

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5537103号
(P5537103)

(45) 発行日 平成26年7月2日(2014.7.2)

(24) 登録日 平成26年5月9日(2014.5.9)

(51) Int.Cl. F 1
C 2 2 C 21/00 (2006.01) C 2 2 C 21/00 E

請求項の数 3 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2009-214850 (P2009-214850)	(73) 特許権者	000107538
(22) 出願日	平成21年9月16日 (2009.9.16)		株式会社UACJ
(65) 公開番号	特開2011-63841 (P2011-63841A)		東京都千代田区大手町一丁目7番2号
(43) 公開日	平成23年3月31日 (2011.3.31)	(74) 代理人	100155572
審査請求日	平成24年9月6日 (2012.9.6)		弁理士 湯本 恵視
		(72) 発明者	大谷良行
			東京都千代田区外神田4丁目14番1号
			古河スカイ株式会社内
		(72) 発明者	恩田時伯
			東京都千代田区外神田4丁目14番1号
			古河スカイ株式会社内
		(72) 発明者	児島洋一
			東京都千代田区外神田4丁目14番1号
			古河スカイ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸性環境の耐食性に優れたAl合金クラッド材

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

Cuが0.50~1.00mass%で、残部Alおよび不可避免的不純物からなる心材と、純度99.00%以上のAlからなり前記心材の一方の面にクラッドされ20~80μmの厚さを有する犠牲防食材とによって構成されるAl合金クラッド材であって、pH2.8未満の環境に前記犠牲防食材がさらされるように用いられ、pH2.8未満で50の溶液に1000時間浸漬した後において、孔食深さが60μm未満であり、かつ、質量減少量が0.6g/m²/h未満であることを特徴とする酸性環境の耐食性に優れたAl合金クラッド材。

【請求項2】

前記犠牲防食材がさらされる環境における塩化物イオン濃度が、20ppm以下である、請求項1に記載の酸性環境の耐食性に優れたAl合金クラッド材。

【請求項3】

前記心材が、0.30~2.00mass%のSi、0.01~0.60mass%のFe、0.50~2.00mass%のMnのうち2種以上を更に含有する、請求項1又は2に記載の酸性環境の耐食性に優れたAl合金クラッド材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、酸性環境で使用されるアルミニウム合金クラッド材、例えば内燃機関の排気用

パイプの材料などとして好適に使用される耐酸性アルミニウム合金クラッド材に関する。

【背景技術】

【0002】

従来工作機械や自動車の各部材には主として冷延鋼板を使用することが多かったが、最近では軽量化等の観点から、アルミニウム合金圧延板を使用することが多くなっており、特に外装材などについてはアルミ化が進んでいる。しかし、アルミニウムは酸性環境における腐食速度が速いため、酸性の溶液が生成する部材、例えば排気用パイプなどに適用することは困難であった。

【0003】

Al材料の腐食は、酸化剤の量や共存イオン種によって大きく変化する。Alの腐食速度はpHの影響を大きく受け、pHが低いほど腐食速度は増大する。電位 - pH図によると、pH4以下では Al^{3+} が安定でありAlの耐食性材料としての使用は困難という考えが一般的である。

10

【0004】

さらに、Al材料の腐食は、通常、孔食として進行する。孔食は、環境中の塩化物イオンが不動態皮膜を破壊することによって発生する。このため、環境の塩化物イオン濃度が高くなるほど、孔食は発生しやすくなる。

