

論 文

UDC 669.14.018.8 : 669.14.018.44 : 620.193.53 : 621.431.73.06 :
669.15'26'71-194.57 : 669.15'24.26'782-194.56

自動車排気ガス中におけるステンレス鋼の高温腐食挙動*

門 智**・山崎 桓友***・山中 幹雄***

吉田耕太郎****・矢部 克彦****・小林 尚****

High Temperature Corrosion Behavior of Stainless Steels in Exhaust Gas from Automobile Engine

Satoshi KADO, Taketomo YAMAZAKI, Mikio YAMANAKA,

Kōtarō YOSHIDA, Katsuhiko YABE, and Hisashi KOBAYASHI

Synopsis:

Recently, various emission control devices for automobile such as thermal reactors and catalytic converters have been designed and put in practical use for anti-pollution purposes.

In this study, to offer the necessary data to decide the most suitable materials for these devices, oxidation tests for comparatively good oxidation-resistant stainless steels have been carried out in the atmospheres of exhaust gas from automobile engine at high temperatures, and the mechanism of high temperature corrosion occurring on the materials has been studied.

In the exhaust gas, the oxidation of materials takes place in a more accelerated form than in air.

By calculating the sulfur potential of the exhaust gas consisting of CO-CO₂-COS-SO₂-S₂-O₂ system, it is concluded that the oxidation of the materials by CO₂, H₂O, and O₂ in the exhaust gas at high temperatures is accelerated by sulfur, by the formation of sulfur compounds such as iron, chromium, or nickel sulfide between the oxide scale and the base metal.

1. 結 言

自動車排気ガスによる大気汚染を防止するため、いろいろの排気ガス浄化装置が考案されている¹⁾¹⁰⁾。周知のように、排気ガス浄化対策は、1) エンジン改良、および2) 排気ガス浄化の両面からすすめられているが、今日ではエンジン改良も著しく進んでいる。ことに成層燃焼エンジンの開発²⁾、気化器の改良³⁾などにより、排気ガス中の有害成分 (CO, HC, NO_x) および腐食性物質 (主として Pb) が低下してきたために、浄化装置に対する負担が軽くなり、その材料選択の範囲が広くなりつつある。

これまでに、浄化装置用材料に関する研究報告⁴⁾は数多くあるが、酸化機構に関する報告は極めて少ない。

本研究は大気中および排気ガス中における酸化挙動を追究し、酸化におよぼす腐食成分の影響を明らかにする

とともに、浄化排気系統にもつとも適した材料の選定に必要なデータを提供するものである。

供試材は主として既販鋼種から耐酸化性のある材料を選んだ。なお、新たに浄化装置用材料として開発したフェライト系耐熱鋼⁵⁾ (Cr-Al-Fe 合金) およびオーステナイト系耐熱鋼 (Ni-Cr-Si-Fe 合金) も加え、比較試験をおこなった。

2. 供 試 材

試験に供した材料は Table 1 に示すとおりである。

フェライト系耐熱鋼として tp. 405*, 409, 420, 430, 446 および Cr-Al 系耐熱鋼である F-1, F-2, オーステナイト系耐熱鋼として tp. 304, 310 または 310S, DINW 4828, Ni-Cr-Si 系耐熱鋼である A-1, A-2 を試験に供

* tp. 405 と記述した理由は、SUS 材のみならず類似成分で若干組成がことなるものも実験に供したため、あくまで基本成分は tp. 405 であることによる。

* 昭和 50 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 51 年 9 月 29 日受付 (Received Sept. 29, 1976)

** 新日本製鉄(株)製品技術研究所 理博 (Products R & D Laboratories, Nippon Steel Corp., 5-10-1 Fuchinobe Sagamihara 229)

*** 新日本製鉄(株)製品技術研究所 工博 (Products R & D Laboratories, Nippon Steel Corp.)

**** 新日本製鉄(株)製品技術研究所 (Products R & D Laboratories, Nippon Steel Corp.)

***** 新日本製鉄(株)基礎研究所 工博 (Fundamental Research Laboratories, Nippon Steel Corp.)

Table 1. Chemical composition of specimens.

	Chemical Composition (wt %)											
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Al	Cu	Ti	N	others
tp. 409	0.040	0.80	0.41	0.017	0.007	11.61	0.20	—	0.06	0.34	0.006	
tp. 405	0.038	0.52	0.26	0.018	0.003	13.89	0.25	0.3	0.06	—	0.0203	
tp. 410	0.026	0.57	0.56	0.035	0.005	11.9	0.13	0.03	—	—	—	
tp. 420	0.288	0.38	0.48	0.013	0.004	13.18	0.14	—	0.05	—	0.0168	
tp. 430	0.07	0.61	0.44	0.032	0.011	16.50	0.26	0.01	—	—	0.0244	
tp. 446	0.069	0.50	0.91	0.017	0.006	24.73	0.26	—	0.06	—	0.1155	
F-1	0.073	0.58	0.55	0.023	0.001	15.2	—	4.28	—	0.43	0.0106	
F-2	0.015	0.16	0.19	0.021	0.007	22.15	—	2.72	—	0.48	0.0134	
tp. 304	0.052	0.78	1.74	0.031	0.007	17.99	8.78	—	0.10	—	0.0205	
DINW4828	0.146	2.14	0.80	0.027	0.004	19.17	12.33	—	0.09	—	0.0446	
tp. 310	0.090	0.52	1.46	0.027	0.007	24.01	19.86	—	0.07	—	—	
tp. 310S	0.05	0.74	0.91	0.028	0.005	25.2	20.3	—	—	—	0.02	
A-1	0.040	3.55	0.58	0.014	0.011	16.37	12.54	—	—	—	—	Nb:0.75
A-2	0.06	3.49	0.26	0.018	0.003	19.30	13.35	—	0.74	—	0.0573	

した。

試験片は、各鋼種に適正な熱処理条件で焼なましをおこなったのち、 $20 \times 50 \times t$ (板厚、通常は 1.5 mm) に切断し、エメリーパー #600 まで研磨し、溶剤で脱脂洗浄したのち試験をおこなった。

3. 試験方法

自動車排気ガスの浄化装置には、サーマルリアクターおよび触媒コンバーターが考案¹⁾されている。サーマルリアクターはエンジンの排気ガスマニホールドの位置に装着され、排気ガス中の有害成分のうち可燃成分 (CO, HC) を再燃焼させて無毒化するものであり、このため温度上昇が激しく、また車の走行状態 (発進-停止, 加速-一定常走行-減速) によつて CO, HC の濃度が変わるため、リアクター内の温度の昇降および分布状態がはなはだしく変化する。このため同用材料の選定には極めて苛酷な条件が要求されている。

これに対し、触媒コンバーターは、酸化触媒または還元触媒をコンバーター内に入れ、前者で CO, HC を CO₂, H₂O に、後者で NO_x を N₂, O₂ に変換して無毒化するため、装着位置としては排気系の後方におくことができる。このため、酸化触媒床上で急激な反応をおこさせない限り、温度はさほど高くなることはなく、耐酸化性はそれほど要求されない。しかしながら、この場合も車の走行状態に応じて排気ガスの成分が変わるため、浄化装置内の温度は急激な昇降をくりかえす。

したがって、浄化装置用の材料の耐酸化性を判定するに当たっては、定常の連続加熱による評価では不十分で

実際の自動車排気ガス中で加熱-冷却をくりかえす断続加熱試験で評価する必要がある。

米国の Chrysler Corp. が実施している評価方法⁶⁾は次のとおりである。

- 1) 大気中断続加熱 (Still-air cyclic oxidation)
 - a) 加熱条件: 732~1 204°C × 7.5 h — 室温 × 4.5 h の断続加熱
 - b) 試験片寸法: 25 × 51 × t mm
- 2) 繰返耐久試験 (Repeated endurance test) (排気ガス中間けつ曝露)
 - a) 加熱条件: 704~1 093°C × 3 000 h
 - b) 試験片寸法: 50 mmφ × 20 mm のリング状試験片 (前部排気管内に裏付け)
 - c) エンジン運転条件: V8 エンジン, 2 800 rpm × 15 min ~ アイドリング × 5 min
 - d) 雰囲気: 気化器調節により還元性 (1.5~3.0 %CO, <0.5%O₂) および酸化性 (<1%CO, 0.5~1.0%O₂) にする。
 - e) 燃料: 無鉛ガソリン (0.013g/gal Pb, 0.010 g/gal P)
- 3) 制御排気ガス雰囲気酸化試験 (Controlled exhaust environment test)

