

ディーゼル車触媒担体用高耐酸化性 ステンレス鋼箔「JFE18-3USR」の開発

太田裕樹¹⁾ 清水 寛²⁾ 河野雅昭³⁾
福田國夫¹⁾ 石井和秀^{**}

1. はじめに

ディーゼル車は、ガソリン車に比べ燃費に優れる一方、排ガス中に PM (Particulate Matter) と呼ばれる粒子状物質が含まれたり、空気過剰雰囲気中で燃焼するため NO_x の還元が難しいなど、環境面での問題がある。このため、酸化触媒やパティキュレートフィルタ、あるいは尿素 SCR (Selective Catalytic Reduction) 等の排ガス浄化装置の装着が必要である。ガソリン車とディーゼル車の排ガス浄化システムを比較して図 1 に示す。浄化装置内にはハニカム (蜂の巣) 形状の担体やフィルタが装着されており、必要に応じて表面に白金・ロジウムなどの貴金属触媒等を担持させる。担体やフィルタ

の素材としては、コーディエライト (2MgO·2Al₂O₃·5SiO₂) を押し焼結したセラミック担体が主として使用されてきているが、トラック等で大型の触媒コンバータが必要となる場合、セラミックの押し出しが困難となり、製造性の面でメタル担体の方が有利である。メタルの場合、平らな箔と波状の箔とを交互に重ね合わせることでハニカム構造を形成させる⁽¹⁾ ため、大型化が容易である。なお、ディーゼル車では、排ガスの温度がガソリン車に比べて低いため、ガソリン車用触媒担体ほどの耐酸化性は要求されない。このため、ガソリン車で多く使用される 20%Cr-5%Al ステンレス鋼に比べ、耐酸化性には劣るが製造性に優れる SUH21 (18%Cr-3%Al) ステンレス鋼箔が使用され始めているが、既存鋼では耐熱性が十分でないという問題があった。

3%以上 Al を含有する Cr-Al ステンレス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皮膜が生成する。高 Cr-高 Al 鋼では、これが保護皮膜となり優れた耐酸化性を示す。しかし、純粋な高 Cr-高 Al ステンレスに生成するアルミナ皮膜は、下地となる素地鋼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十分に機能しない。このため実用鋼では、微量の REM (Rare Earth Metal, 希土類元素) や、Ti や Zr といった酸素活性元素を添加してアルミナの密着性を向上させている⁽²⁾⁻⁽⁴⁾。また、特に箔厚を 50 ミクロン以下に薄くする場合、表面積に対する体積の割合が小さく、箔中に存在する Al の量が少なくなるため、耐剥離性に加え酸化速度の低減が重要となる。

本開発鋼は、各種 REM 元素が酸化速度に及ぼす影響を明らかにしたうえで⁽⁵⁾⁽⁶⁾、La と Zr の複合添加により酸化速度が大きく低減することを見出し⁽⁷⁾⁽⁸⁾ 製品化に至ったものである。以下、本鋼での耐酸化性向上技術について述べる。

2. 高耐酸化性に向けた合金設計

(1) 高 Cr-高 Al 鋼の酸化挙動

高 Cr-高 Al 鋼の酸化挙動の模式図を図 2 に示す⁽⁸⁾。添加

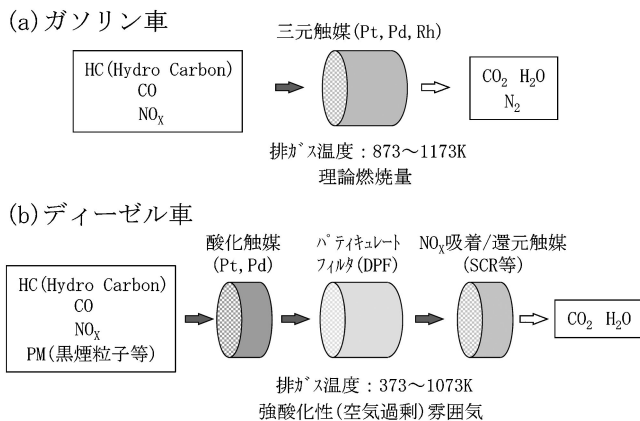


図 1 ガソリン車とディーゼル車の排ガス浄化システム例の比較。

* JFE スチール株式会社
スチール研究所ステンレス鋼研究部: 1) 主任研究員
ステンレスセクター部: 2) 主任部員
西日本製鉄所商品技術部: 3) 主任部員

