

耐熱性と加工性に優れる Mo 活用型エキゾーストマニフォールド用ステンレス鋼「RMH-1」*

川崎製鉄技報
34 (2002) 2, 81-84

High Heat-Resistant Ferritic Stainless Steel with High Formability, “RMH-1”, for Automotive Exhaust Manifolds by Making the Most of Mo



宮崎 淳

Atsushi Miyazaki

技術研究所
ステンレス鋼研究部門
主任研究員(課長)



平澤 淳一郎

Junichiro Hirasawa

技術研究所
ステンレス鋼研究部門
主任研究員(主席掛長)



古井 修

Osamu Furukini

技術研究所
ステンレス鋼研究部門
長・工博

要旨

エキゾーストマニフォールドに適した高耐熱高加工性ステンレス鋼の開発を目的として、14%Cr ステンレス鋼の室温加工性、高温強度および耐酸化性におよぼす Mo と Si の影響を研究した。Mo の添加は、耐酸化性および高温強度向上に顕著な効果を示すが、Si の添加は、耐酸化性向上には効果的であるものの、高温強度向上にはほとんど効果がないことが明らかになった。これらの結果にもとづき、耐熱性に優れる Mo 活用型高加工性ステンレス鋼 RMH-1 (14.5%Cr-0.3%Si-0.5%Nb-1.6%Mo) を開発した。開発鋼は、既存の 2 鋼 (高加工性タイプと高耐熱タイプ) の長所を兼ね備えた特性を示す。すなわち、RMH-1 の鋼板および電縫管の加工性は、既存の高加工性ステンレス鋼 R429EX (14.5%Cr-0.9%Si-0.45%Nb) の値と同等であるとともに、RMH-1 の高温強度、高温疲労特性および熱疲労特性は既存の高耐熱ステンレス鋼 R434LN2 (SUS444: 19%Cr-0.3%Si-0.35%Nb-1.8%Mo) 同等の特性を示す。

Synopsis:

To develop a high heat-resistant stainless steel with high formability for automotive exhaust manifolds, the influences of Mo and Si contents on the formability, oxidation resistance, and high temperature strength of 14%Cr ferritic stainless steel were investigated. Mo addition increased oxidation resistance and high temperature strength remarkably. Si addition increased significantly oxidation resistance but had a little effect on high temperature strength. Based on these findings, a high heat-resistant Mo-added ferritic stainless steel with high formability, RMH-1 (14.5%Cr-0.3%Si-0.5%Nb-1.6%Mo), has been developed. The newly developed steel possesses not only the advantage of the existing high heat-resistant type but also that of high formability type stainless steels. Namely, RMH-1 possesses high temperature strength and fatigue properties equal to those of a conventional SUS444 steel, R434LN2 (19%Cr-0.3%Si-0.35%Nb-1.8%Mo), which is considered to be a high heat-resistant steel for automotive exhaust applications, combined with formability equal to that of the conventional R429EX (14.5%Cr-0.9%Si-0.45%Nb), which is used as a high formability steel in the same applications.

1 緒 言

近年、地球環境問題が注目され、自動車の排出ガス浄化率の向上が各国において法規制をともなうて強く求められている。たとえば、ガソリン乗用車のテールハイブ排出ガス規制値に関して、国内では平成 12 年規制、米国では Tier 1、Tier 2 規制、欧州では Euro 3、Euro 4 規制などが施行あるいは提案されている¹⁾。このような趨勢に対応するには、エンジン始動直後 (コールドスタート) の排出ガ

ス浄化特性向上が極めて重要な課題となる。これは、エンジン始動直後には排出ガスの熱の一部がエキゾーストマニフォールドに奪われ、排出ガス温度が低下するとともに、触媒コンバータ内の温度も低いいため排出ガス中の NO_x、HC、CO の浄化反応が生じにくいためである。浄化反応を促進させるために、エキゾーストマニフォールドを薄肉化しその熱容量を低下させることで、排出ガスを高温に保ったまま触媒コンバータに導く技術が実用化されている²⁾。エキゾーストマニフォールドの薄肉化はまた軽量化にも寄与する。上記方法を用いるための素材には優れた耐熱性が要求されるので、鋳物に代わってフェライト系ステンレス鋼の適用が拡大しつつある³⁾。一方、エキゾーストマニフォールドは多くの場合、限られた車体空

