

排気ガス浄化用の高性能メタル担体の開発

Development of Newly Advanced Metal Substrates for Catalytic Converters

稲 熊 徹*
Toru INAGUMA紺 谷 省 吾
Shogo KONYA津 村 康 浩
Yasuhiro TSUMURA大 水 昌 文
Masafumi OMIZU川 副 慎 治
Shinji KAWASOE糟 谷 雅 幸
Masayuki KASUYA

抄 録

自動車排気ガスの規制強化が世界的に進んでおり、適合する後処理システムの技術開発が喫緊の課題になっている。触媒を担持してこのシステムに使用するメタル担体には、ガス流路構造やステンレス鋼(SUS)箔表面への新技術導入による浄化性能や耐久性等の向上が期待されている。排気ガス流路の途中に位相ずれ流路を配置した立体構造を有するオフセット担体を提案し、高速走行時の浄化効率アップ等に効果があることを示した。また、メタル担体のSUS箔表面に高温大気中で加熱処理して特殊な酸化被膜を形成させた α 皮膜担体が優れた耐酸腐食性を有し、選択触媒還元(SCR)システムなどで予想される腐食環境に適合することを示した。これらの高性能メタル担体は規制強化をクリアする重要なキーアイテムになると考えられる。

Abstract

Emissions regulations of exhaust gas of motor vehicles have been stringent worldwide. It is a significant challenge to develop advanced exhaust gas aftertreatment systems in order to meet the stringent emission standards. Improvements of purification capability and durability of metal substrates are expected by applying new technologies to gas flow channel structure or to surface condition improvement of the stainless foil. In this study, we proposed 'offset substrate' with a structure of periodical wall shifting of exhaust gas flow channels in the gas flow direction, which showed effectiveness for increasing purification efficiency especially for high exhaust gas flow rate. Also, ' α film coated substrate', which has a special oxide film on the surface of the stainless foil formed by heat treatment in oxidation atmosphere at high temperature, showed an excellent acid corrosion resistance and was available to the anticipated corrosive environment in SCR system. These advanced metal substrates are expected to be important key items to comply with the stringent emissions regulations.

1. 緒 言

二輪、四輪車などの排気ガスにはCO、HC、NO_x成分などの有害成分が含有されており、Pt、PdやRhなどの貴金属触媒による酸化、あるいは、還元反応により無害化している。これらの触媒は排気ガスと効率的に接触できるようにハニカム担体へ担持され、排気管の途中に配置して排気ガスの浄化に適用している¹⁾。ハニカム担体にはコーディエライトを押し出し成型したセラミクス担体、あるいは、板厚20~100 μ mのステンレス鋼(SUS)箔の平板と波板を巻き回してろう付けしたメタル担体²⁻⁵⁾が使用される。新日鉄住金マテリアルズ(株)では高温耐酸化性に優れた高Al含

有のフェライト系SUS箔と、優れた冷熱耐久性を有する門型ろう付け構造から構成されるメタル担体²⁻⁵⁾を開発して需要家へ供給している。

自動車の排気ガス規制は年々厳しくなっており、特に欧州では2017年に、従来のモード走行だけでなく、実際の自動車の走行状態での排気ガスを規制するRDE(Real Driving Emission)規制の導入が予定されている⁶⁾。一方、燃費に関する規制も進んでおり、これらの規制に適合するため、エンジン燃焼や後処理システムの開発が進められている^{7,8)}。

触媒として用いられる貴金属は高価であり、貴金属量を削減することが求められているが、そのためには、触媒自

* 先端技術研究所 新材料・界面研究部 主幹研究員 博士(工学) 千葉県富津市新富20-1 〒293-8511

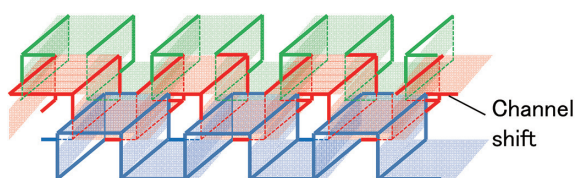


図1 オフセット構造の模式図
Schematic view of offset structure

2. 浄化効率の向上技術の検討

2.1 従来担体の問題点とオフセット (OS) 構造の提案

図2には担体の従来構造とOS構造における排気ガス流れの違いを模式的に示した。従来構造では、排気ガスは入り側端面から数mmほどで乱流から層流へ変化し、その後の流路では層流が維持される¹⁵⁾。

触媒反応は流路壁に塗布された触媒上で生じ、層流域では流路内での触媒への物質移動は分子拡散によってのみ生じる。したがって、触媒層内での反応速度が大きくなると、触媒層付近のCO、HC、NO_x等の反応物濃度は低下するが、流路中心部付近から触媒層への反応物質の物質移動が追いつかず、流路中心部では反応物の濃度が高い状態の拡散律速となる。逆に言えば、ガス成分の物質移動が促進されれば、浄化効率を向上させることができる。

OS構造は流路の途中で位相ずれの流路を導入したものであり、触媒を塗布された流路壁が位相ずれ位置で流路の中央側へ配置される。層流域で流路の中央側のCO、HC、NO_x等の反応物濃度が高いままでも、位相ずれの位置でこの反応物が触媒と接触して効率的に浄化が進むと考えられる。さらに、この位相ずれ位置では、位相ずれした流路壁へのガスの衝突から乱流化によるガス拡散が促進されると考えられる。

