Si は強度を上昇させ、伸びをやや低下させるのに対し、Mn は強度にも伸びにもほとんど影響しないが、C.C.V. を向上する傾向がある。R.E.M. は Er 値を下げるが、C.C.V. に対しては 0.02% 程度の添加で最良となる。

以上の結果を総合して検討すると、Cr と Al は材料の固溶強化に寄与するが、Cr は成形性に対し、また Al は靱性に対しそれぞれ悪影響があるので、後述の耐酸化性を損なわない範囲で低くする必要があることがわかる。また C も低い方がよく、工業的には Ti もしくは Nb を添加してさらに固定し、固溶 C を減じた方が成形性がよくなる。Si は成形性を減じるためなるべく低くし、Mn はむしろ 0.25~0.50% と多く添加した方が成形性に良い結果を与える。

4.2 溶 接 性

これらの材料の溶接性については、スポットおよび TIG なめ付溶接について検討した。スポット溶接については適当な溶接条件を与えればいずれも良好なナゲットが得られ、180°曲げで割れを生じない。また TIG 溶接の結果は Table 5 に示

Table 5 Results of bending and tensile tests for TIG weldments

Steel	Bendable angle (°)		Tensile strength (kg/mm ²)	Elongation (%)
	Face bend	Root bend		
15Cr-2Al-0.2Nb	180	180	51.1	16.5
15Cr-4Al-0.2Nb	180	180	60.6	24.0
0.006C-15Cr-3Al	180	180	46.0	29.9
0.012C-15Cr-3Al	180	180	49.8	25.8
0.063C-15Cr-3Al	180	<180	54.8	24.9
15Cr-4Al-0.3Ti	180	180	57.9	12.5
0.039C-15Cr-4Al-0.02R. E. M.	<100	<120	57.4	25.3
0.037C-18Cr-3Al	<180	<180	51.5	14.4

Welding speed : 0.3~0.35 m/min

すとおりで、良好な継手を得るためには Nb もしくは Ti を添加して C を固定するか、C 含有量そのものをなるべく低くおさえる必要がある。ちなみに $C \leq 0.012\%$ であれば、TIG 溶接でも 180° 曲げで割れを生じない継手が得られている。

4.3 耐酸化性

耐酸化性については、前述のように、これらの材料が酸化増量を指標とした場合には他の追従を許さぬものをもっている。そこで本研究では、等

温加熱およびくり返し加熱における局部酸化、すなわちスケールこぶ発生傾向を主対象として実験を行った。

酸化試験の結果を Fig. 14, 15 に示す。

これらの結果で、 1100°C でのくり返し加熱を受ける場合を例にとりて考えると、Fig. 14 と Fig. 15 (b) から良好な耐酸化性をもった材料として 15% Cr 鋼に 2% 以上の Al を含み、かつ第 3

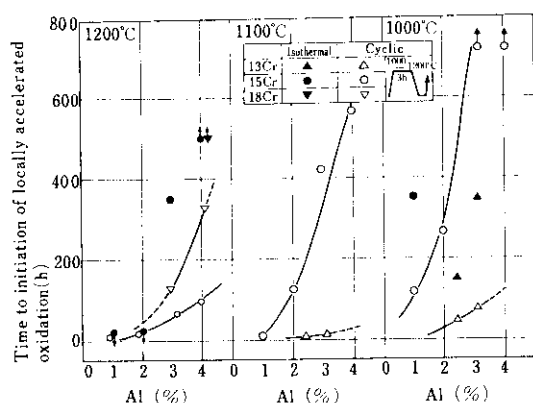


Fig. 14 Effect of Al content on the initiation of locally accelerated oxidation of 13~18%Cr-Al steels at 1000°C ~ 1200°C

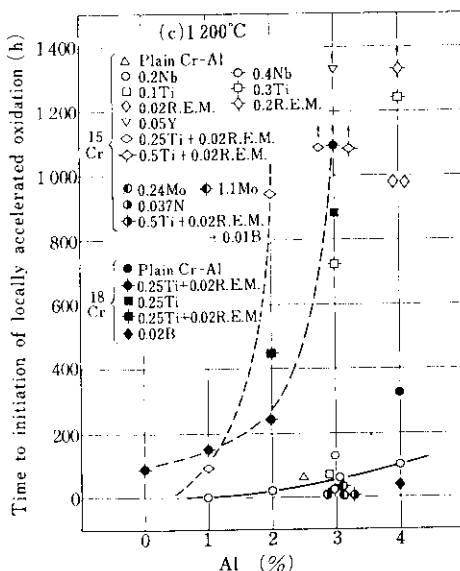
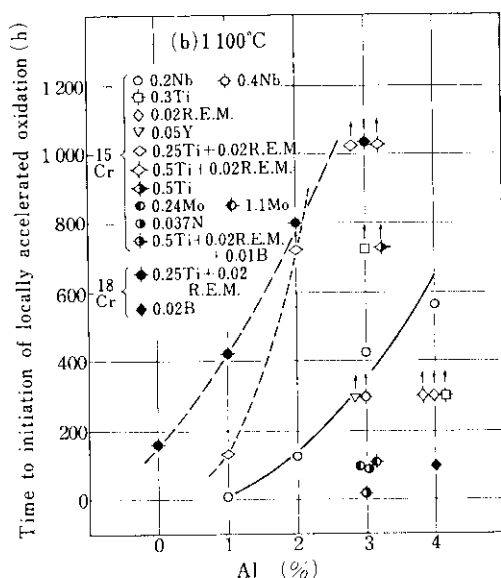