** JFE テクノリサーチ株式会社 知的財産事業部: 主査
Development of Stainless Steel Foil with Excellent Heat Resistance Used for Catalytic System for Diesel Engines 'JFE-18-3USR'; Hiroki Ota, Hiroshi Shimizu, Masaaki Kohno, Kunio Fukuda, Hidekazu Ishii (JFE Steel Corporation)
2012年10月31日受理

元素であるCr, Al および素地であるFeと酸素との親和力の差により、酸化は次の3段階で進行する⁽⁸⁾。(1)第1段階：鋼板表面にアルミナ皮膜が形成する。箔の色は灰色である。酸素がアルミナ皮膜中を内方に拡散して、アルミナ皮膜/素地鋼界面で新たなアルミナが生成し、皮膜の成長速度は放物線則に従う。箔中のAlが全てアルミナになった時点でこの段階が終わる。(2)第2段階：酸素がアルミナ皮膜中を内方に拡散して、アルミナ/素地鋼界面でクロミア(Cr_2O_3)皮膜が生成する。箔の色はクロミアの緑色になる。この段階では、アルミナ皮膜の厚さが一定で、皮膜中を拡散する酸素量が一定であるため直線則に従って酸化が進行する。(3)第3段階：箔中のCr濃度が低下し、鉄の酸化が起こるようになる。アルミナ皮膜およびクロミア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(ブレイクアウェイ酸化)。箔の色は黒色に変化し、酸化物は壊れやすくなるものとなる。

(2) 微量元素添加による耐酸化性の向上

50ミクロン厚の20%Cr-5%Al鋼箔に各種のREM元素を添加し、酸化の第1段階継続時間への影響を調べた結果を図3に示す。La, Y, Nd, Sm等を0.02at%以上添加することにより、酸化速度が低減して箔中のAlが枯渇するまでの時間が大幅に伸びることがわかる。これらの元素の中では、La, Ceといった元素が原料価格という点で経済的であるが、両者の性能を比較するとLaを添加した場合の方が耐酸化性が優れるのがわかる。また、Ceを添加した場合には第2段階での耐酸化性をかえって低下させることがわかっている⁽⁹⁾。従来は、これらの元素を添加する場合、ミッシュメタルと呼ばれるREM鉱石の中間精錬品(組成：約50%Ce-30%La)が利用されていたが、本開発鋼では、希土類元素としてLaを選択し、これを単独で適正量(0.08%(0.03at%))添加することで耐酸化性を改善している。

さらなる耐酸化性の向上を目的に、酸素との親和力が強く酸素の拡散速度に影響を与える可能性のある、TiおよびZrをLaに加え複合的に添加することを検討した。これらの元素を添加した場合の酸化の第1段階継続時間への影響を図

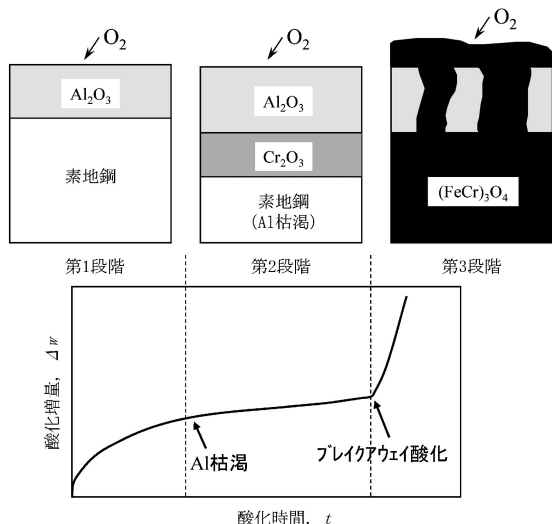


図2 20%Cr-5%Al鋼の酸化挙動を示す模式図⁽⁸⁾。

4に示す。Tiを添加した場合、添加量が増えるのにも関わらず鋼中のAlが枯渇するまでの時間が短くなるが、Zrの場合、特定(0.03~0.07%)の量を添加することにより酸化速度が低減してAlが枯渇するまでの時間が長くなるのがわかる。これらの知見を元に本開発鋼では、0.08%La-0.03%Zrを複合的に添加し耐酸化性を大きく改善している。