このOS構造の効果は、反応物の拡散が律速する浄化率がある程度高い領域で有効と考えられる。図3にはOS構造が浄化性能に及ぼす効果をガス温度と浄化率の関係の中で模式的に示した。排気ガス温度が上昇すると触媒が活性化して浄化率が増加する。温度が低く、浄化率が50%以下の反応律速条件域では物質移動は律速せず、OS構造の効果は期待されるのは、浄化率が50%以上となる拡散律速域に期待され、従来構造に比べて同じ温度でもより高い浄化率が得られる。特に高負荷、高回転の高流量(高SV: Space velocity)条件では、反応物の触媒層への拡散が不十分でガス抜けしやすいことから、OS構造が有効であり、

体の性能向上とともに、ハニカム担体においても熱と流れを制御して浄化性能を向上する技術が求められる。

これまでに、新日鉄住金マテリアルズはSUS箔に1mm以下の孔を空けたマイクロホール担体を開発し、熱容量低減によるコールドスタート時のライトオフ性能向上を提案し、市販車に搭載された⁹⁾。メタル担体を構成するSUS箔には特殊な金型を用いたプレス加工等で各種の立体構造が付与できるため、浄化性能の向上に有効な立体構造を持つメタル担体が期待される。従来から波板に数百μmの突起を設けたり、波板の凸凹を反転させる構造が提案されているが¹⁰⁾、さらに排気ガスとの接触機会を増加させて浄化効率を向上させる構造が望まれている。そこで、図1に示す波板に位相ずれを導入したオフセット構造を提案、従来構造に比べて著しく浄化効率が向上することを確認した。

更にディーゼル車の尿素選択触媒還元(SCR)などの後処理システムには、腐食性のあるCl⁻やSO₄²⁻を含有した凝縮水^{11,12)}が浸入する可能性があることから、メタル担体には耐腐食性が必要となる。メタル担体は高Al含有SUS箔を使用しており、大気中で高温酸化すると保護性の高いアルミナ系酸化皮膜が形成して耐高温酸化性が向上する。この酸化皮膜は極めて欠陥密度が低く、高い耐腐食性が確保できる^{13,14)}。このため新日鉄住金マテリアルズでは、この皮膜が付与されたメタル担体をα皮膜担体として商品化した。

本稿では、これらオフセット(以下、OSと記載)担体とα皮膜担体の開発について紹介する。

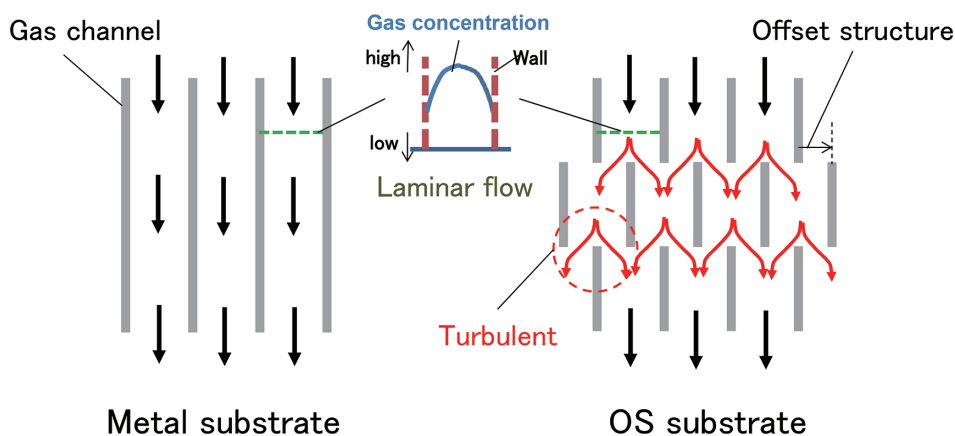


図2 オフセット構造の効果の概念図
Concept view of effect of the offset structure

SV タフネスが優れると考えられる。

2.2 計算機シミュレーションによる OS 構造の効果検証

従来担体構造と位相ずれした流路を付与した OS 構造について、CO の酸化反応に伴う CO 濃度分布のガス流れ方向の変化を計算機シミュレーションして比較した。使用したシミュレーションソフトウェアは FIDAP である。

図 4 にガス流れに対し垂直方向から観察した流路内の CO 濃度分布をガス流れ方向に 5mm 間隔でコンター図に示した。SV 値は 90000h^{-1} として計算した。従来の構造 (200 cpi (cells per square inch), 流路長さ 50mm) の場合には、入り側端面で均一であった CO 濃度はガス流れ方向に 5 mm の位置で流路中心側よりも流路壁側 (触媒層側) で低くなる分布を示した。ガス流れ方向に対して、CO 濃度はこの分布を保ったまま減少した。OS 構造 (200cpi, 流路 50

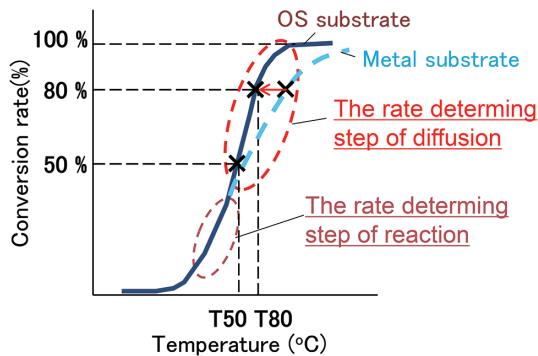


図 3 オフセット構造が浄化性に与える影響
Effect in purification curve of the offset structure

mm, OS ピッチ 5mm) の場合には、入り側から 5mm までは CO 濃度分布は従来構造と同じであるが、5mm ピッチで配置された位相ずれした流路壁 (触媒層) に高い CO 濃度ガスが接触すると、CO の酸化速度は CO 濃度が高いほど高くなるため、この部分での反応速度が大きくなった。その結果、従来構造に比べて平均 CO 濃度は低くなり、流路 50mm の位置では CO 濃度の差が 5% 程度まで広がった。

