

技術報告

UDC 669.14.018.44 : 669.15'24'26-194.56 : 620.193.54

自動車排出ガス浄化装置におけるオーステナイト系
耐熱鋼の酸化寿命の推定*

佐野 実**・菅谷 英明**

Estimation of Oxidation Life of Austenitic Heat Resisting Steels
for Automobile Exhaust Emission Control Equipment

Minoru SANO and Hideaki SUGAYA

Synopsis:

To select the materials suitable for exhaust emission control equipment of automobile, a method to estimate the oxidation life of the equipment has been investigated.

Cyclic oxidation tests in air using the specimens of austenitic heat resisting steels have been carried out, and the standard oxidation-loss curves which express the relations among heating time, temperature and oxidation thickness loss of specimen were obtained.

The oxidation thickness losses of the equipment through practical vehicle tests were compared with the ones calculated using the standard oxidation-loss curves. The oxidation losses through practical vehicle tests were about 2.7 times as much as the calculated values for SUS 304 and about 0.8 times for AISI 302B. Since these ratios are almost independent of driving condition, it is possible to estimate the oxidation life of the equipment by the standard oxidation-loss curves.

1. 緒 言

自動車排出ガス規制によつて種々の排出ガス浄化装置が開発され、その構成材料としてフェライト系およびオーステナイト系の耐熱鋼が多用されるようになった。これら耐熱鋼を浄化装置に適用する場合、溶接性・成形性など製造面の特性も考慮されねばならないが、装置の耐久性・信頼性の面から、まず、使用条件に応じた高温性能を満足するものでなければならない。

高温性能のうち浄化装置で問題となるのは、高温酸化、高温疲労、熱疲労などであるが、なかでも高温酸化は、板厚減少による強度低下あるいは孔明きといった事態を発生させ、装置の機能を著しく損ねるなど影響が大きい。一方、材料の耐酸化性は、その組成によつてほぼ一義的に決まるので、材料選定の際の重要な条件となる。

したがつて、各材料の耐酸化性を十分把握しておく必要があるが、自動車はその特性上、使用条件が一定ではなく、走行・停止が頻りに繰り返され、温度変動も著しい。このため、実験室的なデータと実車使用状態における酸化との対応づけが必要であるが、実験室的なデータ¹⁾²⁾あるいは実機シミュレーション的な試験^{3)~6)}は行

なわれているものの、実車での酸化を調べた報告⁷⁾は少ない。

本研究は、以上の見地から、排出ガス浄化装置用オーステナイト系耐熱鋼について、試験片および実車で酸化試験を行ない、実験室データから実車での酸化寿命を推定する方法について検討した。

2. 供試材および実験方法

2.1 供試材

排出ガス浄化装置の主要部分は、高温雰囲気さらされるため、その構成材料には、一般に、耐酸化性と高温強度をとともかねそなえたオーステナイト系の耐熱鋼が用いられている。本試験に供した材料は、排出ガス浄化装置用として注目されている SUS 310S, SUS XM15J1, AISI302B, SUS 304 の 4 鋼種である。これらの化学成分を Table 1 に示す。

供試材は板厚 1.5 mm の市販鋼で、試験片には、鋼板を 30 mm × 50 mm の寸法に切断し、切断面を # 500 のエメリー紙で研磨したのち、脱脂洗浄したものを用いた。実車酸化試験に供した材料は、AISI302B と SUS304 で、上記試験片を採取したのと同じ鋼板を用いて浄化装置を作製し、試験に供した。

* 昭和 53 年 10 月 12 日受付 (Received Oct. 12, 1978)

** 富士重工業(株) (Fuji Heavy Industries, Ltd., 10-1 Higashihon-cho, Ota-ku 373)

Table 1. Chemical composition of alloys. (wt%)

Alloy	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Others
SUS310S	0.06	0.58	1.67	0.025	0.010	20.40	24.30	—
SUSXM15J1	0.06	3.29	0.59	0.030	0.004	13.18	18.52	Cu 0.68
AISI302B	0.10	2.44	1.06	0.029	0.003	9.96	18.34	—
SUS304	0.06	0.61	0.94	0.030	0.009	8.99	18.30	—

