

高耐酸化性20%Cr-5%Al-La-Zr鋼 「R20-5USR」の開発*

川崎製鉄技報
25 (1993) 2, 119-123

Development of 20%Cr-5%Al-La-Zr Steel “R20-5USR” with Excellent Oxidation Resistance at High Temperature



清水 寛

Hiroshi Shimizu
鉄鋼研究所 薄板研究
部ステンレス鋼研究室
主任研究員(掛長)



河野 雅昭

Masaaki Kouno
鉄鋼研究所 薄板研究
部ステンレス鋼研究室



吉岡 啓一

Keiichi Yoshioka
鉄鋼研究所 鋼材研究
部鋼管研究室長(部長
補)・工博**

要旨

高温で使用される触媒コンバーター用メタルハニカム材として、耐酸化性に優れたフェライト系ステンレス鋼の開発を目的とし、20%Cr-5%Al鋼の耐酸化性と熱間圧延板の靱性に及ぼすLaおよびZrの影響を検討した。その結果、LaとZrを複合で適量添加した鋼は、Laを単独で、あるいはLaとTiを複合で添加した鋼をしるぐ優れた耐酸化性を示すことがわかった。また、熱間圧延板の靱性は原子比で表した $Zr/(C+N)$ が約1となるZr量の添加で最も改善されることがわかった。以上の結果に基づき RIVER LITE 20-5USR (20%Cr-5%Al-La-Zr鋼)を開発した。本鋼は従来材に対し約3倍の酸化寿命を有し、製造性にも優れている。

Synopsis:

To develop a stainless steel with excellent oxidation resistance for the metallic substrate of the catalytic converter, influences of La and Zr on the oxidation resistance of 20%Cr-5%Al steel foil and toughness of the hot-rolled sheet of the steel were investigated. La addition combined with Zr increases the oxidation resistance of the steel foil more than La sole addition or La addition combined with Ti, and the Zr addition equal to 1 at $Zr/(C+N)$ in the atomic percent ratio improves the toughness of the hot-rolled sheet of 20%Cr-5%Al-La steel. The newly developed stainless steel, RIVER LITE 20-5USR (20%Cr-5%Al-La-Zr steel) has more excellent oxidation resistance at high temperature compared with conventional steel.

1 緒 言

自動車触媒コンバーターの担体用材料としては従来よりセラミックスが使用されてきた。しかし、1985年にドイツではじめてFe-Cr-Al系合金の箔を使用したメタルハニカムが触媒担体として自動車に搭載された¹⁾。国内では1988年に日産自動車(株)が同様のステンレス鋼箔を採用した²⁾のをかわきりに他の自動車メーカーも採用を始め、現在ではほとんどのメーカーが一車種以上に搭載している。

メタルハニカムに使用されるFe-Cr-Al系合金は古くから耐酸化性に優れた材料として知られており、また希土類元素の添加が耐酸化性向上に対して有効であると報告されてきた³⁻⁶⁾。当社においては、早くから20%Cr-5%Al鋼(以下20Cr-5Al鋼と略す)の耐酸化性に及ぼす希土類元素の影響について検討を行っており、中でもLaの添加が最も有効であるとの知見⁷⁾を基にRIVER LITE 20-5SR (20Cr-5Al-La-Ti鋼)を開発した⁸⁻¹⁰⁾。この材料は、すでにPhoto 1に示す触媒担体として日産自動車(株)をはじめ多くの自動車、オートバイメーカーに採用されている。

地球環境保護の立場から排ガス規制がさらに強化されようとしているが、これに対応するにはまずエンジン始動時から排ガスを浄化

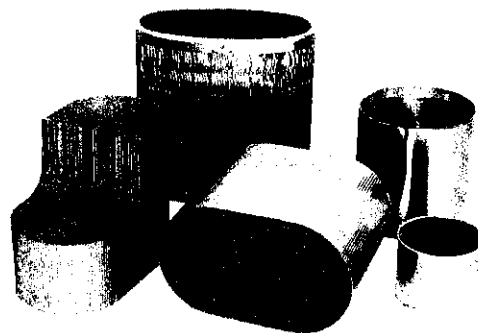


Photo 1 Metallic substrates for catalytic converters

する必要がある。そのためには、触媒コンバーターを従来の床下部位からよりエンジンに近い高温部位に設置することが必要となる。このような理由から、現在、高温部位での使用に適する耐酸化性に優れた材料の開発が望まれている。