3. オフセット (OS) 担体の開発

3.1 実験方法

(1) OS 担体試作

SUS 箔には 20Cr-5Al 鋼 (YUS205M1, 板厚 $50\mu\text{m}$) を使用し、プレス加工により OS 構造を付与して波板を作製した。引き続き、波板と平板と重ね合わせて接触した一部をろう付けして OS 担体を試作した。

図 5 に OS 構造を付与した波板の模式図を示す。各セルは台形形状を有しており、各部の寸法はセル幅を $a\text{mm}$ 、セル高さを $b\text{mm}$ 、OS ピッチを $c\text{mm}$ とした。表 1 には本研

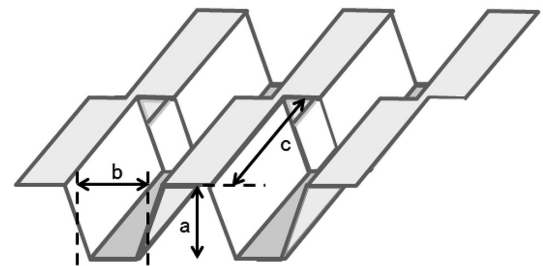


図 5 オフセット構造の波板の寸法
Dimensions of corrugated sheet with offset structure

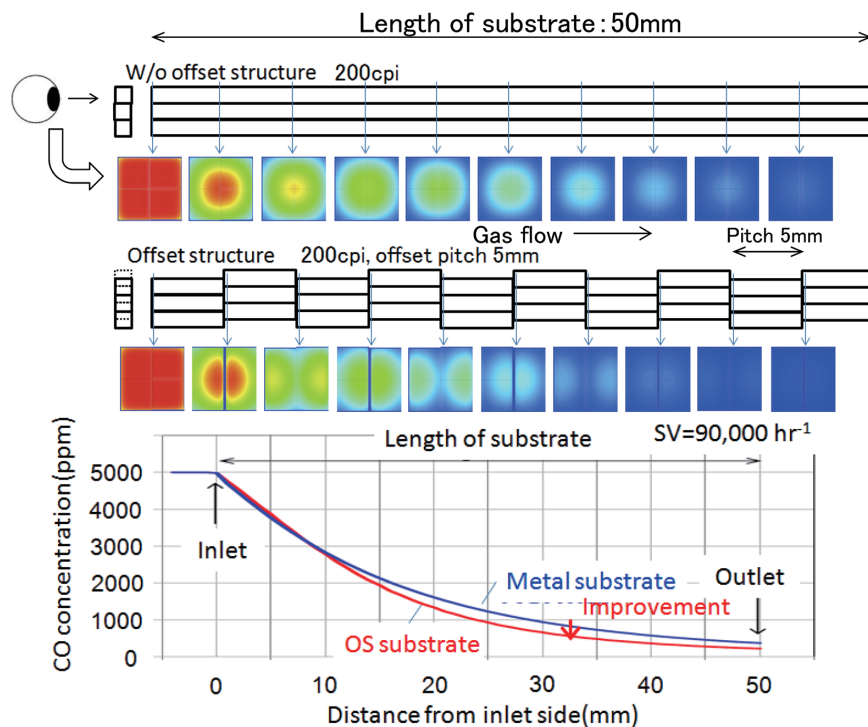


図 4 シミュレーションによるオフセット構造の浄化反応に及ぼす影響検証
Results of computer simulation of purification reaction in offset structure and conventional structure

表 1 試験したオフセット構造の寸法
Specification of respective offset structures

| No. | Name | Cell density (cpi) | Wall thickness (μm) | a (mm) | b (mm) | Aspect ratio b/a | Offset pitch c (mm) | Remarks |
|-----|-----------|--------------------|---------------------|--------|--------|------------------|---------------------|-----------------|
| 1 | OS-150 | 150 | 50 | 2.00 | 2.00 | 1 | 4.0 | OS substrate |
| 2 | OS-150H1 | 150 | 50 | 2.82 | 1.41 | 2 | 4.0 | |
| 3 | OS-150H2 | 150 | 50 | 3.46 | 1.15 | 3 | 4.0 | |
| 4 | OS-280 | 280 | 50 | 1.50 | 1.5 | 1 | 3.0 | |
| 5 | OS-280H1 | 280 | 50 | 2.12 | 1.06 | 2 | 3.0 | |
| 6 | OS-280H2 | 280 | 50 | 2.60 | 0.87 | 3 | 3.0 | |
| 7 | OS-280H3 | 280 | 50 | 3.00 | 0.75 | 4 | 3.0 | |
| 8 | OS-400 | 400 | 50 | 1.25 | 1.25 | 1 | 2.5 | |
| 9 | OS-400H1 | 400 | 50 | 1.77 | 0.88 | 2 | 2.5 | |
| 10 | OS-625 | 625 | 50 | 1.00 | 1.00 | 1 | 2.0 | |
| 11 | Metal-100 | 100 | 50 | - | - | - | - | Metal substrate |
| 12 | Metal-400 | 400 | 50 | - | - | - | - | |
| 13 | Metal-600 | 600 | 50 | - | - | - | - | |

