

フェライトステンレス鋼のマフラー凝縮液腐食挙動

Corrosion Behavior of Ferritic Stainless Steels in Simulated Automobile Exhaust Gas Condensates

橋詰寿伸/Toshinobu Hashizume・総合技術研究所 ステンレス・チタン研究部

樽谷芳男/Yoshio Tarutani・総合技術研究所 ステンレス・チタン研究部 主任研究員

要 約

自動車マフラー凝縮液環境における腐食促進因子と腐食挙動に及ぼすフェライトステンレス鋼の合金元素の影響を検討した。評価は、模擬凝縮液中における半浸漬試験、高温複合腐食試験および電気化学測定を用いて行った。得られた結果は次の通り：(1)排ガス凝縮液中の Cl^- 、 SO_3^{2-} は腐食を促進する。また、 SO_4^{2-} は全面腐食性を助長し、腐食深さを減少させる。(2)高温酸化処理により凝縮液耐食性が劣化する。(3)スス付着により腐食量は増加する。また、国内走行車のマフラーを解体し、ステンレス製マフラーの市場調査を実施した。SUS430JIL には腐食が観察されたが、SUS436L には腐食が認められず、優れた耐食性を示した。

Synopsis

In this paper, two points concerning corrosion behavior in exhaust gas condensate are discussed. One is the corrosion acceleration factor, and the other is the effect of alloy elements in ferritic stainless steel. The test methods are continuous immersion tests, alternate corrosion tests and electrochemical measurements in simulated condensates. The results are as follows: (1) The condensates containing ions such as Cl^- and SO_3^{2-} accelerated corrosion. SO_4^{2-} reduced the depth of corrosion pits. (2) The corrosion resistance was reduced by heat oxidation treatment. (3) Deposited particulate matter increased the corrosion rate.

Finally, we investigated the corrosion of mufflers after driving in Japan. The muffler made of SUS436L was not corroded, exhibiting good corrosion resistance.

1. 緒 言

自動車の排ガス規制対策が強化され、触媒装置が搭載されるようになったが、ここ数年、自動車マフラー内面側からの穴あき腐食が大きな問題となった。当初は、従来の Al めっき鋼板に替えて 12% Cr 系のフェライトステンレス鋼である SUS410L、409L の適用が検討されたが、耐食性が十分でないことが確認され、耐食性改善元素である Cr を高め、Mo を添加した SUS430J1L や SUS436L 系の高耐食材料が適用されるようになった¹⁾

自動車マフラー腐食は、マフラー内における排ガス凝縮液による腐食であることは衆目の一致するところであり凝縮液組成の影響についての検討結果が報告されているが^{2)~5)}、十分に腐食機構が明らかにされているとは言えない。

自動車マフラー用適正材料の選定には、マフラー凝縮液腐食環境における腐食因子を把握し、合金元素の影響を明

確にする必要がある。

本報告では、凝縮液組成の検討に加え、高速での運転走行を想定した高温加熱処理や鋼板表面に付着するスス（未燃炭素）の腐食に与える影響についての検討結果を報告するとともに、市販の自動車マフラー用フェライトステンレス鋼の耐食性について解説する。

2. 試験方法

2-1 排ガス凝縮液組成および高温加熱処理の影響

2-1-1 供試鋼

供試鋼の化学成分範囲を第 1 表に示す。供試鋼はすべて Nb または Ti 添加をすることにより、鋼中の C、N を安定化し、耐食性に影響を及ぼす鋼中 Cr、Mo 濃度を変化させた。供試鋼はすべて 20kg 真空溶解炉を用いて溶解し、熱間鍛造後、熱間圧延により 4.5mm 厚の熱延板とし、焼鈍して

第1表 供試鋼の化学成分/mass%

Table 1 Chemical compositions of specimens/mass%

C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	Ti	Nb	N	Alloy
0.006	0.22	0.40	0.025	0.001	0.53	—	9.6	—	—	0.51	0.013	
/	/	/	/	0.001	/	—	/	/	—	/	/	
0.020	0.38	0.42	0.031	0.57	0.57	—	22.1	0.8	—	0.56	0.021	
0.006	0.40	0.28	0.026	0.001	—	—	11.2	—	0.22	—	0.009	SUS409L
0.014	0.46	0.42	0.023	0.001	0.52	—	16.7	—	—	0.53	0.018	SUS430JIL
0.005	0.20	0.15	0.025	0.001	—	—	17.8	1.1	0.35	—	0.005	SUS436L

用いた。機械加工後の試験片は湿式にて#600番エメリー紙を研磨した後、アセトン中で超音波洗浄脱脂して試験に供試した。

2-1-2 評価方法

(1)半浸漬試験

実験に用いた模擬凝縮液組成を第2表に示す。試験に用いた模擬凝縮液は自動車技術会部品腐食試験分科会にて規格化された組成を標準として用いた。また、凝縮液組成の影響を調査するため、イオン濃度を変化させた Mod.1～3液を調整した。pHはいずれもアンモニア水にて4.0に調整した。半浸漬試験は、冷却水を循環させた蓋付きの三角フラスコを用いて行い、80℃で500h保持して行った。試験片形状は、3mm^t×25mm^w×100mm^lである。