Fig. 15 Effect of the 3rd alloying element on the initiation of locally accelerated oxidation of ferritic steels by cyclic heating at 1000°C , 1100°C and 1200°C

元素として Ti および R.E.M. を加えた成分系がクローズアップされる。この場合、Al の役割は材料の表面に $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ の緻密なスケールによる保護被膜を形成することであり、Ti および R.E.M. はスケールの密着性を良くし、くり返し加熱時に保護被膜が熱応力により剥離し、全面および局部酸化が進行するのを防ぐ役割を果たしている。いわゆるスケールこぶの組成は $(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3 + \text{Fe}_3\text{O}_4$ であり、その形成機構に対する研究は多いが、まだ完全な回答は得られていないようである¹³⁻¹⁵⁾。しかし、Fe-Cr-Al 合金の場合、スケールこぶの直下には、一般に多くの AlN の析出がみとめられており、本来、材料の表面に $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ からなる保護被膜を形成するために必要な鋼中の Al が、空気中からはいったNと結びついて AlN を形成することにより消耗し、局部酸化が促進されることは明らかとなっている。このような現象は、上記のような成分系を採用することによって長期に

わたり阻止することが可能である。

4.4 特性の他鋼種との比較

以上のような多くの実験結果をもとに、0.01% C, 0.25% Si, 0.50% Mn, 15% Cr, 3% Al, 0.4% Ti, 0.02% R.E.M. を代表成分とする鋼(ALT 15 と称する)を実際の現場工程で試作した。その特性を既存のステンレス鋼と比較した結果は Table 6 および Fig. 16~17 のようである(耐酸化性については Fig. 15 ◇参照)。

このように、開発鋼は常温の機械的性質および成形性において SUS430 とほぼ同等の性質を有しており、耐酸化性においては SUS430 をはるかに上回る性能を有することがわかる。また Table 7 に示すように異材継手性能もよい。ただフェライト鋼であるため、高温強度は他のオーステナイト鋼に比し劣るが、この点については設計上のくふうによって補っていく必要がある。

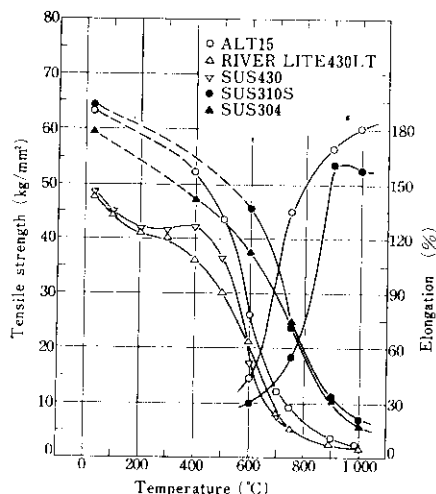


Fig. 16 Comparison of short time tensile properties of various steels at elevated temperatures

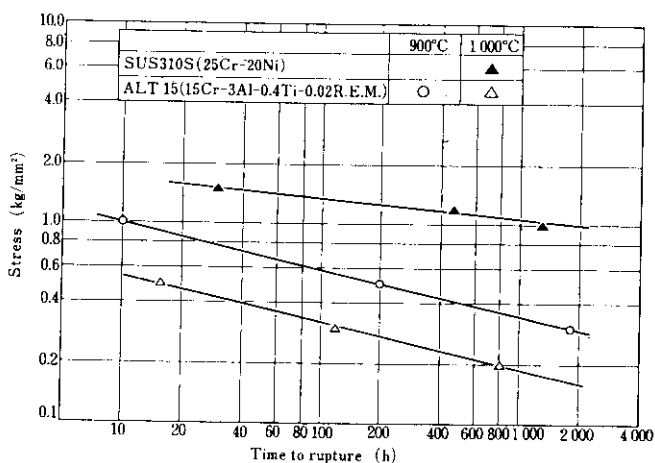


Fig. 17 Creep rupture data of ALT15 and SUS 310S steels at 900°C and 1000°C

Table 6 Comparison of typical data on the mechanical properties and formability

Steel	0.2% proof stress (kg/mm ²)	Tensile strength (kg/mm ²)	Elongation (%)	$\bar{r}$ value	n value	C. C. V. (mm)	Er value (mm)
ALT 15	46.0	61.0	28	1.2	0.18	47.1	9.5
SUS 430	37.6	52.5	27	0.8	0.21	48.0	10.4
RIVER LITE 430LT	30.1	46.2	34	1.3	0.27	46.0	10.7