【0005】

pHが低く、塩化物イオンの少ないような環境では、塩化物イオンによる孔食の発生を抑制すること以上に、Alの溶解速度を小さくすることが重要である。

20

【0006】

特許文献1には、心材と、その一方の面にクラッドされたるう材と、他方の面にクラッドされた犠牲陽極皮材とから成り、アルカリ環境下及び酸性環境下での耐食性に優れたAl合金クラッド材が記載されている。心材は、Mn：0.8～1.8mass%、Cu：0.1～1.0mass%を含有し、必要に応じてFe：0.4～1.5mass%及びSi：0.1～1.0mass%を含有するものであって、更に必要に応じてTi：0.05～0.2mass%、Zr：0.05～0.2mass%の1種又は2種を含有し、残部がAl及び不可避不純物からなる。犠牲陽極皮材は、Fe：0.3～2.0mass%、Ni：0.1～1.0mass%の1種又は2種を含有し、更に必要に応じてSi：0.1～1.0mass%又はIn：0.005～0.2mass%、Sn：0.005～0.2mass%の1種又は2種を含有し、残部がAl及び不可避不純物からなる。しかしながら、皮材のFe含有量が多いために、pHが低く、塩化物イオンの少ない環境における耐食性としては不十分である。

30

【0007】

特許文献2には、Mn：0.2～2mass%を含み、又は更にMg：0.01～2mass%、Cu：0.01～0.5mass%のうちの一つ以上を含むAl合金を心材とし、純度99.7mass%以上の高純度Alを皮材としてなることを特徴とするアルミニウム合金合わせ材が記載されている。

【0008】

特許文献2では、Alからなる心材の少なくとも一方の面に犠牲陽極材をクラッドしたアルミニウムクラッド材であって、犠牲陽極材がAl純度99.9mass%以上の純Alからなることを特徴とする高耐食Alクラッド材が記されている。しかしながら、心材のCu含有量が少ないために犠牲防食効果が不十分であり、また、犠牲陽極材の厚さも規定されておらず高耐食性を十分に有しているとはいえない。

40

【0009】

以上説明したいずれの特許文献もAlに孔食が発生することを前提に考えられており、酸性環境の耐食性を向上させる手法としては不十分である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

50

【特許文献1】特開2000-297338号公報

【特許文献2】特開2006-37135号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明の目的は、酸性環境の耐食性に優れたAl合金クラッド材を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0012】

一般に、孔食の発生し易さは孔食電位から判断することができ、孔食電位が高いほど孔食が発生し難くなる。孔食電位は環境中のイオン濃度に影響され、塩化物イオン濃度が低い場合孔食電位は高くなり、孔食が発生し難い。塩化物イオン濃度の低い環境においては、材料成分を調整し孔食電位をより高くすることで、孔食を極めて発生し難くすることができる。更に、孔食が発生した場合に備え、材料に犠牲防食材をクラッドすることで耐孔食性に優れたAl材料とすることができる。この際、犠牲防食材が薄すぎると早期に消費されてしまい孔食抑制効果が消失してしまう。犠牲防食層が厚すぎると心材との距離が大きくなってしまい有効な犠牲防食効果が得られない。一方、強酸環境におけるAl材料の溶解速度を小さくするためには、犠牲防食材であるAl材料の高純度化が有効である。

【0013】

本発明者らは上述した点に基づいて、孔食電位に与える材料への添加元素及び環境の影響、ならびに、工業的Al材料の腐食速度に及ぼすクラッド厚さ及び心材成分の影響について詳細に検討し、酸性環境の耐食性に優れたAl合金クラッド材を見出した。本発明は、この知見に基づき発明をなすに至ったものである。

【0014】

本発明は請求項1において、Cuが0.50～1.00mass%で、残部Alおよび不可避免的不純物からなる心材と、純度99.00%以上のAlからなり前記心材の一方の面にクラッドされ20～80μmの厚さを有する犠牲防食材とによって構成されるAl合金クラッド材であって、pH2.8未満の環境に前記犠牲防食材がさらされるように用いられ、pH2.8未満で50の溶液に1000時間浸漬した後において、孔食深さが60μm未満であり、かつ、質量減少量が0.6g/m²/h未満であることを特徴とする酸性環境の耐食性に優れたAl合金クラッド材とした。

【0015】

本発明は請求項2では請求項1において、犠牲防食材がさらされる環境における塩化物イオン濃度が、20ppm以下であるものとした。

【0016】

更に本発明は請求項3では請求項1又は2において、心材が0.30～2.00mass%のSi、0.01～0.60mass%のFe、0.50～2.00mass%のMnのうち2種以上を更に含有するものとした。

