論説

Paper

高温排気ガス対応自動車エンジン用 オーステナイト系鋳鋼の開発

植田茂紀^{*1}, 濱野修次^{*2}, 阿部直弘^{*3}, 野田俊治^{*1}

Development of Austenitic Cast Steels for High Temperature Automobile Engine Exhaust Gas Systems

Shigeki Ueta, Shuji Hamano, Naohiro Abe, and Toshiharu Noda

Synopsis

In order to reduce the toxic emission in the exhaust gas and to improve the fuel efficiency of automobile gasoline engines, the maximum gas temperature has been raised from 1173K to 1273K, further to 1323K in the future. As the cast-ings for exhaust gas components, ferritic heat resistant or ferritic stainless steels have the adequate performance under 1173K, but they lose the strength over 1173K. Austenitic cast steels are serviceable up to 1253K, but none was able to endure the severe thermal fatigue over 1273K.

The thermal fatigue resistance generally gets better with higher strength and lower thermal expansion. In this study, authors extracted the effects of alloying elements on both properties for the experimental austenitic 12 cast heats. They found that W, C and Nb increase high temperature strength, and W, Ni, C, Cr and Nb decrease mean coefficients of thermal expansion.

Based on the above they designed new austenitic cast alloys, 0.25/0.30C, 0.8/1.0Si, 20/25Cr, 13/40Ni, 0/6W, 0.7/1.5Nb, Bal. Fe. Their thermal fatigue resistance was proven by the fluidized bed test truly excellent and unrivaled as predicted by FEM analysis.

1. 緒 言

近年、地球環境や化石燃料資源の保護に対する社会的要
求が一段と高まっており、自動車用エンジンの高性能・低
燃費による排気ガスのクリーン化が求められている。特に
ガソリンエンジンでは、触媒の浄化機能を最大限に引き出
すため理論空燃比近傍で燃焼させるエンジンが採用され
始め、排気ガス温度が従来の約 1173K 程度から 1273K に
近づきつつあり、さらに将来は 1323K になるという予想
もある¹⁾。

排気系部品はエンジンの始動、停止による加熱、冷却が
必然的に生じるため、熱膨張、収縮により繰返しの応力変
化が負荷され、いわゆる熱疲労が生じ、応力集中部で変
形、さらには破壊に至ることがある。したがって、現在、
排気ガス温度が最大 1173K 程度のエンジンのエキゾース

ト・マニホールドやターボチャージャー・ハウジングなど
の排気系部品には、熱膨張係数が低く、発生する熱応力の
低いフェライト系鋳鋼やフェライト系ステンレス鋼が使
用されている^{2)~5)}。しかし 1173K を超える高温において
はフェライト系では高温強度が低下してしまい適用が困
難である。そのため一部の車種では熱膨張係数はフェライ
ト系より高いものの高温強度が高いオーステナイト系鋳
鋼が使用されつつあるが、1273K を超える環境で長期間の
使用に耐えうる材料がなく、新たな材料開発の要求が高
まっている。

排気系部品の材料開発には熱疲労特性の向上が重要で
あり、そのためには高温強度を高めて熱膨張係数を低くす
ることが有効である⁶⁾。しかしオーステナイト系鋳鋼でク
リープ特性に及ぼす合金元素の影響を調査した報告はい
くつかあるものの^{7)~9)}、1273K 以上における熱疲労特性に

2002 年 2 月 26 日受付

* 1 大同特殊鋼(株)技術開発研究所 (Research & Development Lab., Daido Steel Co., Ltd.) * 2 大同特殊鋼(株)人事部 (Personnel Department, Daido Steel Co., Ltd.) * 3 (株)大同キャスティングス (Daido Castings Co., Ltd.)