また、耐酸化性に優れたFe-Cr-Al合金は一般に脆い材料であるため、製造工程において歩留りが低い。したがって、耐酸化性の向

* 平成5年2月4日原稿受付

** 前鉄鋼研究所薄板研究部ステンレス研究室長

Table 1 Chemical compositions of experimental heats

(mass %)

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Al	La	Zr	Ti	N
Base steel	0.006	0.12	0.10	0.025	0.002	20	5.7	Tr.	Tr.	Tr.	0.005
La and/or Zr added steels	0.006 ~0.014	0.10 ~0.14	0.09 ~0.11	0.021 ~0.026	<0.005	19.5 ~20.5	5.5 ~5.9	Tr. ~0.11	Tr. ~0.5	Tr.	0.003 ~0.008
La and Ti added steel (R20-5SR)	0.007	0.15	0.10	0.025	0.003	20	5.4	0.06	Tr.	0.07	0.004

上に際しては材料の靱性を低下させないことが不可欠である。

著者らは、20 Cr-5 Al 鋼の耐酸化性および熱間圧延板の靱性に及ぼす La および Zr の影響を検討した。その結果、従来の 20 Cr-5 Al 鋼の約 3 倍の酸化寿命を有しかつ製造性も優れた材料として RIVER LITE 20-5 USR (20 Cr-5 Al-La-Zr 鋼) 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、RIVER LITE 20-5 USR の特性を紹介する。

2 耐酸化性と靱性に及ぼす La および Zr の影響

2.1 実験方法

供試材は 20 Cr-5 Al 鋼を基本組成鋼とし、La および Zr の量を変化させた鋼である。Table 1 に化学組成を示す。表中の La と Ti の複合添加材は Photo 1 に示したメタルハニカムに使用されている R 20-5 SR と同等材である。これらの鋼は高周波真空溶解炉にて 10 kg の鋼塊に鋳造され、Fig. 1 に示す工程で 3 mm 厚の熱間圧延板および 50 μ m 厚の光輝焼鈍箔とした。

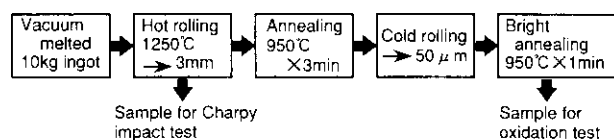


Fig. 1 Experimental procedure for sample preparation

酸化試験は、短辺側に ϕ 2 mm の穴をあけた幅 20 mm、長さ 30 mm の短冊状試験片を 1200°C の管状電気炉に吊り下げ、大気開放で行った。また、質量測定は一定時間加熱保持後に取り出して行い、積算加熱とした。

川崎ら¹⁴⁾によると、20 Cr-5 Al 鋼箔の酸化は、(1)合金中の Al が放物線則にしたがって酸化する第 1 段階、(2) Al の枯渇後 Cr が直線則にしたがって酸化する第 2 段階、(3) 急激な質量増加を伴い合金中の Cr や Fe がすべて酸化物となる第 3 段階 (breakaway 酸化)、の三段階で進行する。これを模式図化すると Fig. 2 のようになる。メタルハニカムの場合、酸化が第 3 段階の breakaway 酸化まで進行すると箔全体が脆い酸化物となって破損してしまう。したがって、素材箔の寿命は第 3 段階の酸化が起こり始める時点となる。本報ではこの酸化が始まるまでの時間を酸化寿命と定義し、耐酸化性評価の指標とした。また、合金箔中の Al 量がすべて酸化され Al_2O_3 になったときの理論質量増加量を求め、酸化曲線がその値に達したときを第 1 段階から第 2 段階に移行する時点と定義し、第 1 段階と第 2 段階の酸化時間をそれぞれ求めた。