*平成14年4月9日原稿受付

間で納まるように複雑な形状に設計されるため、高い加工性が要求される。川崎製鉄は、耐熱性に重点を置いた高耐熱ステンレス鋼として R434LN2 (SUS444) を、また、加工性に重点を置いた高加工性ステンレス鋼として、R429EX を開発した⁴⁾。しかし、最近では、多くの車種でエキゾーストマニフォールド材に求められる耐熱性あるいは加工性の要求が厳しくなってきた。これにともない、両鋼の長所を兼ね備えたステンレス鋼、具体的には R434LN2 と同等の優れた耐熱性（高温強度、高温疲労特性および熱疲労特性）を有し、さらに R429EX と同等の優れた加工性を兼備するフェライト系ステンレス鋼の開発が強く求められていた。

川崎製鉄では、フェライト系ステンレス鋼の高温強度、耐酸化性および加工性について詳細に研究した結果、800 から 950°C のような高温では、R434LN2 同等の耐熱性（高温強度、高温疲労特性および熱疲労特性）を有し、室温では R429EX 同等の優れた加工性を兼備する新しいフェライト系ステンレス鋼 |RMH-1| を開発した。本報では開発で得られた知見について述べるとともに、RMH-1 の諸特性を紹介する。

2 供試材および実験方法

耐熱性の指標である熱疲労特性および高温疲労特性は、高温の 0.2% 降伏応力 (PS) を増加することにより向上できることが報告されている^{4,5)}。高温の 0.2%PS 向上には Mo の添加が有効であるが、室温での YS、TS が上昇し伸びが低下する。したがって R429EX に Mo を添加するだけでは、室温の加工性低下が問題となる。このような室温の加工性低下を補うために、低 Si 化に着目し、14%Cr 鋼を基本組成として、高温の 0.2%PS、耐酸化性 および加工性に及ぼす Mo と Si の影響を研究した。実験に用いた材料の化学成分範囲を **Table 1** に示す。高周波真空溶解炉で溶製した小型鋼塊を用いて熱間圧延、焼鈍、冷間圧延、焼鈍を行い、板厚 2 mm の冷間圧延鋼板を作製し、下記 (1)–(3) の試験に供した。また鍛造、焼鈍を行い中実丸棒試験片を作製し、(4) の熱疲労試験に供した。

次に工場で製造した開発鋼の板厚 2 mm の冷間圧延鋼板については、比較鋼の既存鋼 (R429EX, R434LN2) とともに下記 (1)、(2) および (3) の評価に加えて (5) のシエンク式高温疲労特性も評価した。

(1) 高温引張試験

JIS G0567 に準拠し、所定温度に到達してから 15 min 保持し、0.2%PS までは 0.3%/min、その後破断まで 8.3%/min の歪み速度の条件で、0.2%PS および TS を測定した。

(2) 耐酸化性試験

試験片形状は、板厚 2 mm、幅 20 mm、長さ 30 mm とした。実験に用いた材料は #400 まで研磨、脱脂し、950°C で 200 h 加熱処理した後の酸化増量と Mo および Si 量の関係を調べた。

工場で製造した冷間圧延鋼板については、研磨を行わず、脱脂後 800、850、900、950 および 1000°C において大気中 400 h 加熱処理後の酸化増量を測定した。

(3) 室温引張試験

JIS13 号 B 試験片を用い、引張速度 10 mm/min の条件で、YS、TS、El および ν 値を測定した。 ν 値は 15% 歪みを付加した後に求めた。これらの平均値は、圧延方向に対して、0°、

45°、90° 方向の特性を X_L 、 X_D 、 X_C で表示した時の (1) 式により求めた。

$$\text{平均 } X = (X_L + 2X_D + X_C)/4 \dots \dots \dots (1)$$

(4) 熱疲労試験

荷重制御により 450°C まで無荷重で昇温した α を熱膨張係数とすると、この温度まで自由熱膨張により α (450°C–室温) だけ素材は伸びているが、応力は負荷されていない。この状態を素材に負荷される歪みの原点とした。歪み検出には、標点間距離 15 mm の差動トランス式伸び計を用いた。100–800°C の熱サイクルを付加し、下記拘束率 (η) が 0.5 となるように油圧サーボ方式を用いて制御した。

$$\eta = \Delta\epsilon_1/\Delta\epsilon_2 = 0.5 \dots \dots \dots (2)$$

$$\Delta\epsilon_1 = \Delta\epsilon_2 - \Delta\epsilon_0 \dots \dots \dots (3)$$

ここで、

η : 拘束率

$\Delta\epsilon_1$: 全歪み範囲

$\Delta\epsilon_2$: 100–800°C 間の自由熱膨張相当の歪み

$\Delta\epsilon_0$: 伸び計が検出する見かけの歪み範囲

である。

(5) 高温疲労試験

シエンク式高温平面曲げ疲労試験機を用い、 $R = -1$ 、回転数を 1300 rpm の条件下で 800°C と 900°C の S-N 曲線を作成した。曲げ応力は、破損サイクル (Nf) に対して、Nf/2 のサイクル時点で測定された曲げモーメントを試験片の断面係数で除した値を用いた。