ついて論じた報告はあまりない。そこで本研究では 1273K 以上の排気ガス温度に対応可能な自動車エンジン用オーステナイト系鋳鋼を開発するために、高温強度および熱膨張係数に及ぼす合金元素の影響を調査し、さらにその結果をもとにして開発したオーステナイト系鋳鋼の熱疲労特性を評価した。

2. 実験方法

2.1 供試材

Table 1 に供試材の化学組成を示す。基本組成は、Ni および Cr を汎用のオーステナイト系鋳鋼である ASTM HK30 と HT30 の中間とし、さらにクリープ強度上昇に有効な W および Nb を添加した Fe-0.3C-1Si-30Ni-25Cr-4W-1.5Nb (Alloy 1) として、各元素についてそれぞれ添加量を増減させた。なお、クリープ強度を上昇させる合金元素として他に Mo があるが、Mo は低融点の揮発性の高い酸化物 MoO_3 を生成し耐酸化性に対して有害である¹⁰⁾ことから無添加とした。

Table 1. Chemical compositions of experimental alloys (mass%).

Alloy	C	Si	Ni	Cr	W	Nb	Fe
1	0.30	0.99	29.95	25.20	4.03	1.58	Bal.
2	0.21	1.01	29.94	25.19	4.10	1.56	Bal.
3	0.49	0.95	30.21	24.54	4.01	1.53	Bal.
4	0.30	2.01	29.95	24.57	4.06	1.56	Bal.
5	0.30	1.02	30.17	24.69	2.04	1.55	Bal.
6	0.30	0.99	30.07	25.73	6.20	1.55	Bal.
7	0.30	0.99	30.07	24.87	4.07	0.82	Bal.
8	0.30	0.99	30.02	24.84	4.12	3.03	Bal.
9	0.31	0.99	29.95	20.06	4.02	1.58	Bal.
10	0.30	0.97	30.15	29.46	4.12	1.56	Bal.
11	0.30	0.98	20.01	24.95	4.09	1.53	Bal.
12	0.30	0.97	39.77	24.67	4.12	1.57	Bal.

2.2 試験方法

供試材を高周波真空誘導炉により溶解し、50kg の筒型インゴットに鋳造した。続いて 1373K で応力除去熱処理を施し、柱状晶部からインゴットの長さ方向に、平行部直径 6mm、ゲージ長さ 30mm の引張試験片および直径 5、長さ 19mm の熱膨張係数測定試験片を切出した。それぞれの試験片を用いて、引張試験は 1323K で 0.2% 耐力および引張強さを評価し、熱膨張係数測定は示差膨張分析装置で標準試料をアルミナとして昇温速度 0.17K/s で測定し、室温からの平均熱膨張係数を算出した。

さらに上記試験で得られた結果をもとに設計した開発合金（化学組成は後述する）について高周波誘導炉で溶解

し、JIS H5701 A 号舟型と外径 65mm、底面径 31mm、エッジ角 30°、厚さ 15mm の円盤型に鋳造後、1373K で応力除去熱処理を施し、試験に供した。舟型鋳造品からはインゴットの評価と同様、柱状晶と垂直方向に引張試験片および熱膨張係数測定試験片を切出し、試験を行った。一方の円盤型鋳造品からは熱疲労試験片を加工し、JIS Z 2278 に準拠し低温と高温の二つの流動床炉を用いた内部拘束型の熱疲労試験¹¹⁾¹²⁾を実施した。Fig.1 に試験片形状および試験機を示す。試験条件は低温炉を 423K で 240sec、高温炉を 1273K で 180sec または 1323K で 180sec 保持とし、200 サイクルまでの割れ長さの総和を評価した。

Fig.1. Schematic illustration of a specimen and thermal fatigue test machine, (a)dimension of specimen, (b)fluidized bed thermal fatigue test machine.

3. 結果および考察

3.1 高温強度および熱膨張係数に及ぼす合金元素の影響

3.1.1 ミクロ組織

Fig.2 に代表的なミクロ組織を示す。いずれの供試材も

共晶炭化物および塊状炭化物が認められる．SEM-EDX および X 線回折で共晶炭化物は NbC，塊状炭化物は Cr，W からなる $M_{23}C_6$ と確認された．この共晶 NbC および塊状 $M_{23}C_6$ からなる組織は，これまで報告されているオーステナイト系鉄鋼と同じである⁸⁾．各合金を比較すると C，W，Cr，Ni の増量により $M_{23}C_6$ が増加している．一方 Nb を 3% まで増量した Alloy 8 では NbC が大半を占め $M_{23}C_6$ はあまり認められなくなる．Table 2 に応力除去処理を行った温度 1373K における各合金のマトリックス組成および炭化物量を Thermo-calc を用いて計算した結果を示すが，炭化物量に及ぼす合金元素の影響はミクロ組織とよく一致している．

Fig.2. Typical microstructures of experimental alloys.