【発明の効果】

【0017】

本発明により、酸性の腐食環境において、耐孔食性に非常に優れたAl合金クラッド材を提供できる。

【発明を実施するための形態】

【0018】

A. 使用環境

本発明に係るAl合金クラッド材の効果を確実に得るためには、これらAl合金クラッド材がさらされる環境が重要な要素となる。すなわち、環境のpHが2.8未満であり、塩化物イオン濃度が20ppm以下であるとさらに本発明に係るAl合金クラッド材は優れた耐食性を示す。また、pHが2.8以上の環境でも十分な耐食性が発揮されることは論を待つまでもなく、pH2.8未満の厳しい環境下においても本発明の作用が効果的に

10

20

30

40

50

発揮されることに意味がある。腐食の進行する可能性のある時間のうち半分を超える時間において、上記 pH 2.8 未満の環境にさらされていれば、高い耐食性効果が得られる。なお、pH 2.8 未満で 1.8 以上が耐食性発揮の点から好ましい。

【0019】

B. Al 合金クラッド材

本発明に係る Al 合金クラッド材は、心材とその一方の面にクラッドされた犠牲防食材とからなり、上記環境には犠牲防食材がさらされる。心材に本発明で示される犠牲防食材がクラッドされていれば十分な耐酸性を有するが、耐酸性向上以外のことを目的として、心材の他方の面にもう 1 層をクラッドしても良い。例えば、耐熱性の向上を目的として、耐熱合金である Al-Si 系合金をクラッドしても良い。

10

【0020】

B-1. 心材

本発明に係る Al 合金クラッド材の心材は、0.50 ~ 1.00 mass% の Cu と残部 Al および不可避免的不純物からなる Al 合金である。Cu は、孔食電位を貴にする働きがあり、犠牲防食材との孔食電位差を大きくすることによって、犠牲防食効果を高める働きがある。この効果を十分に得るためには、Cu 含有量が 0.50 mass% 以上とするのが好ましい。Cu は、材料製造時の熱履歴によって、Al 合金中に Cu 系金属間化合物として析出する。この Cu 系金属間化合物はカソード反応を促進させるため、腐食速度を増大させる。したがって、Cu 量の上限は 1.00 mass% とするのが好ましい。より好ましくは、Cu 含有量は 0.60 ~ 0.80 mass% である。

20

【0021】

本発明に係る Al 合金クラッド材の心材は、Cu を含有していれば、任意の Al 合金から選択できる。更に、Si、Fe、Mn を所定量含有し、必要に応じて Ti、Mg を含有させることができる。

【0022】

本発明に係る Al 合金クラッド材の心材の Si 含有量は、0.30 ~ 2.00 mass% とするのが好ましい。Si は、マトリックスに固溶したり、Al-Mn-Si 系金属間化合物を生成したりすることによって、材料強度を向上させる作用を有する。更に、Si の添加は、心材の電位を貴にして心材と犠牲防食材との孔食電位差を大きくする働きがあり、これにより犠牲防食効果が向上する。これら Si 添加の効果を得るためには、0.30 mass% 以上の Si の含有が好ましい。一方、過剰に Si が含有されれば、単独で晶出した Si により耐食性を低下させるおそれがあると共に、巨大な晶出物によってクラッド材の製造性を阻害するおそれがある。これら過剰な Si の含有による悪影響を回避するためには、Si 量の上限は 2.00 mass% とするのが好ましい。より好ましい Si 含有量は、0.50 ~ 1.50 mass% である。

30

【0023】

本発明に係る Al 合金クラッド材の心材の Fe 含有量は、0.01 ~ 0.60 mass% とするのが好ましい。Fe は製造中に Fe 系金属間化合物として晶出し、耐食性を低下させるおそれがある。従って Fe 含有量の上限は、0.60 mass% とするのが好ましく、より好ましくは上限が 0.40 mass% であり、最も好ましくは上限が 0.20 mass% である。また、心材の Al 合金では、0.01 mass% 以上の Fe が不可避免的成分として含有される。

