

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 11 月 29 日(29.11.2012)



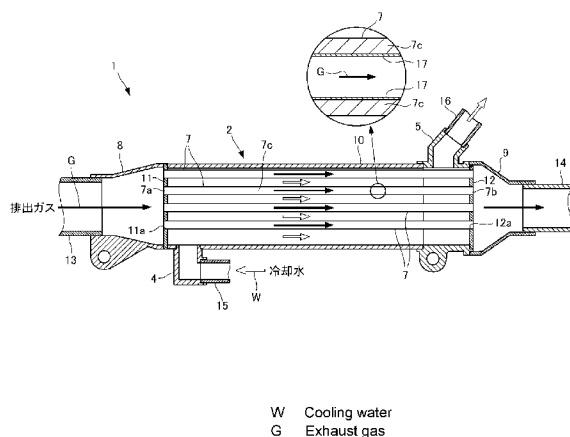
(10) 国際公開番号
WO 2012/160606 A1

- (51) 国際特許分類:
F02M 25/07 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/002934
- (22) 国際出願日: 2011 年 5 月 26 日(26.05.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): トヨタ自動車株式会社 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 Aichi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 三林 雅彦 (MITSUBAYASHI, Masahiko) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP). 角田 佳介 (KADOTA, Keisuke) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (74) 代理人: 有我 軍一郎, 外 (ARIGA, Gunichiro et al.); 〒1600022 東京都新宿区新宿一丁目 1 番 1 4 号山田ビル Tokyo (JP).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: EXHAUST SYSTEM COMPONENT, EGR COOLER, AND METHOD OF NITRIDING EXHAUST SYSTEM COMPONENT

(54) 発明の名称: 排気系部品および EGR クーラ、ならびに排気系部品の窒化処理方法

[図1]



(57) Abstract: [Purpose] To provide an exhaust system component having high corrosion resistance, an EGR cooler utilizing the same, and a method of nitriding an exhaust system component. [Solution] An exhaust system component (7) made of stainless steel and through which exhaust gas (G) from an internal combustion engine is passed is provided with: an upstream end portion (7a) to which the exhaust gas (G) is supplied; a downstream end portion (7b) from which the exhaust gas (G) is discharged; and a wall portion (7c) disposed between the upstream end portion (7a) and the downstream end portion (7b) and having a ring shape extending in a direction in which the exhaust gas (G) is passed, and is characterized in that a chromium oxynitride film (17) comprising a CrO_xN_y film is formed on an upper layer on the inner circumferential side of the wall portion (7c).

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2012/160606 A1



【課題】耐食性の高い排気系部品およびこれを利用するEGRクーラ、ならびに排気系部品の窒化处理
方法を提供する。【解決手段】内燃機関の排出ガスGが流通されるとともに、排出ガスGが供給される
上流側端部7aと、排出ガスGが排出される下流側端部7bと、上流側端部7aおよび下流側端部7b
の間に設けられ排出ガスGが流通される方向に延在される環状に形成された壁部7cと、を備えたステ
ンレス鋼からなる排気系部品7において、壁部7cの内周側の表層に CrO_xN_y 膜からなる酸窒化クロ
ム膜17が形成されていることを特徴とする。

明 細 書

発明の名称：

排気系部品およびEGRクーラ、ならびに排気系部品の窒化処理方法

技術分野

[0001] 本発明は、内燃機関を搭載した車両の排気装置に用いられる排気系部品およびこれを利用するEGRクーラ、ならびに排気系部品の窒化処理方法に関し、特に、耐食性を向上できる排気系部品およびこれを利用するEGRクーラ、ならびに排気系部品の窒化処理方法に関する。

背景技術

[0002] 一般に、自動車などの車両に搭載される内燃機関（以下、単にエンジンと呼ぶ）は、エンジン本体と、吸気装置と、排気装置とを備えている。エンジン本体は、燃料を空気とともに燃焼させて動力に変換する。吸気装置は、空気を吸引してエンジン本体に供給する。

[0003] 排気装置は、燃料を燃焼することで発生する排出ガスを大気中に排出する。この種の排気装置は、例えば、排気マニホールドと、触媒コンバータと、熱回収器と、マフラと、排気管とを含んで構成されている。

[0004] また、近年では、エンジンに排出ガス再還流（以下、単にEGRと呼ぶ）装置が備えられることがある。EGR装置は、排気装置から排出ガスの一部を抜き出して吸気装置に供給してエンジン本体で再燃焼させるものである。

[0005] EGR装置は、例えば、EGR管とEGRクーラとを備えている。EGR管は、排気装置と吸気装置とを連結する。EGRクーラは、EGR管の途中に設けられるとともに、排気装置から供給された高温の排出ガスを冷却して吸気装置に供給する。

[0006] ここで、本明細書中では、上述した排気装置の構成部品やEGR装置の構成部品のように排出ガスに接触するものを排気系部品と呼ぶ。排気系部品は、排出ガスに接触する排気接触部と、大気に接触する露出部とを備えている。