第2表 排ガス模擬凝縮液組成/ppm

Table 2 Soluble ion contents of simulated exhaust gas condensates

Condensate	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	CH ₃ COO ⁻	pH
Base	100	20	600	600	800	4.0
Mod.1	—	20	600	600	800	4.0
Mod.2	100	20	—	600	800	4.0
Mod.3	100	20	—	—	800	4.0

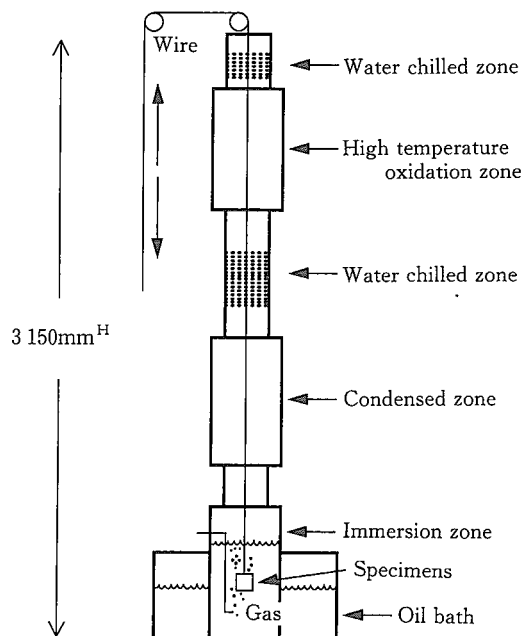
(2)高温複合腐食試験

実環境にちかい模擬環境想定を目的として第1図に示すような高温加熱処理が可能な試験装置を用いた半浸漬—60℃均熱保持—高温加熱の複合腐食試験を実施した。均熱保持の際には下部浸漬槽内へのN₂ガス吹き込みにより湿度は90%以上となっている。試験条件を第2図に示す。高温加熱温度は300～410℃に変化させて、加熱処理温度の影響を調査した。

試験片サイズは半浸漬試験と同じであり、腐食減量および腐食孔深さにて評価を行った。

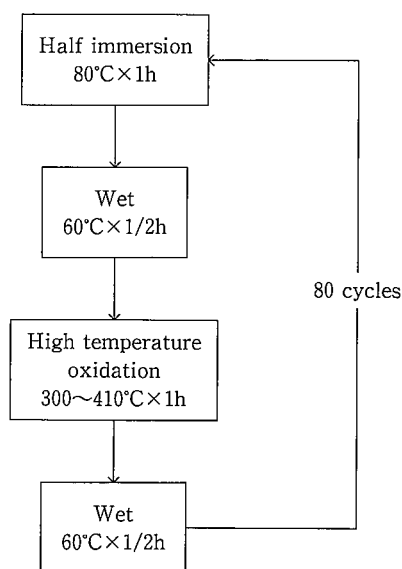
(3)電気化学試験

第2表に示した各種模擬凝縮液を用いたアノードおよびカソード分極試験を行い、凝縮液中各イオン種の腐食に与える影響を調査した。供試材には12% Cr鋼を用い、湿式#600研番エメリー紙で研磨した後、使用した。試験温度は80℃とし、Ar脱気下で測定した。掃引速度は20mV/minある。



第1図 高温複合腐食試験装置概要

Fig.1 Schematic appearance of the alternate corrosion tester with heating system



第2図 高温複合腐食試験条件

Fig.2 Cyclic corrosion test condition using the alternate corrosion tester

また、高温加熱処理温度の影響を調べるため、第2図の複合腐食試験を8サイクル実施した後の試験片のアノード分極測定を実施した。なお、試験に供試した試験片は、SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometer) にて表面分析を実施した。

2-2 スス付着の影響

2-2-1 供試鋼

試験片は市場回収した2.5年国内走行の国産車マフラーより直接切り出し、ススが付着した状態で供試した。採取試験片は、いずれも表面に発錆が認められないものを使用し、比較材としてブラッシングによる水洗材と#600湿式研磨材を用いた。スス付き試験片は、化学分析により、SUS409L、430J1L、436L相当鋼であることを確認した。成分を第3表に示す。

2-2-2 評価方法

第2表に示した標準液を用い、2-1-2の項で述べた同様の条件で半浸漬試験および電気化学試験を実施し、スス付着の腐食に及ぼす影響について検討した。

2-3 市場走行ステンレス製マフラーの解体調査

1.5年および2.5年国内走行のステンレス製マフラーを搭載した国産車（同一車種）を市場より回収し、インナーシェル（胴体内面）部の腐食孔深さを測定した。走行距離は登録後1.5年経過車で26707km、2.5年経過車で18890kmであった。回収マフラーは、スス及び腐食生成物を80℃クエン酸二アンモニウム水溶液に浸漬した後ブラッシングにて取り除き、光学顕微鏡による焦点深度法にて腐食孔深さを測定した。

