

# フェライト系耐熱鋳鋼の製造性におよぼす合金元素の影響

## Influence of Alloy Elements on Production of Ferritic Heat-Resistant Cast Steel

川畑 将秀\*

Masahide Kawabata

フェライト系耐熱鋳鋼は低い熱膨張のため、自動車の排気系部品の排気マニホールドに適した材料である。しかし、本材料は、湯回り不良、ガス欠陥不良、割れ欠陥不良などの鋳造欠陥が発生しやすいことから、難鋳造材といわれている。そこで、本研究では、フェライト系耐熱鋳鋼の製造性におよぼす合金元素の影響を検討し、Nbの共晶炭化物と硫化物のMnSを晶出させることで、上記課題を改善できることを明らかにした。

Heat resistant ferritic cast steel is a material that is suitable for an exhaust manifolds of automobile due to its low thermal expansion coefficient. However, the material is known to be difficult to cast because defects such as misruns, blowholes and cracks can occur. In this study, the influence of alloying elements on the production of ferritic heat-resistant cast steel was investigated. The results showed that such defects could be suppressed by the formation of eutectic Nb carbide and MnS crystals.

● Key Word : 耐熱鋳鋼, フェライト系, 引け性

● Production Code : なし

● R&D Stage : Mass production

## 1. 緒言

地球環境問題のひとつである二酸化炭素の削減を実現するために、自動車の低燃費化は重要な課題で、各種の対応技術が開発されている。そのひとつに過給器を搭載したダウンサイジングガソリンエンジンがある。本エンジンは、一般的に、理論空燃比で燃焼させることで燃費を改善するが、従来のエンジンと比べてその排出ガス温度は高くなってきている。このため、排気マニホールドやタービンハウジングなどの排気系部材には、これまで一般的に使用されてきた耐熱鋳鉄よりも、さらに優れた耐熱特性を持つ耐熱鋳鋼が必要とされている。タービンハウジングは高温強度が必要であることから、オーステナイト系の耐熱鋳鋼が適している。これに対して、排気マニホールドは熱疲労特性が必要であることから、フェライト系の耐熱鋳鋼が適している。しかしながら、フェライト系耐熱鋳鋼は以下のような課題がある。

・ オーステナイト系耐熱鋳鋼と比較して、CおよびNiの

含有量が低いため、凝固開始温度が高く、鋳型内に溶湯を充填できない湯回り不良が発生しやすい。

- ・ 基地組織のフェライトの水素固溶限が低いため、水素起因のガス欠陥が発生しやすい。
- ・ 基地組織のフェライトは常温での衝撃値が低いため、鋳造後の製品取り回し時の落下などによる衝撃で割れ欠陥が発生しやすい。

一般的なフェライト系耐熱鋳鋼の材料として、ASTM規格のCB30がある。表1にCB30の化学成分を示す。CB30では、Cを添加することで、凝固前半ではフェライト相(以後、 $\delta$ と略す)が晶出し、凝固後半ではオーステナイト相(以後、 $\gamma$ と略す)が晶出する。晶出した $\gamma$ はマルテンサイト変態開始温度の $M_s$ 点が高いため、凝固完了後、室温まで冷却される間にマルテンサイト化する。このため、鋳造後はマルテンサイトを $\delta$ とCr炭化物に分解する焼鈍工程を実施する。CB30は、Cの添加によって前述のフェライト系耐熱鋳鋼の課題である高い凝固開始温度を低下させ、凝固後半に $\gamma$ を晶出させることで水素のガス欠

\* 日立金属株式会社 高級機能部品カンパニー

\* High-Grade Functional Components Company, Hitachi Metals, Ltd.

