

(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
2022年12月29日(29.12.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/270483 A1

- (51) 国際特許分類:
C22C 1/02 (2006.01) C22C 21/10 (2006.01)
B22F 1/00 (2022.01) C22F 1/00 (2006.01)
C22C 21/00 (2006.01) C22F 1/053 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/024630
- (22) 国際出願日: 2022年6月21日(21.06.2022)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2021-103677 2021年6月22日(22.06.2021) JP
- (71) 出願人: 国立大学法人岩手大学(NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION, IWATE UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒0208550 岩手県盛岡市上田三丁目18番8号 Iwate (JP). 国立大学法人九州大学(KYUSHU UNIVERSITY, NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION) [JP/JP]; 〒8190395 福岡県福岡市西区元岡744 Fukuoka (JP). 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構(JAPAN ATOMIC ENERGY AGENCY) [JP/JP]; 〒3191184 茨城県那珂郡東海村大字舟石川765番地1 Ibaraki (JP).
- (72) 発明者: 清水 一行 (SHIMIZU Kazuyuki); 〒0208550 岩手県盛岡市上田三丁目18番8号 国立大学法人岩手大学内 Iwate (JP). 戸田 裕之(TODA Hiroyuki); 〒8190395 福岡県福岡市西区元岡744 国立大学法人九州大学内 Fukuoka (JP). 山口 正剛(YAMAGUCHI Masatake); 〒3191195 茨城県那珂郡東海村大字白方2番地4 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構原子力科学研究所内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人特許事務所サイクス(SIKS & CO.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目8番7号 京橋日殖ビル8階 Tokyo (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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) Title: HYDROGEN EMBRITTLEMENT PREVENTION AGENT FOR ALUMINUM ALLOY MATERIAL

(54) 発明の名称: アルミニウム合金材の水素脆化防止剤

(57) Abstract: This hydrogen embrittlement prevention agent for an aluminum alloy material can prevent hydrogen embrittlement in an aluminum alloy material, and is for a use in which the hydrogen embrittlement prevention agent is included as second phase particles in the interior of an aluminum alloy material. The second phase particles include at least one type of particles among Sn particles, $Al_{11}Mn_3Zn_2$ particles, Al_9Co_2 particles, Al_6Mn particles, Al_3Y particles, Al_3Ti particles, Al_3Sc particles, Al_2Ca particles, Al_7Cr particles, Al_9Mn_4 particles, $Al_{12}Mn_3Si$ particles, and $Al_{31}Mn_6Cu_2$ particles. This hydrogen embrittlement prevention agent for an aluminum alloy material can effectively prevent or suppress hydrogen embrittlement.

(57) 要約: アルミニウム合金材の水素脆化を防止でき、アルミニウム合金材の内部に第二相粒子として含有させる用途であるアルミニウム合金材の水素脆化防止剤であって、第二相粒子が、Sn粒子、 $Al_{11}Mn_3Zn_2$ 粒子、 Al_9Co_2 粒子、 Al_6Mn 粒子、 Al_3Y 粒子、 Al_3Ti 粒子、 Al_3Sc 粒子、 Al_2Ca 粒子、 Al_7Cr 粒子、 Al_9Mn_4 粒子、 $Al_{12}Mn_3Si$ 粒子および $Al_{31}Mn_6Cu_2$ 粒子のうち少なくとも1種類を含む、アルミニウム合金材の水素脆化防止剤は、水素脆化を効果的に防止ないし抑制できる。

WO 2022/270483 A1

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：アルミニウム合金材の水素脆化防止剤

技術分野

[0001] 本発明は、アルミニウム合金材の水素脆化防止剤に関する。

背景技術

[0002] 広範な用途を有するアルミニウム合金材は、水素脆化割れが生じる問題があり、この問題を解消することが提案されてきている（特許文献1～3、非特許文献1参照）。

[0003] 特許文献1には、Zn 5.0～7.0%、Mg 1.0～3.0%、Cu 1.0～3.0%を含有し、かつCr 0.05～0.3%、Zr 0.05～0.25%、Mn 0.05～0.40%、Sc 0.05～0.35%のうちから選ばれた1種もしくは2種以上を合計量が0.05～0.5%の範囲内で含有し、さらに不純物としてSiを0.25%以下、Feを0.25%以下に規制し、残部がAlおよびその他の不可避的不純物としたAl-Zn-Mg-Cu系アルミニウム合金を用い、その鑄塊に、450～520℃の範囲内の温度で1時間以上保持する均質化処理を行なった後、鑄塊を冷却する過程において、少なくとも400℃までの平均冷却速度を100℃/hr以上に規制し、その後300～440℃の範囲内の温度で50mm以上の板厚まで熱間圧延を行なった後、溶体化処理・焼入れおよび人工時効処理を施し、円相当径で5μmを越える金属間化合物の総面積率を2%以下とした厚板を得る、強度および延性に優れたアルミニウム合金厚板の製造方法が記載されている。