Table 7 Test results of weldments with various combination of steels

Combination of steels		Face bend (deg)	Root bend (deg)	Tensile strength (kg/mm ²)	Elongation (%)	Location of fracture	Joint efficiency
ALT 15	ALT 15	180	180	54.5	30.2	W	85
	KT-1 *	180	180	33.2	20.4	KT-1	100
	KT-S **	180	180	30.4	22.2	KT-S	100
	RIVER LITE 430LT	180	180	46.1	23.2	430LT	100
	SUS 304	<100	<150	63.1	34.2	304	100
	SUS 310S	< 65	<100	61.0	27.7	310S	100
RIVER LITE 430LT	RIVER LITE 430LT	180	180	46.8	26.2	W	100
	KT-1	180	180	33.8	20.9	KT-1	100
	KT-S	180	180	29.7	28.0	KT-S	100
	SUS 304	180	180	46.7	28.8	430LT	100
	SUS 310S	180	180	46.4	23.7	430LT	100
SUS 310S	SUS 310S	180	180	61.3	29.6	W	100
	KT-1	<180	<180	33.1	22.4	KT-1	100
	KT-S	180	180	30.0	18.8	KT-S	100
	SUS 304	180	180	60.2	36.7	310S	100
ASTM 409	409	150	150	44.6	26.7	M	100
	KT-1	<180	<180	31.8	18.7	KT-1	100
	KT-S	<180	<180	27.2	24.0	KT-S	100
	RIVER LITE 430LT	180	180	44.7	23.8	409	100
	SUS 304	<180	<180	45.8	23.0	409	100
	SUS 310S	180	180	44.0	24.2	409	100

* Rimmed steel

** Rimmed low C steel

Specimen size : 25mm GL, 12.5mm width, bead ⊥ tensile axis.

Table 8 Chemical compositions of testing materials

Notation	C	Si	Mn	Cr	Ni	Al	Ti	R.E.M.	N (ppm)
1 A	0.027	1.90	1.94	20.4	10.6	—	0.34	0.022	130
2 A	0.033	2.72	1.81	20.0	10.7	—	0.25	0.019	130
3 A	0.029	2.03	1.85	20.2	10.7	2.06	0.29	0.021	110
4 A	0.032	1.83	1.81	20.3	6.2	—	0.33	0.022	170
5 A	0.030	3.13	1.92	20.2	6.1	—	0.28	0.021	130

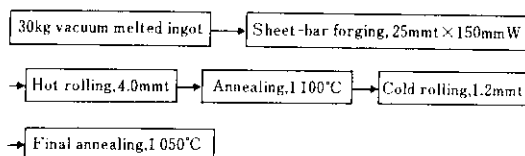
5. 耐熱性 2 相ステンレス鋼

本鋼種は現在、自動車排ガス浄化装置の高温部（サーマルリアクターなどの内筒）に使用されようとしている SUS 310S や 309S などよりも耐酸化性が劣らず、しかも安価な材料を得ることを目標に研究を行ったものである。Table 8 に供試材の代表例の化学成分を示す。従来開発された 2 相

ステンレス鋼は、そのほとんどが耐食性もしくは強度の向上を目的としたものであり、そのため、Si, Mo あるいは Cu を添加したものが多く、一部に Al, Ti および Zr などを少量添加したものがみられる¹⁶⁻¹⁹⁾。ここでは主として耐酸化性を上げるために Si や Al を加え、Fe-Cr-Al 合金の例にならって、スケールの密着性を良くするため Ti や R.E.M. を添加している。これらの供試材は、Fig. 18 に示すような工程で 1.2mm 厚の薄板に加