- [0007] 一方、排出ガスは、水蒸気および炭酸ガス（ CO_2 ）を多く含み、その他に亜硫酸ガス（ SO_2 ）や窒素酸化物（ NO_x ）などを含んでいる。高温の排出ガスが冷却されることにより、排出ガス中の水蒸気が凝縮されて凝縮水となり排気系部品の排気接触部に結露する。
- [0008] そして、凝縮水に亜硫酸ガスが溶解することにより、硫酸（ H_2SO_4 ）や無水硫酸（ SO_3 ）が生成される。また、凝縮水に窒素酸化物が溶解することにより、硝酸（ HNO_3 ）が生成される。
- [0009] さらに、エンジンの燃料であるガソリンには原則として塩素は含まれないものの、国や地域によってはガソリンに塩素が含まれていることがある。また、エンジンオイルや大気には塩素が含まれる。このため、ガソリンやエンジンオイルや大気の塩素はエンジンの燃焼室で排出ガスに混合され、これにより排出ガス中に塩素が含まれることがある。そして、EGRクーラにおいて排出ガス中の塩素が凝縮水に溶解することにより、塩酸（ HCl ）が生成される。
- [0010] これら硫酸、硝酸および塩酸のような強酸性の酸性水溶液が、排気系部品の排気接触部に接触して、排気接触部を腐食させる虞がある。
- [0011] また、排気系部品の露出部には、車両により撥ね上げられた水分が付着する。このため、露出部に付着した水分により露出部が腐食される虞がある。
- [0012] そこで、排気系部品の排気接触部および露出部の腐食を防止するために、排気系部品の材質として、耐食性の高いステンレス鋼が広く使用されている。ステンレス鋼は、表層に酸化クロム膜（ CrO_x 膜）からなる酸化膜を備えている。この酸化膜があることにより、ステンレス鋼の耐食性は高いものとなっている。
- [0013] ステンレス鋼の酸化膜は、硝酸のような酸化性の酸に対しては高い耐食性を有する。しかし、ステンレス鋼の酸化膜は、硫酸や塩酸等に対しては高い耐食性を有していない。
- [0014] そこで、硫酸や塩酸のような非酸化性の酸に対しても耐食性を向上するために、EGRクーラの排気接触部に、炭酸カルシウム（ CaCO_3 ）からなる

中和剤層を設けた構成が知られている（例えば、特許文献 1 参照）。この構成によれば、排気接触部で硫酸や塩酸が生成されたときに、中和剤層がこれら硫酸や塩酸を中和することができる。

先行技術文献

特許文献

[0015] 特許文献1：特開 2 0 1 0 - 1 0 1 2 3 9 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0016] しかしながら、上述のような炭酸カルシウムからなる中和剤層を設けた排気系部品では、ある程度の濃度の塩酸に対しては中和剤層によって中和が可能であるものの、高濃度の塩酸に対しては十分な中和は困難であった。このため、EGRクーラの排気接触部で高濃度の塩酸が生成された時は、排気接触部が腐食する虞があるという問題があった。

[0017] 本発明は、上述のような従来の問題を解決するためになされたもので、耐食性の高い排気系部品およびこれを利用するEGRクーラ、ならびに排気系部品の窒化処理方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0018] 本発明に係る排気系部品は、上記目的達成のため、内燃機関の排出ガスが流通されるとともに、前記排出ガスが供給される上流側端部と、前記排出ガスが排出される下流側端部と、前記上流側端部および前記下流側端部の間に設けられ前記排出ガスが流通される方向に延在される環状に形成された壁部と、を備えたステンレス鋼からなる排気系部品において、前記壁部の内周側の表層に CrO_xN_y （ x ， y は任意の数。以下、同じ。）膜からなる酸窒化クロム膜が形成されていることを特徴とする。

[0019] この構成により、壁部の内周側の表層に酸窒化クロム膜が形成されるようになる。このため、従来のステンレス鋼の表層に形成された酸化膜からなる不動態皮膜よりも強固な酸窒化クロム膜からなる皮膜が表層に形成される。

これにより、排気系部品の壁部の内周側の耐食性が向上される。よって、壁部の内周側が高濃度の塩酸に暴露されても壁部の腐食が抑制される。

[0020] また、壁部の内周側に付着した酸性水溶液に、酸窒化クロム膜から窒素が溶出する。この窒素が酸性水溶液中で水素と化合してアンモニウムイオンを生成する。アンモニウムイオンの生成のために水素が使用されるので、酸性水溶液の水素イオン濃度が低下する。このため、排気系部品の壁部での酸性水溶液による浸食作用が弱められる。

[0021] 好ましくは、前記酸窒化クロム膜は、前記壁部の前記内周側のうちの前記排出ガスが接触する部位の全域に形成されていることを特徴とする。

[0022] この構成により、排出ガスが接触して酸性水溶液が付着する可能性のある部位の全域に酸窒化クロム膜からなる皮膜が形成される。このため、壁部の全域において酸性水溶液による腐食が抑制される。

[0023] 好ましくは、前記酸窒化クロム膜は、前記表層に予め形成されていた酸化膜を除去して前記表層に窒素を添加することにより、前記表層と前記窒素とが反応して前記表層に窒化処理が施されて形成されたものであることを特徴とする。

[0024] この構成により、壁部の内周側の表層には、従来のステンレス鋼の表層に形成された酸化クロム膜からなる不動態皮膜よりも強固な酸窒化クロム膜からなる皮膜が形成される。これにより、壁部の内周側が高濃度の塩酸に暴露されても壁部の腐食が抑制される。

[0025] 好ましくは、前記酸窒化クロム膜は、付着した酸性水溶液に窒素を溶出し、前記窒素が前記酸性水溶液中で水素と化合してアンモニウムイオンを生成し、前記酸性水溶液の水素イオン濃度を低下させる機能を有することを特徴とする。この構成により、酸窒化クロム膜は、酸性水溶液の水素イオン濃度を低下させることができる。このため、排気系部品の壁部での酸性水溶液による浸食作用が弱められる。