陥感受性を低下させている。しかしながら、マルテンサイトの生成により衝撃値が低下し、焼鈍熱処理が必要である。また、鋳鋼材とは別に鉄鋼メーカー各社がパイプ型の排気マニホールド用としてフェライト系耐熱鋼の開発を行っているが、これらのC量はすべて0.1mass%（以後、%で示す）以下の低Cのため、凝固開始温度は高く、鋳鋼用に不適である<sup>1)~4)</sup>。そこで、本研究では、フェライト系耐熱鋳鋼の製造性におよぼす合金元素の影響について調査した結果を報告する。なお、今回の検討では、コスト面を考慮して熱処理を実施しない、つまり、 $\gamma$ が晶出、あるいは析出しないことを前提とした。

表1 ASTM CB30の化学成分  
Table 1 Chemical composition of CB30 in ASTM

CB30	C		
	C	Si	Mn
	~0.3	~1.5	~1.5
	S		
	S	Ni	Cr
	~0.04	~2.0	18.0~21.0

## 2. 実験方法

### 2.1 Thermo-Calc による予備検討

凝固開始温度の低下および熱処理なしを検討するために、統合型熱力学計算ソフトウェア「Thermo-Calc」(バージョンS, データベースTCFE6)を用いた。表2に検討した化学成分の範囲を示す。検討元素はC, Nb, Crとした。Cは凝固開始温度を低下させる元素で、NbはCを晶出炭化物として固着させることで、 $\gamma$ の晶出を抑制させる。Crは $\gamma$ の析出を抑制し、 $\delta$ を安定させるとともに、耐熱材料として最も重要な耐酸化性を高める元素である。

表2 Thermo-Calc で検討した成分範囲  
Table 2 Chemical composition of samples for Thermo-Calc

Examined elements		Other elements	
C	0~0.8	Si	0.6
Nb	2.5~5.5	Mn	0.7
Cr	16.5~18.5	Ni	0.75

### 2.2 供試材およびマイクロ組織観察

供試材はフェライト系 SUS 屑、純鉄、フェロシリコン、フェロクロム、フェロマンガ、フェロニオブ、硫化鉄を配合し、容量100kgの高周波炉で約80kgを大気溶解し、所定の化学成分に調整した後、ケイ砂をアルカリフェノール樹脂で炭酸ガス硬化させた砂型に注湯温度1,580~1,630℃で注湯した。铸造した砂型インゴットの形状は図1に示す一般的な1インチYブロックと図2に示す縦型段付きブロックの二種類で、試験片は1インチYブロックの底部と縦型段付きブロックの赤い破線部分から採取した。