3. 実験結果および考察

3-1 排ガス凝縮液組成の影響

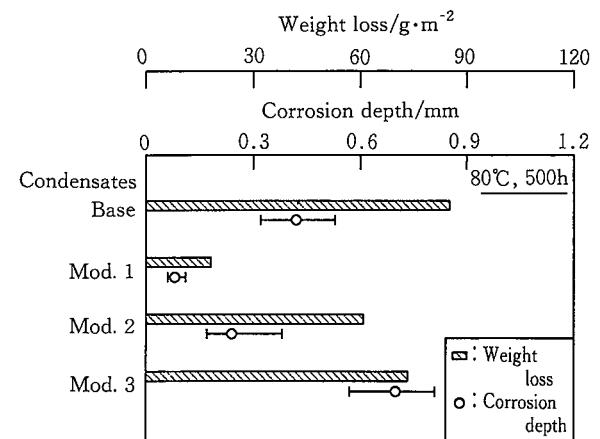
実走行車マフラー内には、 Cl^- 、 SO_x^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 NH_4^+ および有機酸が数十～数百 ppm 含まれており、pH 8～9程

度の凝縮液が生成する。また、加熱濃縮が繰り返されることで腐食性の強い Cl^- 、 SO_4^{2-} が濃縮し、pH が2～4まで低下する。これらの挙動は自動車技術会の共同調査にて判明しており⁹⁾、第2表に示す模擬凝縮液組成が規定されるに至った。本試験では、この標準液を基本として、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 SO_3^{2-} の濃度を変化させて用いた。

SUS409Lの半浸漬試験結果を第3図に示す。両鋼種とも標準液に対し、 Cl^- を添加していない Mod.1 液の腐食量が著しく低い。 Cl^- のようなハロゲンイオンがステンレス鋼の不動態化皮膜を破壊することはよく知られているが、排ガス凝縮液環境においても同様の挙動が認められた。

SO_x^{2-} を添加していない Mod. 3 液では腐食面積は減少するものの(写真1)、局部腐食性が増大し、腐食孔は深くなった。つまり、凝縮液中の SO_4^{2-} の存在は、全面腐食性を増加させるために腐食深さが減少するものと判断される。また、 SO_3^{2-} にも腐食促進効果が認められた。

各種模擬凝縮液中での SUS409L のアノード分極曲線を第4図に示す。Mod.1～3 液と比較して、 Cl^- と SO_3^{2-} が共存する標準液の孔食電位は約550mV と著しく低下する。さらに、第5図より SO_3^{2-} 添加の標準液では-550～-900mV の範囲でカソード電流の増加も認めれる。したがって、 SO_3^{2-} にはアノード、カソードの両反応により腐食を促進する作用があり、 Cl^- との共存でさらに腐食性が増



第3図 SUS409L 鋼の腐食に及ぼす模擬凝縮液組成の影響
Fig.3 Effects of ion-species on half Immersion test results of SUS409L in simulated condensates

第3表 市場回収マフラー材の化学組成/mass%

Table 3 Chemical compositions of mufflers after 1.5 or 2.5 years usage/mass%

Parts	C	Cu	Ni	Cr	Mo	Ti	Nb	N	Alloy
2.5 years usage									
Reinforcement plate	0.006	—	—	10.8	—	0.22	—	0.007	SUS409L
Inner shell	0.018	0.41	—	18.8	—	—	0.56	0.013	SUS430JIL
Separator	0.014	0.49	—	16.7	—	—	0.56	0.017	SUS430JIL
1.5 years usage									
Reinforcement plate	0.009	—	—	11.6	—	0.26	—	0.071	SUS409L
Inner shell	0.007	—	—	17.3	1.2	0.26	—	0.013	SUS436L
Separator	0.008	—	—	17.8	1.0	0.33	—	0.014	SUS436L