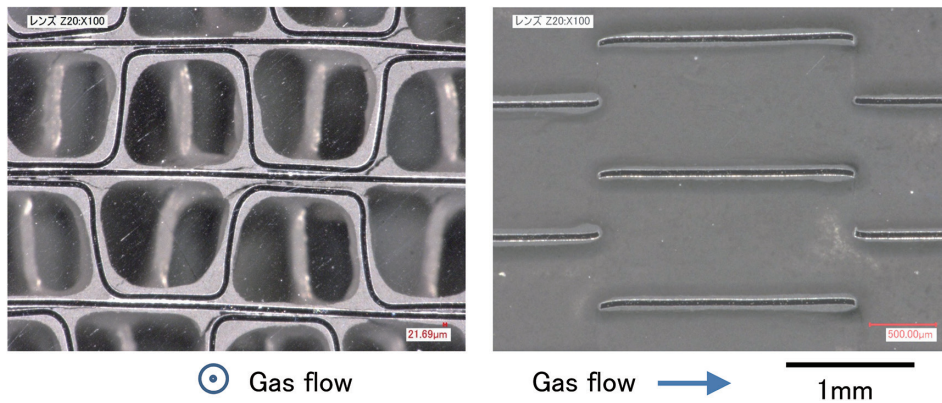


図 6 オフセット構造 (OS-625) に触媒担持した状態
Photographs of offset structure (OS-625) with catalyst

究で試作した各 OS 担体の仕様を示す。セル密度は 150 から 625 cpi の範囲で、セル形状の扁平比 b/a は 1 から 4 の範囲で変更した。比較のために従来のメタル担体も同じ SUS 箔を使用して試作した。セルは三角波形状であり、セル密度は 100 から 600 cpi の間で変更した。

(2) 触媒担持

各担体に担持した触媒は貴金属に Pd を添加した三元触媒である。所定量の CeO_2-ZrO_2 複合酸化物粉末、活性 Al_2O_3 粉末、硝酸 Pd 水溶液を混合した後、真空エバポレータで水を蒸発させて Pd 担持した触媒粉末を作製した。その粉末を大気中で $550^\circ C \times 5h$ 焼成して、複合酸化物に Pd を定着させた。所定量の Pd 含浸粉末とバインダーを水と混合してウォッシュコート液を作製して、各担体へ触媒を担持した。触媒の固形成分は担体体積当たり 180 g/L であり、このうち Pd 量は 2.5 g/L である。熱劣化を模擬して、触媒担持した担体は $980^\circ C$ で 20h 大気中に暴露する熱処理を施した。

図 6 には扱った最もセル密度の高い OS 担体 (625 cpi) へ触媒担持した後に、入り側端面 5mm 位置の流路をガス流れ平行方向と垂直方向から観察した写真を示す。触媒は

位相ずれの狭い隙間等に詰まることなく均一に担持されていることを確認した。これよりもセル密度の小さな OS 担体についても、触媒は詰まることなく、触媒担持性が問題ないことを確認した。

(3) 浄化性能測定

電気ヒーターで加熱したモデルガスを OS 担体に流し、モデルガスの担体入り側温度に対する浄化率を測定した。モデルガスは C_3H_6 , CO, NO を含有する理論空燃比時の成分である。モデルガスの入り側温度はヒーター出力を制御して $400^\circ C$ から $3^\circ C/分$ の速度で降温させた。この降温速度は極めて遅いため、各担体内部の温度分布はほぼ定常状態である。このため、浄化性能は担体の熱容量には影響を受けず、流路形状などのガス流れに依存する。モデルガスの流量は $75000 h^{-1}$ から $195000 h^{-1}$ の間の所定値で制御した。浄化率は触媒担体前後でガスをサンプリングしてリアルタイムで HC, CO, NO_x 濃度を分析して求めた。ガス分析には堀場製作所(株)の MEXA7000 を使用した。各担体に対する浄化性能の変化は HC, CO, NO_x とも同様であったので、本稿では NO_x の浄化性能を用いて説明した。

3.2 実験結果と考察

3.2.1 OS 担体の SV タフネス

OS 担体と従来のメタル担体でガス流量 SV 値を 75000 h⁻¹ から高速走行時を想定した 195000 h⁻¹ へ増加させて、NO_x 浄化曲線の変化を調べ SV タフネスの有効性を検討した。OS 担体はセル密度 280 cpi (OS-280) と 400 cpi (OS-400) であり、メタル担体はセル密度 400 cpi (Metal-400) である。ここで OS 担体のセルの扁平比は 1 であり、担体寸法は幅 40 mm、高さ 40 mm、長さ 40 mm である。

図 7 は N₂ (20°C) の流量 SV=150000 h⁻¹ の条件で測定した各担体の圧損を示す。OS-280 の圧損は Metal-400 の圧損とほぼ同等であり、OS-400 の圧損は Metal-400 より 40% 高かった。

図 8, 9 には SV=75000 h⁻¹, 195000 h⁻¹ の場合に降温過程で測定した入りガス温度と NO_x 浄化率の関係を示す。SV=75000 h⁻¹ では 400°C の浄化率はいずれの担体でも 100% であったが、降温過程で浄化率が減少開始する温度は Metal-400, OS-280, OS-400 の順で低く、この順番は浄化率 20% まで変わらなかった。すなわち、高活性の順番が OS-400, OS-280, Metal-400 であることを確認した。SV=195000 h⁻¹ では 400°C の浄化率は 100% に達していなかったが、浄化率は OS-400, OS-280, Metal-400 の順番で高かった。SV=195000 h⁻¹ でも高活性の順番は OS-400, OS-280, Metal-400 であることを確認するとともに、いずれの担体でも浄化温度は SV=75000 h⁻¹ の場合に比べて上昇していた。

図 10 にはガス流量 SV を 75000 h⁻¹ から 195000 h⁻¹ へ増加させた際の 80% 浄化率温度の増加分を各担体について示した。増加は Metal-400 で最も大きく、OS-280, OS-400 の順番で小さくなっており、この順番でガス流量が増加した際の活性の劣化が小さく、SV タフネスが優れていることを確認できた。

セル密度が 280 cpi の OS 担体の圧損は 400 cpi のメタル担体と同等であったが、触媒活性、SV タフネスは OS 担体のほうが優れていた。この理由は、シミュレーションで予想したように従来のメタル担体ではガス流が層流化して触