[0026] さらに、本発明に係るEGRクーラは、ケースと、前記ケースに冷却媒体を流入させる冷却媒体流入管と、前記ケースから前記冷却媒体を流出させる

冷却媒体流出管と、前記ケースに收容される管からなるとともに、内燃機関の排出ガスを内部に流通させ、外部を流通する前記冷却媒体と前記排出ガスとで熱交換して前記排出ガスを冷却する排出ガス冷却管と、前記ケースの外部で前記排出ガス冷却管の前記排出ガスの流通方向の上流側端部に連結される排出ガス流入管と、前記ケースの外部で前記排出ガス冷却管の前記排出ガスの流通方向の下流側端部に連結されるとともに、前記排出ガス冷却管で冷却された前記排出ガスを前記内燃機関の吸気装置に供給する排出ガス流出管と、を備えたEGRクーラにおいて、前記排出ガス冷却管、前記排出ガス流入管および前記排出ガス流出管のうちの少なくともいずれか1つは上記に記載の排気系部品であることを特徴とする。

[0027] この構成により、EGRクーラの排出ガス冷却管、排出ガス流入管および排出ガス流出管のうちの排気系部品とされたものの壁部の内周側の表層に、酸化窒化クロム膜からなる皮膜が形成されるようになる。このため、この皮膜を有する排気系部品の壁部の内周側の耐食性が向上される。これにより、壁部の内周側が高濃度の塩酸に暴露されても、壁部の腐食が抑制される。

[0028] しかも、EGRクーラの排出ガス冷却管、排出ガス流入管および排出ガス流出管のうちの排気系部品とされたものの壁部の内周側に付着した酸性水溶液に、酸化窒化クロム膜から窒素が溶出する。この窒素が酸性水溶液中で水素と化合してアンモニウムイオンを生成する。アンモニウムイオンの生成のために水素が使用されるので、酸性水溶液の水素イオン濃度が低下する。このため、排気系部品の壁部での酸性水溶液による浸食作用が弱められる。

[0029] さらに、本発明に係る排気系部品の窒化処理方法は、内燃機関の排出ガスが流通されるとともに、前記排出ガスが供給される上流側端部と、前記排出ガスが排出される下流側端部と、前記上流側端部および前記下流側端部の間に設けられ前記排出ガスが流通される方向に延在される環状に形成された壁部と、を備えたステンレス鋼からなる排気系部品の前記壁部の内周側の表層に窒化処理を施す排気系部品の窒化処理方法において、前記表層に予め形成されていた酸化膜を除去する除膜工程と、窒化処理ガスを充填した空間内に

において前記排気系部品を昇温することにより前記表層に窒素を添加する昇温工程と、前記排気系部品を所定時間均熱保持することにより前記表層と前記窒素とを反応させて前記表層に CrO_xN_y 膜からなる酸窒化クロム膜を形成する均熱保持工程と、前記排気系部品を冷却する冷却工程とを備えることを特徴とする。

[0030] この構成により、除膜工程と、昇温工程と、均熱保持工程と、冷却工程と、を処理することで、壁部の表層に酸窒化クロム膜が形成されるようになる。

[0031] また、壁部の内周側の表層には、従来のステンレス鋼の表層に形成された酸化クロム膜からなる不動態皮膜よりも強固な酸窒化クロム膜からなる皮膜が形成される。これにより、壁部の内周側が高濃度の塩酸に暴露されても壁部の腐食が抑制される。

発明の効果

[0032] 本発明によれば、排気系部品の壁部の内周側の表層に窒化处理が施されているので、酸窒化クロム膜からなる皮膜が表層に形成されて耐食性が向上される排気系部品およびこれを利用するEGRクーラ、ならびに排気系部品の窒化处理方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0033] [図1]本発明の実施の形態に係るEGRクーラを示す縦断面図である。

[図2]本発明の実施の形態に係る排気系部品の窒化处理方法の手順を示すフローチャートである。

[図3]本発明の実施の形態に係るEGRクーラの排出ガス冷却管の壁部の内周側の表層にプラズマ窒化法により窒化处理を施す際の処理時間と温度との関係を示すグラフである。

[図4]本発明の実施の形態に係る排気系部品の実施例と比較例とについて耐食試験を行った際のサイクル数と最大浸食深さとの関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0034] 以下、本発明の排気系部品の実施の形態について、図面を参照して説明す

る。本実施の形態では、本発明の排気系部品を自動車のEGRクーラに適用した例を示している。

[0035] まず、本実施の形態に係るEGRクーラ1の構成について説明する。

[0036] 図1に示すように、EGRクーラ1は、ケース2と、冷却媒体流入管4と、冷却媒体流出管5と、排気系部品としての排出ガス冷却管7と、排出ガス流入管8と、排出ガス流出管9とを備えている。冷却媒体Wとしては、エンジンの冷却水を使用している。

[0037] ケース2は、略円筒形状のケース本体10と、上流側支持プレート11と、下流側支持プレート12とを備えている。ケース本体10の内部では、軸方向に沿って冷却媒体Wが流通する。

[0038] 上流側支持プレート11は、ケース本体10の冷却媒体Wの流通方向の上流側の端部に、該端部を塞ぐように設けられている。上流側支持プレート11は、複数の貫通孔11aを有している。