マイクロ組織観察は、1インチYブロックから試料を採取

し、鏡面研磨した面を混酸(水10ml, 塩酸20ml, 硝酸4ml)で腐食した後、光学顕微鏡で観察した。

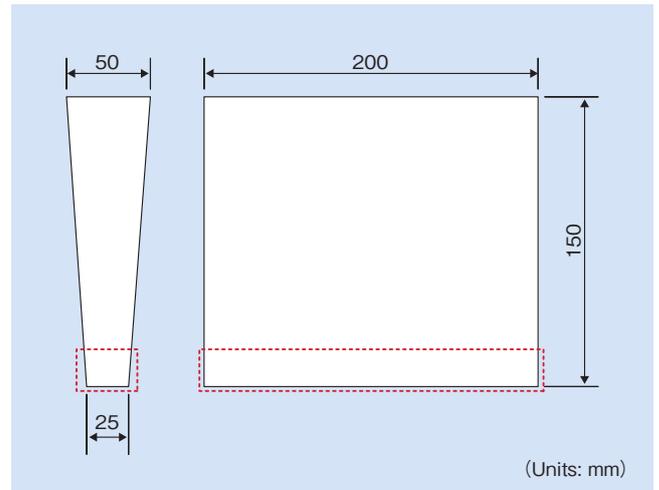


図1 1インチYブロックの形状  
Fig.1 Shape of 1-inch Y-block

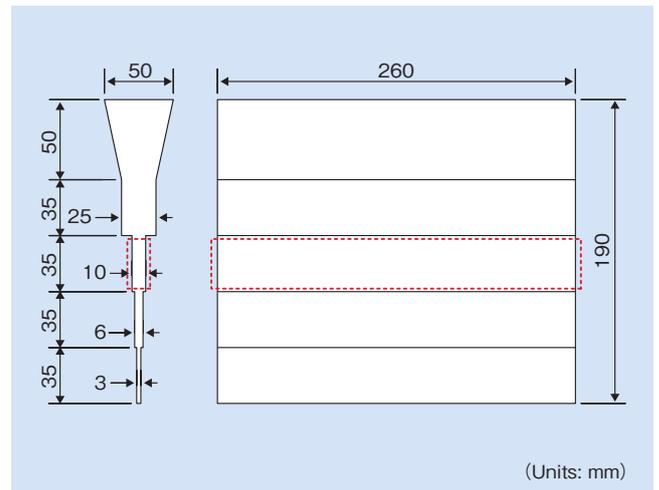


図2 縦型段付きインゴットの形状  
Fig.2 Shape of stepped ingot

### 2.3 凝固形態

凝固形態の調査には、DSC (Differential Scanning Calorimeter) による潜熱放出曲線の測定と凝固時の冷却曲線による凝固開始温度の測定を行った。DSCの測定には、SETRAM社製のMULTI-DETECTOR HIGH-TEMPERATURE COLORIMETERを用いた。試料は1インチYブロックから採取した。試験条件は、雰囲気はAr雰囲気とし、昇温速度は900℃までは15℃/min, 900~1,600℃は5℃/minとした。凝固開始温度は株式会社ニッサブ製のR熱電対付きセルのCDカップ(直径40mm, 高さ55mm)に溶湯を注ぎ、冷却曲線から求めた。

### 2.4 衝撃特性

衝撃特性の評価には、シャルピー衝撃試験を実施した。衝撃試験機は藤井精機株式会社製のFSC5(容量50J)を用いた。試料は実際の製品である排気マニホールドの取り

回し時において、落下割れが問題となる箇所の肉厚は10 mm以下であることから、試料は図1に示す縦型段付きブロックの10 mm部分から採取した。試験片形状は高さ10 mm × 幅7.5 mm × 長さ55 mmのノッチなしで、試験温度は生産工場と考えられる最低温度の0℃とした。

## 2.5 ガス欠陥感受性

ガス欠陥の感受性は、実際に生産工場で量産している排気マニホールドを鋳造し、透過X線で製品内のガス欠陥の有無を評価した。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 Thermo-Calc による予備検討

Thermo-Calc によって計算した平衡状態図の例を図3、図4および図5に示す。図3において、①の領域と②の領域の境界線が液相線である。液相線はC量の増加によって低下することが分かる。図4において、①の領域から②の領域に入ることによってγが析出し、①と②の境界線はNb/C = 8で示すことができる。したがって、NbとCの重量

比Nb/Cが8以上であれば、γを生成させないことが分かる。図3および図4では、18.5%Crの平衡状態図を示したが、16.5%Crおよび17.5%Crにおいても同様の結果となる。図5において、②の領域から③の領域に入ることによってγが析出し、Cr量が16%以上であれば、γを生成させないことが分かる。本予備検討により、Cr量を16%以上、Nb/Cを8以上として、C量を極力増加することで、低い凝固開始温度と熱処理なしを両立できることが分かった。