媒反応が抑制されるのに対して、OS 担体では反応物が高濃度のガスに位相ずれの流路壁が接触することにより触媒反応が促進されるからと考えられる。さらに、ガス流量が増加するとガス流と触媒の接触時間が短くなって浄化性能が低下するが、OS 担体では位相ずれ流路でガス流が乱流

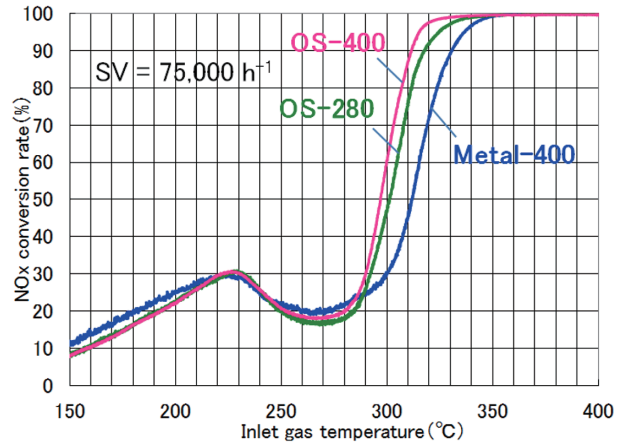


図 8 各担体の SV=75000 h⁻¹ における NO_x 浄化率曲線
NO_x conversion curve for each substrate (SV=75000 h⁻¹)

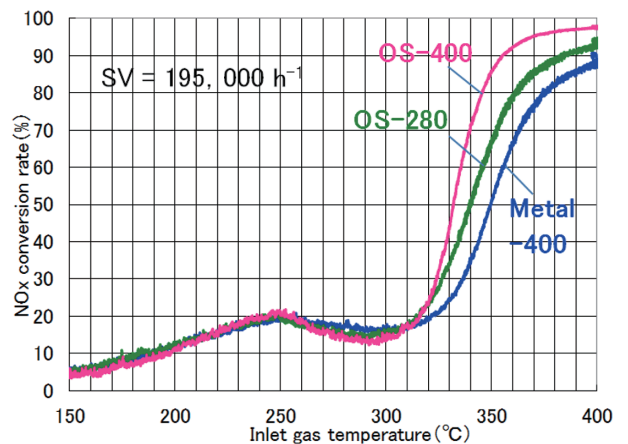


図 9 各担体の SV=195000 h⁻¹ における NO_x 浄化率曲線
NO_x conversion curve for each substrate (SV=195000 h⁻¹)

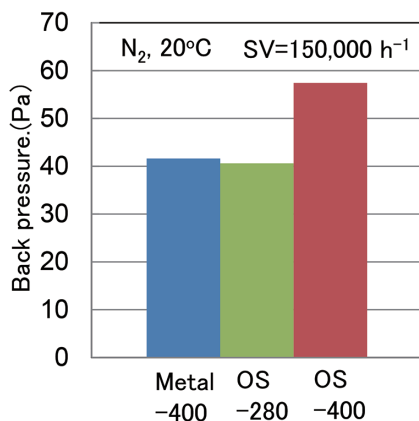


図 7 各担体の圧損 (SV=150000 h⁻¹)
Back pressure of each substrate (SV=150000 h⁻¹)

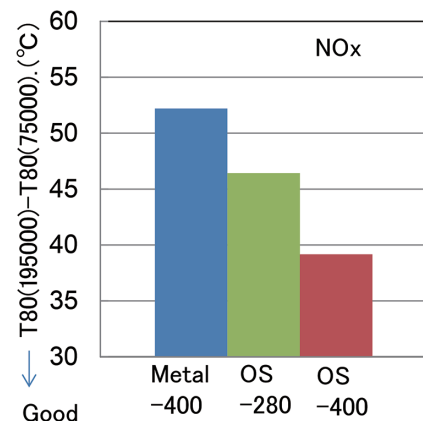


図 10 ガス流量 SV が 75000 h⁻¹ と 195000 h⁻¹ における
各担体の NO_x の T80 の差分
Deviation of NO_x 80% conversion rate temperature T80
between SV=75000 h⁻¹ and 195000 h⁻¹

化して、ガス拡散が促進され、反応物と触媒の接触機会が向上したからと考えられる。

3.2.2 セル扁平化による浄化性能向上

セル寸法の扁平比 b/a を大きくしてセルを扁平化すると、層流化でガス流路の中心に形成される高濃度ガスと触媒の距離が小さくできるので、浄化活性が向上すると考えられる。その反面、圧損の増加が予想されるので、セルを扁平化した場合の圧損、浄化性能を評価して最適範囲を検討した。ここで OS 担体の寸法は直径 39mm、高さ 40mm の円筒形状であり、ガス流量 SV は 100000h^{-1} である。

図 11 には OS 担体の扁平比 b/a と圧損の変化を示す。扁平比 b/a が 1 の場合では、セル密度 280cpi、400cpi の OS 担体の圧損は 400cpi、600cpi のメタル担体とそれぞれ同等であった。そして、扁平比が 2 まで増加しても、OS 担体の圧損は増加せずほぼ一定値を示した。それに対して、扁平比が 2 を超えると圧損は予想通り単調に増加するようになった。

図 12 には扁平比と NO_x 成分の 80% 浄化率温度 T_{80} との関係を示す。扁平比が 1 の OS 担体の T_{80} は、圧損が同程度であったメタル担体の T_{80} に比べて 5°C 程度低く高浄