エンジン排気ガスと空気を加熱炉に導入し、反応管内で再燃焼させる。雰囲気ガス組成は排気ガス/空気の比を変えて調節する。試験片は架台にのせて反応管内に装入する。
- 4) 促進耐久台上試験 (Accelerated endurance bench

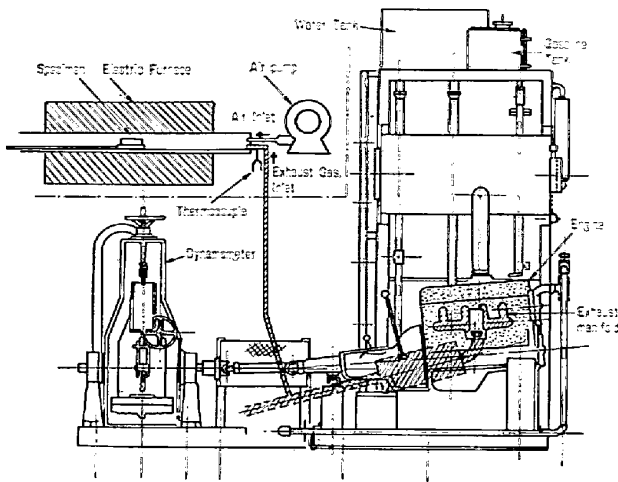


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

test)

a) 加熱条件: $1149^{\circ}\text{C} \times 15 \text{ min} \sim 593^{\circ}\text{C} \times 5 \text{ min}$
(アイドリング), 100 h.

b) 試験片寸法: 実物のリアクター (Du Pont 型)

本研究においては、浄化装置が大気にさらされると同時に排気ガスにもさらされるため、1)の大気中断続加熱をおこなうとともに、それにひきつづき3)の排気ガス中断続加熱試験をおこない、材料の耐酸化性を評価することとした。

4. 試験装置

4.1 大気中断続加熱試験

加熱炉はカンタル抵抗型の横型管状炉で、内径 60 mm ϕ の石英管が装入してある。試験片は試料ホルダーにおいた石英製の架台に立て、あらかじめ試験温度に加熱保持した加熱炉の反応管中央に装入し、30 min 間加熱したのち、加熱炉の外側の冷却帯に引き出し、30 min 冷却し、合計 400 回くりかえし断続加熱をおこなった。

耐酸化性の評価は、上記の方法で一定回数くりかえし加熱したのち試験片をそのまま秤量して試験前後の重量変化をもとめた。そして 400 回完了した試験片については、ガラスビーズで脆弱層をおとして秤量し、さらに検鏡して酸化層の状態を観察して最終的な評価をおこなった。特に、オーステナイト系材料では、酸化層に内部酸化層、粒界酸化層など外部酸化層以外の要素が含まれるので、それらのもつとも深い位置までを酸化層とみなし、酸化による厚さ損失をもとめた。

試験温度は 800, 1000, および 1200°C である。

4.2 自動車排気ガス中断続加熱試験

試験装置の全容を Fig. 1 に示す。

Table 2. Testing condition of cyclic oxidation in exhaust gas.

Running Conditions of Automotive Engine	Number of Revolution Brake Horsepower Air-Fuel Ratio (R)	1500rpm 7.5HP 9, 14.5
Atmospheres in Testing Furnaces	Flow Rate of Exhaust Gas Flow Rate of Air Exhaust Gas-Air Ratio Muffle Diameter	$\left\{ \begin{array}{l} R=9 : 0.30 \text{ l/sec} \\ R=14.5 : 0.17 \text{ l/sec} \end{array} \right.$ 0.15 l/sec $\left\{ \begin{array}{l} R=9 : 2.0 \\ R=14.5 : 1.1 \end{array} \right.$ 60mm
Heating Conditions of Specimens	Repeated Heating and Cooling $T^{\circ}\text{C} \times 30 \text{ min} - \text{room temp.} \times 30 \text{ min}$ 50-400 \sim Testing Temp. 800, 1000, 1200°C	

Table 3. Analyses of exhaust gas sampled from the testing furnace.

	R=14.5		R=9	
	before burning without air	after burning with air	before burning without air	after burning with air
NO _x (ppm)	962	507	49	34
T.HC (ppm)	3192	0	7139	0
CO (%)	0.6	0	10.0	0
CO ₂ (%)	14.2	8.0	7.4	12.5
O ₂ (%)	0.79	9.93	0.37	3.21
H ₂ O (%)	17.9	9.7	18.8	13.7
N ₂ & others (%)	66.1	72.4	62.8	70.6

Table 4. Analyses of fuel.

Gravity 15/4 $^{\circ}\text{C}$	0.7489
Vapor Pressure @37.8 $^{\circ}\text{C}$ kg/cm ²	0.650~0.655
Sulfur wt. %	0.01
Distillation Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	
IBP	30.0~31.0
10%	40.0~49.5
50%	93.0~113.0
90%	163.0~163.5
97%	184.0~189.5
Max. Temp.	204.0~207.5
@70 $^{\circ}\text{C}$ Distillation per cent	24.0~31.5
Residue	1.0
TEL concentration l/kl	0.04

エンジンはニッサン4気筒ガソリンエンジン(1973年型、単一キャブレター)である。エンジンは通常理論空燃比(14.5)のほかに、排気ガス中のCO、HC濃度を高めるため、メインジェットの孔径を拡げ、空燃比が9になるように設定し、水動力計で外部負荷を加えて稼動した。排気マニホールドから排出するガスを分岐して、配管で加熱炉に導き、反応管入口で空気と混合して、反応管内で再燃焼するようにした。エンジンの運転条件と反応管内の排気ガスと空気の混合割合を Table 2 に

示した。また反応管に吹き込まれる排気ガスだけの組成と反応管内で空気と反応して再燃焼したあとのガス組成を Table 3 に示した。

排気マニホールドから加熱炉反応管までの距離は約 5 m である。燃料はレギュラーガソリンで、その分析値を Table 4 に示した。

酸化試験の評価方法は、大気中の場合と同様であり、試験温度もまた 800, 1000 および 1200°C である。

5. 試験結果

5.1 大気中断続加熱試験結果

5.1.1 800°C の結果

得られた結果を Fig. 2 (a) に示す。各鋼種すべて一様に酸化増量し、断続加熱においてもこの温度水準においては、酸化被膜の剝離はほとんど見当らない。供試材中もつとも耐酸化性に劣る材料は tp. 409 であるが、他の材料はほとんど差がなく、800°C においては供試材の大部分が良好な耐酸化性を有することがわかった。

5.1.2 1000°C の結果

Fig. 2 (b) に得られた結果を示す。1000°C においては、800°C とことなり各鋼種の間にも明瞭な優劣がみとめられる。800°C において酸化増量の大きかった tp. 409 は酸化被膜の密着性がよいためか、100 回をこえると重量増加を示した。tp. 420 はほとんど重量増加を示さないが、検鏡の結果、100 回で完全に酸化していることがわかった。これらの結果から、この鋼種は酸化速度の大きいわりには酸化被膜の密着性のよいことが知られた。

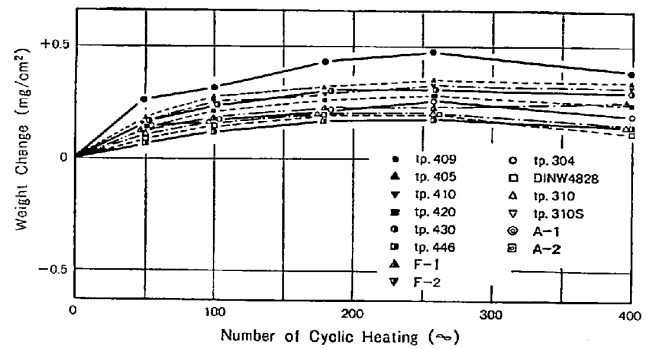
1000°C で耐酸化性のよい材料は、フェライト系では tp. 405, 430, 446, F-1, オーステナイト鋼では DINW 4828, tp. 310 である。

フェライト鋼においても Cr 量の低いものは酸化挙動は放物線則にしたがわず、ある時点に達すると酸化が急速に進行する。これに対してオーステナイト系は、断続加熱の回数が増すにつれて徐々に重量が減少し、ある時点になると急激に酸化が進行して減量する。しかし、Si を含むものは酸化による重量減少は少なくなり、tp. 310 と同程度の耐酸化性を示した。