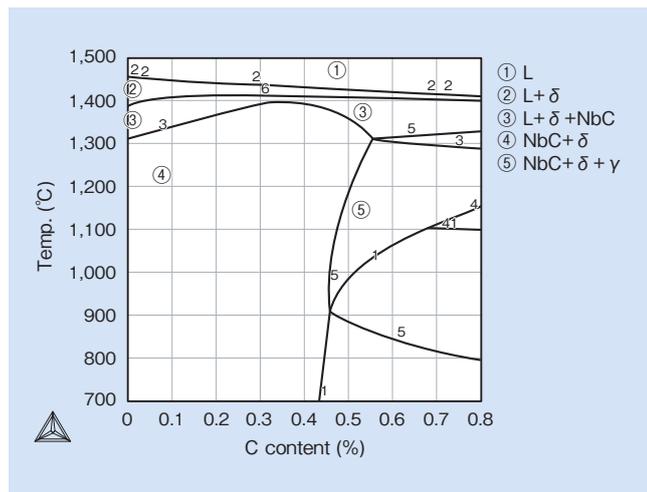


図3 18.5%Cr-4.0%Nbでの平衡状態図  
Fig.3 Equilibrium diagram for 18.5%Cr-4.0%Nb

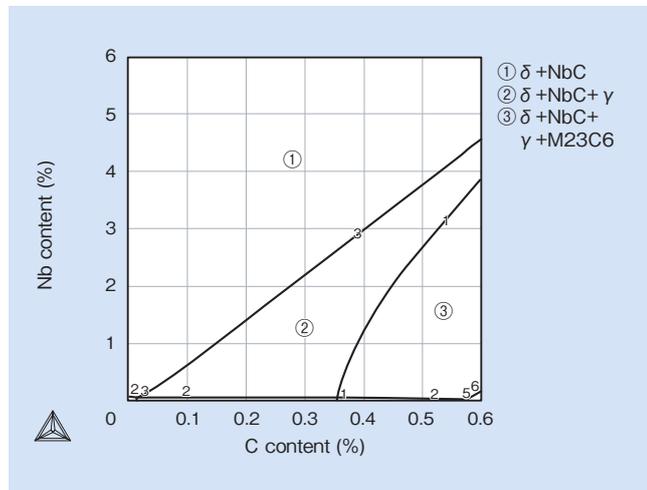


図4 1,200℃, 18.5%Crでの平衡状態図  
Fig.4 Equilibrium diagram at 1,200℃ for 18.5%Cr

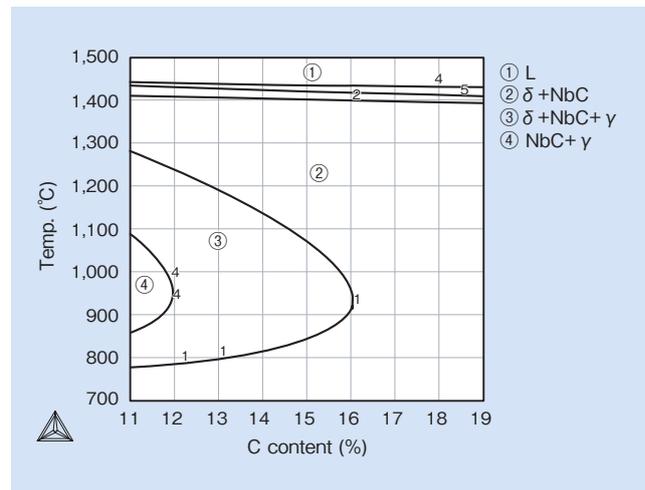


図5 0.4%C-4.0%Nbでの平衡状態図  
Fig.5 Equilibrium diagram for 0.4%C-4.0%Nb

### 3.2 凝固形態およびマイクロ組織におよぼすC, Nbの影響

Thermo-Calcによる予備検討を受けて、鋳造実験を行った。表3に実験に供した試料の化学成分の範囲を示す。ここで、NbとCの比のNb/Cは8以上の9.4～11.2としている。Cr量は予備検討の16%をやや下回る15.4%もあった。各CおよびNbにおけるマイクロ組織を図6に、DSCを図7に、凝固曲線を図8に示す。図6より、供試材のマイクロ組織は白色で示されるδのデンドライトと灰色で示されるNbCとδの共晶炭化物で構成されている。前述したようにCr量がやや低い15.4%であってもγの析出は認められなかった。各CおよびNbでのマイクロ組織の比較より、Cの増加でデンドライトは減少し、0.56% Cではデンドライトがほとんどないことが分かる。図7より、供試材の凝固潜熱は矢印で示す二つのピークで構成される。各CおよびNbの図の比較から、Cの増加で高温側のピークは小さくなるとともに低温側に移行し、低温側のピークは大きくなるが、ピーク温度は変化ない。この結果とマイクロ組織から、デンドライトの凝固は高温側のピークに相当し、NbCとδの共晶炭化物は低温側のピークに相当することが分かる。図8に各Nbにおける凝固曲線を示し、図中の矢印は凝固開始温度を示す。凝固曲線から得た凝固開始温度とNb量の関係を図9に示す。NbおよびCの増量により凝固開始温度が低下する。これは、初晶デンドライトの晶出温度が低下するためである。ここで、鋳造を容易にする凝固開始温度は定量的に示すことはできないが、定性的