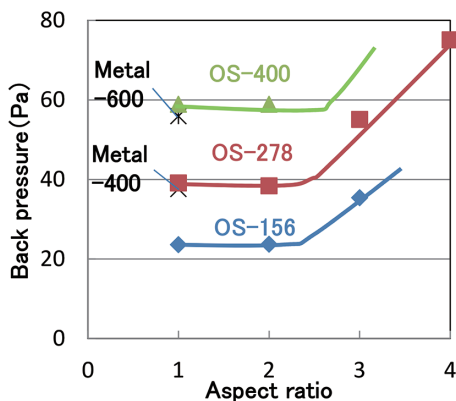


図 11 オフセットセルの扁平比が圧損へ与える影響
Relationships between aspect ratio of offset cell and back pressure for each substrate

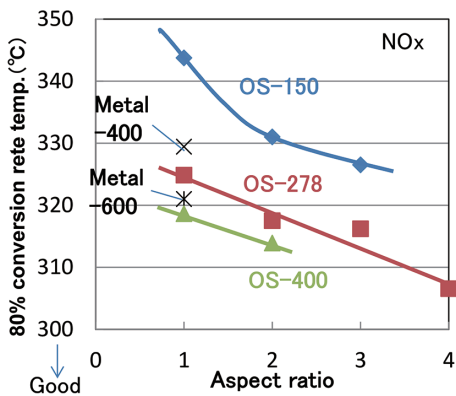


図 12 オフセットセルの扁平比が NO_x 浄化性能へ与える影響
Relationships between aspect ratio of offset cell and NO_x 80% conversion rate temperature for each substrate

化性能であった。扁平比が 1 から増加すると、 T_{80} は単調に減少して触媒活性は扁平比が大きいほど高くなることを確認した。すなわち、扁平比が 1 から 2 の間では圧損は一定値を示すものの、扁平比が大きいほど浄化性能は高くなることを見出した。

ここで、扁平比が 1 から 2 の間で圧損が一定となった理由は次のように考えている。扁平化によってガス流れ平行方向から見たセルの周長は増加するが、位相ずれ位置でセルの真ん中に位置する流路壁の長さは扁平化により減少する。セル周長の増加は圧損増、流路壁の長さ減少は圧損減の要因となると考えられ、扁平比が 1 から 2 の間ではこれらが打ち消しあって圧損はほぼ同一になると考えられる。扁平比が 2 を超えると、セル周長増の影響が流路壁の長さ減少より支配的となり、圧損は増加すると考えられる。

3.2.3 圧損—浄化性能マップ

図 13 に各 OS 担体とメタル担体の圧損と 80% 浄化率温度 T_{80} の関係を示す。OS 担体は扁平比 2 の場合を示した (OS-625 のみ 1)。各担体ともセル密度が大きくなると圧損が増加し、 T_{80} は減少する。全セル密度の範囲において OS 担体の T_{80} はメタル担体の T_{80} よりも低く、浄化性能は高い。ここで、OS 担体の T_{80} とメタル担体の T_{80} の差は低セル密度でより大きかった。このことは、低セル密度の担体では流路の幅が大きく、流路中心と流路壁の間のガス濃度差が大きくなるため、OS 構造による浄化性能の向上効果がより有効に機能すると考えられる。

3.2.4 冷熱耐久性

繰り返し冷熱試験を門型ろう付け構造を有する OS 担体と従来のメタル担体で行った。温度範囲は $150\sim 950^\circ\text{C}$ であり、昇温速度は $6500^\circ\text{C}/\text{分}$ 、冷却速度は $4500^\circ\text{C}/\text{分}$

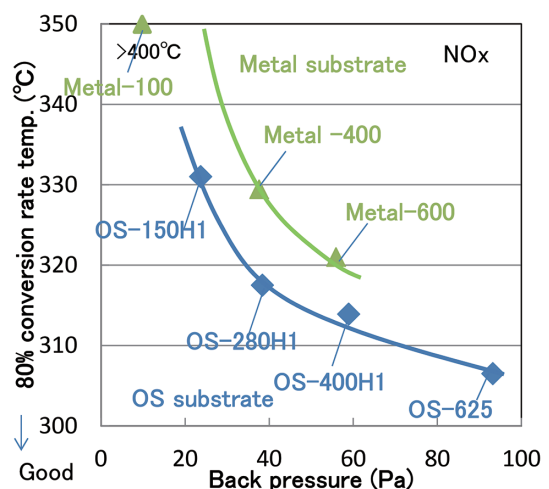


図 13 オフセット担体 (扁平比 2) とメタル担体の圧損と NO_x 浄化性能の関係
Relationships between back pressure and NO_x 80% conversion rate temperature for each substrate

ある。その結果、繰り返し回数 600 回でコアずれやセルつぶれは発生しておらず、新日鉄住金マテリアルズの冷熱耐久基準をクリアした。すなわち、従来メタル担体と同等以上の冷熱耐久性を有することが確認できた。

4. α 皮膜担体の開発

4.1 高温酸化皮膜の生成と評価方法

酸化皮膜で覆われた金属の水溶液腐食は、皮膜中のピンホールやクラックなどの貫通欠陥部分で素地金属が溶液に露出し、活性化することで開始する可能性がある。本研究では、メタル担体で使用する SUS 箔の表面に生成した酸化皮膜の貫通欠陥の密度と酸化処理条件の関係を明らかにして最適な酸化被膜を提案する。

試験片としては 20Cr-5Al (YUS205M1) 鋼と 20Cr-8Al (YUS208) 鋼の箔 (32 μ m) を大気中で 700 $^{\circ}$ C、900 $^{\circ}$ C および 1100 $^{\circ}$ C で 1h 加熱処理したものを用いた。腐食液には N₂ 脱気した 1M-H₂SO₄ (温度: 25 $^{\circ}$ C) を用い、試料を溶液に浸漬したのち、-0.50V に分極してピンホール欠陥を活性化させ、直ちに動電位アノード分極を終了電位 0.40V まで行った。