2.2 試験片による酸化試験

実験に使用した装置は、セットされた時間に試験片が電気炉を出入りし、加熱冷却が自動的に行なわれる繰り返し酸化試験炉である。冷却には時間短縮の目的で扇風機による弱風を用いた。また、試験はすべて大気で行なつた。実車の浄化装置における酸化との対応をとるといふ本研究の目的からすれば、試験は排出ガス雰囲気中で行なうのが望ましいが、排出ガスを炉内に導入する方式は実際の条件と異なる恐れがあり、また、浄化装置中に試験片をセットする方法では、温度の均等性や試験片数の制約など欠点が多い。そこで、排出ガス雰囲気中の結果でなくても、データを基準値として使うのであれば、対応づけは十分可能と考え、試験が容易で精度のよい大気中雰囲気を選んだ。試験片では次の4種類の試験を行なつた。

(1) 一定温度における繰り返し酸化試験

800°C~1100°C の 50°C ごとの各温度について、Fig. 1 に示すような 25 min 加熱-5 min 冷却のパターンで酸化試験を行なつた。

(2) 加熱時間を変えた繰り返し酸化試験

加熱時間の影響を調べるため (1) の試験の加熱時間を、15 min, 85 min, 175 min と変えた試験を 950°C で行なつた。

(3) 2段温度変動による酸化試験

Fig. 2 に示すように、低温側を室温とし、高温側を 1000°C と 900°C、あるいは 950°C と 850°C の各2段階の温度にし、Fig. 1 に示したパターンで 45 サイクルごとに高温側の温度を交互に変動させた試験を行なつた。

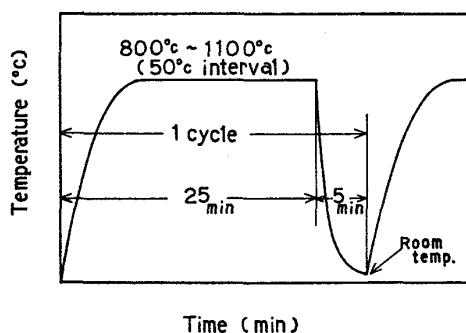


Fig. 1. Thermal curve of standard cyclic oxidation test.

(4) 多段温度変動による酸化試験

Fig. 3 に示すように、880°C~1040°C 間で高温側温度と繰り返し数をランダムに組合わせたプログラムを作成し、それにしたがって Fig. 1 のパターンで繰り返し酸化試験を行なつた。

これら酸化試験の測定方法は、最終測定まで同一試料とし、一定繰り返し数ごとに炉から取り出して酸化減量をみた。重量測定に際し、表面に生成した酸化スケールは、ナイロンブラシで落せる範囲内で除去した。酸化の評価は、実部品との対応を考え、酸化減量を板厚減に換算して行なつた。なお酸化減量から換算した板厚減と実測板厚減とは、よく一致した。

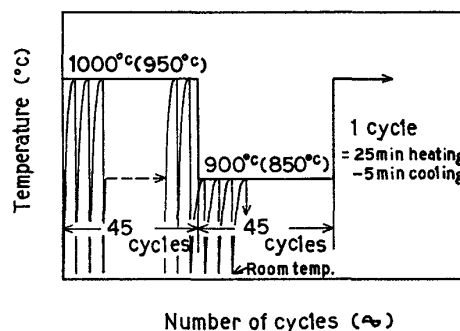


Fig. 2. Thermal curve of cyclic oxidation test where the heating temperature is changed into two stages (1000°C & 900°C, or, 950°C & 850°C).

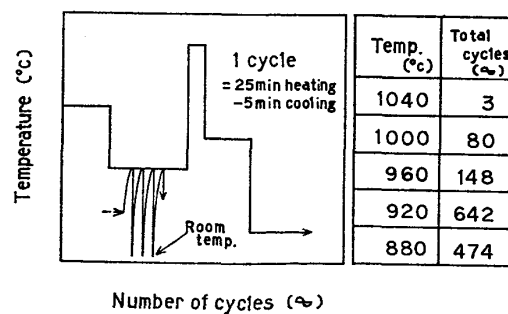


Fig. 3. Schematic representation of thermal curve of cyclic oxidation test where the heating temperature and the number of heating cycles are changed at random. The table shows the accumulated heating cycles for corresponding temperatures.