熱間圧延板の靱性はシャルピー試験により評価した。試験片は

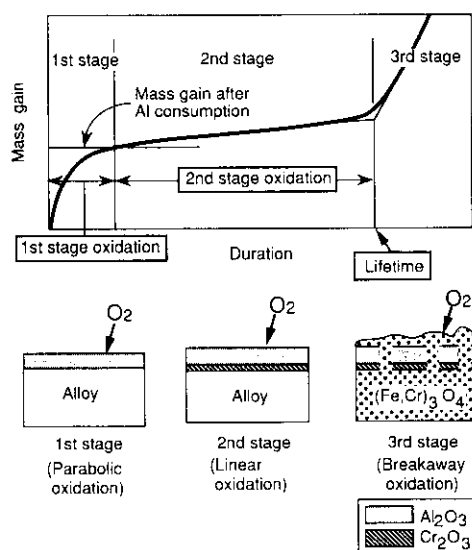


Fig. 2 Schematic representation of oxidation behavior of 20 Cr-5Al steel foil

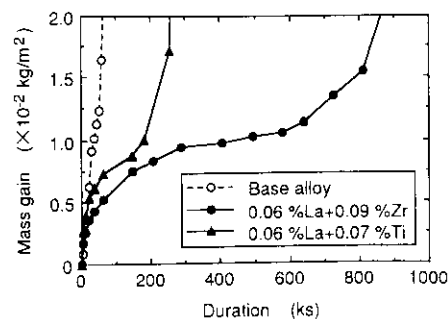
JIS 4 号、幅 3 mm のサブサイズであり、長手方向が圧延方向となるように加工した。試験は 0~200°C の温度範囲で行った。

また、靱性と合金中の析出物との対応を検討するため、電解抽出法により熱間圧延板の残さを採取した。析出物の種類は X 線回折により同定した。また析出物の量は化学分析による元素量と析出物の同定結果から算出した。

2.2 実験結果および考察

2.2.1 耐酸化性

Fig. 3 に、基本組成である 20 Cr-5 Al 鋼、La と Zr を複合で添加した鋼および従来材である La と Ti を複合で添加した鋼の箔の

Fig. 3 Oxidation behavior of 20Cr-5Al steel foil, La+Zr added steel foil, and La+Ti added steel foil (thickness 50 μ m, oxidized at 1200°C in air)

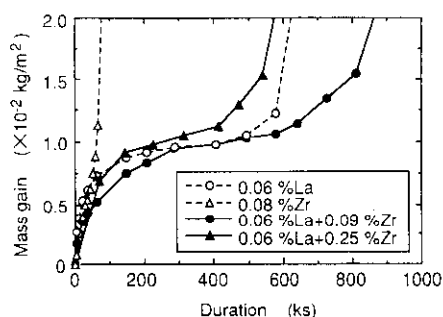


Fig. 4 Effect of La and/or Zr additions on oxidation behavior of 20Cr-5Al steel foils (thickness 50 μ m, oxidized at 1200°C in air)

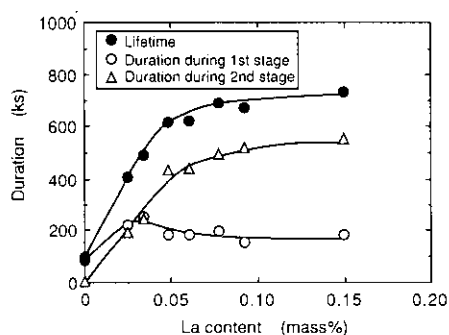


Fig. 5 Effect of La content on duration during 1st and 2nd stages and on lifetime of 20Cr-5Al-0.08Zr steel foil (thickness 50 μ m, oxidized at 1200°C in air)

1200°C 大気中での酸化曲線を示す。基本鋼は短時間で質量増加量が 2×10^{-2} kg/m² となっており酸化寿命が 50 ks 程度ときわめて短い。また、重量比で 0.06% の La と 0.07% の Ti を添加した従来鋼の耐酸化寿命は 150 ks 程度である。これに対し、0.06% の La と 0.09% の Zr を添加した鋼の酸化寿命は 600 ks と長く、耐酸化性が良好なことがわかる。