3.1.2 高温強度

Fig.3 に 1323K における 0.2% 耐力および引張強さに及ぼす各合金元素の影響を示す．C，W の増量が 0.2% 耐力および引張強さの向上に有効である．一方，Cr，Si の増量は 0.2% 耐力および引張強さとも低下させる傾向にあり，また Ni は若干ではあるが上昇させる傾向にある．Nb についてはベースの 1.5% までであれば上昇に有効であるが，3% まで添加すると逆に低下している．木原らは 25Ni-25Cr

Table 2. Chemical composition of matrix and amount of carbide at 1373K calculated by Thermo-calc.

Alloy	Chemical composition of matrix (mass%)							Amount of carbide (mol%)	
	C	Si	Ni	Cr	W	Nb	Fe	NbC	$M_{23}C_6$
1	0.03	1.03	31.09	24.81	3.67	0.12	Bal.	1.71	2.29
2	0.03	1.03	30.54	25.47	4.06	0.13	Bal.	1.68	0.38
3	0.04	1.03	32.53	22.56	3.00	0.10	Bal.	1.68	6.48
4	0.02	2.09	31.14	24.10	3.61	0.12	Bal.	1.68	2.46
5	0.04	1.06	31.22	24.32	1.78	0.09	Bal.	1.68	2.07
6	0.02	1.05	31.85	25.49	4.55	0.15	Bal.	1.66	2.61
7	0.03	1.04	31.46	23.57	3.39	0.11	Bal.	0.84	4.19
8	0.01	1.02	30.99	25.62	4.10	0.40	Bal.	3.00	-
9	0.04	1.03	31.00	19.69	3.70	0.08	Bal.	1.79	1.98
10	0.02	1.02	32.54	28.13	3.10	0.16	Bal.	1.64	2.61
11	0.05	1.02	21.41	24.00	3.22	0.06	Bal.	1.72	1.90
12	0.02	1.01	41.37	24.06	3.69	0.23	Bal.	1.60	2.71

Fig.3. Effects of alloying elements on 0.2% proof strength and tensile strength of tensile test at 1323K, (a)0.2% proof strength, (b)tensile strength.

鋳鋼で共晶 NbC を晶出させると 1311K におけるクリープ破断寿命が延びるが、過剰に Nb を添加して $M_{23}C_6$ がほとんど形成されないようになると逆に低寿命になると報告している¹³⁾。今回得られた結果は、ミクロ組織の形態が一致することから木原らの結果と同様と考えられる。

これら合金元素の効果を定量化するために、線形重回帰分析を行い、(1) および (2) 式を得た。なお、本合金は母相と炭化物で構成されているため、回帰分析は Table 2 のマトリックス組成と炭化物量を用い、各係数の有意性が 90% 以上のものを抽出した変数増加法で行っている。

$$\begin{aligned} &0.2\%PS \text{ at } 1323K \text{ (MPa)} \\ &= 46.15 - 9.95Si + 3.36W - 32.76Nb \\ &\quad + 6.75[NbC] + 2.50[M_{23}C_6], R=0.94 \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} &TS \text{ at } 1323K \text{ (MPa)} \\ &= 68.73 - 11.82Si + 9.35[NbC] + 4.38[M_{23}C_6], R=0.90 \end{aligned} \quad (2)$$

各元素の係数に着目してみると、NbC、 $M_{23}C_6$ が有意性および強化係数とも高くなっており、炭化物量の高温強度への寄与が大きいことがわかる。一方 Si は 0.2% 耐力および引張強さとも低下させることがわかる。また (1) 式の 0.2% 耐力では固溶 W も強化に寄与している。しかし、固溶 Nb は逆に高温強度を低下させる傾向にあることから、Alloy 8 では C を NbC として固定する以上に Nb を添加したため、高温強度が低下したと考えられる。