3 実験結果および考察

3.1 900°C の 0.2%PS に及ぼす Mo と Si の影響

900°C の 0.2%PS に及ぼす Mo と Si の影響を **Fig. 1** に示す。Mo を 1.5% までの範囲で添加すると、0.2%PS を著しく高める効果が認められたが、それ以上の添加では、飽和傾向を示した。藤田ら⁶⁾は 19%Cr-0.4%Nb 鋼の 950°C の 0.2%PS に及ぼす Mo の影響を調べ、1.5% 以上の添加で効果が飽和することを報告しており、本実験における Mo 添加も同様の挙動を示した。一方、Si の場合、その添加量によらず 0.2%PS はほとんど一定であった。

3.2 耐酸化性に及ぼす Mo と Si の影響

14%Cr フェライト系ステンレス鋼の酸化増量に及ぼす Mo の影響を **Fig. 2** に示す。Fe 主体の酸化物、すなわち異常酸化が発生している場合は、図中に * を併記した。14%Cr 鋼の 950°C の耐酸

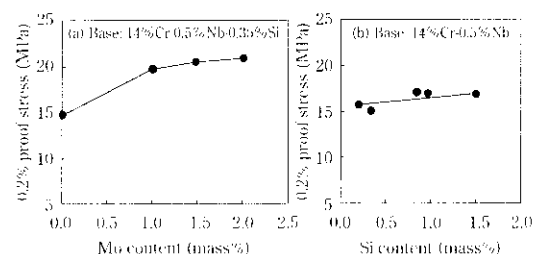


Fig. 1 Effect of (a) Mo and (b) Si contents on 0.2% proof stress at 900°C

Table 1 Chemical compositions of steels used

(mass%)						
C	Si	Mn	Cr	Mo	Nb	N
0.01	0.05–1.5	0.2	14	0–2	0.5	0.01

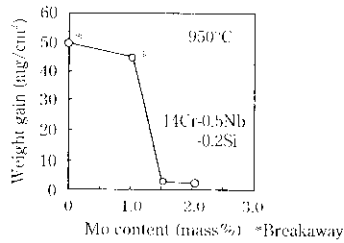


Fig. 2 Effect of Mo content on weight gain of 14%Cr-0.5%Nb-0.2%Si stainless steels by continuous heating at 950°C for 200 h in air

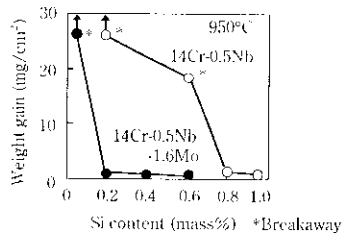


Fig. 3 Effect of Si content on weight gain of 14%Cr-0.5%Nb and 14%Cr-0.5%Nb-1.6%Mo stainless steels by continuous heating at 950°C for 200 h in air

化性向上には Mo の添加は著しく効果的であることが分かる。Mo 無添加鋼と 1.6%Mo 添加鋼の酸化増量に及ぼす Si の影響⁹⁾を Fig. 3 に示す。Mo 無添加鋼の場合、950°C の酸化試験で異常酸化を抑制するには、0.8% 以上の Si 添加が必要であるのに対して、1.6% Mo 添加鋼の場合は、0.2% 以上の Si 添加でよいことが明らかとなった。フェライト系ステンレス鋼の連続酸化試験における Cr および Si の影響は、これらの元素が一定量以上添加されると、Cr₂O₃ および SiO₂ などの保護性に優れた酸化皮膜が連続的に生成し、耐酸化性を向上させると考えられている¹⁰⁾。しかし、11%Cr 鋼に 4%Si を添加した場合¹¹⁾、あるいは 14%Cr 鋼に 1%Si を添加した場合¹²⁾のいずれの実験結果においても、明確な SiO₂ 皮膜の形成は認められていないにもかかわらず、異常酸化の抑制に Si が有効であるとの報告がされている。このように Si による耐酸化性向上機構は必ずしも明らかではない。一方、金属組織学的観点から、富士川ら¹³⁾は酸化試験中に組織の一部が γ 変態した場合、その部分から異常酸化が発生しやすく、耐酸化性への Si の影響は、保護皮膜説からではなく、フェライト組織の安定性から説明できると報告している。今回実験に供した成分系においても、連続的な Cr 酸化物は観察されたものの、連続的な Si 酸化物および Mo 酸化物は観察されなかった点、および Mo と Si はいずれも強力なフェライト生成元素である点を考慮すると、14%Cr ステンレス鋼へのこれら元素の添加は、高温での γ 相の生成を抑制しフェライト組織を安定化することで耐酸化性を向上させていると考えることもできる。すなわち、950°C の酸化試験で異常酸化を抑制するには、Mo 無添加鋼では 0.8% 以上の Si 添加が必要であるが、1.6%Mo 添加鋼では、0.2%Si のようなわずかな添加でよいという実験結果は、Si 保護皮膜説からの解釈ではなく、Mo 添加鋼では、より少ない Si 量でフェライト相が安定化するためという解釈である。しかし、Ti 添加の 18%Cr フェライト系ステンレス鋼において、Mo は常温で生成する不動態皮膜組成に影響し、その不動態皮膜がその後の耐酸化性に影響を与えるとの小林ら¹⁴⁾の報告も考慮すると、富士川らのフェライト組織安定化説に加え、不動態皮膜の緻密さなどの観点も含めた詳細な検討が必要であろう。