[0039] 下流側支持プレート12は、ケース本体10の冷却媒体Wの流通方向の下流側の端部に、該端部を塞ぐように設けられている。下流側支持プレート12は、複数の貫通孔12aを有している。

[0040] 上流側支持プレート11の貫通孔11aと下流側支持プレート12の貫通孔12aとは、同数設けられるとともに、ケース本体10を挟んでそれぞれ対向する位置に設けられている。対向する一組の上流側支持プレート11の貫通孔11aおよび下流側支持プレートの貫通孔12aには、排出ガス冷却管7が支持されている。

[0041] 冷却媒体流入管4は、ケース本体10の冷却媒体Wの流通方向の上流側の端部付近に取り付けられている。冷却媒体流入管4は、ケース2に冷却媒体Wを流入させるようになっている。

[0042] 冷却媒体流入管4の上流側端部は、冷却媒体供給管15に連結されている。冷却媒体供給管15の上流側端部は、冷却媒体Wの供給ポンプ（図示せず）に連結されている。

[0043] 冷却媒体流出管5は、ケース本体10の冷却媒体Wの流通方向の下流側の

端部付近に取り付けられている。冷却媒体流出管 5 は、ケース 2 から冷却媒体 W を流出させるようになっている。

[0044] 冷却媒体流出管 5 の下流側端部は、冷却媒体排出管 16 に連結されている。冷却媒体排出管 16 の下流側端部は、エンジンのウォータージャケット（図示せず）に連結されている。

[0045] 排出ガス冷却管 7 はステンレス製で、上流側端部 7a と、下流側端部 7b と、壁部 7c とを備えている。排出ガス冷却管 7 は排出ガス G を流通させるようになっている。

[0046] 上流側端部 7a は、上流側支持プレート 11 の貫通孔 11a に圧入されて支持される。上流側端部 7a には、排出ガス流入管 8 から排出ガス G が供給される。下流側端部 7b は、下流側支持プレート 12 の貫通孔 12a に圧入されて支持される。下流側端部 7b から排出ガス流出管 9 に排出ガス G が排出される。

[0047] 壁部 7c は、上流側端部 7a および下流側端部 7b の間に設けられるとともに、排出ガス G が流通される方向に延在した環状に形成されている。壁部 7c の内周側の表層の全域には、窒化処理が施されている。これにより、壁部 7c の内周側の表層の全域には、酸窒化クロム膜 17 が形成されている。排出ガス冷却管 7 では、内部を流通する排出ガス G が、外部を流通する冷却媒体 W との間で熱交換されて冷却される。

[0048] 排出ガス流入管 8 は、ケース本体 10 の排出ガス G の流通方向の上流側の端部に取り付けられて、排出ガス冷却管 7 に連結されている。排出ガス流入管 8 の上流側端部は、EGR ガス供給管 13 に連結されている。EGR ガス供給管 13 の上流側端部は、排気装置（図示せず）に連結されている。

[0049] 排出ガス流出管 9 は、ケース本体 10 の排出ガス G の流通方向の下流側の端部に取り付けられて、排出ガス冷却管 7 に連結されている。排出ガス流出管 9 の下流側端部は、EGR ガス排出管 14 に連結されている。EGR ガス排出管 14 の下流側端部は、吸気装置（図示せず）に連結されている。

[0050] 次に、本発明の実施の形態に係る排気系部品の窒化処理方法により、排出

ガス冷却管 7 の壁部 7 c の内周側の表層に酸窒化クロム膜 1 7 を形成する手順について、図 2 に示すフローチャートを参照して説明する。

- [0051] 排気系部品の窒化処理方法は、準備工程と、昇温工程と、除膜工程と、均熱保持工程と、冷却工程とを備え、これらを同じ真空炉中で順に処理するものとしている。また、本実施の形態では、酸窒化クロム膜 1 7 はガス窒化法により形成されるものとしている。
- [0052] まず、準備工程として、排出ガス冷却管 7 の外周側に、窒化防止のために軟鋼板製のカバーが取り付けられる。この排出ガス冷却管 7 が炉に設置される（ステップ S 1）。
- [0053] そして、昇温工程として、炉が 570℃まで比較的急速に昇温される（ステップ 2、図 3 中符号 20）。これにより、排出ガス冷却管 7 および炉内雰囲気ガスが昇温される。次いで、硫化水素（ H_2S ）ガスとアンモニア（ NH_3 ）ガスとの混合ガスが炉内に導入される（ステップ S 3）。
- [0054] そして、排出ガス冷却管 7 の表層において、硫化水素ガスが、予め形成されていた酸化クロム（ CrO_x ）を主体とする酸化膜と反応して、酸化膜を除去する（除膜工程）。酸化膜の除去により、酸化膜を形成していたクロムおよび酸素の一部は壁部 7 c の表層に残留する。
- [0055] また、ここでは除膜工程において硫化水素を使用しているが、これに限られず、酸化膜を除去できる気体であれば何を使用しても良い。さらに、ここでは、昇温工程の開始後に硫化水素ガスとアンモニアガスとの混合ガスを炉内に導入して除膜工程を処理するようにしているが、これには限られず、硫化水素ガスとアンモニアガスとの混合ガスを炉内に導入してから昇温工程を開始して、同時に除膜工程を処理するようにしてもよい。
- [0056] 続いて、炉が 570℃に 8 時間維持される（図 3 中符号 21）。これにより、排出ガス冷却管 7 および炉内雰囲気が均熱保持される（均熱保持工程）。
- [0057] 昇温工程および均熱保持工程において、雰囲気中のアンモニアガスの一部が窒素と水素に分解される。排出ガス冷却管 7 では、加熱されることにより