には凝固開始温度は低いほど良い。したがって、他の特性に悪影響をおよぼさない程度までCおよびNbを増加することが望ましい。

表3 実験に供した化学成分の範囲  
Table 3 Chemical composition of samples (%)

Examined elements		Other elements	
C	0.3~0.6	Si	0.6~0.7
Nb	2.5~5.5	Mn	0.4~0.7
		Cr	16~18

Nb/C=9.4~11.2  
Number of samples: 12

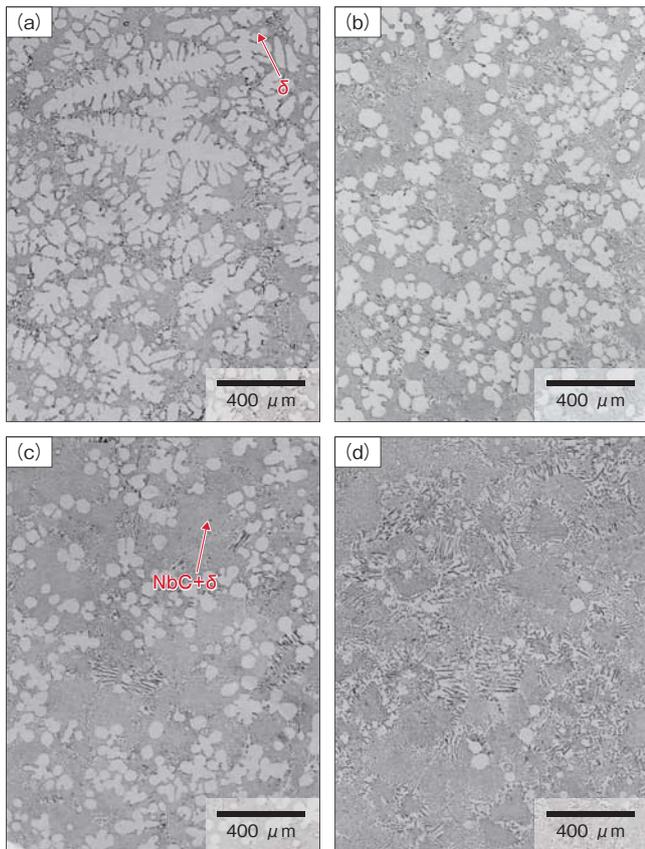


図6 各CおよびNbにおけるマイクロ組織  
(a) 0.33%C-15.4%Cr-3.4%Nb (b) 0.39%C-15.5%Cr-4.0%Nb  
(c) 0.47%C-15.5%Cr-4.6%Nb (d) 0.56%C-15.6%Cr-5.3%Nb  
Fig. 6 Dependence of microstructure on C and Nb content  
(a) 0.33%C-15.4%Cr-3.4%Nb (b) 0.39%C-15.5%Cr-4.0%Nb  
(c) 0.47%C-15.5%Cr-4.6%Nb (d) 0.56%C-15.6%Cr-5.3%Nb