Table 9 Tensile properties and formability of testing materials

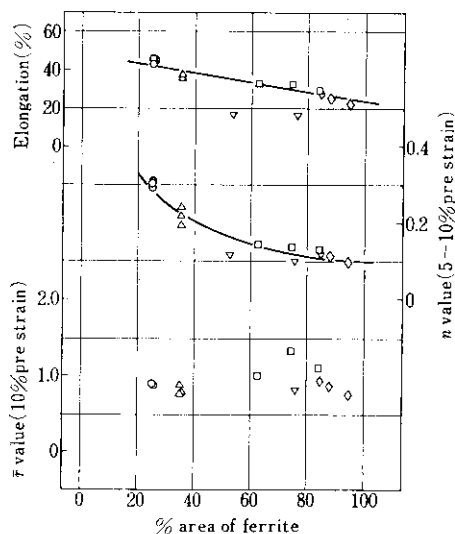
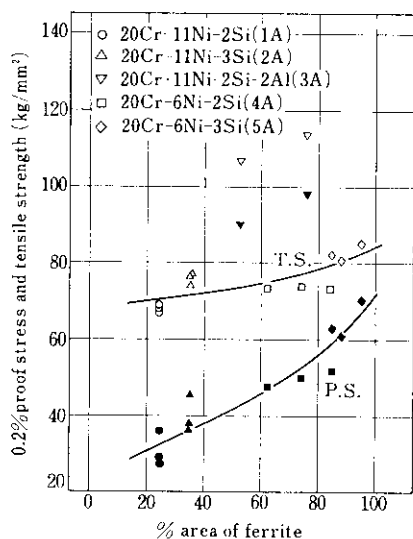
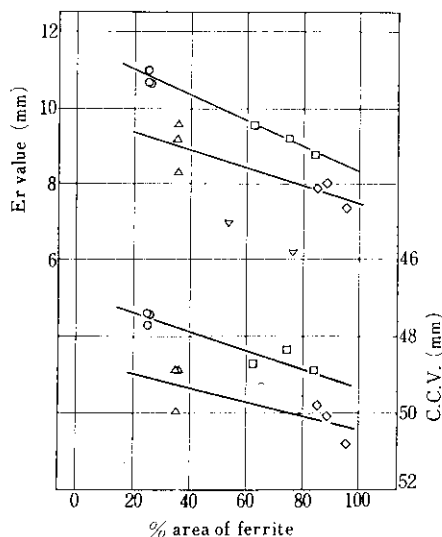
Notation	0.2% proof stress (kg/mm ²)	Tensile strength (kg/mm ²)	Elongation (%)	$\bar{r}$ value	n value	C. C. V. (mm)	Er value (mm)
1 A	28.8	63.1	47.3	0.90	0.28	47.4	11.0
2 A	36.1	73.1	39.7	0.80	0.23	48.9	9.2
3 A	91.0	110.3	15.8	0.82	0.11	—	6.2
4 A	48.6	71.5	34.3	1.10	0.14	48.3	9.2
5 A	61.9	81.2	26.0	0.88	0.13	50.1	8.0

**Fig. 18** Manufacturing process of testing materials

工し、以下の試験を行った。

5.1 常温の機械的性質と成形性

Table 9 にこれらの供試材の機械的性質および成形性の測定結果を示す。これらの特性は **Fig.19** (a)~(d) に示すように、化学成分よりもむしろ組織中に占めるフェライト量に依存する。また第2相（オーステナイト地中のフェライト相もしくはフ

**Fig. 19** (b) Relations between $\bar{r}$, n , elongation and the areal pct of ferrite in austenite matrix**Fig. 19** (a) Relations between P.S., T.S. and the areal pct of ferrite in austenite matrix**Fig. 19** (c) Relation between Er, C.C.V. and the areal pct of ferrite in austenite matrix

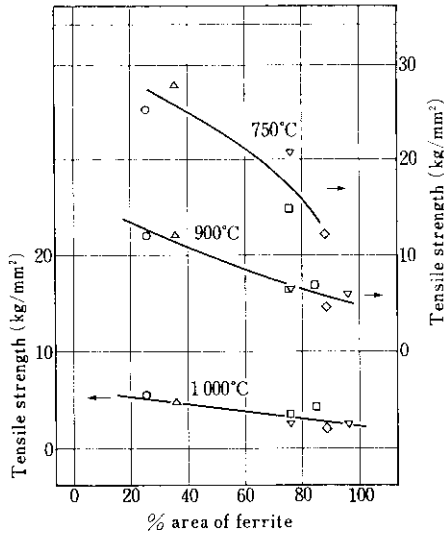


Fig. 19 (d) Relation between the elevated temperature T.S. and the areal pct of ferrite in austenite matrix

フェライト地中のオーステナイト相)の粒径は、等温焼鈍によって Fig.20 に示すように t (t :加熱時間)に比例して変化すると同時に、粒径により機械的性質が Fig. 21 に示すように変化するので、これらの変化をふまえて必要に応じ特性を調整することも可能である。