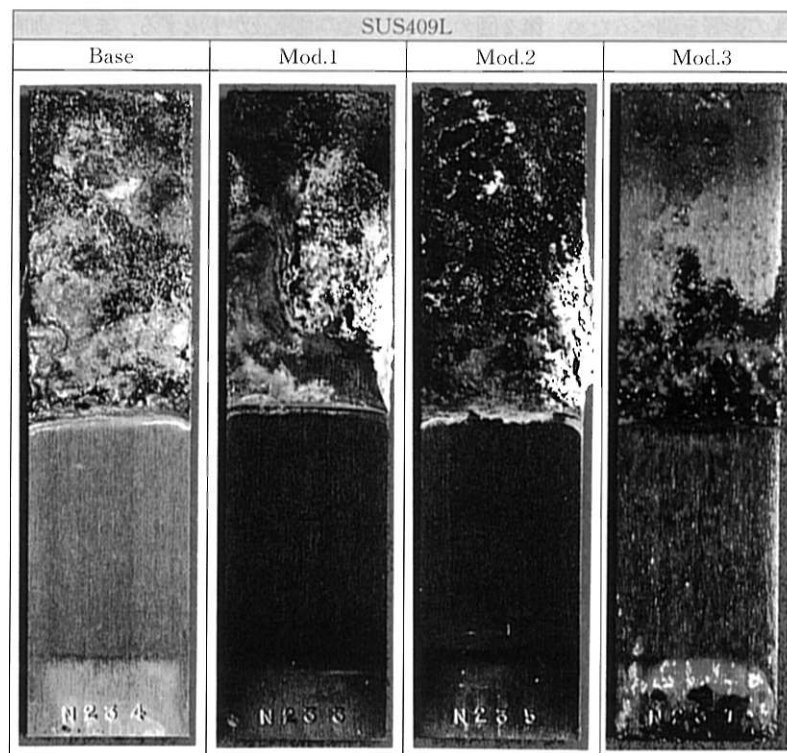
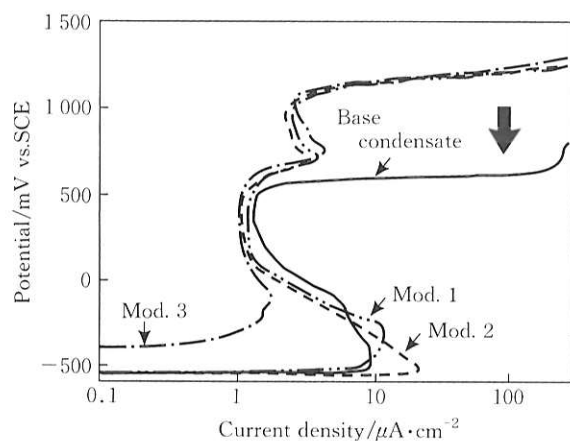


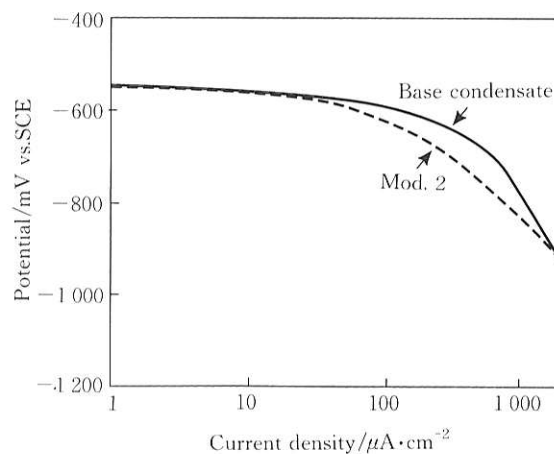
写真1 各種模擬凝縮液中での半浸漬試験後409L 鋼の外観

Photo 1 Appearance of 409L after half immersion tests in some simulated condensates

大すると考える。このようなCl⁻環境におけるSO₃²⁻の腐食促進作用は、A. Luffkin⁷⁾によって報告されており、孔食の発生、成長の双方に作用することを説明している。



第4図 各種模擬凝縮液中での409L 鋼のアノード分極曲線
Fig.4 Effects of ion-species on anodic polarization curves of SUS409L in simulated condensates

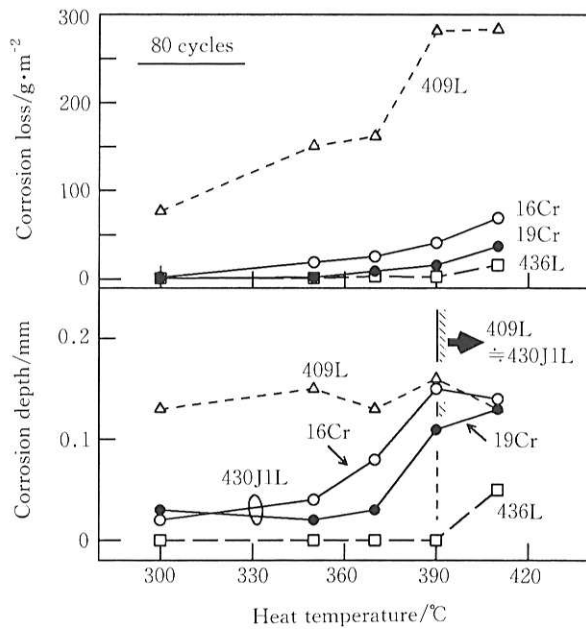


第5図 各種模擬凝縮液中での409L 鋼のカソード分極曲線

Fig.5 Effects of ion-species on cathodic polarization curves of SUS409L in simulated condensates