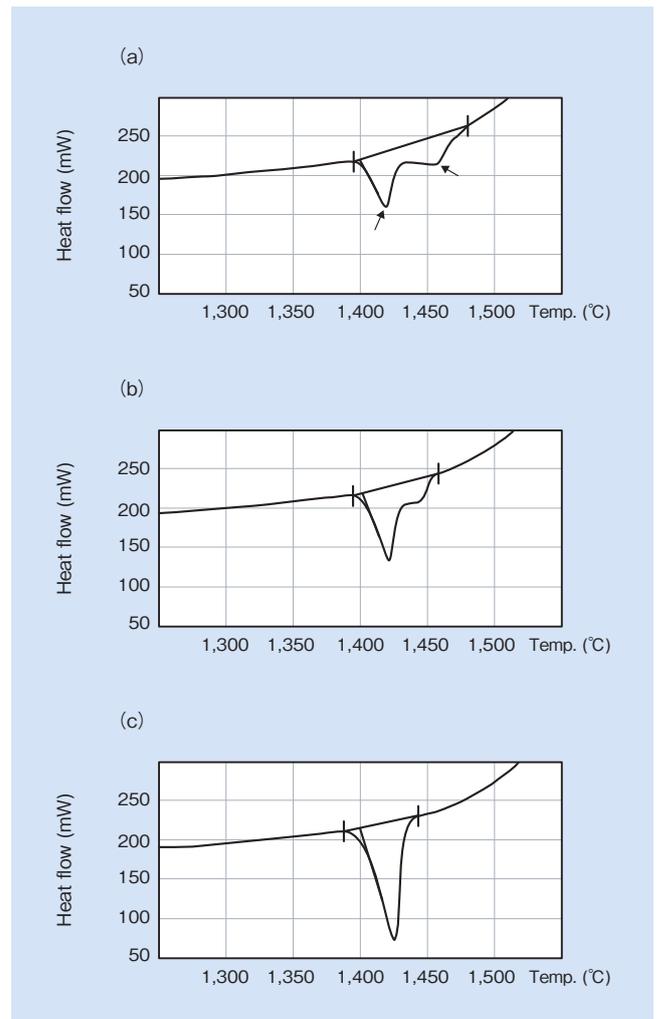


図7 各CおよびNbにおけるDSCの測定結果  
(a) 0.30% C-17.1%Cr-3.4%Nb (b) 0.38% C-16.9%Cr-4.0%Nb  
(c) 0.50% C-16.9%Cr-5.3%Nb  
Fig. 7 DSC results for different C and Nb contents  
(a) 0.30% C-17.1%Cr-3.4%Nb (b) 0.38% C-16.9%Cr-4.0%Nb  
(c) 0.50% C-16.9%Cr-5.3%Nb

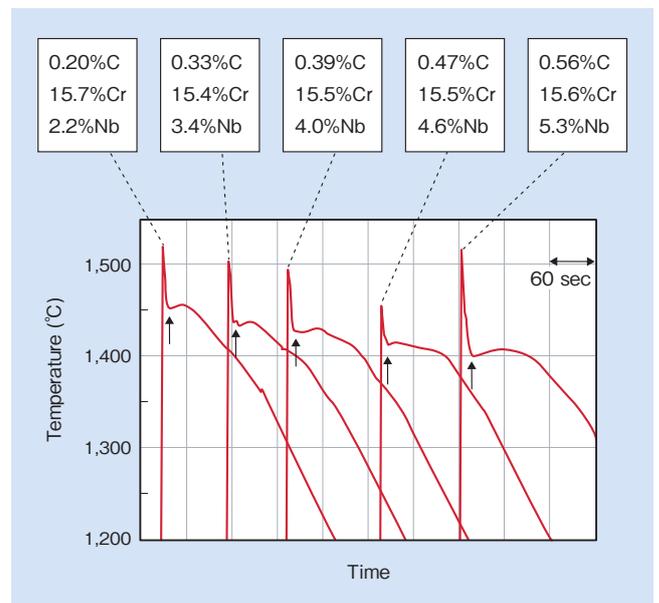


図8 各CおよびNbにおける凝固曲線  
Fig. 8 Solidification curves for different C and Nb contents

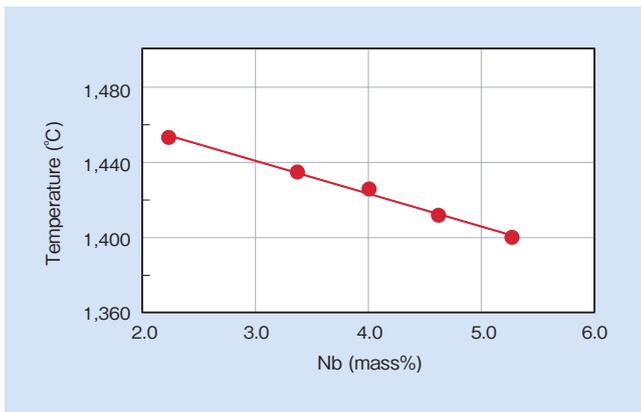


図9 Nbと凝固開始温度の関係  
Fig.9 Dependence of starting temperature for solidification on Nb content