、排出ガス冷却管 7 の壁部 7 c の表層に雰囲気中の窒素原子が入り込むようになる。そして、表層において、ステンレスの成分であるクロムと、酸化膜を形成していた酸素と、表層に入り込んだ窒素とが化合して、酸窒化クロムが生成される。これにより、壁部 7 c の内周側の表層に酸窒化クロム膜 1 7 が形成される。

[0058] 均熱保持の後は、排出ガス冷却管 7 を比較的緩やかに室温程度まで冷却する（冷却工程）。

[0059] 次いで、EGRクーラ 1 の動作について説明する。

[0060] 排出ガス G が、エンジンの排気装置から EGR ガス供給管 1 3 を経て EGR クーラ 1 に供給される。排出ガス G は EGR クーラ 1 において、排出ガス流入管 8 → 排出ガス冷却管 7 → 排出ガス流出管 9 の順に流通される。EGR クーラ 1 から排出された排出ガス G は EGR ガス排出管 1 4 を経てエンジンの吸気装置に供給される。

[0061] また、冷却媒体 W が、供給ポンプから冷却媒体供給管 1 5 を経て EGR クーラ 1 に供給される。冷却媒体 W は EGR クーラ 1 において、冷却媒体流入管 4 → ケース本体 1 0 → 冷却媒体流出管 5 の順に流通される。EGR クーラ 1 から排出された冷却媒体 W は冷却媒体排出管 1 6 を経てエンジンのウォータージャケットに供給される。

[0062] そして、排出ガス冷却管 7 では、内部を流通する排出ガス G が、外部を流通する冷却媒体 W との間で熱交換されて冷却される。この時、排出ガス G に含まれている水蒸気が凝縮されて、排出ガス冷却管 7 の内周側の表層に形成された酸窒化クロム膜 1 7 上で水滴になる。

[0063] この水滴に亜硫酸ガスや窒素酸化物や塩素が溶解して、硫酸や硝酸や塩酸などが生成される。酸窒化クロム膜 1 7 は、硫酸や硝酸や塩酸などに対して高い耐食性を有する。このため、排出ガス冷却管 7 の壁部 7 c の腐食が抑制される。

[0064] また、排出ガス冷却管 7 の壁部 7 c の内周側に付着した酸性水溶液に、酸窒化クロム膜 1 7 から窒素が溶出する。この窒素が酸性水溶液中で水素と化

合してアンモニウムイオンを生成する。アンモニウムイオンの生成のために酸性水溶液中の水素が使用されるので、排出ガス冷却管 7 内の酸性水溶液の水素イオン濃度が低下する。

[0065] 以上のように、本実施の形態に係る EGR クーラ 1 によれば、排出ガス冷却管 7 の壁部 7c の内周側の表層に、酸窒化クロム膜 17 が形成される。このため、排出ガス冷却管 7 の壁部 7c の耐食性が向上される。これにより、壁部 7c の内周側が強塩酸に暴露されても、壁部 7c の腐食が抑制される。

[0066] また、排出ガス冷却管 7 の壁部 7c の酸窒化クロム膜 17 を形成するためにガス窒化法が採用されているので、他の窒化法に比べて設備を簡易にすることができる。このため、コストの増大を抑えることができる。

[0067] ここで、上述した本実施の形態の EGR クーラ 1 においては、排出ガス冷却管 7 の壁部 7c の内周側に酸窒化クロム膜 17 を形成しているが、本発明に係る EGR クーラにおいては、これに限られず、例えば、排出ガス流入管 8 や排出ガス流出管 9 の壁部の内周側に酸窒化クロム膜を形成するようにしてもよい。

[0068] この場合、例えば、排出ガス冷却管 7 と排出ガス流入管 8 と排出ガス流出管 9 との壁部に酸窒化クロム膜を形成するようにしたり、あるいは排出ガス冷却管 7 と排出ガス流出管 9 との壁部のみに酸窒化クロム膜を形成するようにできる。さらには、これら排出ガス冷却管 7 と排出ガス流入管 8 と排出ガス流出管 9 以外の部材の壁部に酸窒化クロム膜を形成するようにしてもよい。

[0069] また、上述した本実施の形態の EGR クーラ 1 においては、排出ガス冷却管 7 の壁部 7c の内周側の表層の全域に酸窒化クロム膜 17 が形成されているが、本発明に係る EGR クーラにおいては、これに限られず、例えば、排出ガス冷却管 7 の壁部 7c の内周側の表層の一部のみに酸窒化クロム膜 17 を形成するようにしてもよい。

[0070] また、上述した本実施の形態の EGR クーラ 1 においては、均熱保持工程における均熱保持温度を 570℃、均熱保持時間を 8 時間としたが、本発明

に係るEGRクーラにおいては、これに限られず、例えば、均熱保持温度を300℃～590℃、均熱保持時間を6～10時間とすることができる。この場合、均熱保持温度が高いほど、均熱保持時間を短くすることができる。

[0071] また、上述した本実施の形態のEGRクーラ1においては、酸窒化クロム膜17を形成するためにガス窒化法を採用したが、本発明に係るEGRクーラにおいては、これに限られず、例えば、プラズマ窒化法、塩浴窒化法、ガス軟窒化法など他の窒化法を採用してもよい。