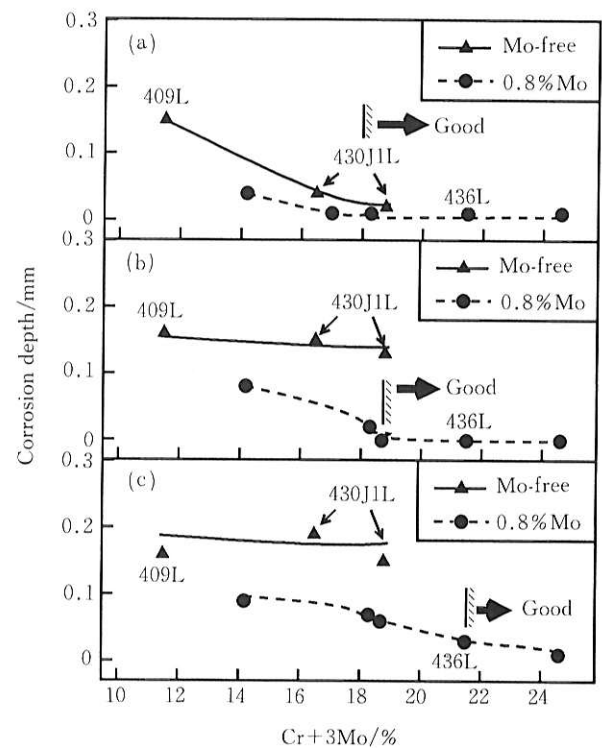
3-2 高温加熱処理の影響

高速運転および登坂走行のようなエンジン高負荷時にはマフラー内温度は400℃以上にまで上昇する。ステンレス鋼の場合、300℃以上の環境に曝されると鋼板表面に薄い高温酸化皮膜が形成され、その後の耐食性が著しく劣化する。当社独自の高温複合腐食試験装置を用いて検討した代表的なマフラー用フェライトステンレス鋼の耐食性に及ぼす加熱処理温度の影響を第6図、写真2に示す。高温加熱温度の上昇にともなって腐食が激しくなり、腐食量が増加する。SUS430J1Lは検討温度範囲内において、腐食孔深さ



第6図 マフラー凝縮液腐食に及ぼす高温加熱処理温度の影響
Fig.6 Effects of heat temperature on cyclic corrosion test results by using alternate corrosion tester

が大きく変化した。370°C以上で局部腐食が顕著となり、390°C加熱条件では409Lと同等の腐食孔深さとなった。各加熱処理温度での鋼中 Cr+3Mo (%) 値と腐食孔深さの相関を第7図にまとめる。350°C以下ではCr濃度が18%以上で良好な耐食挙動が認められる。390°C以上でMo添加による耐食性改善効果が顕著にみられるようになり、390°CではCr+3Mo (%) 値 ≥ 18.5 、410°CではCr+3Mo (%)



第7図 フェライトステンレス鋼のCr+3Mo (%) 値と腐食孔深さの相関

(a)350°C加熱, (b)390°C加熱, (c)410°C加熱
Fig.7 Relationship between Cr+3Mo and corrosion depth of cyclic corrosion test of (a) 350°C, (b)390°C, (c)410°C heat treatment

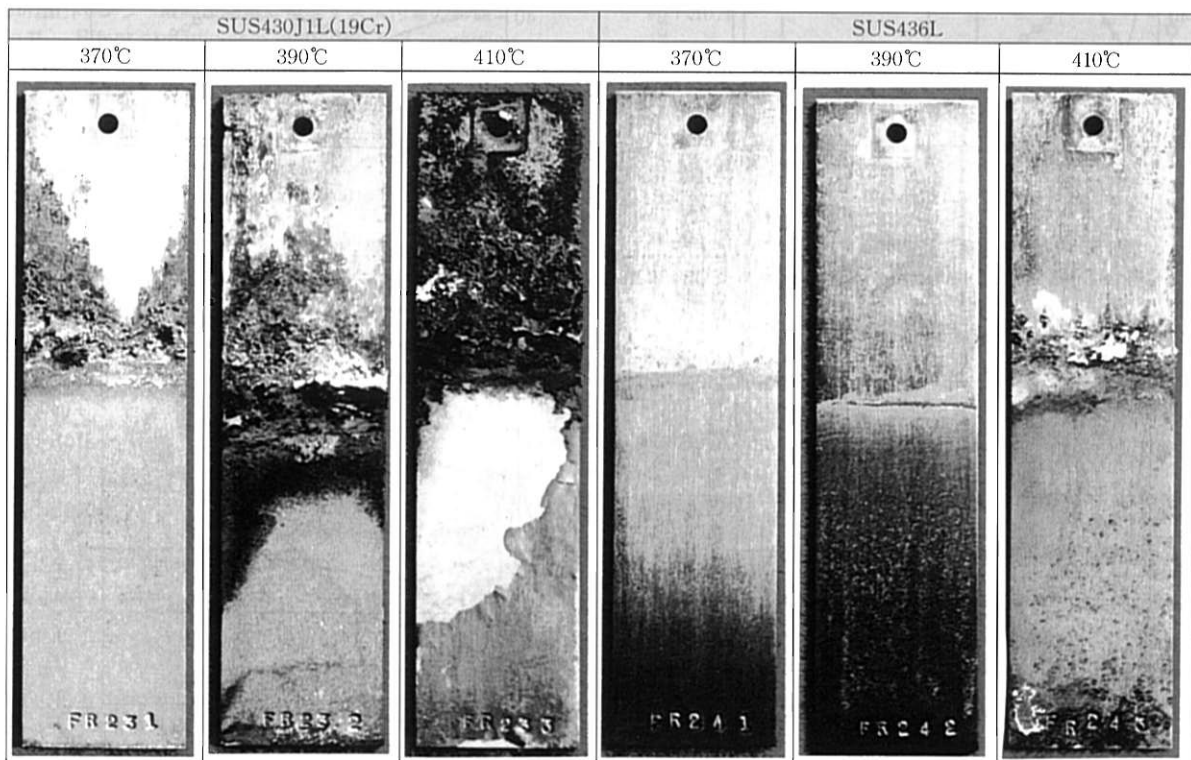
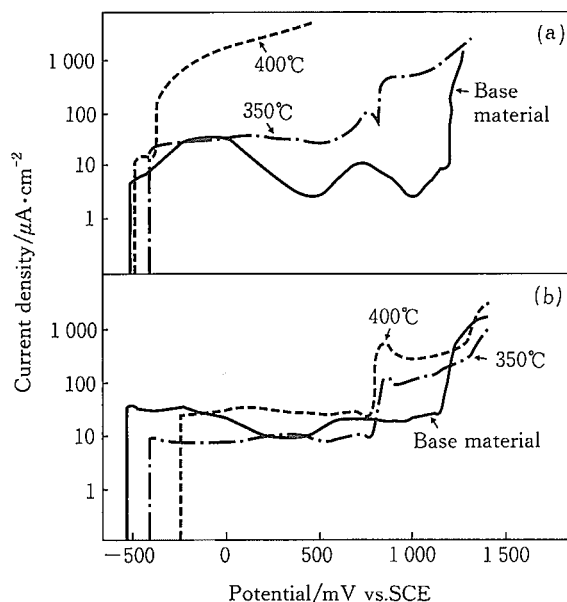