40

【0024】

本発明に係る Al 合金クラッド材の心材の Mn 含有量は、0.50 ~ 2.00 mass% とするのが好ましい。Mn は Al-Mn 系金属間化合物として晶出又は析出して、材料強度の向上に寄与し、強度を向上させる作用を有する。また、Al-Mn 系金属間化合物は Fe を取り込むために、耐食性阻害効果を Fe によって抑制する働きがある。これらの効果を得るためには、0.50 mass% 以上の Mn を添加することが好ましい。但し、Mn 量が 2.00 mass% を超えると、巨大な金属間化合物が晶出してクラッド材の製造性を阻害するおそれがある。したがって、Mn 量の上限は 2.00 mass% とするの

50

が好ましい。より好ましくは、Mn含有量は0.80～1.60mass%である。

【0025】

本発明に係るAl合金クラッド材の心材には必要に応じてTiを含有させてもよい。その含有量は、0.05～0.20mass%とするのが好ましい。Tiは、耐食性、特に耐孔食性の向上に寄与する。すなわち、Al合金中に添加されたTiは、その濃度の高い領域と低い領域とに分かれ、それらが板厚方向に交互に積層状に分布する。そして、Ti濃度の低い領域がTi濃度の高い領域よりも優先的に腐食することにより、腐食形態が層状となる。その結果、板厚方向への腐食の進行が妨げられ、耐孔食性が向上する。このような耐孔食性向上の効果を十分に得るためには、Ti量が0.05mass%以上であることが好ましい。一方、Ti添加量が0.20mass%を超えると、 casting時に粗大な化合物が生成されて製造性を阻害するおそれがあるので、Ti量の上限は0.20mass%とするのが好ましい。より好ましくは、Ti含有量は0.08～0.18mass%である。

10

【0026】

本発明に係るAl合金クラッド材の芯材には強度を向上させることを目的として、更に、Mgを添加しても良い。Mgは過剰に添加すると耐食性を阻害するので、0.50mass%以下の添加が望ましい。

【0027】

B-2. 犠牲防食材

本発明に係るAl合金クラッド材の犠牲防食材は、純度99.00mass%以上の純Alである。この純Alに含有される不純物元素は、金属間化合物として晶出・析出し、カソード反応を促進するため、孔食などの腐食を発生しやすくし、不純物元素が多いほど腐食速度が増す。腐食を抑制するためにはAl純度を高めることが効果的であり、そのためにはAl純度99.00mass%以上とする。より好ましくは99.50mass%以上であり、更に好ましくは99.90mass%以上である。

20

【0028】

本発明に係るAl合金クラッド材の犠牲防食材のFe含有量は0.20mass%以下とするのが好ましい。Feは casting中にFe系金属間化合物として晶出し、カソード反応を促進する作用が大きい。このため、Fe含有量は0.20mass%以下とするのが好ましく、より好ましくは0.05mass%以下であり、最も好ましくは0.01mass%以下である。

30

【0029】

本発明に係るAl合金クラッド材の犠牲防食材のZn含有量は0.50mass%以下とするのが好ましい。Znは、孔食電位を卑にする働きがあり、このためAl材料に孔食が発生し易くなる。このため、Zn含有量は0.50mass%以下とするのが好ましく、より好ましくは0.20mass%以下であり、最も好ましくは0.10mass%以下である。

【0030】

本発明に係るAl合金クラッド材の犠牲防食材厚さは、20～80μmと規定される。犠牲防食材が薄すぎると早期に消費されてしまい孔食抑制効果が消失してしまう。犠牲防食層が厚すぎると心材との距離が大きくなってしまい有効な犠牲防食効果が得られない。以上の理由から、Alクラッド材の犠牲防食材の厚さは20～80μmとされ、好ましくは40～60μmである。

40

【0031】

B-3. Alクラッド材の製造方法

本発明におけるAlクラッド材の製造方法は特に限定されるものではなく、通常の製造方法が用いられる。まず、Alクラッド材の構成要素となる心材、犠牲防食材の素材をそれぞれ通常の半連続 casting法で castingする。必要に応じて400～550℃で1～20時間の均質化処理を行い、その後、面削や予備熱間圧延などで厚さを調整する。その後、組み合わせた心材及び犠牲防食材は、熱間圧延によりクラッド接合され2層材となる。その後、