3.1.3 熱膨張係数

Fig.4 に室温から 1323K までの平均熱膨張係数に及ぼす各元素の影響を示す。平均熱膨張係数の低下には Ni、C、W、Cr の増量が有効であることがわかる。Nb はベースの 1.5% までであれば平均熱膨張係数は低下するが、3% までになると若干上昇する傾向にある。Si 増量による影響は特

に認められない。

高温強度と同様、合金元素の効果を定量化するために、Table 2 のマトリックス組成と炭化物量を用い、各係数の有意性が 90% 以上のものを抽出した変数増加法で線形重回帰分析を行い (3) 式を得た。

$$\begin{aligned} &RT-1323K \times 10^6 \text{ (1/K)} \\ &= 21.281 - 0.046Ni - 0.044Cr - 0.135W + 1.656Nb \\ &\quad - 0.192[NbC] - 0.082[M_{23}C_6], R=0.99 \end{aligned} \quad (3)$$

NbC、W は有意性が高く、また特にマイナスの係数が大きくなっており、NbC の増量および固溶 W の増加が熱膨張係数の低下に有効であることが言える。すなわち Nb 炭化物自身の室温からの平均熱膨張係数が 1323K において約 7×10^{-6} (1/K) と非常に小さいため¹⁴⁾、熱膨張の小さい炭化物が増加することで合金系全体の熱膨張係数が低下すると考えられる。また W はオーステナイト系で固溶によって熱膨張を低下させると言われており¹⁵⁾、本合金においても固溶によって熱膨張が低下する効果があったと推測される。一方、固溶 Nb についてはプラスの係数が大きく、逆に熱膨張係数を増加させる傾向にある。したがって Alloy 8 では C を NbC として固定する以上に Nb を添加したため、固溶 Nb が増加し熱膨張の低下が起こらなかったものと考えられる。

3.2 合金設計および開発合金の熱疲労特性

3.2.1 合金設計

前述のように、高温強度上昇には W、C の増量および熱膨張係数の低下には W、Ni、C、Cr の増量が有効であることが判明した。また Nb については、C が 0.3% の場合 1.5% 以下であれば、高温強度上昇および熱膨張係数の低下に有効である。しかし合金元素の必要以上の添加はコスト上昇を招き、要求される特性に対して過剰品質になりかねない。すなわち自動車エンジンは高性能車から汎用車まで多様であり、それぞれ到達する排気ガス温度が異なるため、例えば 1323K 対応の合金を 1273K レベルのエンジンに適用しては過剰品質であり、不必要なコスト上昇となる。

そこで種々の要求温度に対応可能なように Table 3 に示す合金添加量の異なる 5 種の合金を設計した。ここで Alloy A は現在一部の車種で使用されており、実体の部品で排気ガス温度 1253K までの耐久性が確認されている。設計合金は順に Ni、Cr、W、Nb を増量しており、式 (1)(2)(3) から計算されるように高温強度上昇と熱膨張係数の低下を狙っている。なお今回 C については高温強度上昇、熱膨

Fig.4. Effects of alloying elements on mean coefficient of thermal expansion from RT to 1323K.

Table 3. Chemical compositions and calculated values by eq. (1) (2) (3) of developed alloys.

Alloy	C	Si	Ni	Cr	W	Nb	Fe	0.2%PS	TS	(x10 ⁻⁶ 1/K)
								at 1323K (MPa)	(MPa)	
A	0.25	0.8	13	20	<0.01	0.7	Bal.	44.0	68.6	19.6
B	0.25	0.8	20	25	1.0	1.0	Bal.	51.0	76.3	18.9
C	0.30	1.0	26	25	2.0	1.0	Bal.	54.4	80.8	18.4
D	0.30	1.0	26	25	4.0	1.0	Bal.	60.6	82.0	18.2
E	0.30	1.0	40	25	6.0	1.5	Bal.	60.6	82.7	17.5

張係数の低下に非常に有効な元素であるが、炭化物量が増えると機械加工能率低下の懸念があり、最大で 0.3% までとした。また Si は鑄造時の湯流れ性を確保するため、最大 1.0% の添加とした。

3.2.2 高温強度

Fig.5 に開発合金の 1323K における 0.2% 耐力および引張強さの実測値および計算値を示す。試験方法で述べたように検討合金と開発合金では鑄造方法が異なるため (1)(2) 式で得られた計算値とは必ずしも絶対値は一致せず若干低めの値であるが、設計通り合金順に高温強度が高い。

Fig.5. 0.2% Proof strength and tensile strength of developed alloys at 1323K.