写真2 高温複合腐食試験後430J1L, 436L 鋼の外観

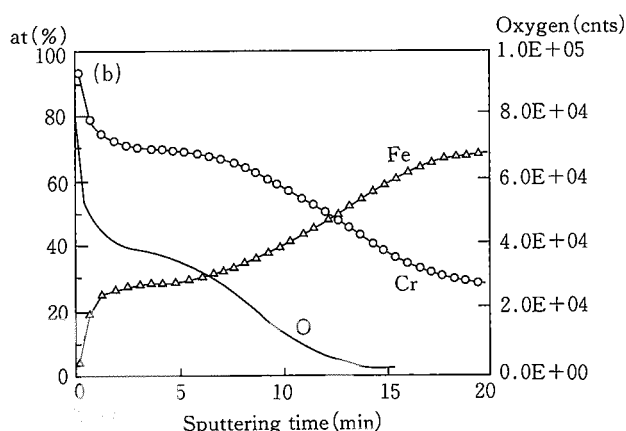
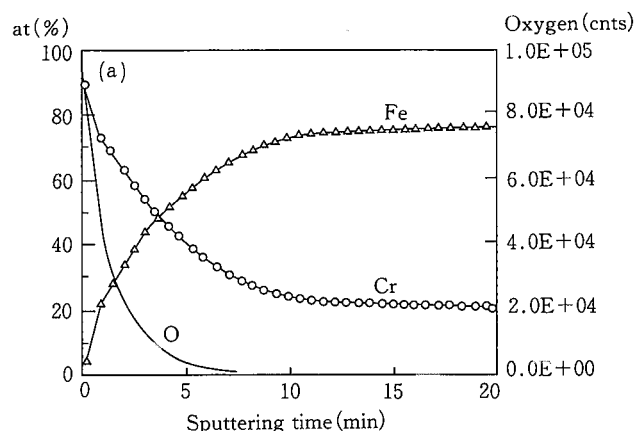
Photo 2 Appearance of 430J1L, 436L after cyclic corrosion tests in simulated condensate