50

冷間圧延および焼鈍によって、所定の板厚及び加工調質状態とする。焼鈍は、200～500 で1～20時間行えば良く、冷間圧延の途中の中間焼鈍、冷間圧延後の最終焼鈍を必要に応じて行う。

【実施例】

【0032】

以下に、本発明を実施例に基づいて更に詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0033】

実施例1～9、比較例1～6、ならびに、参考例1、2

Al合金クラッド材の犠牲防食材成分A～Eを表1に、心材の成分a～kを表2に示す。これら犠牲防食材および心材は、通常の半連続鋳造を行い、鋳塊の両面を10mmずつ面削し、表3に示す組合せで、総厚さが550mmとなるようにした。次いで、500で6時間の予備加熱を行い、熱間圧延により板厚5mmまで圧延し、更に板厚0.4mmまで冷間圧延を行い、350で3時間の最終焼鈍を施し試料とした。

【0034】

【表1】

表1

記号	Si (mass%)	Fe (mass%)	Cu (mass%)	Mn (mass%)	Zn (mass%)	Al (mass%)
A	0.03	0.04	0.00	0.00	0.00	残部
B	0.23	0.11	0.02	0.00	0.27	残部
C	0.11	0.24	0.02	0.28	0.00	残部
D	0.32	0.31	0.02	0.00	1.00	残部
E	0.65	0.72	0.11	0.00	0.02	残部

【0035】

【表 2】

表 2

記号	Si (mass%)	Fe (mass%)	Cu (mass%)	Mn (mass%)	Ti (mass%)	Mg (mass%)	Al (mass%)
a	0.51	0.23	0.72	1.33	0.00	0.00	残部
b	0.77	0.13	0.68	1.33	0.00	0.00	残部
c	0.43	0.32	0.54	1.22	0.00	0.00	残部
d	0.54	0.13	0.64	1.14	0.10	0.00	残部
e	0.13	0.36	0.69	1.16	0.00	0.31	残部
f	2.31	0.53	0.64	1.21	0.00	0.00	残部
g	0.45	0.90	0.78	1.01	0.00	0.00	残部
h	0.45	0.36	0.73	0.33	0.00	0.00	残部
i	0.52	0.33	0.61	2.12	0.00	0.00	残部
j	0.33	0.57	0.37	1.14	0.00	0.00	残部
k	0.25	0.42	1.36	1.22	0.00	0.00	残部

10

20

30

【 0 0 3 6 】

【表 3】

表 3

	犠牲防食材		芯材成分	溶液
	成分	厚さ(μm)		
実施例1	A	53	a	a
実施例2	B	46	b	b
実施例3	C	36	c	c
実施例4	A	56	d	b
実施例5	A	64	e	b
実施例6	A	43	f	b
実施例7	A	73	g	b
実施例8	A	56	h	b
実施例9	A	57	i	b
比較例1	A	9	a	b
比較例2	A	120	b	b
比較例3	A	53	j	b
比較例4	A	48	k	b
比較例5	D	46	a	b
比較例6	E	58	b	b
参考例1	A	60	a	d
参考例2	D	53	c	d

10

20

30

【 0 0 3 7 】

作製した試料に腐食処理として、表 4 に示す組成の液中に、表 3 に示す A 1 合金クラッド材を 5 0 で 1 0 0 0 時間を浸漬した。試料の評価は、腐食処理後の A 1 合金クラッド材の孔食深さ測定および腐食試験前後の質量の差である質量減少量により行った。結果を表 5 に示す。

【 0 0 3 8 】

【表 4】

表 4

	Cl^-	SO_4^{2-}	NH_4^+	pH
a	10ppm	5ppm	10ppm	1.8
b	20ppm	20ppm	0ppm	2.1
c	200ppm	10ppm	5ppm	2.5
d	20ppm	10ppm	5ppm	3.6