最も優れた耐酸腐食性を有する酸化皮膜について、皮膜厚みや構成相、結晶粒径などの微細組織を明確にするため、透過型電子顕微鏡 (TEM) を使用して観察した。

4.2 酸化皮膜の耐酸腐食性

図 14 に酸化処理した 5%Al 鋼のアノード分極曲線を示す¹³⁾。未酸化、700 $^{\circ}$ C および 1100 $^{\circ}$ C 酸化試料においては活性態が見られ、箔素地が露出した貫通欠陥が存在することが分かる。900 $^{\circ}$ C 酸化試料では、全測定電位範囲に渡ってカソード電流が流れるが、-0.4V 付近に活性態に相当する凹みが見れる。また、700 $^{\circ}$ C 酸化した試料では不動態域の

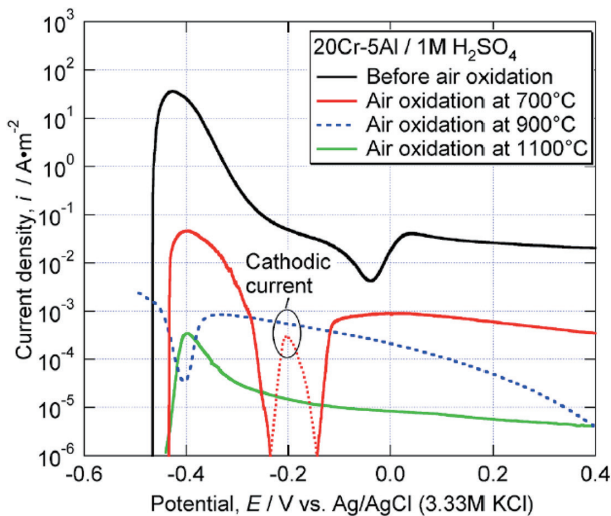


図 14 各種温度で大気酸化させた 20Cr-5Al 箔のアノード分極曲線 (1M-H₂SO₄)¹³⁾

Anodic polarization curves in 1M-H₂SO₄ for 20Cr-5Al steel after high temperature oxidation at different temperatures

低電位側の 0 ~ -0.2V 付近にカソード電流のループが出現する。これらのカソード電流は酸化皮膜の Fe₂O₃ あるいは Fe₃O₄ 成分の還元溶解反応によると考えられる。

貫通欠陥の底部で活性溶解が起こり、半球状のピットができることと仮定すると、欠陥密度 (面積率) R は次式で与えられる¹⁶⁾。

$$R = 0.5 \times 100 \times i_{\text{crit}}(\text{oxide/SS}) / i_{\text{crit}}(\text{SS})$$

ここで i_{crit} は臨界不働化電流密度であり、 $i_{\text{crit}}(\text{oxide/SS})$ は皮膜有、 $i_{\text{crit}}(\text{SS})$ は皮膜無しの場合の電流密度である。

図 15 に欠陥密度と酸化処理温度の関係を示す¹³⁾。いずれの鋼においても、酸化温度 1100 $^{\circ}$ C の時に欠陥密度は最小 (2 \times 10⁻⁴ ~ 3 \times 10⁻⁴%) になるが、ばらつきが 10⁻³ ~ 10⁻⁵% と大きかった。ばらつきの原因は、1100 $^{\circ}$ C で生成した皮膜は非常に緻密であるが、皮膜が厚いため亀裂等が発生したと考えられる。酸化温度 900 $^{\circ}$ C の時に欠陥密度は 1 \times 10⁻³% であり、ばらつきも小さくなっていった。

ドライコーティングによる CrN 保護皮膜の欠陥密度は同じ評価法を適用した場合 10⁻¹ ~ 10⁻²% であり^{16,17)}、900 $^{\circ}$ C、1100 $^{\circ}$ C 酸化皮膜は同等以下の欠陥密度であると言える。したがって、SUS 箔が活性化しにくい弱酸性、弱アルカリ性の排気ガス凝縮水中^{11,12)}では、優れた耐酸腐食性が発揮できると考えられる。

4.3 酸化皮膜の微細組織

図 16 に 900 $^{\circ}$ C \times 1h で大気中加熱処理して 5%Al 鋼の表面に生成した酸化皮膜を TEM で観察した結果を示す。酸化皮膜の厚みは 200nm 前後であり、粒径 50 ~ 150nm 程度の結晶粒から構成されていた。各結晶粒の μ ディフラクション解析から、いくつかの結晶粒が三斜晶系の結晶構造を有し、エネルギー分散 X 線分光法 (EDX) 分析で構成元素が Al, O であることから、酸化皮膜を構成する主相が