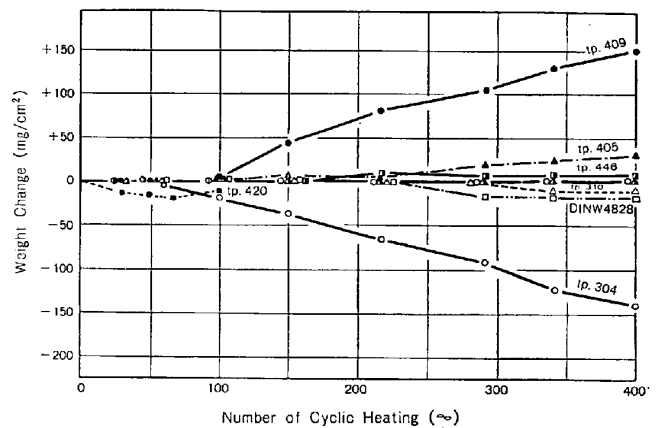
5.1.3 1200°C の結果

得られた結果を Fig. 2 (c) に示す。1000°C に比較してより一層鋼種間の耐酸化性に優劣の差が明瞭となった。150 回以上の断続加熱に耐えるものは tp. 446, F-1, tp. 304, 310, DIN 4828 である。しかし tp. 304 は 200 回に達するまえに完全に酸化しており、最終的には 304 を除く 4 鋼種になった。

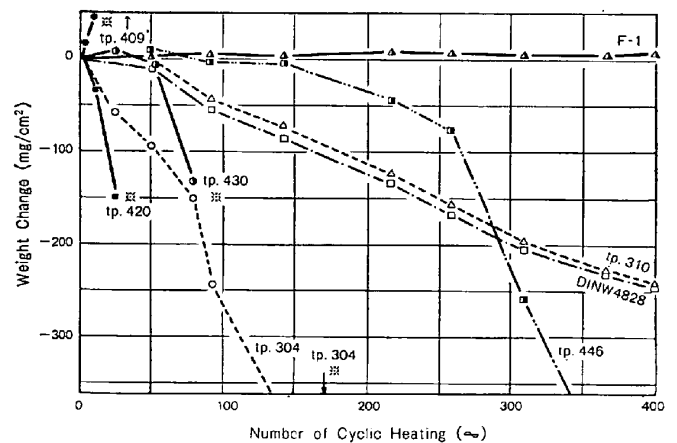
1200°C の断続加熱による酸化挙動をみると、酸化に



(a) 800°C × 400 \sim



(b) 1000°C × 400 \sim



(c) 1200°C × 400 \sim

Fig. 2. Weight changes in cyclic oxidation in air (※fully oxidized)

よる重量変化が極めてはげしい。例えば 400 回の断続加熱後も完全には酸化しなかつた tp. 446, 310, DINW 4828 および F-1 を比較すると、フェライト系で Cr 単味の tp. 446 は 140 回までは酸化による重量変化は極めて少ないが、それをこえると酸化速度は徐々に大きくなり、260 回までその速さで酸化はすすむが、260 回をすぎると酸化は急速にすすみ、350 回までに 260 回の酸化

減量 (-80mg/cm^2) の実に5倍の減量 (-400mg/cm^2) を示した. tp. 310 および DINW4828 は, tp. 446 とことなり, 酸化時間の比較的初期に重量減少をおこしはじめ徐々に加速してゆくものの 400 回の時点では tp. 446 よりむしろ重量減少は少ない (約 -250mg/cm^2). これに対して F-1 は前三者と全くことなり, 酸化による重量変化は増加傾向を示している.

1200°Cにおける供試材の酸化挙動は, (I) ある時点までは耐酸化性は極めてすぐれているが, それ以後急速に耐酸化性を失う—tp. 430, 446, (II) 酸化による重量減少が徐々に進行するが, 酸化減量の推移は比較的緩慢である.—tp. 310, DINW 4828, および (III) 酸化による重量変化は増加傾向にあり, 酸化増量も極めて少ない—F-1 の3つのグループにわけることができる. このほか, tp. 409, 405 のように加熱初期から酸化増量を示しつつ, 極めて早期に完全酸化するものと, tp. 420 のように初期から重量変化が負で, しかも早期に完全酸化するものがある. tp. 405 と 420 とは Cr 量がほぼ同じであるが, 420 は C 量が多いことから, 脱炭による酸化被膜の破壊および変態が酸化減量を示す原因になっていることが考えられる. いずれにしても 13%Cr 以下の鋼種には耐酸化性を期待することはできない.

5.2 自動車排気ガス中断続加熱試験結果

考察の章で詳述するが, この項では材料の酸化におよぼす影響が大きい雰囲気組成である空燃比 9 の場合の結果について記述する.

5.2.1 800°Cの結果

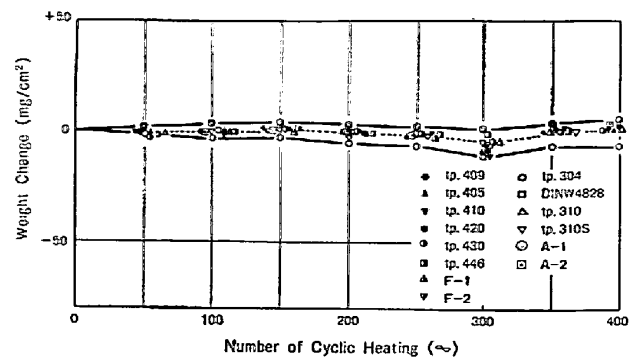
得られた結果は Fig. 3 (a) のとおりである. 800°Cでは, 各鋼種ともほとんど酸化減量に相違がなく, 加熱初期より減量をはじめめる tp. 304 を除いては, 酸化途中の重量は酸化前の重量と比較して変化が少なかった. これを大気中での結果 (Fig. 2 (a)) と比較すると, 排気ガス中では被膜の剝離があるため酸化減量を示す鋼種が多く, 酸化量も排気ガスにおけるほうが, わずかながら多かつた.

5.2.2 1000°Cの結果

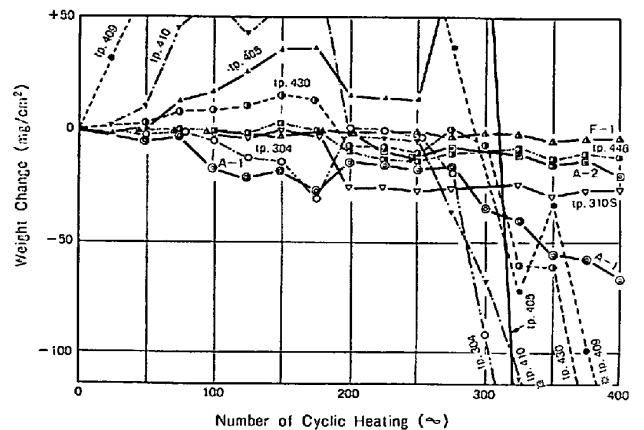
Fig. 3 (b) に得られた結果を示す. 1000°Cになると tp. 410, 409 および 405 の酸化量が急増する. また tp. 304 および tp. 430 もそれぞれ 275 回および 300 回の断続加熱時点から急激な酸化減量を示した. 400 回の断続加熱に耐えた鋼種は tp. 446, F-1, tp. 310S, A-1 および A-2 の 5 鋼種となつた.

5.2.3 1200°Cの結果

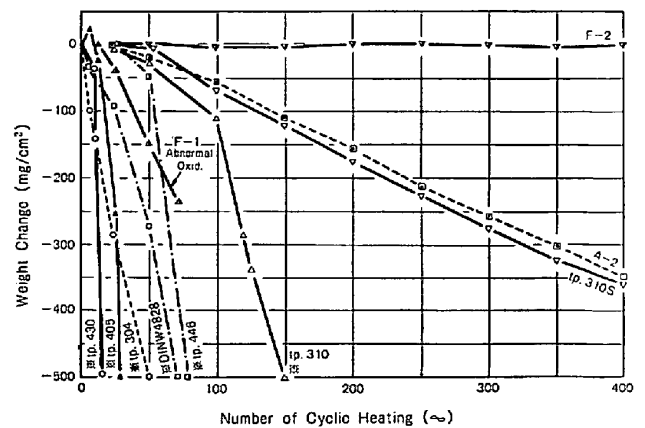
Fig. 3 (c) に得られた結果を示す. 1200°Cにおいてはすべての鋼種が酸化による重量変化が負であつて, そ



(a) 800°C×400～



(b) 1000°C×400～



(c) 1200°C×400～

Fig. 3. Weight changes in cyclic oxidation in exhaust gas. (Fuel/air ratio=9) (※ fully oxidized)

れもほぼ直線的に急速に減少している. もつとも酸化減量の激しい鋼種は tp. 430 で, 次いで tp. 405, 304 の順に著しい酸化減量を示し, 断続加熱回数が 50 回に達しないうちに完全に酸化消失した.