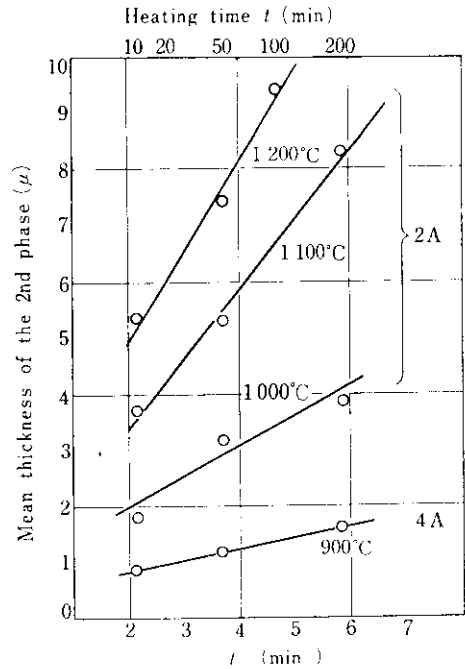


Fig. 20 Relation between mean thickness of the 2nd phase (Specimen No. 2A : ferrite in austenite, Specimen No. 4A : austenite in ferrite) and heating time

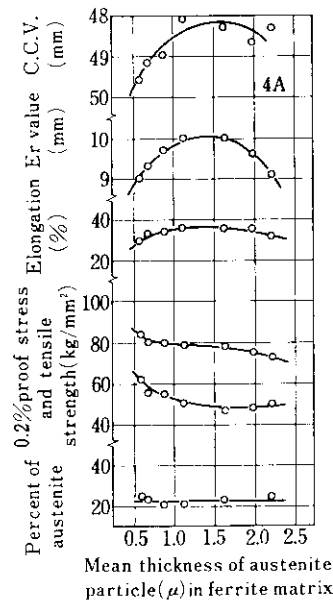
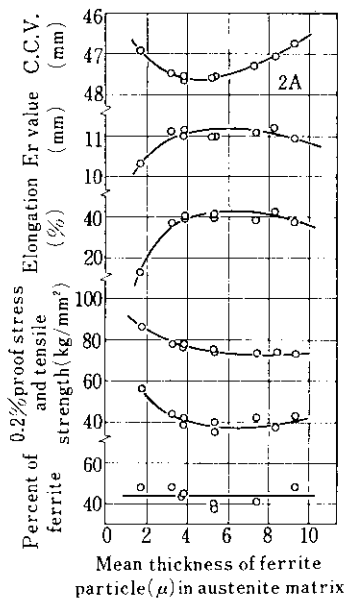


Fig. 21 Relations between mean size of the 2nd phase (ferrite or austenite in matrix) and tensile properties or formability

Table 10 Results of bending and tensile test for TIG weldment

Notation	Tensile properties			Bend	
	Tensile strength (kg/mm ²)	Elongation (%)	Location of fracture	Face bend	Root bend
1 A	68.7	43.0	M	180°	180°
2 A	75.9	35.0	M	180°	180°
3 A	111.6	4.0	W	30°	30°
4 A	71.1	24.0	M	180°	180°
5 A	76.4	24.0	M	<180°	<180°

M : Mother metal

W : Weldment

5.2 溶 接 性

供試材について、溶接電流 80A、溶接速度 0.4m/min で TIG なめつけ溶接を行った場合の継手引張試験ならびに曲げ試験結果を Table 10 に示す。この結果から、Al を含むもの以外は良好な溶接性を示すことがわかる。

5.3 耐 酸 化 性

Fig. 22 に既存のオーステナイトステンレス鋼とともに等温およびくり返し加熱における酸化曲線を示すが、とくに実用上問題となるくり返し加熱の場合も Incoloy 800 や SUS 310S と同等、もしくはそれ以上の成績を示している。

5.4 高 温 強 度

Fig. 23 に高温引張強さと伸びの温度依存性を示す。いずれも約 400°C ぐらいまでは引張強さは SUS 310S や 304 に比し高いが、これを越すと急激に低下し、フェライト量の多い 4 A、5 A では SUS304 を下まわる強度を示し、1000°C ではいずれも SUS 304 よりやや低くなる。しかし伸びはいずれも大きい。

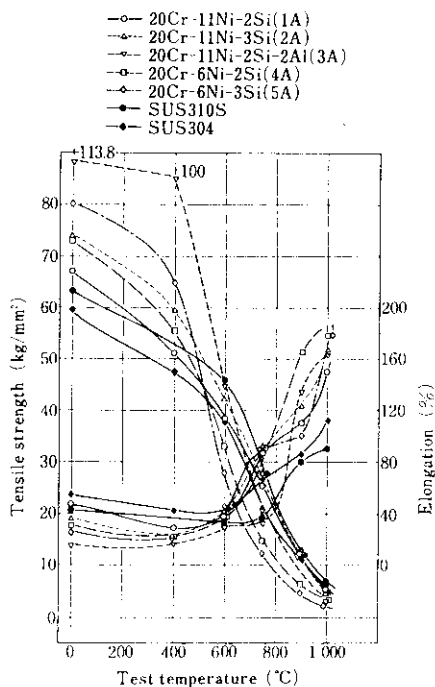


Fig. 23 Short time tensile strengths at elevated temperatures (1.2mmt, G.L. 25mm, strain rate 5mm/min)