3.2.3 熱膨張係数

Fig.6 に開発合金の 1323K における室温からの平均熱膨張係数の実測値および計算値を示す。平均熱膨張係数についても、(3) 式から得られた計算値通り、合金順に小さい。以上の結果から (1)(2)(3) 式の有意性が確認された。

Fig.6. Mean thermal expansion coefficient of developed alloys from RT to 1323K.

3.2.4 熱疲労試験

開発合金について熱疲労試験を行った結果を Fig.7 に示す。50 サイクルまでに割れが発生し始め、50 サイクル以上ではさらに割れ長さが著しく増加している。また高温側試験温度が 1273K よりも 1323K の方が、同じサイクル数における割れは長くなっている。合金間を比較すると 1273K および 1323K とともに合金順に割れ長さは短くなっており、高温強度を高め熱膨張係数を小さくすることで熱疲労特性を向上させるという合金設計の狙いと矛盾しない結果が得られている。なお、高温側 1323K の試験における 200 サイクル後の試験片外観を Fig.8 に示すが、明らかに合金順に割れは少なくなっていることがわかる。

Fig.7 の 200 サイクル後の各合金の割れ長さを高温側試験温度に対してプロットした図を Fig.9 に示す。前述のように Alloy A は排気ガス温度 1253K までの耐久性が確認されているため、今回得られた熱疲労試験結果と対比させると、同一サイクル数で同じ割れ長さに達する温度は Alloy A に対して Alloy B は約 20K、Alloy C は約 30K、Alloy D は約 45K、Alloy E は約 60K 高く、Alloy B ~ E は 1273K 以上の高温化への対応が可能と推定される。

Fig.7. Results of thermal fatigue test of developed alloys for 200 cycles. (a)from 423K to 1273K, (b)from 423K to 1323K.

Fig.8. Appearance of specimens after thermal fatigue test for 200 cycles from 423K to 1323K.

Fig.9. Temperature dependence of thermal fatigue cracks of developed alloys at 200 cycles.

3.2.5 応力・熱連成解析による検証

実際の熱疲労試験では高温強度の上昇と熱膨張係数の低下を図った合金ほど耐熱疲労性に優れていることが確認された。その結果を検証するために、各合金で実測した機械的特性値および各種物性値を用いて応力・熱連成解析（有限要素解析：以下 FEM）を実施した。解析ソフトには MSC 社の MARC を用い、弾塑性解析を行った。

熱疲労試験片は厚さ方向に面对称で半径方向は軸対称であるため、Fig.10 に示すように解析範囲は 1/4 モデルとした。Fig.11(a) に、加熱温度 1273K として、加熱・冷却サイクルにおける各部位での温度変化を計算した結果を示す。中心部 C 点の温度がエッジ部 E 点より遅れて追従しており、この温度差が熱膨張の差を生じ、熱応力を発生させていると考えられる。このように発生する熱応力のうち、エッジ部 E 点での円周方向応力の変化を Fig.11(b) に示す。加熱直後では急激に圧縮応力が生じるが、徐々に引張応力が増し 1273K 到達時には引張応力状態となり、0.2% 耐力を越え、塑性変形が生じる。さらにその状態から冷却すると、引張応力が増し、冷却開始直後では引張強さとの差が非常に小さい状態となっている。引張強さは拘束のない短軸状態での強度指標であり、拘束のある円周方向の引張応力と単純に比較はできないものの、冷却開始直後に割れが発生する可能性が高いと考えられる。また Fig.12 に冷却開始 3 秒後の円周 (Z) 方向の応力分布を示すが、引張応力の大きさは中心部 C 点よりもエッジ部 E 点に近いほど大きく、熱疲労試験で割れがエッジ部から発生することと一致する。

同様に、すべての開発合金について解析を行い、割れ発生の可能性の目安となる、円周方向の発生応力と引張強さの差の最小値を、10 サイクルまでについて算出した。

Fig.10. Illustration of modeling part of a thermal fatigue test specimen and stress calculated point for FEM analysis.