大気中断続加熱で 400 回まで耐えた DINW4828, tp. 446 も 100 回にならないうちに完全に酸化しており, 100 回をこえた鋼種はわずかに tp. 310, 310S, A-2 および F-2 となつた. 大気中ではすぐれた耐酸化性を示

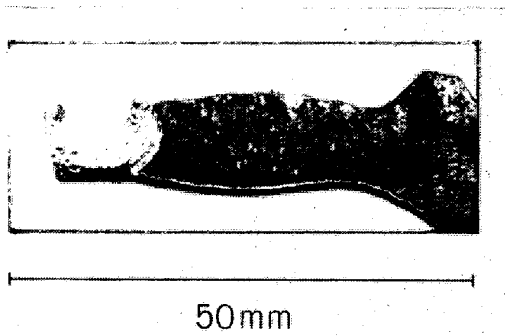


Photo. 1. Appearance of F-1 steel specimen abnormally oxidized after cyclic oxidation test in exhaust gas (1 200°C × 75回).

した tp. 310 も 150 回で完全に酸化しており、大気中連続加熱を 400 回おこなったときと同じ酸化減量(約 -250 mg/cm²)になるのはわずか 115 回である。このことは排気ガス中の方が約 4 倍ほど酸化速度が大きいことをあらわしている。ここで注目すべきことは、大気中でもつともすぐれた耐酸化性を有した F-1 が、排気ガス中では 75 回で Photo. 1 に示すような異常酸化をおこし、他の鋼種と同じように急速な酸化減量を示したことである。大気中ではほとんど酸化減量を示さなかつた F-1 鋼が排気ガス中でのこのような挙動を示すのは、他のフェライト系材料はもちろん、オーステナイト系材料においてもまれにしか見られないもので、Al を含む材料特有のものである。

Cr-Al 系鋼のこのような酸化現象については E. SCHULZ ら⁷⁾の報告があり、異常酸化は大気中においても発生し、それは Cr と Al の主成分および温度、時間の加熱条件に依存することが知られている。したがって F-1 鋼は、大気中においては異常酸化を発生しないものの排気ガス中においては発生することから、この成分領域では排気ガス中での異常酸化を阻止するのに不十分であることがわかる。一方、Fig. 3 (c)において F-2 が排気ガス中で全く重量変化がないことをみると、22Cr-2.7 Al-0.5Ti-Fe の成分が異常酸化を阻止しうる成分領域であることが明らかである。

以上、5.1 および 5.2 で詳述したように、大気中に比較して排気ガス中では酸化速度が格段に大きく、また温度の上昇とともに酸化に耐える材料が非常に少なくなっていくことがわかった。これらの結果を厚さ損失で総括して示すと Fig. 4 のようになる。

5.3 酸化減量に及ぼす雰囲気ガス組成の影響

以上の事実から明らかなように、材料の酸化に対しては、雰囲気の影響は著しいものがある。そこで、酸化に

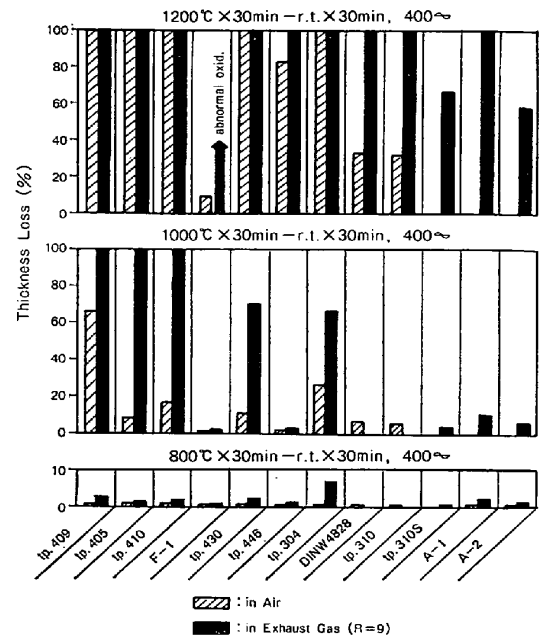


Fig. 4. Thickness loss after test of 400回 cyclic oxidation in air and in exhaust gas. (R=fuel/air ratio)

Table 5. Weight loss after test of 50回 cyclic oxidation in air and in exhaust gas. (mg/cm²)

Specimen	atmosphere		Exhaust Gas	
	heating condition	Air	R=14.5	R=9
tp. 430	1000°C × 30min	-18	-46	-74
tp. 304	-r.t. × 30min	-22	-80	-177
A-1	50回	-1	-5	-7
tp. 304	1200°C × 30min	-273	-516	fully oxidized
A-1	-r.t. × 30min	-48	-49	-54
tp. 310S	50回	-33	-42	-52

およぼす雰囲気ガス組成の影響を検討するため、(I)および(II)型の酸化挙動を示す鋼種のうち、代表的な tp. 430, tp. 304, A-1 および tp. 310S をえらび、大気中および排気ガス中で断続加熱をおこない、各鋼種の酸化におよぼす雰囲気の影響を明らかにした。排気ガス中での試験は、排気ガス組成を変化させるため、理論空燃比である 14.5 とガソリン量過多の 9 の 2 水準の空燃比をえらんで実験をおこなった。試験温度は 1000°C と 1200°C であり、断続加熱回数は 50 回である。酸化試験後、表面の酸化被膜だけをガラスビーズショットブラストによつて剝離し、重量測定から各鋼種の酸化減量を測定した。結果を Table 5 に示す。

酸化減量はいずれの鋼種も大気中連続加熱の場合がもつとも小さく、次いで空燃比が 14.5 の排気ガス中で、

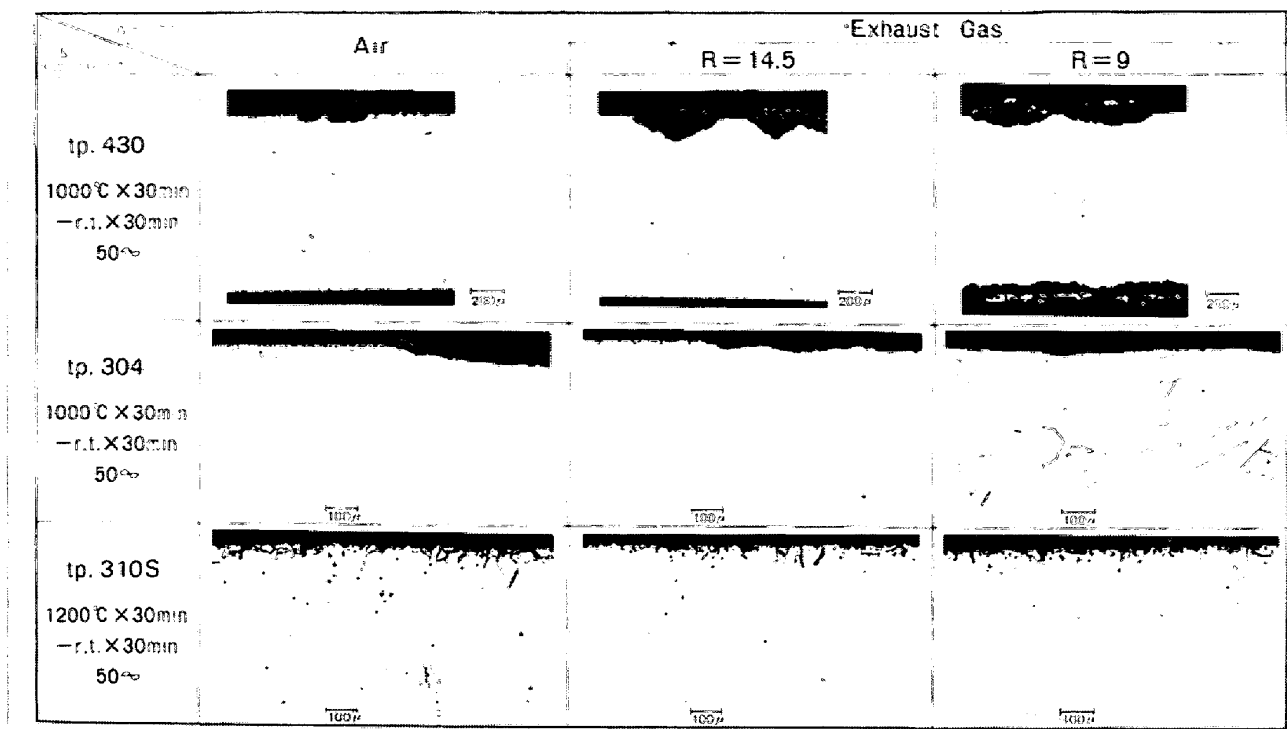


Photo. 2. Cross-section of tp. 430, 304 and 310 S after test of 50 cycles cyclic oxidation.