5.5 シグマ脆性

本鋼種では、Fig. 24 に等温変態曲線の一例を

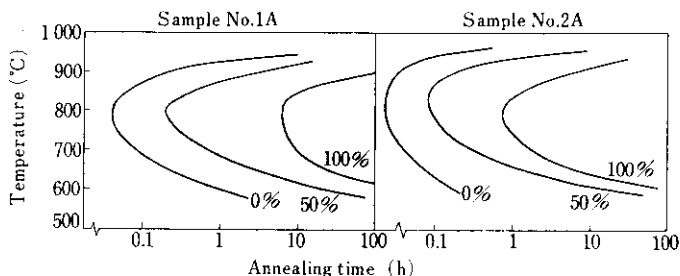


Fig. 24 TTT diagrams for ferrite→sigma phase transformation of the 2-phase stainless steels

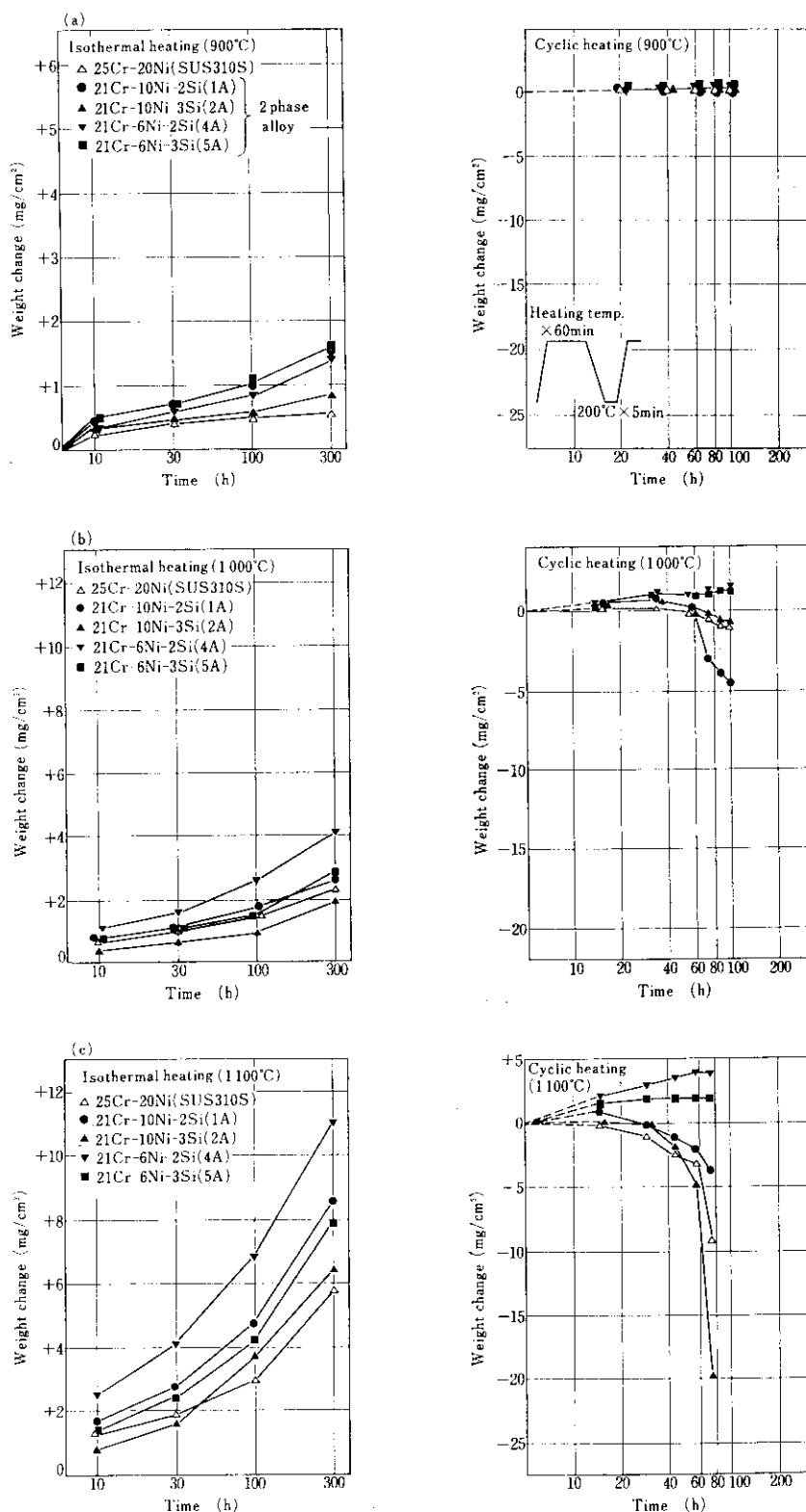


Fig. 22 Oxidation curves of 2-phase stainless steel at 900°C, 1000°C and 1100°C

示すように、 800°C 前後での加熱によってフェライト相がシグマ相に変態し、その変態速度もかなりはやい。またこの変態によって生ずる脆化は、**Fig. 25**に示すようにシグマ相の体積率に比例する。したがって、 90° 曲げ可能な程度の延性を最悪の場合でも保証するためには、材料のフェライト量を30%以下に抑える必要がある。しかし、 950°C 以上に加熱される場合には、シグマ相は消滅するので、 1000°C 以上で使われるサマーリ