(3) La, Zr 微量添加による耐酸化性向上機構

図5に数種の元素を添加した20%Cr-5%Al鋼箔を酸化試験後、表面のアルミナ皮膜中の粒界近傍において、TEM-EDXを用いてナノオーダーでの元素分析を行った結果を示す⁽⁸⁾。いずれの試料においてもアルミナの粒界へのLa濃化が確認できる。さらにZrを添加した箔では、粒界へのZrの濃化も確認できた。これに対し、Tiの濃化はほとんど認められなかった。LaやZrは、アルミナの粒界に濃化することにより、アルミナ皮膜中の粒界を通じた酸素の内方への拡散速度を減少させ、酸化速度を低減させていると考えられている⁽⁹⁾。本開発鋼の優れた耐酸化性は、LaおよびZrの複合添加により、アルミナ皮膜およびクロミア皮膜の成長速度が大幅に低減したことにより実現されている。

3. 開発鋼の特性

ディーゼル車用触媒担体に用いられている従来の18%Cr-

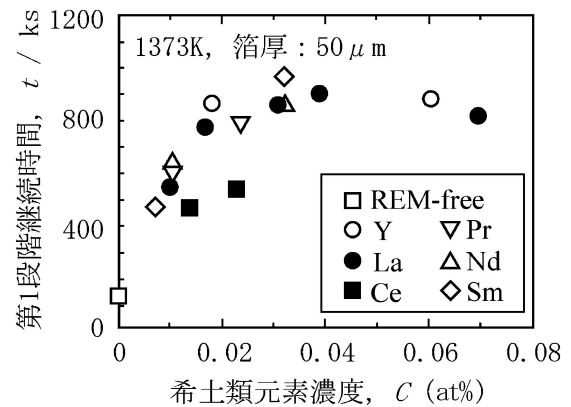


図3 20%Cr-5%鋼箔の大気中酸化試験における第1段階継続時間に及ぼす希土類元素添加の影響⁽⁹⁾。

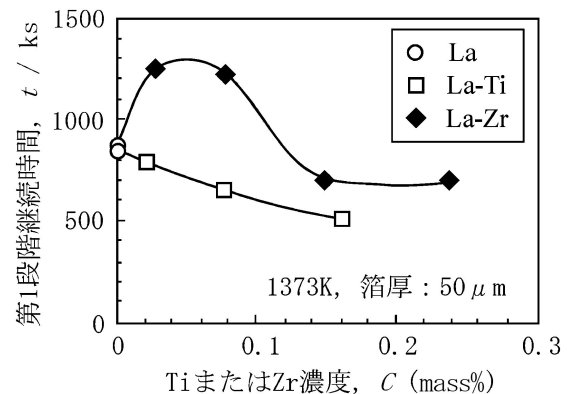


図4 20%Cr-5%鋼箔の大気中酸化試験における第1段階継続時間に及ぼすTi, Zr添加の影響⁽⁸⁾。

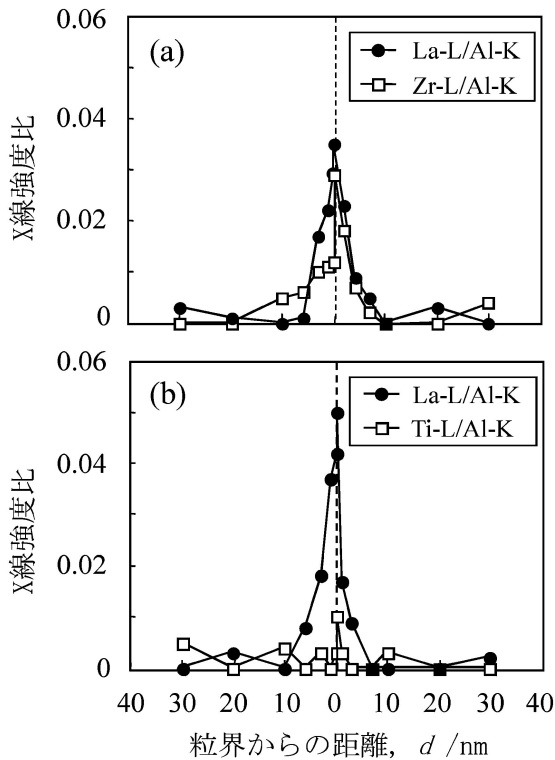


図5 TEM-EDX分析により求めた20%Cr-5%鋼箔表面のアルミナ皮膜中の粒界近傍での元素偏析。(a) 0.12%La-0.03%Zr添加鋼, (b) 0.08%La-0.08%Ti添加鋼, 酸化条件: 大気中, 1473 K, 7.2 ks⁽⁸⁾.