2.3 実車酸化試験

実車酸化試験は、酸化による板厚減少を促進させるため、あらかじめ排出ガス温度を高めセットした試験車を用意し、供試材で作製した排出ガス浄化装置を装着し

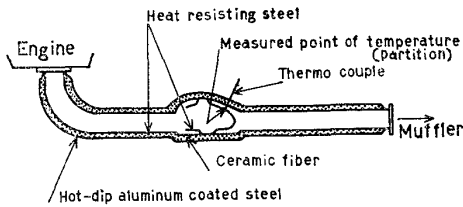


Fig. 4. Schematic illustration of exhaust emission control equipment.

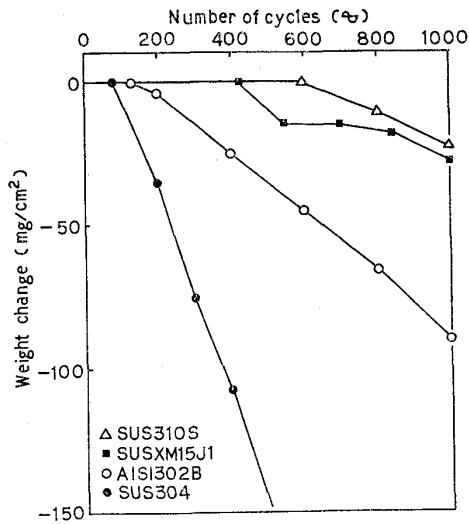
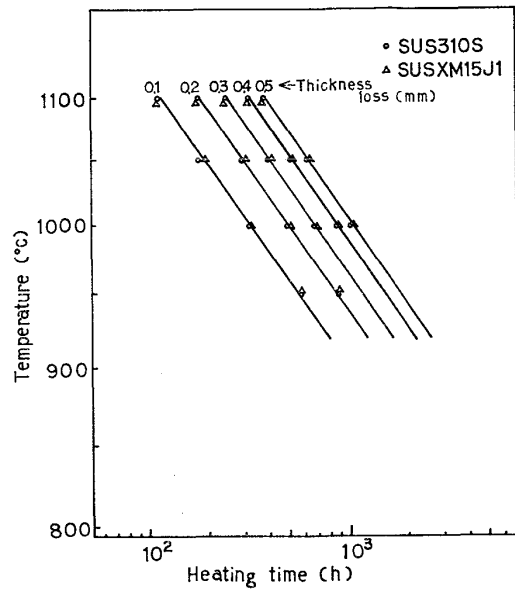
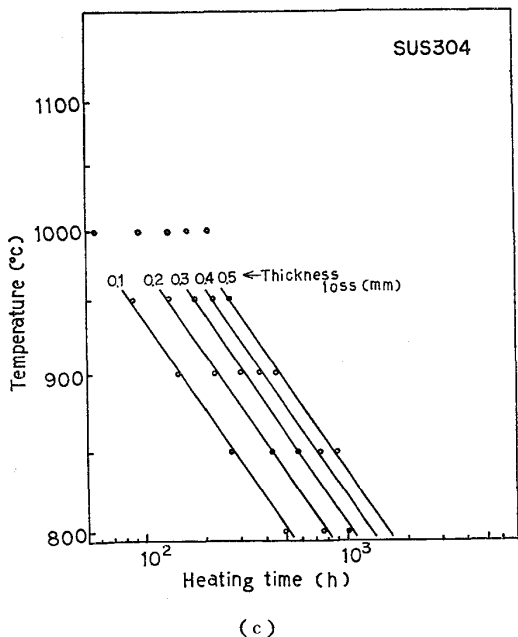
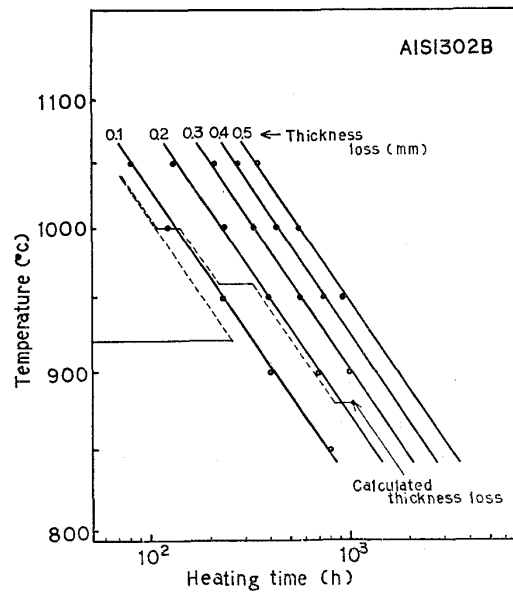


Fig. 5. Weight change in cyclic oxidation test at 950°C under Fig. 1 pattern.