[0072] また、上述した本実施の形態の排気系部品においては、排気系部品をEGRクーラ1に適用しているが、本発明に係る排気系部品においては、これに限られず、例えば、排気マニホールドや排気管など、排気装置を構成する部品の全般に適用することができる。

[0073] 以上説明したように、本発明に係る排気系部品とこれを利用するEGRクーラは、耐食性を向上する場合に好適な排気系部品とこれを利用するEGRクーラ全般に有用である。

実施例

[0074] 表層に各種の窒化処理を施したステンレス鋼（SUS316L）を試料として、耐食試験が行われた。耐食試験では、試料を硫酸と塩酸の混合液に浸漬加熱して、乾固し、湿潤するという処理を1サイクルとした。

[0075] 10サイクルおよび／または20サイクルの終了時点で、試料の表層における最大浸食深さが測定された。最大浸食深さは、比較例1の測定値を基準値として1.0に設定するとともに、他の例の測定値は基準値に対する比として換算して無単位で示した。

[0076] （実施例1）

[0077] 試料の窒化処理はプラズマ窒化法により行われた。処理雰囲気は窒素ガスおよび水素ガスとされた。加熱温度は570℃とされた。均熱保持時間は4時間とされた。この試料について、耐食試験が10サイクル行われた。その結果、図4に示すように、試料の表層における最大浸食深さは0.0であった。

[0078] (実施例 2)

[0079] 試料の窒化処理は A 窒化法により行われた。処理雰囲気は一般的な窒素処理ガスとされた。加熱温度は 500℃～600℃とされた。均熱保持時間は 1 時間～3 時間とされた。この試料について、耐食試験が 10 サイクルおよび 20 サイクル行われた。その結果、図 4 に示すように、いずれの場合も試料の表層における最大浸食深さは 0.0 であった。

[0080] (実施例 3)

[0081] 試料の窒化処理は B 窒化法により行われた。処理雰囲気は一般的な窒素処理ガスとされた。加熱温度は 350℃～450℃とされた。均熱保持時間は 40 時間～60 時間とされた。この試料について、耐食試験が 10 サイクル行われた。その結果、図 4 に示すように、試料の表層における最大浸食深さは 0.0 であった。

[0082] (比較例 1)

[0083] 試料の窒化処理は行われなかった。この試料について、耐食試験が 10 サイクル行われた。その結果、図 4 に示すように、試料の表層における最大浸食深さは 1.0 であった。

[0084] (比較例 2)

[0085] 試料の窒化処理は行われなかった。この試料について、耐食試験が 10 サイクル行われた。その結果、図 4 に示すように、試料の表層における最大浸食深さは 1.1 であった。

[0086] (比較例 3)

[0087] 試料の窒化処理は行われなかった。この試料について、耐食試験が 20 サイクル行われた。その結果、図 4 に示すように、試料の表層における最大浸食深さは 1.4 であった。

[0088] (比較例 4)

[0089] 試料の窒化処理は行われなかった。この試料について、耐食試験が 20 サイクル行われた。その結果、図 4 に示すように、試料の表層における最大浸食深さは 2.2 であった。

[0090] (比較例 5)

[0091] 試料の窒化処理は行われなかった。この試料について、耐食試験が 20 サイクル行われた。その結果、図 4 に示すように、試料の表層における最大浸食深さは 3.1 であった。

[0092] (比較例 6)

[0093] 試料の窒化処理は行われなかった。この試料について、耐食試験が 20 サイクル行われた。その結果、図 4 に示すように、試料の表層における最大浸食深さは 3.4 であった。

[0094] 以上の結果より、窒化処理を施した試料は、20 サイクル以下では浸食はみられず、窒化処理を施さない試料に比べて高い耐食性を有することが確認された。

符号の説明

- [0095] 1 EGR クーラ
2 ケース
4 冷却媒体流入管
5 冷却媒体流出管
7 排出ガス冷却管 (排気系部品)
8 排出ガス流入管
9 排出ガス流出管
17 酸窒化クロム膜
G 排出ガス
W 冷却媒体
S2 昇温工程
S3 除膜工程
S4 均熱保持工程
S5 冷却工程

請求の範囲

- [請求項1] 内燃機関の排出ガスが流通されるとともに、
前記排出ガスが供給される上流側端部と、
前記排出ガスが排出される下流側端部と、
前記上流側端部および前記下流側端部の間に設けられ前記排出ガスが流通される方向に延在される環状に形成された壁部と、
を備えたステンレス鋼からなる排気系部品において、
前記壁部の内周側の表層に CrO_xN_y 膜からなる酸窒化クロム膜が形成されていることを特徴とする排気系部品。
- [請求項2] 前記酸窒化クロム膜は、前記壁部の前記内周側のうちの前記排出ガスが接触する部位の全域に形成されていることを特徴とする請求項1に記載の排気系部品。
- [請求項3] 前記酸窒化クロム膜は、前記表層に予め形成されていた酸化膜を除去して前記表層に窒素を添加することにより、前記表層と前記窒素とが反応して前記表層に窒化処理が施されて形成されたものであることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の排気系部品。
- [請求項4] 前記酸窒化クロム膜は、付着した酸性水溶液に窒素を溶出し、前記窒素が前記酸性水溶液中で水素と化合してアンモニウムイオンを生成し、前記酸性水溶液の水素イオン濃度を低下させる機能を有することを特徴とする請求項1ないし請求項3のいずれか一項に記載の排気系部品。
- [請求項5] ケースと、
前記ケースに冷却媒体を流入させる冷却媒体流入管と、
前記ケースから前記冷却媒体を流出させる冷却媒体流出管と、
前記ケースに收容される管からなるとともに、内燃機関の排出ガスを内部に流通させ、外部を流通する前記冷却媒体と前記排出ガスとで熱交換して前記排出ガスを冷却する排出ガス冷却管と、
前記ケースの外部で前記排出ガス冷却管の前記排出ガスの流通方向