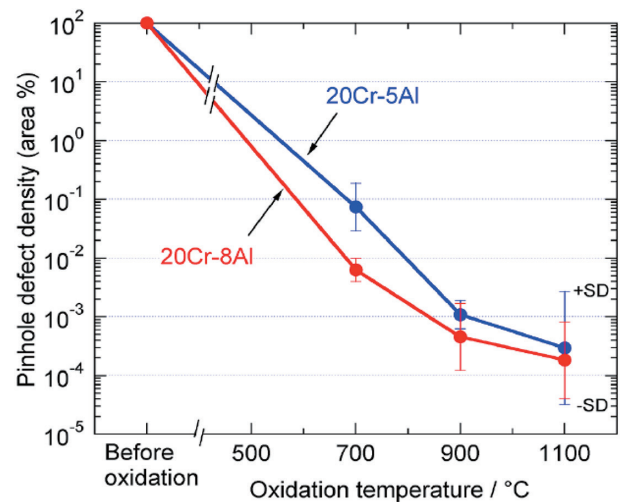


図 15 20Cr-5Al 箔の大気酸化温度に対するピンホール欠陥密度の関係¹³⁾

Pinhole defect density as a function of oxidation temperature for 20Cr-5Al steel

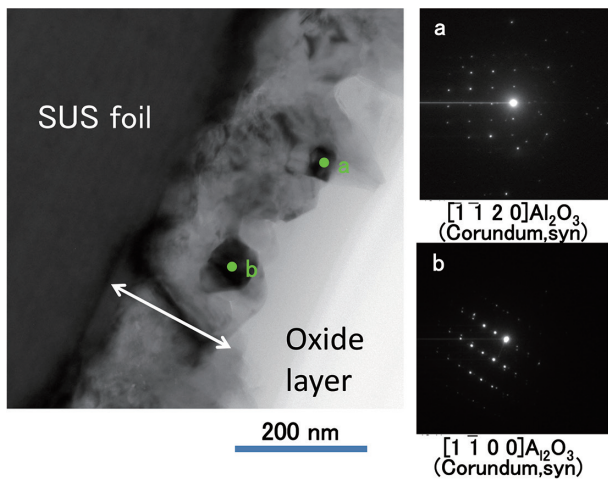


図 16 900°C×1h で SUS 箔表面に生成した酸化皮膜の TEM 像と回折パターン
TEM image and diffraction patterns of oxidation film formed on 20Cr-5Al SUS surface by heating at 900°C × 1h

α - Al_2O_3 であると同定できた。

α - Al_2O_3 は化学的に安定であり、酸、アルカリに対してほとんど不溶である¹⁸⁾。このため、欠陥密度が著しく低い α - Al_2O_3 に覆われた SUS 箔は、弱酸性、あるいは、弱アルカリ性の排気ガス凝縮水中では、優れた耐腐食性を発揮できる。

5. 結 言

本研究では、排気ガス浄化用のメタル担体においてガス流路構造や SUS 箔表面への新技術導入で飛躍的な高性能化が可能であることを示した。位相ずれ流路とセル形状の扁平化によるオフセット担体は低圧損かつ浄化性能アップを達成した。また、高 Al 含有 SUS 箔の表面に高温酸化で欠陥密度の極めて低いアルミナ酸化皮膜を生成させた α 皮膜担体は、弱酸性、弱アルカリ性が予想される排気ガス凝縮水に対して優れた耐腐食性を有する。

これらは、従来のメタル担体に比べて優れたコストパフォーマンスが得られるため、二輪、四輪車の排気ガス後処理システムを始めとする広範な用途へ活用が期待される。

参考文献

- 1) 井上宣治, 菊池正夫: 新日鉄技報. (378), 55 (2003)
- 2) Takada, T., Tanaka, T.: SAE 910615. 1991
- 3) 今井篤比古, 山中幹雄, 田中隆, 石川泰, 小川茂, 八代正男, 佐田野豊, 尾形昌彦: 新日鉄技報. (349), 39 (1993)
- 4) Inaguma, T., Konya, S., Sakamoto, H., Yamauchi, T., Kasuya, M., Okazaki, Y.: SAE-2007-01-1264. 2007
- 5) Konya, S., Kasuya, M., Okazaki, Y., Kikuchi, A.: SAE-2002-01-0060. 2001
- 6) 日経 Automotive. 3月号, 38 (2016)
- 7) 大聖泰弘: 自動車技術. 70 (9), 4 (2016)

- 8) 平田裕人: 自動車技術. 70 (11), 59 (2016)
- 9) 渡辺哲也, 長尾貴久, 津村康浩, 紺谷省吾, 後藤秀樹, 堀正雄: 自動車技術会 2010 年秋季大会前刷. 20105061
- 10) 野原徹雄, 前野浩史, 小松一也: 自動車技術会関東支部学術研究講演会資料. 2008
- 11) 宇城工, 北沢真, 佐藤進: J. Soc. Mat. Sci., Japan. 45 (11), 1192 (1996)
- 12) 保坂洋, 後藤悦子, 内湯寛, 藤川郁司, 片岡寛, 永吉隆, 建石剛: 材料と環境. 65, 59 (2016)
- 13) 原信義, 相馬才晃, 稲熊徹, 坂本広明, 菅原優, 武藤泉: 第 60 回材料と環境討論会講演集. 2013, p. 301
- 14) 荻原美沙子, 菅原優, 武藤泉, 稲熊徹, 坂本広明, 原信義: 第 58 回材料と環境討論会講演集. 2011, p. 141
- 15) 近野淳子, 竹内正雄: 日本エネルギー学会誌. 77, 6 (1998)
- 16) Kondo, H., Akao, N., Hara, N., Sugimoto, K.: J. Electrochem. Soc. 150, B60 (2003)
- 17) Goto, H., Akao, N., Hara, N., Sugimoto, K.: J. Electrochem. Soc. 154, C189 (2007)
- 18) 高橋一郎, 吉岡孝和: J. Ceram. Soc., Japan. 103, 1205 (1995)



稲熊 徹 Toru INAGUMA
先端技術研究所 新材料・界面研究部
主幹研究員 博士(工学)
千葉県富津市新富20-1 〒293-8511



紺谷省吾 Shogo KONYA
新日鉄住金マテリアルズ(株)
メタル担体カンパニー 開発センター
マネージャー



津村康浩 Yasuhiro TSUMURA
新日鉄住金マテリアルズ(株)
メタル担体カンパニー 開発センター
マネージャー



大水昌文 Masafumi OMIZU
日鉄住金テックスエンジ(株)
名古屋ロール生産部 メタル担体課



川副慎治 Shinji KAWASOE
先端技術研究所 新材料・界面研究部
主任研究員



糟谷雅幸 Masayuki KASUYA
新日鉄住金マテリアルズ(株)
メタル担体カンパニー
開発センター長