値 ≥ 21 で耐食性が良好となった。

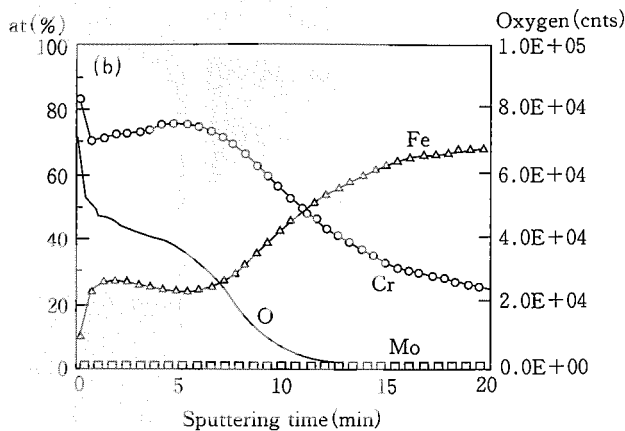
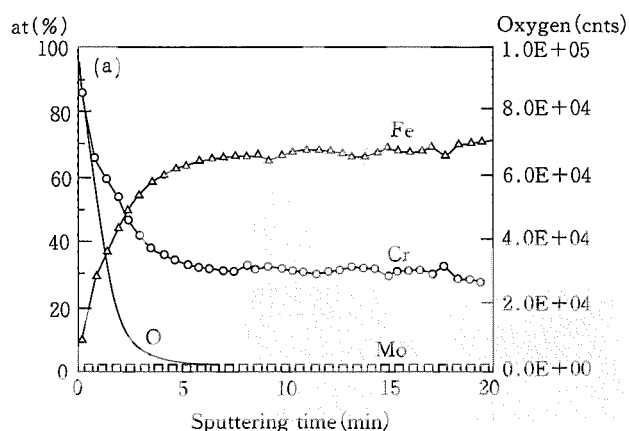
第8図、第9図に高温複合腐食試験8サイクル終了後のSUS430J1Lと436LのSIMS表面分析結果を示す。350℃加熱条件に比べて400℃加熱条件で生成した酸化皮膜の厚みは約2.5倍となっているが、Mo有無による表面皮膜組成の相違およびCr欠乏相の存在は認められない。一方、同様の試験片を模擬凝縮液中にてアノード分極した結果を第10図に示す。400℃加熱の430J1Lでは、アノード分極後ただちに大きな溶出電流が認められ、加熱サイクルによる耐食性劣化が激しいことが確認された。一方、436Lでは研磨材に比べて孔食発生電位の低下がみられるが、その値は800mV vs. SCE程度と実用上ほとんど問題のないレベルであり、Mo添加の効果が確認できた。したがって、鋼中へのMo添加は、加熱処理時に生成する酸化皮膜そのものにはほとんど影響を与えないものの、その後の凝縮液腐食環境での耐食性改善効果が大きいと判断される。



第10図 高温複合腐食試験8サイクル終了後試験片のアノード分極曲線 (a) SUS430J1L, (b) SUS436L
Fig.10 Effects of heating temperature on anodic polarization curves of (a) SUS430J1L, (b) SUS436L after cyclic corrosion tests at 350, 400°C for 8 cycles



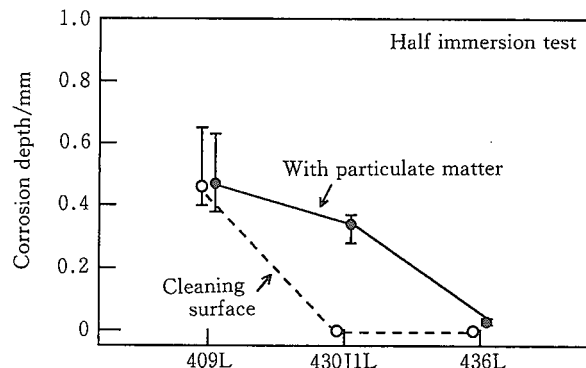
第8図 高温複合腐食試験8サイクル終了後 SUS430J1L のSIMS 表面分析結果 (a) 350°C, (b) 400°C
Fig.8 Surface characterization results of SUS430J1L after cyclic corrosion test at (a) 350°C, (b) 400°C for 8 cycles



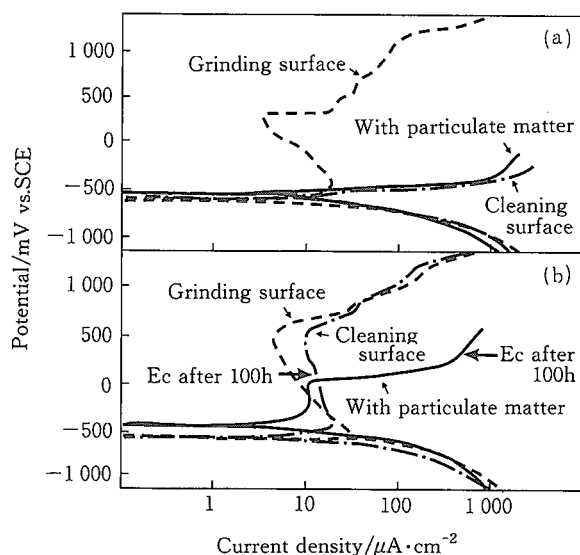
第9図 高温複合腐食試験8サイクル終了後 SUS436L 鋼のSIMS 表面分析結果 (a) 350°C, (b) 400°C
Fig.9 Surface characterization results of SUS436L after cyclic corrosion test at (a) 350°C, (b) 400°C, for 8 cycles

3-3 スス付着の影響

国内走行ガソリン車マフラーより試験片をスス付着まま採取し、付着したススの腐食に与える影響を検討した。第11図では、スス付着材、除去材ともに研磨材に比べアノード溶出電流が大きく、耐食性劣化が認められた。実走行マフラーでは、表面が高温酸化することにより耐食性が劣化すると考えられる。SUS430J1Lでは、スス付着により孔食発生電位が約100mV vs. SCEまで低下した。この原因は、ススに付着した腐食性ガス成分の溶出に伴う鋼板とススとの間での隙間腐食によると推定される。また、スス付着材でカソード電流の増加も認められた。ススの主成分である未燃炭素に吸着した酸素が酸素還元反応を促進したためと考えられる。空気吹込下での100h経過後の腐食電位を第12図に併せて示すが、スス除去材の10mV vs. SCEに比べ、スス付着材では孔食電位以上の280mV vs. SCEまで電位が上昇した。