Fig. 4 に 20Cr-5Al 鋼箔の耐酸化性に及ぼす La と Zr の単独および複合添加の影響を示す。酸化寿命は Zr を単独で 0.08% 添加してもほとんど変化しない。これに対し La を単独で 0.06% 添加した鋼は 500 ks 以上であり、La の添加が耐酸化性を向上させることがわかる。La の耐酸化性向上効果はよく知られており^{7-9,12,13)}、添加量当りの効果は Y をしのごと報告されている⁷⁻⁹⁾。0.06% の La の存在下で 0.09% の Zr を添加すると酸化寿命は 600 ks とさらに向上することがわかる。しかし、Zr 量を 0.25% と増加すると酸化寿命は 400 ks と逆に 30% あまり減少する。このことは Zr 添加量に最適値が存在することを示唆している。そこで、酸化寿命に及ぼす La および Zr の影響をさらに詳細に検討した。

Fig. 5 に 0.08% の Zr を添加した鋼箔の第 1 段階と第 2 段階の酸化時間および酸化寿命に及ぼす La の影響を示す。第 1 段階の酸化時間は、La 量が 0.04% 近傍でわずかに極大となるが 0.04% 以上では約 180 ks で一定となる。一方、第 2 段階の酸化時間は La 量が 0.08% 以下では La 量の増加に伴って増大し、0.08% 以上では La 量によらず 640 ks 近傍でほぼ一定となる。酸化寿命は、第 2 段階の酸化時間の変化量と絶対値が第 1 段階に比較し大きいので、第 2 段階の傾向に特徴づけられている。

Fig. 6 に 0.06% の La を添加した鋼箔の第 1 段階と第 2 段階の酸化時間および酸化寿命に及ぼす Zr の影響を示す。第 1 段階および

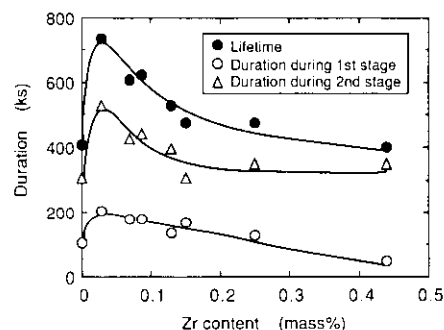


Fig. 6 Effect of Zr content on duration during 1st and 2nd stages and on lifetime of 20Cr-5Al-0.06La steel foil (thickness 50 μ m, oxidized at 1200°C in air)

Table 2 X-ray diffraction analysis of surface oxides of steel foils (oxidized at 1200°C for 10.8 ks in air)

Steel	Strong peak	Weak peak
Base	α -Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃
La addition	α -Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃
La and Zr addition	α -Al ₂ O ₃	ZrO ₂ (mono ^{*1}), Cr ₂ O ₃ , ZrO ₂ (tetra ^{*2})
Zr addition	α -Al ₂ O ₃	ZrO ₂ (mono ^{*1}), Cr ₂ O ₃ , ZrO ₂ (tetra ^{*2})

^{*1}monoclinic, ^{*2}tetragonal

第 2 段階の酸化時間は微量の Zr で極大となり、そこからは Zr 量の増加に伴って減少する。酸化寿命も第 1 段階および第 2 段階の傾向を反映している。この傾向は Zr 量一定条件での La 量の影響を示した Fig. 5 の傾向とは異なり、酸化寿命に対して Zr 量には最適値が存在することを示している。

酸化寿命には La あるいは Zr 添加量の大小にかかわらず第 2 段階の酸化時間が支配的である。この段階の直線則にしたがう Cr の酸化は、酸素原子が第 1 段階で生成した Al₂O₃ 皮膜を通過して素地との界面に供給されることにより進行する⁷⁻⁹⁾。したがって、第 2 段階の Cr の酸化挙動は第 1 段階で生成した Al₂O₃ 皮膜の性質の影響を受ける。そこで酸化皮膜の構造解析を行った。