(a)



(b)

Fig. 6. Standard oxidation-loss curves made from cyclic oxidation tests of Fig. 1's pattern.

て行なつた。走行試験は、浄化装置に種々の温度パターンが加わるよう、①高速道路を中心とした走行、②山岳道路を中心とした走行、③通勤走行、④一般路(市街、郊外)走行など、走行条件を各テストケースごとに変えて行なつた。また、走行にあたってコースは設定したが走行の方法はとくにパターン化せず、運転者の任意にまかせた。したがって、温度、加熱冷却のサイクルなどは、まったくのランダムとなつている。浄化装置の温度は、酸化板厚減の測定部にクロメル-アルメルシース型熱電対を溶接し、送り速度 25mm/h の打点式レコーダ

で全走行行程を記録した。測定部の模式図を Fig. 4 に示す。酸化の評価は板厚減で行ない、成形加工後、対象部位の板厚を測定して初期板厚とし、走行後の板厚変化を求めた。

3. 実験結果および考察

3.1 試験片による酸化試験結果

3.1.1 一定温度における繰り返し酸化試験

800°C~1100°C 間の 50°C ごとの温度で Fig. 1 に示すように 25 min 加熱-5 min 冷却の繰り返し酸化試験を行なったが、4 鋼種の酸化減量傾向が全体としてみられる 950°C の例を Fig. 5 に示す。この図からわかるように Cr, Si 量の増加に伴って酸化減量が少なくなり、耐酸化性が向上していることがはつきり現われている。この酸化減量のカーブをみると、いずれの鋼種も初期スケールが剥離を起こしたあとは、酸化減量が直線的に進行している。この傾向は、950°C に限らずすべての試験温度についていえる。

これらの結果を各单位板厚減ごとに温度と時間の両対数グラフにプロットすると、Fig. 6 (a)~(c) のように、ある温度範囲で直線になることがわかった。この直線の式を最小二乗法で求めると、次のようになる。

$$\text{SUS310S, SUSXM15J1} \\ \log \Delta t = 12.84 \log T + 1.226 \log H - 42.50 \\ \dots\dots\dots (1)$$

$$\text{AISI302B} \\ \log \Delta t = 12.35 \log T + 1.156 \log H - 40.49 \\ \dots\dots\dots (2)$$

$$\text{SUS304} \\ \log \Delta t = 14.37 \log T + 1.367 \log H - 46.40 \\ \dots\dots\dots (3)$$

ここで、

Δt : 酸化板厚減 (mm)

T : 加熱温度 (°C)

H : 加熱時間 (h)

(1)~(3)式から、一定の酸化板厚減を示す加熱温度 T と加熱時間 H の関係はいずれも次式の形で表わされることがわかった。

$$T = CH^{-0.095} \dots\dots\dots (4)$$

ただし、

C : 材料によって決まる定数

すなわち、Fig. 6 (a)~(c) の直線の傾きは材料によらず、一定であり、各材料によって耐酸化温度は異なるが、酸化による板厚減少の取り扱いは同一にできることを示している。

さて、この酸化試験によって得られた Fig. 6 (a)~(c) の“酸化基本線図”を用いて、①材料の耐酸化性能、②酸化の等価条件を容易に求めることができる。材料性能を比較する場合、たとえば、設定条件を 500 h で 0.2 mm の板厚減とすると、SUS310S, SUSXM15J1 は 1020°C, AISI302B は 945°C, SUS304 は 850°C が設定条件における使用限界温度ということになる。酸化の等価条件を求める場合は、たとえば、AISI302B で板厚減 0.4 mm を基準にとると、950°C の 900 h は 890°C の 1800 h に等しいというように考えることができる。