アクターの場合、あまり問題にならないように思われる。

5.6 成分系の検討

これらの試験結果および現在までに得られた情報から推定されるサマーリアクター材としての必要条件を考慮し、材料のフェライト量に直接影響するSiとNi量に対して諸特性値の等高線を描くと**Fig. 26**のようになる。またSUS310Sを対象として耐酸化性に対するTiおよびR.E.M.の添加効果を試験した結果は**Fig. 27**のようで、Tiは耐酸化性に対しこの場合悪影響があることがわかる。

これらの結果をふまえ、Ni量を6~10%に変えた場合の耐熱ステンレス鋼としての最適成分バランスと、推定される特性値の関係は**Table 11**のようであり、材料特性ならびに経済面から考えて、著者らはこのうち、安価であることに重きをおくのであれば19.5Cr-8Ni-2.2Si-2.2Mn-0.05 R.E.M.系を、そして高温強度や耐酸化性など特性に重きをおき、価格はある程度SUS310などに近くても許されるものであれば、19.5Cr-10Ni-2.4Si-2.2Mn-0.05 R.E.M.系を推奨したい。これらの成分系については現在、現場での試作試験を行い、その特性の確認を行っている。

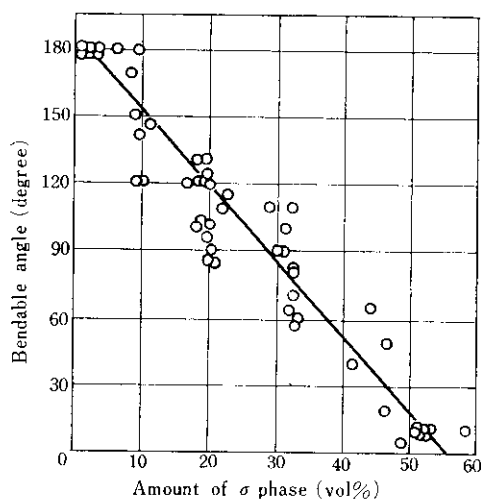


Fig. 25 Relation between bendability and the amount of sigma phase (bending radius : 2 t)

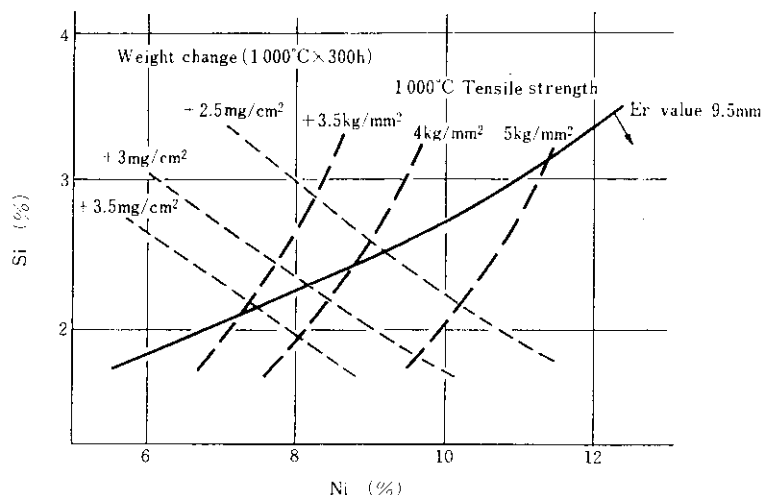


Fig. 26 Contour lines of some important properties of 2-phase alloys having various contents of Si and Ni