4 開発鋼の成分設計の考え方

以上の結果から、R429EX (0.9%Si) の Si は、耐酸化性向上に寄与しているものの、900°C の 0.2%PS にはほとんど寄与していないことが明らかになった。したがって、開発鋼の成分設計として、耐酸化性向上とともに、高温の 0.2%PS をも向上させる Mo を積極的に活用し、Si 量の低減を図り、14.5%Cr-0.3%Si-1.6%Mo-0.5%Nb を基本成分とした高耐熱・高加工性フェライト系ステンレス鋼 RMH-1 の開発にいたった。次章で、開発鋼の諸特性を既存鋼と比較して紹介する。

5 開発鋼 (RMH-1) の特性

5.1 化学成分と室温の機械的性質

開発鋼 (RMH-1) および既存鋼 (R429EX, R434LN2) の化学成分を Table 2 に示す。板厚 2 mm の冷間圧延鋼板の室温での機械的性質を Table 3 に示す。RMH-1 の YS, TS, El および r 値は R429EX と同等の値を示し、R434LN2 と比較すると強度は低く、伸びおよび r 値は高い。

直径 48.6 mm、板厚 2.0 mm の電縫管の機械的性質を Table 4 に示す。RMH-1 の電縫管の YS, TS, および El は、R429EX と同等の値を示した。

5.2 高温特性

800 および 900°C の 0.2%PS および TS を Fig. 4 に示す。RMH-

Table 2 Chemical compositions of RMH-1, R429EX, and R434LN2 (mass%)

	C	Si	Mn	Cr	Mo	Nb
RMH-1	0.004	0.34	0.18	14.5	1.6	0.46
R429EX	0.008	0.86	0.37	14.6	—	0.44
R434LN2	0.005	0.28	0.16	18.7	1.8	0.34

Table 3 Mechanical properties of RMH-1, R429EX, and R434LN2

	Direction	YS (MPa)	TS (MPa)	El (%)	r
RMH-1	L	307	474	37	1.6
	D	330	500	31	1.1
	C	320	478	36	2.1
	Average	322	488	34	1.5
R429EX	L	308	483	36	1.5
	D	337	511	32	1.1
	C	330	495	34	2.0
	Average	328	500	33	1.4
R434LN2	L	366	518	33	1.2
	D	400	543	29	0.9
	C	390	528	32	1.6
	Average	389	533	31	1.2

Sheet thickness: 2.0 mm

Table 4 Mechanical properties of ERW pipes according to JIS H1

	YS (MPa)	TS (MPa)	El (%)
RMH-1	487	512	51
R429EX	491	531	49

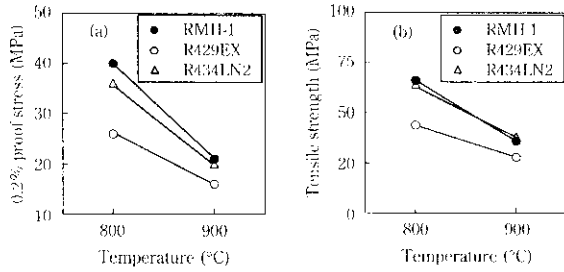


Fig. 4 High-temperature strength: (a) 0.2% proof stress (b) tensile strength

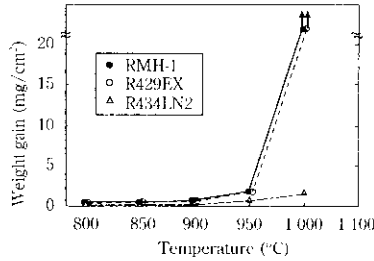


Fig. 5 Oxidation test results of RMH-1, R429EX, and R434LN2 between 800°C and 1000°C for 400 h in air