もつとも酸化減量が大きいのはガソリン量過多の空燃比 9 の場合である。とくに大気中に比較して排気ガス中での酸化減量が急に大きくなる鋼種は 1000°C では tp. 430, 304, 1200°C では tp. 304 である。これらの鋼種は大気中の酸化減量に比較して、排気ガス中では 3~8 倍も酸化減量が大きいがわかる。また空燃比 9 の排気ガス中では 14.5 の場合の 1.5~2 倍酸化減量が大きくなっている。 1200°C における A-1 および tp. 310 S は前述の tp. 430 および tp. 304 に比較して酸化抵抗の大きい鋼種であり、これらの酸化減量をみると、雰囲気ガス組成の相違による酸化減量の差はさほど大きくはないものの、やはり大気中におけるよりも排気ガス中における酸化減量が大きくなっている。つまり酸化に及ぼす雰囲気ガスの影響は酸化減量で比較すると同一温度下では大気中におけるよりも排気ガス中での酸化が激しく、さらに排気ガス中でも空燃比が小さいほう、すなわちガソリン過多の排気ガス中のほうが酸化が激しいことがわかる。

5.4 酸化被膜の組織および構造におよぼす雰囲気ガス組成の影響

tp. 430 および 304 を大気中および排気ガス中で 1000°C \times 50 回断続加熱をおこない、また tp. 310 S を大気中および排気ガス中で 1200°C \times 50 回断続加熱をおこなって得られた酸化被膜の断面組織写真を Photo. 2 に示す。

また 50 回の断続加熱試験後、試験片表面に密着している酸化物を X 線回折によつて同定した。回折条件は Co ターゲット、Fe フィルターで 50KVp-40mA, 2000cps/f. s. である。回折結果は Fig. 5 に示すようにそれぞれのピークの高さで比較した。太線は $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、中線はスピネル型の酸化物 $\{\text{FeFe}_{2-x}(\text{Cr}\cdot\text{Ni})_x\text{O}_4$ または $\text{MnCr}_2\text{O}_4\}$ 、細線は Cr_2O_3 をそれぞれあらわしている。

まず、酸化被膜の断面組織では、tp. 430 の酸化被膜に雰囲気ガス組成の相違による差が認められる。tp. 430 の酸化被膜は Photo. 2 にみられるように、保護被膜が局部的に破壊され、そこからこぶ状の酸化物 (nodular oxide) が形成されていることがわかる (Breakaway 現象)。この nodular oxide は Fig. 5 からわかるように $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ およびスピネル型の酸化物からなっている。大気中 1000°C \times 50 回では nodular oxide の数は少なく、酸化被膜の大部分は Cr_2O_3 と MnCr_2O_4 である。ところが、排気ガス中では nodular oxide の数が増加し、空燃比 14.5 では試料表面のほぼ半分を、空燃比 9 の場合にはほぼ全面をおおうようになる。したがって、X 線回折結果でも、大気中では Cr_2O_3 とスピネル型酸化物が検出されているが、排気ガス中ではスピネル型酸化物と多量の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ である。

1000°C における tp. 304 も tp. 430 と同様に Breakaway によつて nodular oxide が生成する。そして tp. 430

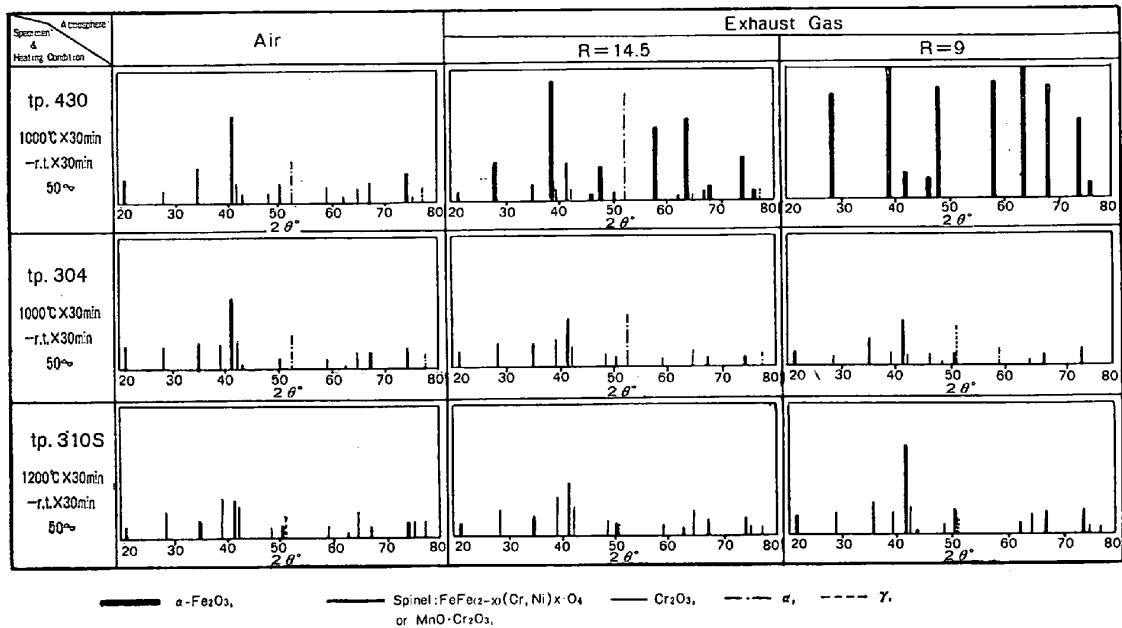


Fig. 5. X-Ray diffraction patterns of scales formed on tp. 430, 304 and 310S after test of 50 cycles cyclic oxidation.

と同様、大気中よりも排気ガス中のほうが nodular oxide の生成量が多く、排気ガス中でも空燃比が小さいほうが多い。tp. 430 と相違するところは、nodular oxide が加熱冷却の繰り返しによつて剝離することである。すなわち、tp. 430 に生成する nodular oxide は加熱冷却の繰り返しを受けても剝離しないが、tp. 304 に生成する nodular oxide はほとんど剝離する。これはオーステナイト系ステンレス鋼である tp. 304 の熱膨脹がフェライト系ステンレス鋼である tp. 430 に比較して大きいことに起因すると考えられる。tp. 304 の nodular oxide が剝離するため、Fig. 5 の X 線回折結果も α - Fe_2O_3 の回折線があらわれず、スピネル型酸化物の回折ピークも大きくない。また Cr_2O_3 のピークの強度についても、大気中で得られたピークよりも排気ガス中、とくに空燃比 9 の場合に得られたピークの強度が小さくなっているのが認められる。

tp. 310S については、酸化被膜にはその断面組織写真から明らかなように雰囲気ガス組成の差は認められず、いずれも局所的な酸化はなく、同程度の深さの粒界酸化を呈している。X 線回折の結果からは、雰囲気ガス組成の差による影響が認められ、大気中、空燃比 14.5 の排気ガス中、空燃比 9 の排気ガス中の順に、 Cr_2O_3 のピークの強度が小さくなり、同時にスピネル型酸化物のピークの強度が大きくなっている。

これらの実験事実から、排気ガス中では、大気中の酸化に比較して保護性酸化被膜の Cr_2O_3 が形成されにくいか、あるいは形成されても破壊されやすい状態にある

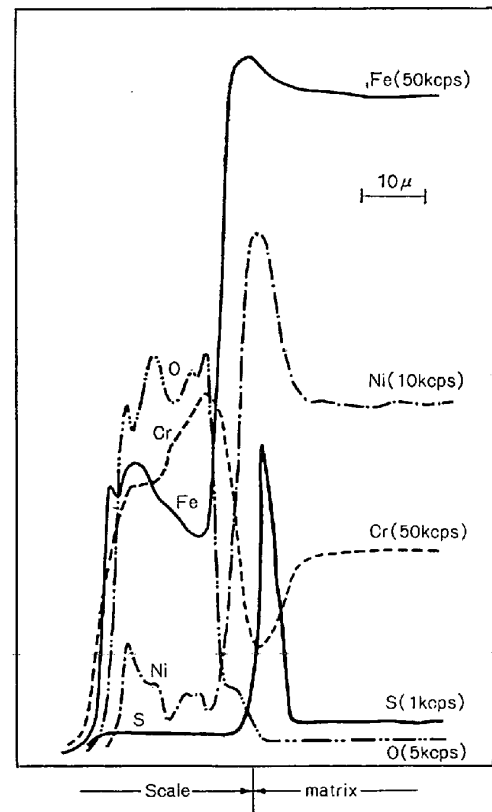


Fig. 6. Electron microprobe scans of Fe, Cr, Ni, O and S across matrix and scale for tp. 304 after test of 50 cycles cyclic oxidation at 1000°C in exhaust gas.

