

触媒担体用耐酸化性ステンレス鋼「R20-5USR」^{*1}

蓮野 貞夫^{*2} 佐藤 進^{*3}

Oxidation Resistant Stainless Steel "R20-5USR" for Metallic Substrate of Automotive Catalytic Converter

Sadao Hasuno Susumu Satoh

1 はじめに

自動車排気ガス浄化対策に使用される触媒コンバーターでは Pt, Rh などの貴金属触媒をハニカム状担体に保持する。

ステンレス溶製の担体では、熱容量が小さいのでエンジン始動時から触媒が有效地に働き、またセラミック製担体に比べて熱衝撃特性に優れかつ担体自身の断面積が小さいので排気抵抗が小さいことなどの特徴がある。最近ではエンジン直下へコンバーターを設置される例も増加し、ハニカム担体にはさらに優れた高温特性が要求されている。

当社の触媒担体用ステンレス鋼は耐酸化性が特に優れておりこのような厳しい使用環境にも対応できるものと期待されている。

2 優れた耐酸化性と高い高温強度

2.1 優れた特徴を引き出す添加物と材質

メタル触媒担体には耐酸化性に優れる 20%Cr-5%Al のフェライト系ステンレス鋼が使用されており、当社開発の R20-5USR の代表

成分を Table 1 に示す。R20-5USR では韌性改善のために極低 C, N 化し、また耐酸化性向上のために希土類元素のうち特に La を選択添加しさらに Zr を添加している。

高温における物理的・電気的性質を Table 2 に示す。20%Cr-5%Al 鋼は古くは電熱線に開発し利用されたことからも分かるように電気抵抗が SUS304 に比べて約 2 倍と大きいのが特徴で同時に熱膨張率が小さく高温用途に適した素材といえる。

高温強度を Fig. 1 に示す。オーステナイト系耐熱鋼の 25%Cr-20%Ni 鋼に比べると高温強度は低いもののフェライト系ステンレス鋼の中では 500°C までは比較的高い強度を有する。

2.2 耐酸化性のメカニズム

触媒担体に使用するには高温での耐酸化性が最も重要な特性で、特に素材箔が薄くなるほどその重要性は増大する。当社では 20%Cr-5%Al 鋼の耐酸化性を向上させるため希土類元素である La, Ce の添加効果の差異を把握し La 単独添加による R20-5SR を開発した²⁾。さらに、耐酸化性を向上させるため La 添加に加え、Zr 添加が有効であることを明らかにし、現在では R20-5SR^{3), 4)} を製造している。

触媒担体に使用される 50 μm 以下の箔になると、20%Cr-5%Al 鋼

Table 1 An example of chemical compositions

	C	Si	Mn	Al	Cr	La	Zr	(mass%) N
Specification	≤0.015	≤1.0	≤1.0	5.0~6.0	19~21	0.06~0.12		
Representative example	0.005	0.13	0.10	5.7	20.1	0.10	0.05	0.0042

Table 2 Physical and electrical properties of R20-5USR

Temperature (°C)	Electrical resistivity ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)	Coefficient of thermal expansion ($10^{-6}/^\circ\text{C}$)	Heat capacity ($10^3 \text{ J/kg} \cdot {}^\circ\text{C}$)	Thermal diffusivity (cm^2/s)	Thermal conductivity ($10^3 \text{ W/m} \cdot {}^\circ\text{C}$)
25	142	11	0.42	0.036	0.016
100	143	12	—	—	—
300	146	12	—	—	—
600	154	13	0.59	0.039	0.023
900	159	14	0.63	0.048	0.032
1 200	—	15	0.67	0.055	0.037

^{*1} 平成11年10月5日原稿受付^{*2} ステンレス・特殊鋼セクター室 主査(課長)^{*3} 技術研究所 ステンレス鋼研究部門長・工博

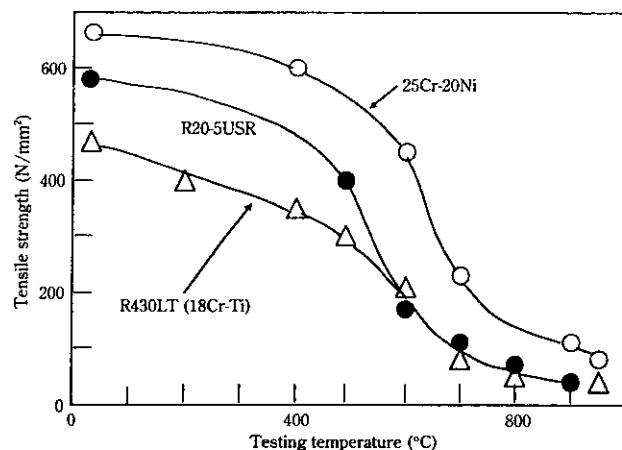


Fig. 1 Tensile strength at elevated temperatures

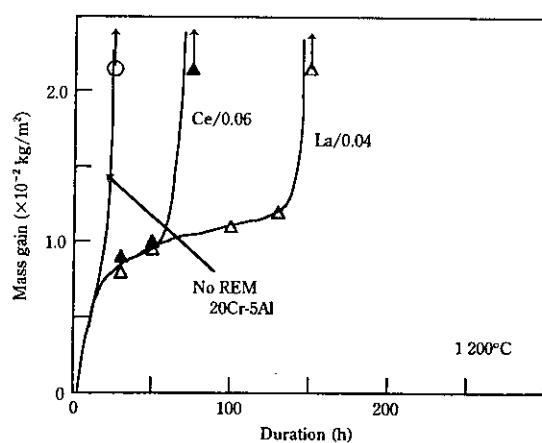


Fig. 3 Effect of La and Ce on the oxidation behavior of 20Cr-5Al steel foils with a thickness of 50 μm