第11図 マフラー凝縮液腐食に及ぼすスス付着の影響
Fig.11 Effect of particulate matter on half immersion test results in simulated condensate



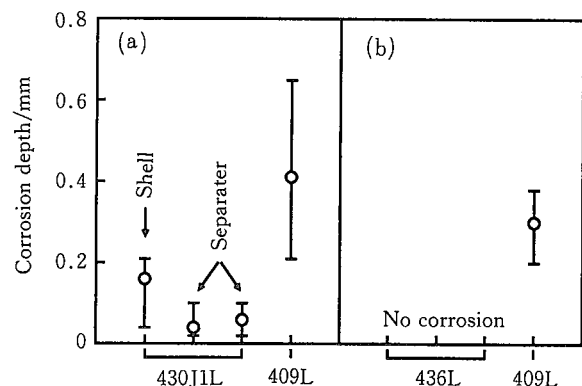
第12図 マフラー模擬凝縮液中におけるスス付着材の分極曲線 (a) SUS409L, (b) SUS430J1L
Fig.12 Polarization curves of (a) SUS409L, (b) SUS430J1L with particulate matter of used automobile muffler in simulated condensate

3-4 市場走行ステンレス製マフラーの解体結果

1.5年および2.5年市場走行後国産車マフラーの解体調査を実施し、ステンレス製マフラーの市場評価を行った。2.5年走行車には SUS430J1L, 1.5年走行車には SUS436L がマフラー構成部材として用いられており、一部 SUS409L が適用されている箇所があった。

洗浄後の評価結果を第13図に示す。409L 適用部は1.5年、2.5年走行車とも激しく腐食していた。2.5年走行車は1.5年走行車より走行距離が短いものの、腐食孔深さは平均で1.3倍と大きくなっており、最大で0.65mmの深さがあった。この深さは、マフラー胴体(シェル)部では貫通孔となる深さであり、409L をマフラー胴体部に適用することは不適切であると判断された。

430J1L 適用部位は直径0.5mm以下の微小な腐食孔がみられた。仕切板に比べ胴体部の方が腐食孔が深い傾向があり、最大0.21mmであった。貫通孔となるにはまだ数年の期間を要することが予想されるが、適用に際しては十分な配慮が必要と判断される。一方、436L 適用部は、走行年数が1.5年と短いものの腐食発生は認められず、良好な耐食性が確認された。



第13図 ステンレス製マフラーの市場評価結果

(a)2.5年市場走行, (b)1.5年市場走行
Fig.13 Corrosion depth of stainless steels in mufflers after (a)2.5year's usage (b)1.5year's usage

4. 結 言

自動車マフラー凝縮液環境における腐食促進因子と腐食挙動に及ぼす合金元素の影響を検討し、以下の結論を得た。

- (1) 排ガス凝縮液中の Cl^- , SO_4^{2-} は、フェライトステンレス鋼の腐食を促進する。また、 SO_4^{2-} は凝縮液の pH が同一の場合、全面腐食を助長し、腐食深さを減少させる作用がある。
- (2) フェライトステンレス鋼では、高速走行時あるいは登坂走行時の高温酸化によりその後の凝縮液腐食が著しく促

技術報文

進されると判断される。高温加熱処理温度が350℃以下の場合、鋼中 Cr 濃度が18%以上で良好な耐食挙動を示すが、370℃以上の場合、腐食を抑制するためには Mo 添加が必要である。390℃で $\text{Cr}+3\text{Mo}(\%)$ 値 ≥ 18.5 、410℃で $\text{Cr}+3\text{Mo}(\%)$ 値 ≥ 21 (SUS436L 相当) で良好な耐食性が得られる。

(3)スス付着によってもフェライトステンレス鋼の腐食は促進される。銅板とススとの間での隙間腐食発生に伴うアノード反応促進と未燃炭素吸着酸素によるカソード反応促進が原因として考えられる。

(4)市場走行車マフラーの解体調査の結果、SUS430J1L には軽微な孔食が観察され、適用には留意が必要である。また、Mo 含有の SUS436L には腐食の発生が認められず、耐食性は良好であった。



橋詰寿伸 / Toshinobu Hashizume

総合技術研究所 ステンレス・チタン研究部

(問合せ先：06-489-5754)

参考文献

- 1) 薄田 茂, 上杉雅男ら: 自動車技術協会学術講演会前刷集, 902 (1992), p.273
- 2) 宇都宮武志ら: 材料とプロセス, 4 (1991), p.1823
- 3) 佐藤栄治ら: 材料とプロセス, 4 (1991), p.1827
- 4) 宇城工ら: 材料とプロセス, 4 (1991), p.1835
- 5) 加藤謙治, 宮坂明宏: 腐食防食, A-103 (1993)
- 6) 自動車技術会 部品腐食試験法分科会: 標準化調査報告書, (1991)
- 7) L. Luffki: ANTI CORROSION, JULY (1973), p.3