3.1.2 加熱時間の影響

試験結果を Fig. 7 (a)~(d) に示す。加熱時間を変えても酸化の進行は同じであるが、SUS304 以外の材料は、1 サイクル中の加熱時間が長くなるにしたがって酸化減量が少なくなる傾向を示した。すなわち、全加熱時間を一定とすれば、繰り返し数が多いほど酸化減量が大きくなり、繰り返し数の影響は無視できないことを示している。これに対し、SUS304 については上記のような傾向がみられなかった。これは、950°C という SUS304 の耐酸化能力を越えた温度で試験したため、どの加熱時間でも大幅な酸化減量を生じ、明確な加熱時間依存性を示さなかつたものと思われる。したがって、SUS304 の耐酸化能力に余裕のある温度であれば、他の鋼種と同様な傾向を示すものと思われる。

このように、1 サイクル中の加熱時間の長短によつて酸化減量の違うことがわかったが、自動車では 1 サイクルの加熱時間 (エンジン起動から停止までの時間) はさまざまであり、これをどう評価するかはむずかしい問題である。

3.1.3 2 段温度変動による酸化試験

3.1.1 項で述べたように酸化減量が等価条件で求められるので、温度変動を一定温度に等価に置き換えることにより、酸化減量が求められるかどうか、まず、Fig. 2 に示した条件の 2 段変動で試験した。その結果、1000°C-900°C の 2 段変動において、1000°C の加熱時間を酸化基本線図で 900°C の加熱時間に等価に置き換え、これを 900°C の加熱時間に加算して求めた計算板厚減は、実測板厚減とよく一致した。また、950°C-850°C の 2 段変動においても、計算値は実測値とよく一致した。これらの結果を Table 2 に示す。すなわち、異なつた温度が加わつても、酸化基本線図を用いることによつて、一定温度の酸化に等価に置き換えることができる。