ことが推測される。そして、その結果、スピネル型酸化物あるいはさらに高次の α - Fe_2O_3 の生成が促進され、

Table 6. Spectroscopic analyses of scale produced on tp. 304 after test of 10 ~ cyclic oxidation at 1000°C in exhaust gas.

Fe	Cr	Ni	Si	Mn	Cu	Co	Mg	Al	Ti	Ca	Mo	Nb	Pb	Zr	Na	K	V
卅	卅	卅	卅	卅	卅	卅	卅	卅	±	±	±	±	-	-	-	-	-

全体として酸化減量が増大するものと思われる。

5.5 EPMA および発光分光分析による酸化被膜の成分分析

前節までに述べたように、排気ガス中においては、極めて保護性のつよい酸化被膜 ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) を形成する F-2 を除いて、すべてのステンレス鋼が著しい酸化減量を示した。この原因は、排気ガス中に含まれる腐食性物質、例えば Pb, S, ハロゲン, P などの化合物および浮遊炭素による erosion が酸化を加速 (Catastrophic Oxidation) するためと考えられている⁸⁾⁹⁾。

そこで、tp. 304 を用いて空燃比 9 の排気ガス中 1000°C で 50 回の断続加熱をおこなった後、表面層断面を EPMA により成分分析し、排気ガス中の酸化性成分以外のもの の影響を検討した。Fig. 6 に線分析の結果を示す。測定条件は 20kV-0.1 μ A である。酸化被膜の厚さは約 30 μ であるが、酸化被膜内で Fe および Cr の濃度勾配がみとめられた。すなわち、被膜内層は Cr 濃度が高く、外層に移行するとともに Cr 濃度が低くなっており、Fe の濃度はこれと逆の傾向を示している。ここで注目すべきことは著しい量の S が酸化被膜と素地金属の境界に検知されたことである。しかも S の濃縮する位置で Ni が濃縮していることから、S は酸化被膜直下に Ni の硫化物として存在していることがわかる。このほか、Pb, P および Zn についても線分析をおこなったが、鋼素地、粒界および酸化被膜内のいずれの場所にも検出されなかつた。そこで、この点をさらに確認するため、1000°C × 10 回で得られた酸化被膜をかきおとし、発光分光分析をおこなった。結果は Table 6 に示すとおりである。Pb, Na, K, V は検出されず、Fe, Cr, Ni, Si, Mn が検出された。これらの結果から明らかなように、本実験においては、酸化被膜には S のほかは、Pb, Zn などの腐食性物質を構成する元素は全く検知されず、酸化を促進する因子は S のみであることが推定された。

6. 考 察

自動車排気ガスの組成はエンジンの構造 (燃焼室の形状-S/V, 点火位置, 混合気体の噴射方法など) エンジン諸元 (空燃比, 点火時期, 圧縮比, 回転速度など) および車の走行状態によつてことなることは周知のとおり

Table 7. Analyses of exhaust condensate obtained from tue automobile engine.

	(ppm)	
	R=14.5	R=9
SO ₄ ²⁻	126	259
NO ₃ ⁻	274	318
NH ₄ ⁺	88	151
Cl	10	3.4
pH	5.6	5.4

である。また、排気ガス中に含まれる腐食性物質も、使用する燃料および潤滑油の種類によつて変化することもよく知られている。

排気ガスの酸素ポテンシャルは前述のエンジンの構造から車の走行状態までの各因子に影響されるが、高温腐食は使用する燃料および潤滑油の種類によつて影響をうけることが大きい。これは先にものべたように、燃料の S 分およびアンチノック剤 (四エチル鉛) ならびに潤滑油の添加剤 (酸化防止剤, 摩耗防止剤, 極圧剤など) からくる Pb, Zn, P, ハロゲン化物が erosion を誘起させるためと考えられている。また CANTWELL¹⁰⁾らのように、erosion の原因を排気ガス中の炭素などの微細浮遊物によるとするものがある。

本研究においては実験結果から明らかなように、酸化被膜中に Pb, Zn などの腐食性の燃焼生成物を構成する元素は検出されておらず、これらによる腐食は起こっていないと考えられる。したがって、本実験における材料損耗は排気ガスの気体成分のみによるものである。

Table 2 に示した条件で稼動したエンジン排気ガスの気体成分は Table 3 に示したように、空燃比 14.5 では CO: 0.6%, HC (CH₄ 換算): 0.32%, CO₂: 14.2%, H₂O: 18% および NO_x: 0.1% である。これに対して、空燃比 9 ではそれぞれの値が 10%, 0.7%, 7%, 19% および 0.005% であつて、空燃比が低下するにつれて、CO 量が増え、還元性の雰囲気になる。

また、空燃比 14.5 と 9 でエンジンを稼動したときに得られた、排気ガスの凝縮液の組成を Table 7 に示した。空燃比が低下すると、凝縮液中のイオン種の量が増

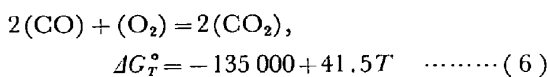
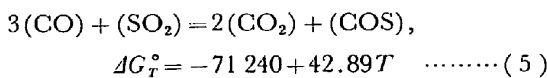
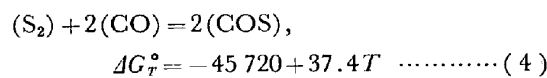
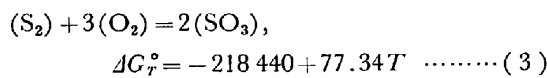
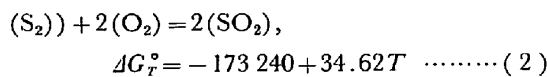
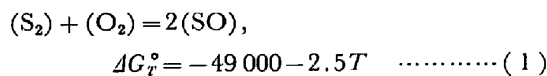
加する。とくに SO_3^{2-} が増加していることがわかる。

SO_3^{2-} は、ガソリン中およびエンジン油中の S 分が燃焼し、 SO_2 となり酸化触媒 (Fe_2O_3, V_2O_5) 上で SO_3 に変換し、水分と直ちに反応して H_2SO_4 となるためである。すなわち、 SO_3^{2-} の存在は排気ガス中に SO_x が生成されることを意味し、材料の硫化の可能性を示すものである。

一方、 NO_3^- は燃焼室で生成された NO が過剰の O_2 のもとで NO_2 に変換し、水分と反応して HNO_3 になるためであるが、ガソリンエンジンでは、 NO_2 に変換する量は極めてわずかで 5% 程度といわれている¹¹⁾。NO または NO_2 は還元触媒が存在しない限り N_2 と O_2 に解離しない。したがって、材料におよぼす NO_2 の影響は湿食による場合のみであつて、高温腐食には関与しないものと考えられる。

これらのことから、燃料および潤滑油に含まれる腐食性物質の材料におよぼす影響は、排気ガスの気体成分の上からも S による影響がもつとも大きいことが推測される。

上記の S 源から、排気ガス中に存在すると考えられる気体イオウ化合物は次のとおりである。



上記の各反応式¹²⁾の平衡定数 K は $K = \exp(-\Delta G_T^\circ / RT)$ の関係式からもとめられる。(1)~(6) 式の平衡定数をそれぞれ $K_1 \sim K_6$ とし、800, 1000 および 1200°C における値をもとめると Table 8 のようになる。Table 8 から明らかなように、800°C 以上の温度では SO , SO_2 , SO_3 , COS の各成分のうち、もつとも量の多いものは SO_2 である。