1 は R429EX よりも高い高温強度を有し、R434LN2 と同等の値を示した。

800、850、900、950 および 1000°C で 400 h 大気中で加熱処理後の酸化増量を Fig. 5 に示す。RMH-1 は、R429EX と同等の良好な耐酸化性を示した。

800 および 900°C の S-N 曲線を Fig. 6 に示す。RMH-1 の 10^7 疲労限は R429EX より高く、R434LN2 と同等の値を示した。

熱疲労試験結果を Fig. 7 に示す。RMH-1 は R429EX、R434LN2 よりも優れた寿命を示した。

6 結 言

近年の自動車排出ガス規制強化にともなって、ステンレス鋼の使

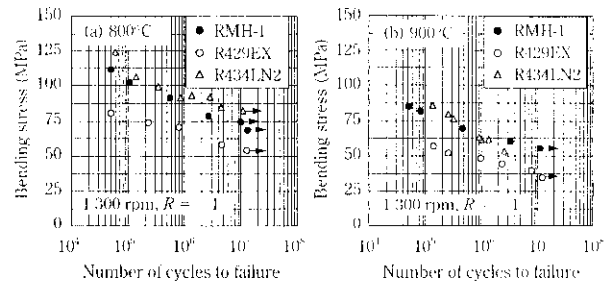


Fig. 6 S-N curves of RMH-1, R429EX, and R434LN2: (a) 800°C, (b) 900°C

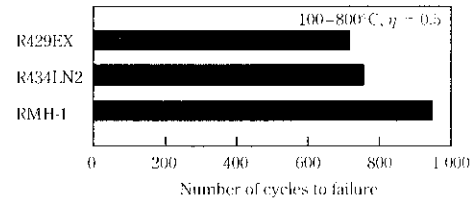


Fig. 7 Comparison of thermal fatigue life between RMH-1 and conventional stainless steels

用環境はますます苛酷なものになりつつある。そのため、特にエキゾーストマニフォールド、フロントパイプ、触媒外筒材などに代表されるような高温環境用途として、優れた耐熱性と優れた加工性を有するステンレス鋼の開発が強く求められていた。このような要求にこたえるため、耐熱性と加工性に及ぼす Mo と Si の影響を詳細に研究し、Mo の有効性を最大限に活用する成分設計によって、従来の高耐熱エキゾーストマニフォールド材である R434LN2 (SUS444) 同等の優れた耐熱性（高温強度、高温疲労および熱疲労特性）と高加工性エキゾーストマニフォールド材である R429EX と同等の優れた加工性を兼備する新しいフェライト系ステンレス鋼 (RMH-1) の開発に成功した。今後も世界各国において、排出ガス規制が強化されていく趨勢にある。これらの規制強化に適合できる高耐熱・高加工性ステンレス鋼 RMH-1 の採用が一層拡大し、環境浄化に貢献していくものと期待される。

参 考 文 献

- 成澤和幸：自動車技術，**55**(2001)9, 4
- 本間正幸：自動車技術，**43**(1989)9, 55
- 久松定興：ステンレス，(1995)9, 10
- 宮崎 淳，平澤淳一郎，古君 修：自動車技術，**55**(2001)10, 25
- 川崎製鉄(株)：「川鉄の自動車用ステンレス鋼板」，製品カタログ，(2001)
- 平川賢爾，時政勝行：鉄と鋼，**4**(1977), S255
- 奥 学，中村定幸，平松直人，植松美博：日新製鋼技報，**66**(1992), 37
- 藤田展弘：新日鉄技報，(1999)371, 30
- 宮崎 淳，平澤淳一郎，古君 修：材料とプロセス，**15**(2002)3, 551
- 富士川尚男：鉄と鋼，**70**(1984)11, 41
- 川崎龍夫，佐藤信二，小野 寛，大橋延夫：川崎製鉄技報，**8**(1976), 437
- 奥 学，中村定幸，平松直人，植松美博：日新製鋼技報，**74**(1996), 26
- 富士川尚男，村山順一郎，藤野允克：鉄と鋼，**69**(1983)6, 172
- 小林 裕，藤原最仁：材料と環境，**43**(1994)11, 640