### 3.3 衝撃特性の検討

表4に実験に供した試料の化学成分の範囲を示す。ここで、NbとCの比のNb/Cは9.6～10.5としている。各CおよびNbにおけるマイクロ組織を図6に、0°Cでのノッチなしシャルピー衝撃値を図10に示す。図10に示すように、Nbが4.5%Nb付近で衝撃値は極大値を示す。ここで、Nb/Cは9.6～10.5のため、Cは0.45%である。製品の取り回しが容易となる0°Cのシャルピー衝撃値の目安は経験的に0.1 J/mm<sup>2</sup>以上で、3.6～5.3%Nbで0.1 J/mm<sup>2</sup>以上となる。この時のマイクロ組織は図6に示すように、低Nbよりもδの初晶は成長が抑制され、デンドライトではなく等軸晶となり、初晶が微細化している。これは、凝固後半

表4 実験に供した化学成分の範囲  
Table 4 Chemical composition of samples

Examined elements		Other elements	
C	0.3~0.6	Si	0.6~0.7
Nb	2.5~5.5	Mn	0.4~0.7
		Cr	16~18

Nb/C=9.6~10.5  
Number of samples: 5

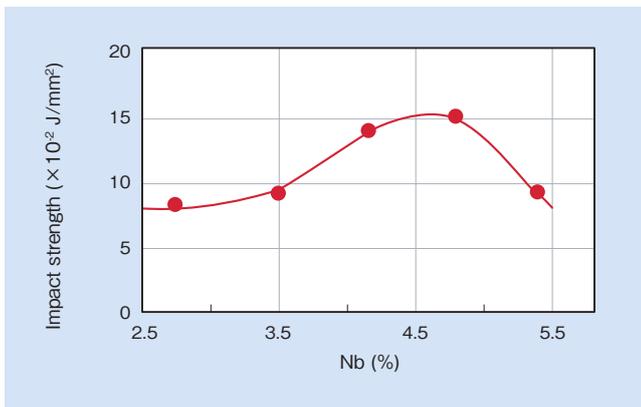


図10 Nbとシャルピー衝撃値の関係  
Fig.10 Dependence of Charpy impact strength on Nb content

に、NbCとδの共晶炭化物が晶出することで初晶の成長が抑制されたためである。一般に、bcc構造の衝撃値は、合金元素の固溶や炭化物の析出や晶出では低下し、結晶粒の微細化では上昇すると言われている。今回の結果は、晶出炭化物出量の増加による衝撃値の低下効果よりも、初晶の結晶粒の微細化による衝撃値の向上効果の方が大きかったためである。このため、晶出炭化物がさらに増える5.3%以上のNbでは、晶出炭化物量の増加による衝撃値低下効果が大きくなり、衝撃値は低下した。

### 3.4 ガス欠陥の影響

上記までの検討で、熱処理レス、低い凝固開始温度、高い衝撃特性を両立することができた。次に、フェライト系のもうひとつの課題であるガス欠陥性を確認するために、実際に工場で量産している排気マニホールドを用いて、鑄造実験を行い、X線透過写真でガス欠陥の有無を確認した。その結果、ガス欠陥が、排気マニホールドのフランジ部分に発生した。