の上流側端部に連結される排出ガス流入管と、

前記ケースの外部で前記排出ガス冷却管の前記排出ガスの流通方向の下流側端部に連結されるとともに、前記排出ガス冷却管で冷却された前記排出ガスを前記内燃機関の吸気装置に供給する排出ガス流出管と、

を備えたEGRクーラにおいて、

前記排出ガス冷却管、前記排出ガス流入管および前記排出ガス流出管のうちの少なくともいずれか1つが請求項1ないし請求項4のいずれか一項に記載の排気系部品であることを特徴とするEGRクーラ。

[請求項6]

内燃機関の排出ガスが流通されるとともに、

前記排出ガスが供給される上流側端部と、

前記排出ガスが排出される下流側端部と、

前記上流側端部および前記下流側端部の間に設けられ前記排出ガスが流通される方向に延在される環状に形成された壁部と、

を備えたステンレス鋼からなる排気系部品の前記壁部の内周側の表層に窒化処理を施す排気系部品の窒化処理方法において、

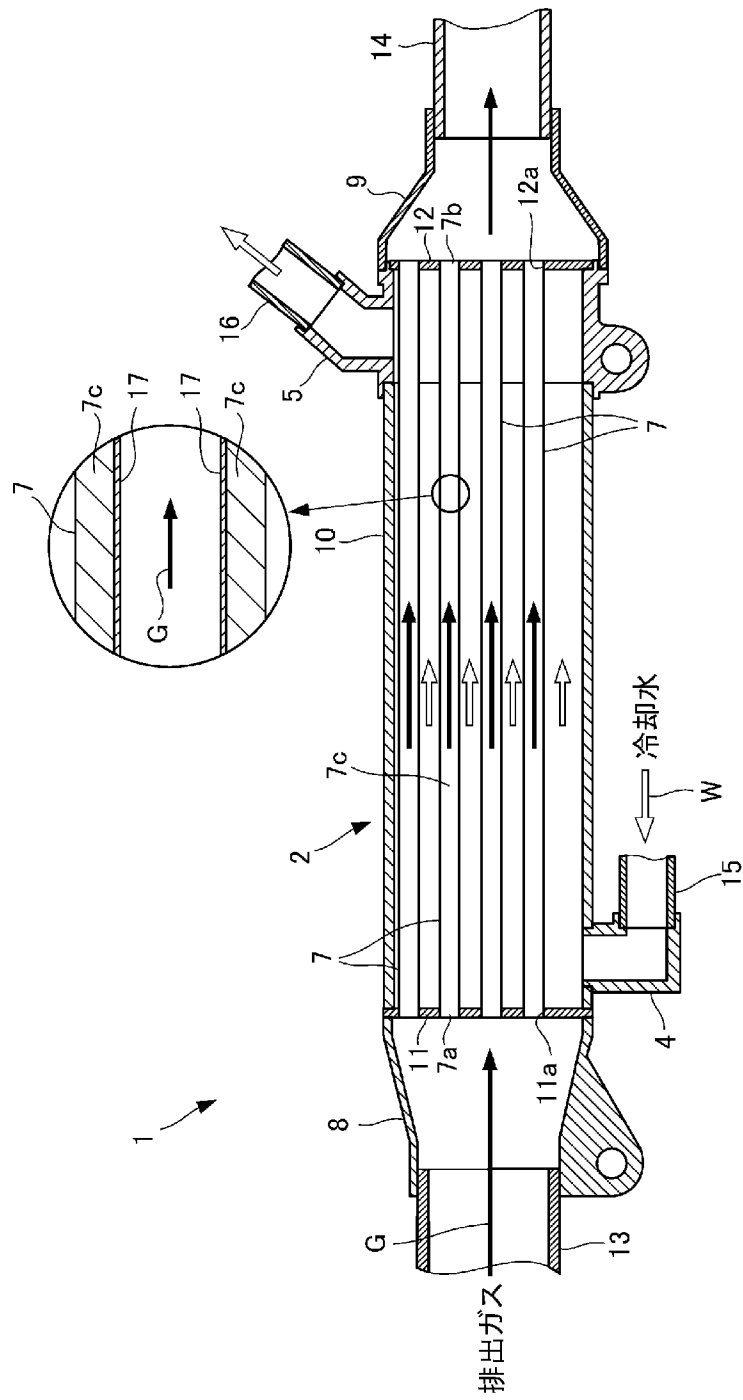
前記表層に予め形成されていた酸化膜を除去する除膜工程と、

窒化処理ガスを充填した空間内において前記排気系部品を昇温することにより前記表層に窒素を添加する昇温工程と、

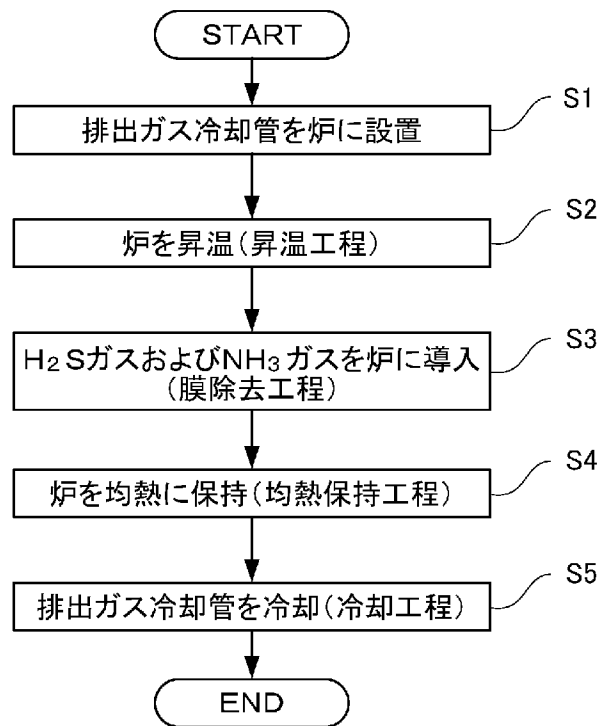
前記排気系部品を所定時間均熱保持することにより前記表層と前記窒素とを反応させて前記表層に CrO_xN_y 膜からなる酸窒化クロム膜を形成する均熱保持工程と、

前記排気系部品を冷却する冷却工程とを備えることを特徴とする排気系部品の窒化処理方法。

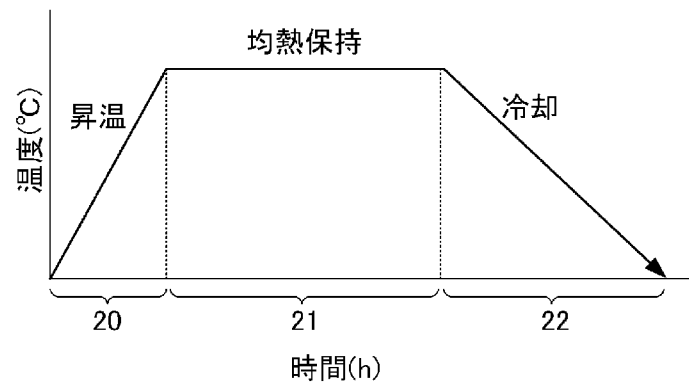
[図1]



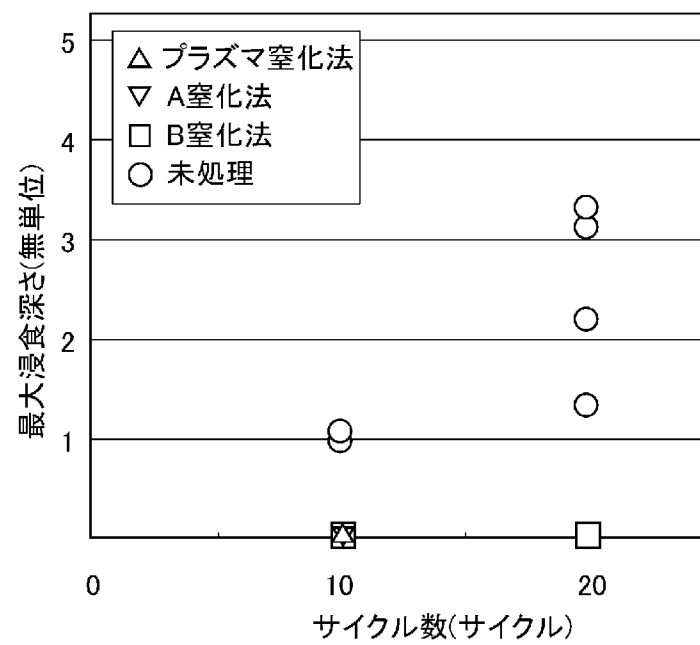
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/002934

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

F02M25/07 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

F02M25/07, F01N13/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2011

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-075091 A (Usui Kokusai Sangyo Kaisha, Ltd.), 12 March 2003 (12.03.2003), paragraph [0018] (Family: none)	1-6
A	JP 2010-101239 A (Toyota Motor Corp.), 06 May 2010 (06.05.2010), paragraph [0010] (Family: none)	1-6
A	JP 2007-120386 A (Komatsu Ltd.), 17 May 2007 (17.05.2007), claim 6; paragraphs [0034], [0040] to [0042] (Family: none)	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
27 June, 2011 (27.06.11)Date of mailing of the international search report
05 July, 2011 (05.07.11)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/002934

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2007/099809 A1 (Komatsu Ltd.), 07 September 2007 (07.09.2007), paragraphs [0008], [0009] & JP 2007-224786 A & US 2009/0020106 A1 & DE 112007000393 T & SE 802004 A & CN 101389850 A	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. F02M25/07 (2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. F02M25/07, F01N13/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2003-075091 A (臼井国際産業株式会社) 2003. 03. 12, 段落【0018】 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2010-101239 A (トヨタ自動車株式会社) 2010. 05. 06, 段落【0010】 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2007-120386 A (株式会社小松製作所) 2007. 05. 17, 【請求項 6】, 段落【0034】, 【0040】 - 【0042】 (ファミリーなし)	1-6

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 7 . 0 6 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

0 5 . 0 7 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

前崎 渉

3 T

3 8 2 0

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 3 9 5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2007/099809 A1 (株式会社小松製作所) 2007. 09. 07, [0008], [0009] & JP 2007-224786 A & US 2009/0020106 A1 & DE 112007000393 T & SE 802004 A & CN 101389850 A	1-6