3.1.4 多段温度変動による酸化試験

次に、多段変動下においても、3.1.3 項の等価条件で

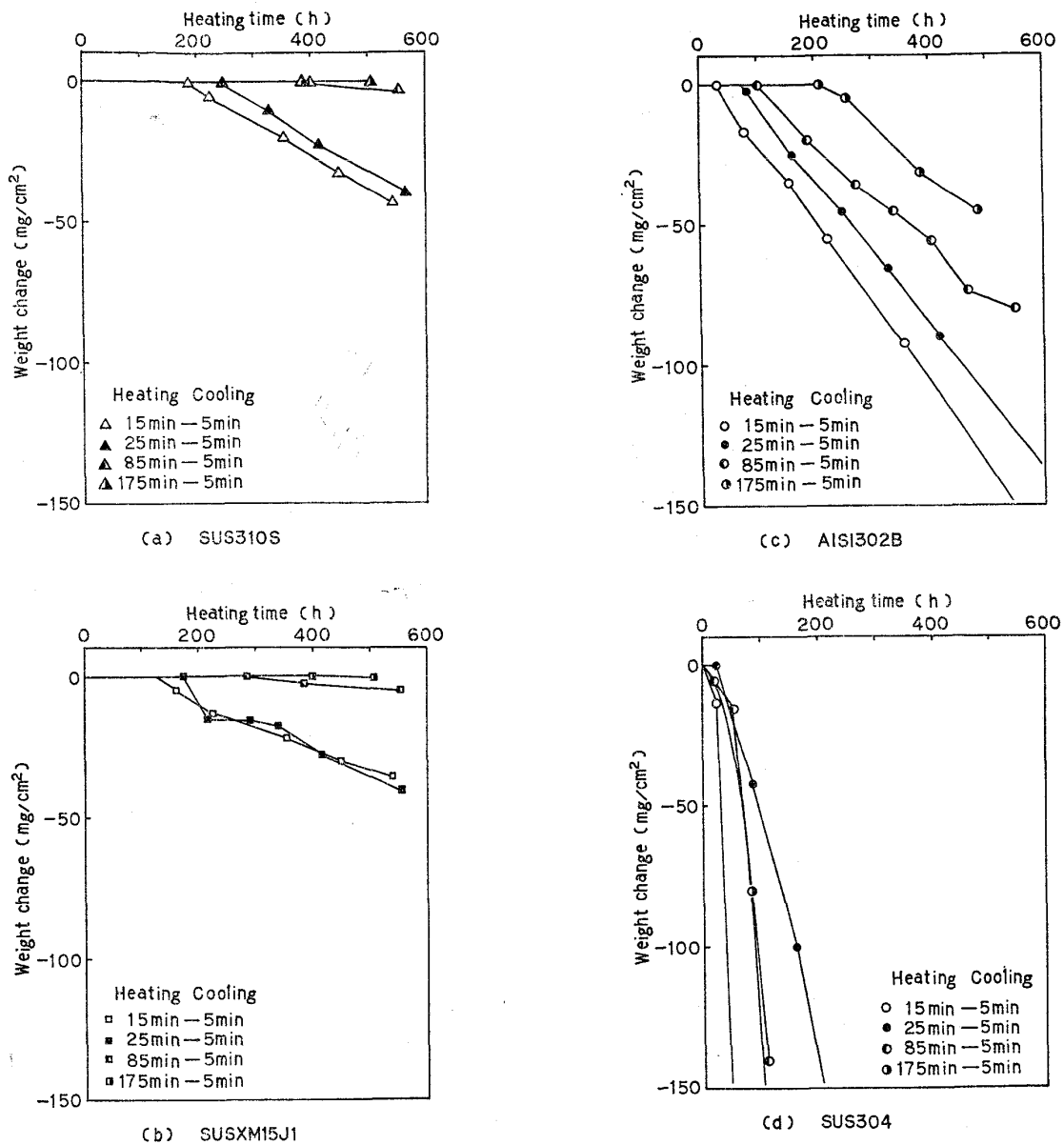


Fig. 7. Effect of heating time on weight change at 950°C.

Table 2. Comparison of the thickness loss in cyclic two-temperature-stage oxidation test (Fig. 2) and the one calculated using the standard oxidation-loss curve shown in Fig. 6.

Alloy	Temperature (°C)		Total heating time (h)		Thickness loss (mm)	
	Upper	Lower	Upper	Lower	Measured value	Calculated value
SUS310S	1 000	900	193	370	0.08	0.10
	950	850	193	370	0	0
SUSXM15J1	1 000	900	193	370	0.09	0.10
	950	850	193	370	0	0
AISI302B	1 000	900	193	370	0.29	0.30
	950	850	193	370	0.12	0.15
SUS304	1 000	900	98	172	0.48	0.50
	950	850	98	172	0.25	0.25

Table 3. Comparison of the thickness loss in cyclic multi-temperature-stage oxidation test (Fig. 3) and the one calculated using the standard oxidation-loss curve shown in Fig. 6.

Alloy	Thickness loss (mm)	
	Measured value	Calculated value
SUS310S	0.03	0.1
SUSXM15JI	0.1	0.1
AISI302B	0.24	0.24
SUS304	1.12	1.05

求める方法が成立し、酸化減量が基本線図に沿って進行するかどうか、Fig. 3 に示した条件で確認試験をした。その結果、Table 3 に示すように、いずれの鋼種も、実測板厚減と酸化基本線図からの計算板厚減はよく一致している。ここで計算板厚減の求め方を AISI302B の例で説明すると、Fig. 6 (b) に示すように、各温度での加熱時間を一つの温度（ここでは 880°C）での加熱時間に等価に変換し、その累積加熱時間における板厚減が求める値となる。ここで、線図の各板厚減の線は平行になっているので、各温度の時間を板厚減線に平行におろして行けば、自動的に等価に置き変わることになる。

このように、繰り返し酸化試験で温度が変動しても、それぞれの温度を一つの温度に等価に変換し、その累積時間から板厚減が求められることがわかった。したがって、酸化においても、疲労の累積損傷則的な考え方が成立つといえる。