[0004] 特許文献2には、Zn 4.5～8.5wt%、Mg 1.5～3.5wt%、Cu 0.8～2.6wt%を含有し、さらに、Mn、Cr、Zr、V、Tiを少なくとも1種類含有し、残部Alおよび不純物からなるアルミニウム合金を鍛造によりHセクションを有する鍛造材に成型するに際し、合金中のFe含有量を0.15wt%以下に規制するなどする、対応力腐食割れ性に

優れた高強度 Al-Zn-Mg 系アルミニウム合金鍛造材の製造方法が記載されている。

[0005] 特許文献3には、Zn 5～8重量%、Mg 1.2～4.0重量%、Cu 1.5重量%を越え4.0重量%以下、Ag 0.03～1.0重量%、Fe 0.01～1.0重量%、Ti 0.005～0.2重量%、V 0.01～0.2重量%を含有し、かつ、Mn 0.01～1.5重量%、Cr 0.01～0.6重量%、Zr 0.01～0.25重量%、B 0.0001～0.08重量%、Mo 0.03～0.5重量%のうちの少なくとも1種または2種以上を含み、残りアルミニウム及び不可避不純物からなる耐応力腐食割れ性に優れた溶接構造材用高力アルミニウム合金が記載されている。

[0006] 非特許文献1には、アルミニウム中の水素トラップと、粒界・擬へき開破壊による水素脆化破壊機構について記載されており、析出物の水素トラップの可能性が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2011-058047号公報

特許文献2：特公平1-025386号公報

特許文献3：特許第2915487号

非特許文献

[0008] 非特許文献1：Tetsu-to-Hagane Vol. 105 (2019) No. 2

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] しかしながら、水素脆化を十分に効果的に防止ないし抑制できるアルミニウム合金材の水素脆化防止剤は知られていなかった。なお、非特許文献1には、具体的な析出物の組成は明記されていなかった。

本発明が解決しようとする課題は、水素脆化を効果的に防止ないし抑制で

きるアルミニウム合金材の水素脆化防止剤を提供することである。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明によれば、特定の第二相粒子を含むアルミニウム合金材の水素脆化防止剤により、水素脆化を効果的に防止ないし抑制できることを見出し、上記課題を解決した。

上記課題を解決するための具体的な手段である本発明の構成と、本発明の好ましい構成を以下に記載する。

[0011] [1] アルミニウム合金材の水素脆化を防止でき、アルミニウム合金材の内部に第二相粒子として含有させる用途であるアルミニウム合金材の水素脆化防止剤であって、第二相粒子が、Sn粒子、 $Al_{11}Mn_3Zn_2$ 粒子、 Al_9Co_2 粒子、 Al_6Mn 粒子、 Al_3Y 粒子、 Al_3Ti 粒子、 Al_3Sc 粒子、 Al_2Ca 粒子、 Al_7Cr 粒子、 Al_9Mn_4 粒子、 $Al_{12}Mn_3Si$ 粒子および $Al_{31}Mn_6Cu_2$ 粒子のうち少なくとも1種類を含む、アルミニウム合金材の水素脆化防止剤。

[1-1] アルミニウム合金材の水素脆化を防止でき、アルミニウム合金材の内部に第二相粒子として含有させる用途であるアルミニウム合金材の水素脆化防止剤であって、第二相粒子が、Sn粒子、 $Al_{11}Mn_3Zn_2$ 粒子、 Al_9Co_2 粒子、 Al_6Mn 粒子、 Al_3Y 粒子、 Al_3Ti 粒子、 Al_3Sc 粒子および Al_2Ca 粒子のうち少なくとも1種類を含む、アルミニウム合金材の水素脆化防止剤。

[2] アルミニウム合金材が、ZnおよびMgを少なくとも含む、[1]または[1-1]に記載のアルミニウム合金材の水素脆化防止剤。

[3] 第二相粒子が、Sn粒子、 $Al_{11}Mn_3Zn_2$ 粒子、 Al_9Co_2 粒子、 Al_6Mn 粒子、 Al_3Ti 粒子、 Al_3Sc 粒子、 Al_9Mn_4 粒子、 $Al_{12}Mn_3Si$ 粒子および $Al_{31}Mn_6Cu_2$ 粒子のうち少なくとも1種類を含む、[1]、[2]または[1-1]に記載のアルミニウム合金材の水素脆化防止剤。