Table 2 に大気中 1200°C で 10.8 ks 加熱させたときの酸化皮膜の X 線回折による定性分析結果を示した。いずれも α -Al₂O₃ とわずかな Cr₂O₃ が検出されている。La 添加鋼では La の酸化物は検出されなかった。これに対し、Zr 単独および La、Zr 複合添加鋼では ZrO₂ がわずかに検出された。La、Zr 複合添加による酸化寿命の向上には、わずかに検出されている ZrO₂ が何らかの形で関与すると考えられるが、詳細は明らかでない。

以上の結果より、La と Zr を複合で添加した 20Cr-5Al 鋼箔の酸化寿命を最大とするには、La 量を 0.08% 以上とし、かつ Zr 量を 0.03% 程度の微量添加とすればよい。

2.2.2 靱性

次に、熱間圧延板の靱性に及ぼす La および Zr の影響について検討した。

Fig. 7 に 0.09% の Zr を添加した鋼の靱性に及ぼす La の影響を、また Fig. 8 に 0.04% の La を添加した鋼の Zr の影響を示す。Zr 一定量の条件下では熱間圧延板の靱性に及ぼす La の影響は見られない。これに対し、La 量一定の条件下では Zr 量を 0.10% とす

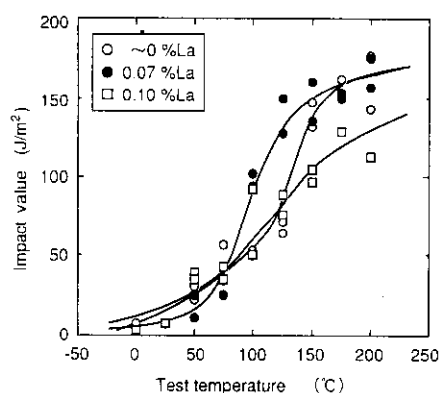


Fig. 7 Effect on La content on toughness of hot-rolled sheets of 20Cr-5Al-0.09Zr steels

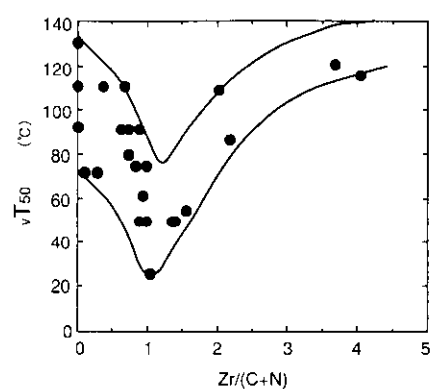


Fig. 9 Effect of Zr/(C+N) in atomic percent ratio on toughness of hot-rolled sheets

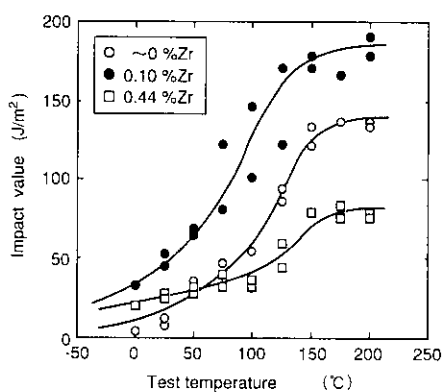


Fig. 8 Effect on Zr content on toughness of hot-rolled sheets of 20Cr-5Al-0.04La steels

ると靱性は改善され、0.44%に増加すると低下する。

20Cr-5Al鋼の靱性に及ぼす元素の影響についてはいくつかの研究が報告されている。小池ら¹⁴⁾は、 $M_{23}C_6$ タイプの化合物が粒界に析出することが靱性低下の原因であると報告している。また、深谷ら¹⁵⁾は、20Cr-5Al鋼の靱性を $[Ti] = Ti - (48/12)C - (48/14)N$ の値で整理し、 $[Ti]$ の値が0で靱性が最も高くなると報告している。