いま、 $S_2-O_2-SO_2$ 雰囲気中について 1000 および 1200°C でのイオウポテンシャル ($S.P. = RT \ln P_{S_2}$) は、

$$K_2 = \frac{P_{SO_2}^2}{P_{S_2} \cdot P_{O_2}^2} \quad \dots\dots (7)$$

Table 8. Equilibrium constants at 800, 1000 and 1200°C calculated from the ΔG° values given by O. KUBASCHEWSKI.¹²⁾

Temp.(°C)	800	1000	1200
$K_1 = \frac{P_{SO}^2}{P_{S_2} \cdot P_{O_2}}$	3.4×10^{10}	9.2×10^8	6.6×10^7
$K_2 = \frac{P_{SO_2}^2}{P_{S_2} \cdot P_{O_2}^2}$	5.4×10^{27}	1.5×10^{22}	1.4×10^{18}
$K_3 = \frac{P_{SO_3}^2}{P_{S_2} \cdot P_{O_2}^3}$	4.0×10^{27}	4.1×10^{20}	3.3×10^{15}
$K_4 = \frac{P_{COS}^2}{P_{S_2} \cdot P_{CO}^2}$	1.4	0.47	0.04
$K_5 = \frac{P_{CO_2}^2 \cdot P_{COS}}{P_{CO} \cdot P_{SO_2}}$	1.4×10^5	1.4×10^3	1.6×10
$K_6 = \frac{P_{CO_2}^2}{P_{CO} \cdot P_{O_2}}$	2.7×10^{18}	1.3×10^{14}	9.3×10^{10}

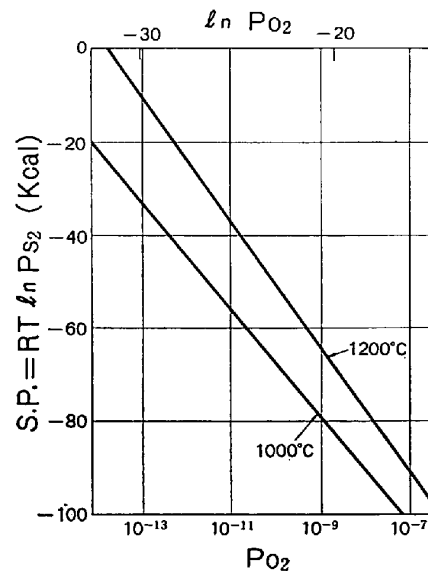


Fig. 7. Dependence of sulfur potential on P_{O_2} in $S_2-O_2-18\text{ ppm }SO_2-N_2$ system.

$$P_{S_2} = \left(\frac{P_{SO_2}}{P_{O_2}} \right)^2 \cdot \frac{1}{K_2}$$

$$S.P. = RT \ln \left\{ \left(\frac{P_{SO_2}}{P_{O_2}} \right)^2 \cdot \frac{1}{K_2} \right\} \quad \dots\dots (8)$$

の関係からもとめることができる。この値を、Fe, Ni または Cr の硫化物の標準生成エネルギーと比較すれば、 SO_2 を含む雰囲気中の硫化能¹³⁾を判断することができる。

300 ppm のイオウを含む燃料で、100km/h の速度で走行する自動車の排気ガスには 18 ppm の SO_2 が含まれるといわれる¹⁴⁾。 $P_{SO_2} = 18 \times 10^{-6}$ を (8) 式に入れ、 P_{O_2} の $10^{-7} \sim 10^{-13}$ の範囲でイオウポテンシャルをもとめると Fig. 7 がえられる。FeS の 1200°C における

ΔG_T は -40 kcal であるから、この温度においては P_{O_2} が 10^{-11} 以下でなければ硫化はおこらない。実際には排気ガス中の酸素量は還元性雰囲気でも 0.37% であるから $P_{O_2} = 3.7 \times 10^{-3}$ となり硫化は生じない。

しかしながら、排気ガス中には還元性成分である CO が多量に含まれているので、これらの影響を考慮に入れる必要がある。CO が存在すると、CO-CO₂-COS-SO₂-S₂-O₂ 系の平衡雰囲気形成される。したがって、(7) 式および

$$K_4 = \frac{P_{CO_2}^2}{P_{S_2} \cdot P_{CO}^2} \dots\dots\dots (9)$$

$$K_6 = \frac{P_{CO_2}^2}{P_{CO}^2 \cdot P_{O_2}} \dots\dots\dots (10)$$

から、

$$P_{COS} = \frac{P_{SO_2} \cdot P_{CO}^3}{P_{CO_2}^2} \cdot \sqrt{\frac{K_4 \cdot K_6^2}{K_2}} \dots\dots\dots (11)$$

$$P_{S_2} = \frac{P_{CO} \cdot P_{COS} \cdot P_{SO_2}}{P_{CO_2}^2} \cdot \frac{K_6}{\sqrt{K_2 \cdot K_4}} \dots\dots\dots (12)$$

が導かれる。平衡雰囲気中の全 S 量を (S) とすると、

$$(S) = P_{COS} + P_{SO_2} + P_{S_2} \dots\dots\dots (13)$$

となり、この雰囲気のイオウポテンシャル S.P. は

$$S.P. = RT \ln P_{S_2} \dots\dots\dots (14)$$

となる。

いま SO₂ を 18ppm とし CO が 1%、CO₂ が 15% 含まれるときのイオウポテンシャル、COS 量、S₂ 量および (S) 量を 800, 1000, および 1200°C について、(11), (12), (13) および (14) 式によりもとめた。同様に CO, CO₂ がそれぞれ 2%, 14% のとき、6%, 10% のときおよび空燃比 14.5 の排気ガスの場合の CO:0.6%, CO₂:14.2% のときのそれぞれの値をもとめ、Table 9 に示した。表から明らかなように、CO の存在により、雰囲気中のイオウポテンシャルは著しく増加することがわかる。しかも、この傾向は温度が低下するほど増加する。

Table 9 のイオウポテンシャルから推測すれば、SO₂ が 18ppm 存在すれば、CO が 2% のとき、1000°C において FeS および NiS を生成するのに十分な P_{S₂} を有することになる。エンジンの排気ガスは空燃比が小さくなるほど CO% が増えて CO₂% が減る (R=9 の場合、CO=9.95%, CO₂=7.39%) ので、SO₂ 量が少なくてもイオウポテンシャルは高くなることが予想される。

CrS については、熱力学的データが少ないが、FeS と MnS の中間にあるとすれば¹³⁾、CO 共存雰囲気においてはその生成の可能性がある。さらに CrS が NiS と共晶をつくる場合には、その生成エネルギーが著しく小さくなるという報告¹⁵⁾があるので、そのような条件下では材料の硫化の可能性はさらに大きくなる。また本実験の

Table 9. Sulfur potential, P_{S₂}, P_{COS} and total sulfur in CO-CO₂-COS-180ppm SO₂-N₂ system with different CO, CO₂ contents at 800, 1000 and 1200°C

		Temp. (°C)		
		800	1000	1200
CO : 0.6% CO ₂ : 14.2% (R=14.5)	S.P. (Kcal)	-29	-52	-75
	P _{S₂} (atm)	1.39 × 10 ⁻⁶	1.16 × 10 ⁻⁹	6.38 × 10 ⁻¹²
	P _{COS} (atm)	2.65 × 10 ⁻⁵	1.40 × 10 ⁻⁷	3.03 × 10 ⁻⁹
	(S) (ppm)	45.9	18.1	18
CO : 1% CO ₂ : 15%	S.P. (Kcal)	-25	-47	-70
	P _{S₂} (atm)	8.64 × 10 ⁻⁶	7.21 × 10 ⁻⁹	3.95 × 10 ⁻¹¹
	P _{COS} (atm)	1.10 × 10 ⁻⁴	5.82 × 10 ⁻⁷	1.26 × 10 ⁻⁸
	(S) (ppm)	137	18.6	18
CO : 2% CO ₂ : 14%	S.P. (Kcal)	-18	-40	-61
	P _{S₂} (atm)	1.83 × 10 ⁻⁴	1.52 × 10 ⁻⁷	8.36 × 10 ⁻¹⁰
	P _{COS} (atm)	1.01 × 10 ⁻³	5.35 × 10 ⁻⁶	1.16 × 10 ⁻⁷
	(S) (ppm)	1211	23.5	18.1
CO : 6% CO ₂ : 10%	S.P. (Kcal)	-6	-25	-44
	P _{S₂} (atm)	0.057	4.73 × 10 ⁻⁵	2.59 × 10 ⁻⁷
	P _{COS} (atm)	0.053	2.83 × 10 ⁻⁴	6.11 × 10 ⁻⁶
	(S) (ppm)	1.1 × 10 ⁵	348	24.4