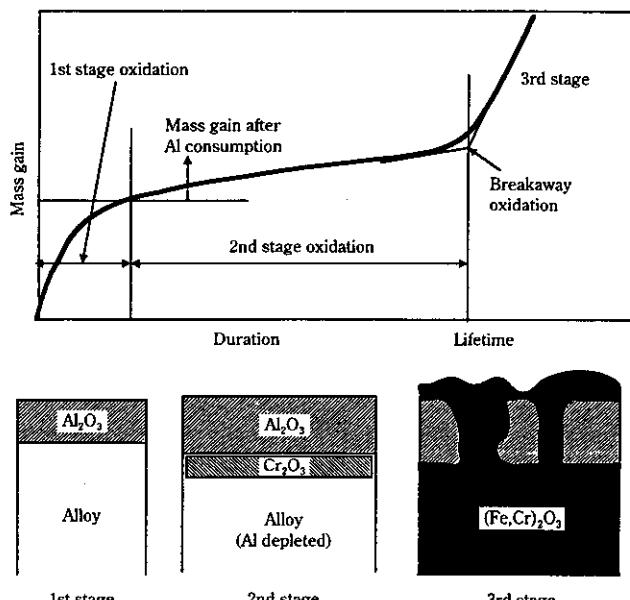


Fig. 2 Schematic illustration for oxidation behavior of 20Cr-5Al steel foil

の場合、Fig. 2 に示すように、 Al_2O_3 皮膜が成長する第 1 段階の酸化が生じ箔中の Al がすべて酸化消耗した後、 Al_2O_3 皮膜と下地合金との間に Cr_2O_3 が成長する第 2 段階に移行し表面は緑色を呈す。続いて Fe 酸化物の生成が始まる第 3 段階に入ると酸化增量が急激に増大し外観は黒色に変化し酸化寿命を迎える。箔では以上のような機構で酸化が進み酸化寿命が決定されるため耐酸化性を向上させるには、第 1 段階での Al の枯渇時間を長くするか第 2 段階での Cr_2O_3 生成速度を抑える方法を考えられる。しかし、Al の增量は素材を著しく脆化させるため 5% がほぼ限界でこれ以上多くの增量は見込めない。一方、 Cr_2O_3 は Al_2O_3 皮膜の下に生成され、酸化に必要な酸素の供給は Al_2O_3 皮膜を通して供給されているのでこれを抑制すれば第 2 段階を長くし耐酸化性が向上する。Fig. 3 に 20%Cr-5%Al 鋼の耐酸化性におよぼす希土類元素 La, Ce 添加の影響¹¹⁾ を

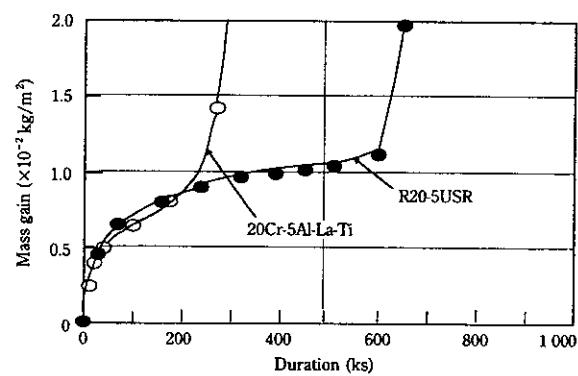


Fig. 4 Oxidation behavior of R20-5USR foil and 20Cr-5Al-La-Ti steel foil with a thickness of 50 μm under condition of 1200°C in air

示す。同じ希土類であっても La の方が耐酸化性の向上に効果的であることが分かる。さらに、La 添加の効果を向上させる微量添加元素の検討を行った結果、Zr の微量添加が有効であることが明らかになり、R20-5USR では Table 1 に示した La, Zr 複合添加を実施している。

Fig. 4 に R20-5USR と La 単独添加材の耐酸化を示す。La, Zr 複合添加により寿命は約 3 倍に延長されている。このような微量元素添加による耐酸化性の向上は特に Al_2O_3 皮膜中の酸素の拡散抑制の結果と推定され、La, Zr の Al_2O_3 粒界への濃化が確認されている¹²⁾。

3 今後の利用

当社開発の触媒担体用 R20-5USR は La と Zr の複合添加により 20%Cr-5%Al 鋼の中でも特に優れた耐酸化性を有する。すでに多くの使用実績から高い耐酸化性の評価を頂戴しているが、ステンレス触媒担体では、箔がさらに薄く、使用環境もより厳しくなる傾向にあり、R20-5USR の優れた特性がさらに発揮されるものと期待される。

参考文献

- 1) 石井和秀, 川崎龍夫: 日本国金属学会誌, 56(1992)7, 854-862
- 2) 川崎龍夫, 石井和秀, 松崎 実, 三田裕弘, 広橋順一郎: 日本国金属学会会報, 32(1993)6, 426-428
- 3) 清水 寛, 河野雅昭, 吉岡啓一: 川崎製鉄技報, 25(1993)2, 119-123
- 4) 石井和秀, 河野雅昭, 佐藤 進: 川崎製鉄技報, 30(1998)2, 104-108
- 5) K. Ishii, M. Kohno, S. Ishikawa, and S. Satoh: *Mat. Trans. JIM*, 39(1998), 1040-1045

<問い合わせ先>

千葉製鉄所 管理部・ステンレス管理室
〒260-0835 千葉市中央区川崎町1番地
TEL 043(262)2587 FAX 043(262)2980