そこで、20Cr-5Al-La鋼の靱性に及ぼすZrの影響を把握するために、シャルピー衝撃値が50 J/m²を示す温度 vT_{50} を原子比で表した $Zr/(C+N)$ で整理した。結果をFig. 9に示す。 vT_{50} は $Zr/(C+N)$ が約1で極小となり、靱性が最も良好となる。

Fig. 10に20Cr-5Al-La鋼の添加Zr量に対する析出物中のZr, Fe, CrおよびAl量を示した。これらの鋼のC+N量は0.015%ではほぼ一定である。Zrを含有しない基本鋼では、 $M_{23}C_6$ タイプの炭窒化物としてのFeおよびCrの析出量が非常に多い。またAlNも検出されている。Zrを少量添加するとZrNが析出し、FeあるいはCrの炭窒化物やAlNの析出量が減少する。Zr添加量が増加し原子比で表した $Zr/(C+N)$ が1に近づくるとZrNのほかZrCが析出しFeやCrの炭窒化物がわずかとなる。さらにZr添加量が増加し $Zr/(C+N)$ が1を超えると、ZrNやZrCのほか多量の Fe_3Zr の金属間化合物が析出する。したがって、 $Zr/(C+N)$ が1以下でZr量の増加に伴って靱性が向上するのは、 $M_{23}C_6$ タイプの炭窒化物の析出量が減少するためと考えられる。また $Zr/(C+N)$ が1以上で靱性が低下するのは Fe_3Zr の析出によるものと考えられる。

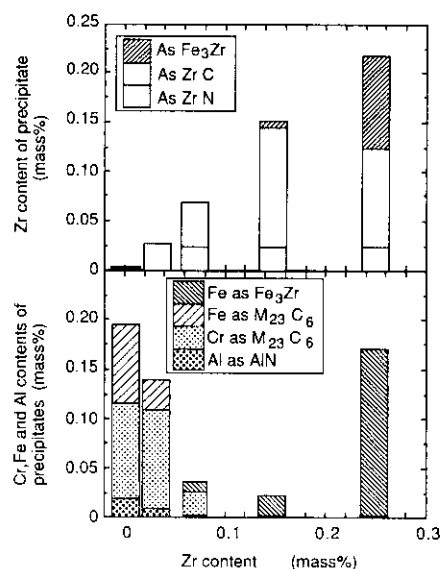


Fig. 10 Effect of Zr content on precipitation behavior of Zr, Cr, Fe and Al in hot-rolled sheets

3 R20-5USRの特性

20Cr-5Al鋼の耐酸化性および熱間圧延板の靱性に及ぼすLaおよびZrの影響を検討した結果、耐酸化性はLa量を0.08%以上としかつZrを微量添加とすることにより、また熱間圧延板の靱性はZrを原子比で表した $Zr/(C+N)$ が約1となる量を添加することにより良好となることがわかった。そこで、開発鋼の組成を、現在の溶製技術を考慮してC+N量を0.01%とし、20Cr-5Al-0.08La-0.03Zrに決定した。

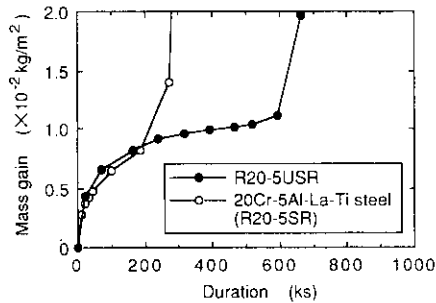
開発鋼R20-5USRの特性を確認するために、5t実験鋼塊を溶製し工程製造実験を行った。Table 3に開発鋼の代表組成を示す。工程実験の結果、熱間圧延板の vT_{50} は20Cr-5Al-0.06La-0.07Ti鋼の約100℃に対し約70℃であり、靱性が良好であることが確認された。

Fig. 11に工程製造した開発鋼の50 μ m箔の1200℃での耐酸化性を、また、Table 4には、機械的特性および1200℃における酸化寿命を示した。開発鋼は従来材であるR20-5USR相当材の約3倍の酸化寿命を有することがわかる。また、機械的特性は従来材と同等である。

Table 3 Representative chemical composition of R20-5USR

(mass %)