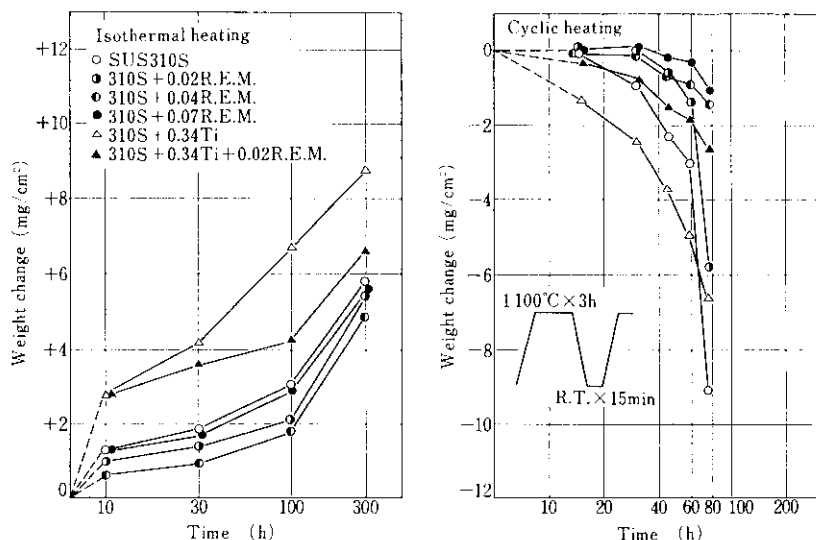


Fig. 27 Effects of Ti and R.E.M. addition on the oxidation of SUS 310S stainless steel at 1100°C

Table 11 Expected properties of 2-phase alloys and comparison of these with the properties of commercial austenitic stainless steels (Thickness : 1.2mm)

Steels	Chemical composition (wt %)					Amount of ferrite (% of area)	Er value (mm)	Tensile strength at 1000°C (kg/mm ²)	Weight change 1000°C×300h (mg/cm ²)	Bendable angle of TIG weldment
	Ni	Si	Cr	Mn	Others					
1	6	2	19.5	2.2	C≈0.03 R.E.M.≈0.05	~65	9~9.5	~3.5	+4	180°
2	7	2	19.5	2.2	"	55~60	~9.5	~4	~+3.5	180°
3	8	2.2	19.5	2.2	"	45~55	~9.5	~4	+2.5~3	180°
4	9	2.2	19.5	2.2	"	35~45	~9.5	4~4.5	~+2.5	180°
5	10	2.4	19.5	2.2	"	25~35	9.5~10	4.5~5	+2~2.5	180°
SUS 310S	20	0.8	25	1.3	---	~0	11.4	7~7.5	+2	180°
SUS 309S	13	0.8	23	1.3	---	<5	11~12	~6	+2	180°
SUS 308	11	0.7	20	1.2	---	<5	~12	~5.5	+3.5	180°
SUS 304	9	0.5	18	1.0	---	~0	13	~5	+15	180°

6. む す び

以上は自動車排ガス用材料としての当社の市販ステンレス鋼、および最近研究を行った特殊な材料の特性を参考までに紹介したわけであるが、市販ステンレス鋼を対象とした場合、サーマルリアクターのように高温で使用する部分には、すべての特性を加味すると SUS 310S 程度の材料が適しているようである。また触媒コンバータのような低温部にはオーステナイト系のステンレス鋼

は不要で、フェライト系の RIVER LITE 430 LT が適当である。今回、特に紹介した Fe-Cr-Al 合金や耐熱性 2 相ステンレス鋼は、耐酸化性において SUS 310S と同等もしくはそれ以上のものをもっており、常温での溶接性や加工性も良好である。ただオーステナイトステンレス鋼に比し高温強度が低いので、この点を考慮して設計しなければならないが、自動車業界の要求とあいまって量産の目途がたてば、十分サーマルリアクター用材料として使用することは可能と考えられる。

参 考 文 献

- 1) 大沢：ステンレス，6 (1973)，2
- 2) 坂井，松本：自動車技術，27 (1973) 11，1277
- 3) 松井：金属材料，13 (1973) 5，155
- 4) 運輸審議会レポート，(1972)，11
- 5) 木下：特殊鋼，21 (1972) 10，7
- 6) R. B. Setterlund & G. R. Prescott : Corrosion, 17 (1961), 103
- 7) Alloy Digest, Filing Code SS-259 Stainless Steels, (1971)
- 8) Offenlegungsschrift, 1938616, (1970, 2. 5), Armco Steel Corp.
- 9) 公開特許公報 昭48—7826, Armco Steel Corp.
- 10) 特許公報 昭43—17498, U. S. A. E. C.
- 11) J. E. Antill & K. A. Peakall : JISI, 205 (1967), 1136
- 12) I. I. Kornilov : Alloys of Iron-Chromium-Aluminium Profigrafkniga, Moscow, (1945)
- 13) G. C. Wood & D. P. Whittle : Corrosion Science, 7 (1967), 763
- 14) 門，山崎，山中，吉田：鉄と鋼，58 (1972)，S 591
- 15) 佐藤，岡，小野，大橋：鉄と鋼，59 (1973)，S 163
- 16) 特許公報 昭44—18061，日金工
- 17) 特許公報 昭47—8689，日本冶金
- 18) 特許公報 昭47—9898，新日本製鉄
- 19) 公開特許公報 昭47—13502，アームコ