3.2 実車酸化試験結果

以上の大気中における試験片の結果が実車酸化においても適用できるかどうか、両者の対応性を調べるため、実車走行試験の結果について検討した。実車走行における浄化装置の温度変化の1例をFig. 8 に示す。図のように、浄化装置の温度は、エンジン回転数、速度、道路条件などによつて常に変動している。このようにして記録した全走行行程の温度変化を、5回の試験ケースについて、20°C ごとの温度頻度を求めると、Fig. 9 のような時間比率となる。このデータをもとに、3.1.4 項の手法にしたがって酸化基本線図から板厚減を計算すると Table 4 に示す値となり、走行条件が異なるにもかかわらず、実測板厚減に対しほぼ一定の比率となることがわかった。すなわち、SUS304 の実車走行による浄化装置の板厚減は、酸化基本線図から求めた計算板厚減の約 2.7 倍、AISI302B で約 0.8 倍という結果になった。

SUS304 の実車酸化が酸化基本線図と一致しなかつた原因としては、排出ガスの影響が考えられる。排出ガス

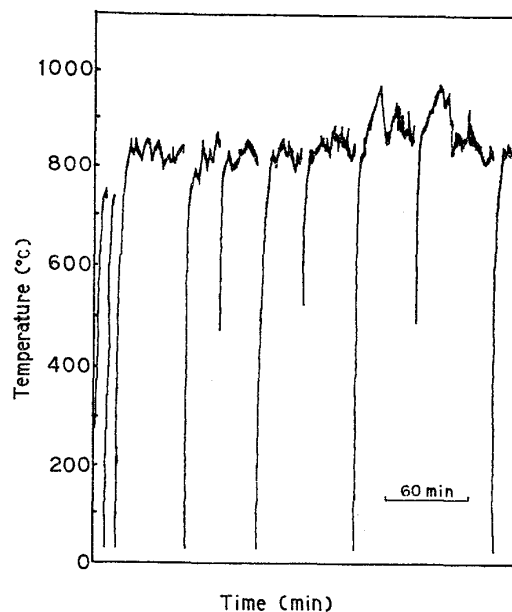


Fig. 8. An example of temperature change during practical vehicle test (mountain driving).

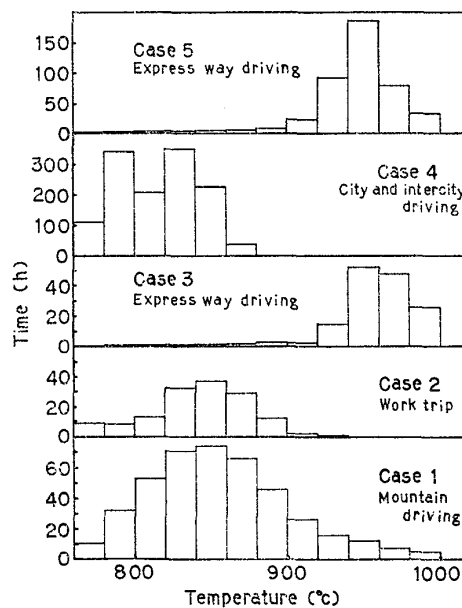


Fig. 9. Distribution of heating time for corresponding partition temperature during practical vehicle test.

の高温酸化に対する影響については、大気中の酸化減量に比べ、門ら⁽⁶⁾が3~8倍、岩田ら⁽⁷⁾が2~3倍の促進度を持つと報告しており、今回の結果と数値的に一致している。

一方、AISI302B では約 0.8 倍と酸化基本線図に近い結果であり、排出ガスによる酸化減量の促進は、生じないと考えられる。この SUS304 と AISI302B の両材における排出ガスの影響差は、両材の耐酸化能力差に起因していると思われる。すなわち、排出ガスによる酸化

Table 4. Comparison of the thickness loss in practical vehicle test and the one calculated using the standard oxidation-loss curve shown in Fig. 6.

Case	Running kilometer (km)	Thickness loss (mm)		a/b	Alloy
		Measured value (a)	Calculated value (b)		
1	16 300	0.7	0.25	2.8	SUS304
2	6 000	0.15	0.06	2.5	SUS304
3	15 000	0.04	0.06	0.67	AISI302B
4	58 490	0.12	0.13	0.92	AISI202B
5	37 500	0.14	0.18	0.78	AISI302B

促進は、その材料の耐酸化能力を越えた温度域では大きく生じるが、耐酸化能力に余裕のある温度域では、その促進度が小さくなるのであろう。前述の門らのデータにもその傾向がみられる。したがって、もつと低い温度域での実車酸化試験であれば、SUS304 も AISI302B に近い結果が出たものと思われる。