Fig.11. Change of (a) temperature at position E and C, (b) generated stress to Z axis at position E and strength in heat cycles (Alloy A).

Fig.12. Distribution of generated stress to Z axis at 3 sec from start of cooling (Alloy A).

Fig.13. Minimum differential value of developed alloys between generated stress to Z axis and tensile stress at position E.

その結果を Fig.13 に示す．開発合金の合金順に差が大きくなっており，合金順位が高いほど発生応力に対し十分な強度を持ち，割れ発生が抑制される傾向にあると推定され，熱疲労試験で得られた結果と一致する．またサイクル数とともに塑性変形により残留応力が蓄積されるため，差は小さくなっていき，加熱 - 冷却を繰り返すと割れはさらに増加する傾向にある．

このように FEM による検証でも高温強度を高め熱膨張係数を小さくするという合金設計の有意性が確認された．

4. 結 論

排気ガス温度 1273K 以上の自動車エンジン用オーステナイト系鋳鋼を開発するために，高温強度および熱膨張係数に及ぼす合金元素の影響を調査し，さらにその結果をもとに開発した合金について内部拘束型の熱疲労試験を行い，以下のことが明らかとなった．

- (1) オーステナイト系鋳鋼の高温強度を上昇させるためには W および C の増量が有効であり，熱膨張係数の低下には W, Ni, C, Cr の増量が有効である．Nb の増量も高温強度上昇に有効であるが，過剰に添加すると逆に高温強度は低下する．一方，Si 増量は高温強度を低下させる．
- (2) 炭化物は $M_{23}C_6$ および共晶 NbC からなり，W, Ni, C, Cr 増量は $M_{23}C_6$ を増加させ，Nb 増量は共晶 NbC を増加させる．過剰に Nb を増量すると $M_{23}C_6$ がほとんど形成されなくなり，このことが高温強度の低下を招く原因と考えられる．
- (3) 開発合金は設計通りの高温強度と熱膨張係数が得られ，また熱疲労特性は高温強度が高く熱膨張係数が低い合金ほど優れていた．

(4)実測の高温強度および熱膨張係数を用いたFEMによる検証でも熱疲労試験の結果が再現でき、合金設計の有意性が確認された。

(5)開発合金は1273K以上の自動車エンジン用排気系部品に適用可能である。

謝 辞

終わりにFEM解析を行っていただいた(株)スターインフォテックに感謝いたします。

(文 献)

- 1)近藤展啓:素形材,42(2001)4,32.
- 2)長島友孝,飯久保知人:電気製鋼,64(1993)2,99.
- 3)米倉爲,長島友孝,山崎英雄:素形材,37(1996)8,22.
- 4)高橋紀雄,大塚公輝,土井基邦,岡崎清治:素形材,34(1993)5,15.
- 5)宮崎淳,平澤淳一郎,古君修:自動車技術,55(2001)10,25.
- 6)平修二:熱応力と熱疲労(1974),日刊工業新聞社.
- 7)磯部晋,神谷久夫:電気製鋼,56(1985)2,100.
- 8)土山友博,藤田利夫,笠原晃明:材料,31(1982),77.
- 9)G.J. Cox:International Foundry Congress,47th.(1980),349.
- 10)根本力男:日本冶金技報(1997),32.
- 11)岡部道生,堀部清,附田賢治,飯久保知人,磯部晋:学振耐熱金属材料123委研究報告,31(1990),103.
- 12)野田俊治,飯久保知人,磯部晋:学振耐熱金属材料123委研究報告,31(1990),279.
- 13)木原重光,大友暁,雑賀喜規,田島耕,斎藤弥太郎:学振耐熱金属材料123委研究報告,14(1973),231.
- 14)セラミックス材料技術集成編集委員会:セラミックス材料技術集成(1979),産業技術センター.
- 15)山本隆一,角屋好邦,河合久孝,馬越龍太郎,野田俊治,磯部晋:材料とプロセス,14(2001),1322.