10

【 0 0 3 9 】

【表 5】

表 5

	孔食深さ (μm)	孔食深さ 合否	質量減少量 ($\text{g}/\text{m}^2/\text{h}^*$)	質量減少量 合否
実施例1	33	○	0.33	○
実施例2	34	○	0.45	○
実施例3	37	○	0.52	○
実施例4	46	○	0.38	○
実施例5	51	○	0.42	○
実施例6	56	○	0.56	○
実施例7	52	○	0.36	○
実施例8	55	○	0.38	○
実施例9	53	○	0.55	○
比較例1	83	×	0.81	×
比較例2	124	×	0.67	△
比較例3	132	×	0.43	○
比較例4	92	×	0.88	×
比較例5	82	×	1.45	×
比較例6	101	×	1.12	×
参考例1	31	○	0.11	○
参考例2	30	○	0.35	○

* :hは時間を示す

【0040】

(腐食試験後のAl合金クラッド材の耐食性評価)

腐食試験後のAl合金クラッド材の孔食深さを、焦点深度法によって測定した。孔食深さが $60\mu\text{m}$ 未満の場合を合格とし、 $60\mu\text{m}$ 以上の場合を不合格とし、 $60\mu\text{m}$ 以上、 $80\mu\text{m}$ 未満を○、 $80\mu\text{m}$ 以上を×とした。

また、質量減少量が $0.6\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$ 未満の場合を合格とし、 $0.6\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$ 以上の場合を不合格とし、 $0.6\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$ 以上、 $0.8\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$ 未満を○、 $0.8\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$ 以上を×とした。

【0041】

実施例1～9では、いずれも孔食深さが深さ $60\mu\text{m}$ 未満かつ質量減少量が $0.6\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$ 未満で合格であった。

比較例1では、犠牲防食材の厚さが薄いために犠牲防食が溶解しきってしまい、孔食深さが深く、質量減少量が多く、いずれも不合格であった。

比較例2では、犠牲防食材の厚さが厚いために犠牲防食効果が十分でなく、孔食深さが

10

20

30

40

50

深く、質量減少量も多少多く、いずれも不合格であった。

比較例 3 では、心材の Cu が少ないために犠牲防食効果が十分でなく孔食深さが深く、不合格であった。

比較例 4 では、心材の Cu が多いために犠牲防食の溶解が促進され孔食深さが深く、質量減少量が多く、いずれも不合格であった。

比較例 5 では、犠牲防食材の Al 純度が低く、Zn が多く添加されているために、犠牲防食の溶解が促進され孔食深さが深く、質量減少量が多く、いずれも不合格であった。

比較例 6 では、犠牲防食材の純度が低いために孔食深さが深く、質量減少量が多くいずれも不合格であった。

参考例は、溶液の pH の影響を示したものである。

10

参考例 1 では、溶液の pH が高いために、いずれも孔食深さが深さ 60 μm 以下かつ質量減少量が 0.6 $\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$ 未満で合格であった。溶液の pH の低い、実施例 1 と比較しても大きな差はない。

参考例 2 では、溶液の pH が高いために、いずれも孔食深さが深さ 60 μm 以下かつ質量減少量が 0.6 $\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$ 未満で合格であった。同じ組成の犠牲防食材を用いた比較例 5 では溶液の pH が低いので、pH の低下による耐食性の劣化が著しい。具体的には、pH の低い環境においては、Zn が添加されていると質量減少量が著しく多くなるためである。

【産業上の利用可能性】

【0042】

20

本発明により、酸性の腐食環境において、耐孔食性に非常に優れた Al 合金クラッド材を提供できる。

フロントページの続き

審査官 河口 展明

- (56)参考文献 特開2006-037137(JP,A)
特開2006-037135(JP,A)
特開昭59-205445(JP,A)
特開昭57-158350(JP,A)
特開2001-026850(JP,A)
特開平10-212538(JP,A)
特開2006-144041(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C22C 21/00

C22F 1/00, 1/04-1/057