前述のように、AISI302B の実車酸化は、酸化基本線図の値より約 20% 酸化減量が少ないが、これは 1 サイクル中の加熱時間の長さの影響のためと思われる。3・1・2 項で述べたように、全加熱時間を同一とした場合、1 サイクルの加熱時間が長くなるほど酸化減量は少なくなる。今回の計算に用いた酸化基本線図は、25 min 加熱-5min 冷却のデータから作成したものであるが、これは 30 min 前後の走行が多かつたため、実際には数時間にわたる長時間走行もかなり含まれている。したがって 3・1・2 項に沿った補正が必要であるが、走行時間がまったくのランダムのため実際問題として困難であり、今回は補正を行なわなかつた。この結果 0.8 という低い数値が出てきたものと思われる。

SUS310 S および SUSXM15J1 については、耐酸化性が非常に優れているので、実車走行によつて酸化減量を生じさせるためには、かなり長時間にわたる試験が必要である。このため、結果はまだ得られていないが、これら 2 鋼種より耐酸化性の劣る AISI302B で、酸化基本線図に沿った結果が得られているので、SUS310S SUSXM15J1 においても同様の結果になることが予測される。

このように、今回の対応づけはきわめて概算的であり、排出ガスの影響が現われる温度の確認、1 サイクル加熱時間の長短の補正など問題点が多いが、浄化装置の酸化寿命推定に酸化基本線図が活用できることがわかつた。なお、SUS304 については、今回の温度頻度に近ければ 2.7 の係数を用いて酸化寿命の推定ができるが、温度頻度が異なる場合、係数が変わつてしまい補正が必要である。

4. 総 括

自動車の排出ガス浄化装置の酸化寿命推定を行なうため、市販のオーステナイト系耐熱鋼 4 種類について試験片および実車による酸化試験を行なつた。その結果、次のことが明らかになつた。

(1) SUS310S, SUSXM15J1, AISI302B, SUS304 について、25 min 高温加熱-5 min 冷却 (室温) の繰り返し酸化試験データから、加熱温度、加熱時間、板厚減の関係を示す酸化基本線図を作成した。

(2) 4 鋼種において、一定の酸化減量を示す加熱温度 (T) と加熱時間 (H) の関係は、材質によらず次式 $T=CH^{-0.095}$

で表わされることがわかつた。ただし C は材料によつて決まる定数である。

(3) 温度変動下において、酸化の現象も累積損傷則的な考え方が成立つ。したがって、酸化基本線図により温度変動下における酸化板厚減を求めることができる。

(4) 実車酸化試験における板厚減は、SUS304 で酸化基本線図から求めた板厚減の約 2.7 倍、AISI302B が約 0.8 倍という結果を得た。SUS304 が酸化基本線図から大幅にずれた原因として排出ガスの影響が考えられる。AISI302B については、耐酸化性が SUS304 に比べて優れているため、排出ガスの影響がほとんどなく、酸化基本線図に近い結果になつたと思われる。

(5) SUS310S, SUSXM15J1 については実車酸化試験の結果を得ていないが、AISI302B より耐酸化性が優れているので、酸化基本線図に沿った結果になることが予測される。SUS304 については、温度頻度によつて修正が必要になつてくるが、浄化装置における 4 鋼種の酸化寿命を酸化線図から推定できる見通しを得た。

文 献

- 1) 鈴木隆志, 川端紀雄: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 681
- 2) 三田裕弘, 内野 実: 日産技報, 13 (1977), p. 84
- 3) A. JAIMEE, D. E. SCHNEIDER, A. I. ROZMANITH, and J. W. SJOBERG: SAE paper 710293, (1971)
- 4) C. P. BLANKENSHIP and R. E. OLDRIEVE: SAE paper 740091, (1974)
- 5) A. ROY, F. A. HAGEN, and J. M. CORWIN: SAE paper 740093, (1974)
- 6) H. T. MICHELS: SAE paper 740092, (1974)
- 7) 岩田徳重, 川本 晋, 北条信良, 辻 勝之, 浅野謙一, 伊藤和俊: 三菱技報, 14 (1977), p. 664
- 8) 門智, 山崎桓友, 山中幹雄, 吉田耕太郎, 矢部克彦, 小林 尚: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 736