ように加熱-冷却を繰り返す断続加熱条件下では、昇温時に主として硫化反応が進行し、高温では酸化反応によって材料が損耗する過程を繰り返すことになる。すなわち排気ガス再燃焼雰囲気中での断続加熱試験では、CO が存在するため、微量の SO₂ が存在しても硫化が進行し、また再燃焼雰囲気中の CO₂, O₂, H₂O のために酸化が進行して酸化被膜を形成する。それゆえ、この系で生成された酸化被膜は、酸化被膜/素地の界面に硫化物が生成²¹⁾し、その周囲は被膜の保護性が消失するばかりでなく、硫化物の容積比が大きいために被膜内に応力を誘発し、被膜を破壊して、酸化を一層助長するようになる。排気ガス中において材料がフェライト系、オーステナイト系をとわず、その酸化被膜が Breakaway し、nodular oxides を生成するのは、この理由によるものと考えられる。

次に Table 3 から明らかなように、排気ガス中には H₂O が極めて多く含有される。FUJII¹⁶⁾ら、RAHMEL¹⁷⁾ら、TUCK¹⁸⁾らおよび衣笠¹⁹⁾らの研究によれば、H₂O または H₂O を含む酸素雰囲気では乾燥空気または酸素中とはことなる機構で酸化が進行し、H₂O は酸化を促進することが知られている。しかしながら、Table 3 に示したように、空燃比 14.5 と 9 の場合の H₂O 量はそれぞれ 9.7% と 13.4% であり、大きな差がないにもかかわらず酸化減量は空燃比 9 の場合のほうが大きいことを考えると、空燃比が小さいと硫化による影響がより大きくなるものと考えられる。つまり、硫化がおこる場合は、H₂O による酸化の場合とことなり、その反応生成物が低融点²⁰⁾であるために酸化被膜の保護性を劣化させるの

である。それゆえ、材料の損耗におよぼす影響は、 H_2O に比較してはるかに大きいといえる。

以上のことから、自動車排気ガス浄化装置用材料の硫化を伴う酸化損耗を抑制するためには、COなどの排気ガス中還元成分を極力減少させることが望ましい。すなわち、S成分の少ない燃料および潤滑油を使用するとともに、残留酸素および CO_2 の多い酸化性の排気ガスを生成するように、機関諸元を決める配慮が必要である。

7. 結 言

自動車排気ガス浄化装置用材料に要求される耐酸化性を判定するため、大気中および排気ガス中で断続加熱試験をおこない、高温酸化挙動および酸化機構を明らかにした。得られた結果は次のとおりである。

1) 大気中断続加熱では、 $800^\circ C$ においては供試材のすべてがほぼ同等の良好な耐酸化性を示したが、 $1000^\circ C$ では、tp. 405, 446, 310, DINW4828のみが良好な耐酸化性を有し、 $1200^\circ C$ では15Cr-4Al-Ti (F-1)鋼だけがすぐれた耐酸化性を示した。

2) 自動車排気ガス中では、 $800^\circ C$ の温度では大気中とほぼ同じ結果を示したが、 $1000^\circ C$ では15Cr-4Al-Ti (F-1)鋼, tp. 446, 16Cr-13Ni-3.5Si (A-1)鋼, 19Cr-13Ni-3.5Si (A-2)鋼, DINW4828, tp. 310Sが良好な耐酸化性を有し、 $1200^\circ C$ では22Cr-2.7Al-Ti (F-2)鋼だけがすぐれた耐酸化性を示した。

3) 供試材の酸化減量におよぼす雰囲気ガス成分の影響は還元性成分(CO, HC)の増加につれて増大し、大気中に比較して排気ガス中のほうが酸化減量が大きく、排気ガス中では空燃比の小さいほうが大きい。

4) 大気中断続加熱に比較して排気ガス中のほうが保護性酸化被膜の Cr_2O_3 が形成されにくく、またたとえ形成されても破壊されやすい状態にあるため、スピネル型酸化物あるいはさらに高次の $\alpha-Fe_2O_3$ の生成が促進され、全体として酸化減量が増大する。

5) 空燃比9の排気ガス中で $1000^\circ C \times 50$ 回の試験をしたtp. 304の酸化被膜中にはPb, P, Znが検出されず、これにかわりSが検出されたことから、排気ガス中では単純な酸化だけでなく、 SO_2 による硫化が同時に進行することが明らかになった。

6) 排気ガス中のガス成分系をCO-CO₂-COS-SO₂-S₂-O₂系とし、供試材の硫化におよぼす還元性成分(CO)の影響を平衡論的に考察した。その結果、COは雰囲気

ガスのイオウポテンシャル(S.P.)を増加し、空燃比14.5(CO:0.6%, CO₂:14.2%)においては18ppmのSO₂を含む排気ガスのS.P.は $-52 \text{ kcal}(1000^\circ C)$ であるのに対し、CO:6%, CO₂:10%, SO₂:18ppmの場合は -25 kcal となり、後者の方が硫化性向のつよい雰囲気であることが知られた。

したがって、低空燃比の排気ガス中では、理論空燃比に近い完全燃焼した排気ガス中に比較し、硫化が進行しやすく、材料の酸化も促進されることが明らかとなった。

文 献

- 1) K. YAMAMOTO and T. KURODA: SAE Paper 70 Jan. 12/16 (1970); IEC, Progress Report, May 1972, sp 370, SAE Inc.
- 2) K. S. VARDE and M. J. LUBIN: SAE Paper, No. 741161 (1974)
P. R. JOHNSON, S. L. GENSLAK, and R. C. NICHOLSON: SAE Paper, No. 741157 (1974)
- 3) R. D. KOPA: SAE Paper 660114, Jan. 10/14, (1966)
- 4) R. OPPENHEIM: Stahl u. Eisen, 94 (1974) 10, p. 426; H. T. MICHELS: SAE Paper 740090 (1974)
- 5) 門 智, 山崎桓友, 山中幹雄, 吉田耕太郎, 矢部克彦, 坂本徹, 中川恭弘, 中村治方, 小川忠雄: 鉄と鋼, 63 (1977)
- 6) A. ROY, F. A. HAGEN, and J. M. CORWIN: SAE Paper 740093 (1974)
- 7) E. SCHULZ and E. SCHEIL: Arch. Eisenhüttenwes., 6(1932) 4/Oct., p. 155
- 8) A. JAIMEE, D. E. SCHNEIDER, A. I. ROZMANITH, and J. W. SJOBERG; SAE Paper 710293 Jan. 11/15(1971)
- 9) J. C. STREET: SAE Trans., 61(1953), p. 442
- 10) E. N. CANTWELL, I. T. ROSEN LUND, W. J. BARTH, F. L. KINNEAR, and S. W. ROSS: SAE Paper 690139, Jan. 13/17 (1969)
- 11) 小早川隆: 自動車技術, 23(1969) 9, p. 942
- 12) O. KUBASCHEWSKI and E. LL. EVANS: Metallurgical Thermochemistry, Pergamon Press (1958)
- 13) J. O. EDSTRÖM: JISI, (1957) 4, p. 450
- 14) J. G. COHN, W. A. MANNION, C. E. THOMPSON, and J. G. HANSEL: SAE Paper 750096 (1975)
- 15) J. A. CHITTY and W. W. SMELTZER: J. Electrochem. Soc., (1973) Oct., p. 1326
- 16) C. T. FUJII and R. A. MEUSSNER: J. Electrochem. Soc., 111 (1964) 11, p. 1215
- 17) A. RAHMEL and J. TOBOLSKI: Corros. Sci., 5 (1965), p. 333
- 18) C. W. TUCK: Corros. Sci., 5(1965), p. 631
- 19) 衣笠雅普, 飯泉省三, 手嶋鎮博: 日新製鋼技報, 34 (1976) 5, p. 22
- 20) 河上益夫: 金属理化学, 内田老鶴圃 (昭21)
- 21) M. R. WOOTEN and N. BIRKS: Corros. Sci., 15 (1975), p. 1