3%Al鋼と開発鋼(JFE18-3USR)の化学成分を比較して表1に示す。開発鋼では、アルミナ皮膜やクロミア皮膜の成長速度の抑制効果が期待されないTiの添加を止め、代わりに適量のLaとZrを添加している。担体箔の寿命安定化には、鋼中のAlが消費されるまでの時間を長くすることが重要であり、これらの微量添加元素が大きな役割を果たしている。

開発鋼の適用例を図6に、また、開発鋼の耐酸化特性を代表的なオーステナイト系ステンレス鋼と比較して図7に示す。図中には、ガソリン車触媒担体用箔材JFE20-5USR(20%Cr-5%Al)材の結果も併記した。本開発鋼が、1273 K以下の広い温度範囲において優れた耐酸化性を有することがわかる。

4. ま と め

微量のLaおよびZrを複合的に添加することにより、優れた耐酸化性をもたせたディーゼル車触媒担体用高Cr-高Alステンレス箔での適用技術、性能について紹介した。開発鋼は、その高い耐酸化性が評価されて、大型トラック等に広く採用されている。

今後、排ガスに関する規制は益々厳しくされる傾向にある。日本では2014年から、いわゆるノンロード規制が強化され、自動車以外の建機、農機等の車両においても触媒担体が搭載されることになる。メタルハニカム材への需要は今後も高いことが予想され、本鋼が環境対策の1つとして貢献することが大きく期待される。

表1 開発鋼および従来鋼の主な化学成分(mass%)。

鋼種名	Cr	Al	La	Zr	Ti
JFE18-3USR	18.0	3.3	0.08	0.03	—
従来鋼	18.0	3.0	—	—	0.16

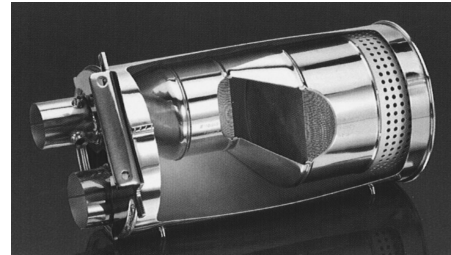


図6 ディーゼル車用排ガス浄化システムの例⁽¹⁰⁾.

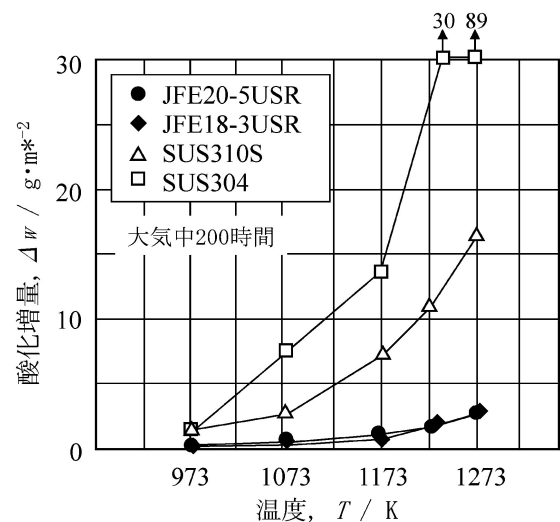


図7 開発鋼の耐酸化性⁽¹¹⁾.

5. 特 許

国内: 特許4604446をはじめ6件出願, 内2件登録
 国外: PCT/JP2001/05384(米国, 欧州, 韓国に出願).

文 献

- (1) 福田國夫, 石井和秀: ふえらむ, **12**(2007), 585-590.
- (2) 根本力男: 日本金属学会報, **18**(1979), 192-200.
- (3) 斎藤安俊: 鉄と鋼, **65**(1979), 747-771.
- (4) 本間禎一: 日本金属学会報, **24**(1985), 126-131.
- (5) 石井和秀, 川崎龍夫: 日本金属学会誌, **56**(1992), 854-862.
- (6) 川崎龍夫, 石井和秀, 松崎 実, 三田裕弘, 広瀬順一郎: 日本金属学会報, **32**(1993), 426-428.
- (7) 清水 寛, 河野雅昭, 吉岡啓一: 川崎製鉄技報, **25**(1993), 119-123.
- (8) 石井和秀, 河野雅昭, 佐藤 進: 川崎製鉄技報, **30**(1998), 104-108.
- (9) K. Ishii, M. Kohno, S. Ishikawa and S. Satoh: Mater. Trans., JIM, **38**(1997), 787-792.
- (10) EMITEC GmbH 製品カタログ.
- (11) JFE スチール株式会社製品カタログ.