C	Si	Mn	P	S	Cr	Al	La	Zr	N
0.005	0.13	0.10	0.027	0.004	20.1	5.7	0.10	0.05	0.0042

Fig. 11 Oxidation behavior of R20-5USR foil and 20Cr-5Al-La-Ti steel (R20-5SR) foil (thickness 50 μ m, oxidized at 1200°C in air)Table 4 Mechanical properties and lifetime of R20-5USR and 20Cr-5Al-La-Ti steel (R20-5SR) foil (thickness 50 μ m)

Steel	Mechanical properties		Lifetime at 1200°C in air (ks)
	TS (N/mm ²)	EL (%)	
R20-5USR	568	21	600
20Cr-5Al-La-Ti (R20-5SR)	588	24	200

4 結論

エンジンに近い高温部位で使うことが可能でかつ製造性にも優れた触媒コンバーター用材料の開発を目的とし、20%Cr-5%Al鋼の耐酸化性および熱間圧延板の靱性に及ぼすLaおよびZrの影響を検討し、この結果に基づき高耐酸化性20Cr-5Al鋼「R20-5USR」を開発した。得られた知見は以下のとおりである。

- (1) 基本組成の20Cr-5Al鋼に対し、LaとZrを複合で適量添加することによりLaとTiを複合で添加した従来鋼をしのぐ高耐酸化性が得られる。
- (2) 20Cr-5Al-Zr鋼箔の酸化寿命は、La量の増加に伴って増大するが添加量0.08%以上ではLa量によらずほぼ一定となる。
- (3) 20Cr-5Al-La鋼箔の酸化寿命は、微量のZr添加で極大となりそれ以上ではZr量の増加に伴って減少する。
- (4) 20Cr-5Al-La鋼の熱間圧延板の靱性は、原子比で表したZr/(C+N)が約1で最も改善される。
- (5) 開発鋼「R20-5USR」は従来材の約3倍の酸化寿命を有し、製造性にも優れている。また、機械的特性は従来材と同等である。

最後にPhoto 1に示したメタルハニカムをご提供頂きました日産自動車株式会社、昭和飛行機工業株式会社、AC Rochester GMおよび株式会社本田技術研究所に深く感謝致します。

参考文献

- 1) M. Nonnenmann: SAE Paper, No.850131, (1986)
- 2) 三田裕弘: 電気製鋼, **61**(1990), 124
- 3) 根本力男: 日本金属学会会報, **18**(1979), 192
- 4) 斉藤安俊: 鉄と鋼, **65**(1979), 747
- 5) K. D. Vernon-Parry, C. R. M. Grovenor, N. Needham, and T. English: *Material Science Technology*, **4**(1988), 46
- 6) 磯部 晋: 電気製鋼, **58**(1987), 104
- 7) 石井和秀, 川崎龍夫: 日本金属学会誌, **56**(1992) 7, 854
- 8) 川崎龍夫, 石井和秀, 清水寛: 自動車技術, **45**(1991) 6, 92
- 9) 川崎龍夫: 特殊鋼, **37**(1988) 11, 50
- 10) O. Hashimoto, T. Kawasaki, K. Yoshioka, S. Hasuno, Y. Sone, and T. Ujio: *Kawasaki Steel Technical Report*, (1990) 22, 74
- 11) T. Kawasaki and K. Ishii: "Development of Oxidation Resistant Fe-20Cr-5Al Foil for Automobile Catalytic Converter", Proceedings of International Conference on Stainless Steels '91, The Iron and Steel Institute of Japan, Japan, (1991), 1205
- 12) 永井宏, 村井照幸, 三谷裕康: 日本金属学会誌, **42**(1978), 756
- 13) T. N. Rhys-Johnes, H. J. Grace, and H. Kudielka: *Corrosion Science*, **27**(1987), 49
- 14) 小池正夫, 角地秀介, 丸山勝彦: 材料とプロセス, **5**(1992) 3, 828
- 15) 深谷益啓, 大村圭一, 山中尊雄, 札軒富美夫, 佐友秀彦, 柴田新次: 材料とプロセス, **3**(1990) 6, 1844