ガス欠陥は、溶湯中に溶解している水素が、凝固時に固体に固溶できず、ガスとなって放出されるため発生する。ここで、発生した水素ガスが、鑄物全体が凝固を完了するまでに未凝固の溶湯を經由して鑄型から放出されれば、ガス欠陥は発生しない。つまり、凝固開始から終了までの凝固温度範囲を広くすることで、ガス欠陥の感受性を低くできると考えられる。そこで、凝固末期に何らかの炭化物あるいは硫化物を晶出させることで凝固温度範囲の拡大を検討した。炭化物を晶出させるためには、新たな合金元素の添加となりコスト面で不利となる。そこで、硫化物の晶出、すなわちS添加を検討した。その結果、図11に示すように、ガス欠陥がなくなることが分かる。図12にSを添加した場合のDSCによる凝固潜熱放出パターンを示す。凝固末期に矢印で示すピークが認められる。これは、S添加による硫化物のMnSの晶出を示し、S添加で凝固温度範囲が広がることを示している。これにより、水素ガスの鑄型への放出経路が確保され、ガス欠陥感受性が緩和されたと考えられる。

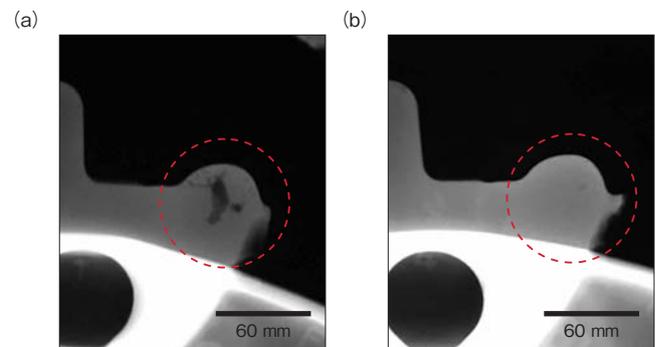


図11 各S量での排気マニホールドのフランジ部分のX線写真  
(a) S無添加 (b) S添加  
Fig.11 X-ray images of the flange portion of exhaust manifold for (a) non S (b) S addition

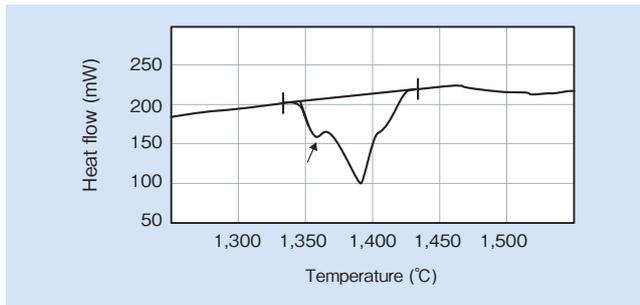


図 12 S 添加での DSC の測定結果  
Fig. 12 DSC results for S addition

#### 4. 結 言

フェライト系耐熱鋳鋼の製造性を検討した結果、以下の結論を得た。

- (1) Cr 量を 16% 以上、Nb と C の比の Nb/C を 8 以上とすることで、 $\gamma$  の析出を抑制し、熱処理が不要となる。
- (2) Nb と C の比の Nb/C を 8 以上として、C および Nb 量を増加することで、凝固開始温度を低下させることができる。
- (3) Nb と C の比の Nb/C を 8 以上として、Nb を 3.6 ~ 5.3% とすることで、0°C のシャルピー衝撃値は製品の取り回しが容易になる目安の 0.1 J/mm<sup>2</sup> 以上となる。これは、NbC と  $\delta$  の共晶炭化物が晶出することで、初晶フェライトの成長が抑制され、凝固組織が微細化したためと考えられる。
- (4) S の添加により、ガス欠陥感受性が緩和される。これは、S 添加で凝固末期に晶出する MnS により、凝固温度範囲が拡大され、凝固中に発生する水素ガスの鋳型への放出が促進されるためと考えられる。

#### 引用文献

- 1) 樽谷, 他: 住友金属, vol.47, 4号(1995), p.76.
- 2) 宮崎, 他: 川崎製鉄技報, vol.134, 2号(2002), p.35.
- 3) 奥, 他: 日新製鋼技報, vol.71 (1995), p.65.
- 4) 加藤, 他: 自動車技術会論文集, vol.39, 2号(2008), p.329.



川畑 将秀  
Masahide Kawabata  
日立金属株式会社  
高級機能部品カンパニー  
素材研究所