[3-1] 第二相粒子が、Sn粒子、 $Al_{11}Mn_3Zn_2$ 粒子、 Al_9Co_2

粒子、 Al_6Mn 粒子、 Al_3Ti 粒子および Al_3Sc 粒子のうち少なくとも1種類を含む、[1]～[3]および[1-1]のいずれか一つに記載のアルミニウム合金材の水素脆化防止剤。

[4] 第二相粒子が、 Sn 粒子、 $Al_{11}Mn_3Zn_2$ 粒子、 Al_3Ti 粒子、 Al_3Sc 粒子、 Al_9Mn_4 粒子、 $Al_{12}Mn_3Si$ 粒子および $Al_{31}Mn_6Cu_2$ 粒子のうち少なくとも1種類を含む、[1]～[3]、[1-1]および[3-1]のいずれか一つに記載のアルミニウム合金材の水素脆化防止剤。

[4-1] 第二相粒子が、 Sn 粒子、 $Al_{11}Mn_3Zn_2$ 粒子、 Al_3Ti 粒子、 Al_3Sc 粒子のうち少なくとも1種類を含む、[1]～[4]、[1-1]および[3-1]のいずれか一つに記載のアルミニウム合金材の水素脆化防止剤。

[5] 第二相粒子の体積率が0.05～10.0%である、[1]～[4]、[1-1]、[3-1]および[4-1]のいずれか一つに記載のアルミニウム合金材の水素脆化防止剤。

[6] 第二相粒子の平均粒子径が0.1～20 μm である、[1]～[5]、[1-1]、[3-1]および[4-1]のいずれか一つに記載のアルミニウム合金材の水素脆化防止剤。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、水素脆化を効果的に防止ないし抑制できるアルミニウム合金材の水素脆化防止剤を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]図1(a)～(e)は、放射光ナノトモグラフィーで観察した、各アルミニウム合金材内部の仮想断面である。図1(a)は、実施例3のアルミニウム合金材(第4元素MがSc)のマイクロ組織のトモグラフィー断層像の仮想断面である。図1(b)は、比較例7のアルミニウム合金材(第4元素MがZr)のマイクロ組織のトモグラフィー断層像の仮想断面である。図1(c)は、実施例4のアルミニウム合金材(第4元素MがMn)のマイクロ組織の

トモグラフィー断層像の仮想断面である。図1(d)は、比較例8のアルミニウム合金材(第4元素MがCr)のマイクロ組織のトモグラフィー断層像の仮想断面である。図1(e)は、比較例6のアルミニウム合金材(第4元素MがNi)のマイクロ組織のトモグラフィー断層像の仮想断面である。

[図2]図2(a)は、引張試験後の比較例1のアルミニウム合金材(Std.:第4元素Mなし)の破断面である。図2(b)は、引張試験後の比較例7のアルミニウム合金材(第4元素MがZr)の破断面である。図2(c)は、引張試験後の比較例8のアルミニウム合金材(第4元素MがCr)の破断面である。図2(d)は、引張試験後の実施例3のアルミニウム合金材(第4元素MがSc)の破断面である。図2(e)は、引張試験後の実施例4のアルミニウム合金材(第4元素MがMn)の破断面である。図2(f)は、引張試験後の実施例1のアルミニウム合金材(第4元素MがTi)の破断面である。図2(g)は、引張試験後の比較例6のアルミニウム合金材(第4元素MがNi)の破断面である。

[図3]図3は、引張試験後の各実施例、各比較例および参考例1のアルミニウム合金材の破断面上における水素脆性破壊(擬へき開破壊および粒界破壊)の面積率を示す棒グラフである。

[図4]図4は、引張試験後の各実施例、各比較例および参考例1のアルミニウム合金材の絞りを示す折れ線グラフである。

[図5]図5(a)は、実施例3で形成される Al_3Sc 粒子の結晶構造とその水素トラップサイトの模式図である。図5(b)は、実施例1で形成される Al_3Ti 粒子の結晶構造とその水素トラップサイトの模式図である。図5(c)は、実施例4で形成される Al_6Mn 粒子の結晶構造とその水素トラップサイトの模式図である。図5(d)は、 Al_9Mn_4 粒子の結晶構造の模式図である。図5(e)は、 $Al_{12}Mn_3Si$ 粒子の結晶構造の模式図である。図5(f)は、 $Al_{31}Mn_6Cu_2$ 粒子の結晶構造の模式図である。

[図6]図6は、アルミニウム合金材の中の各マイクロ組織の水素トラップエネルギーの数直線の図である。

[図7]図7は、粒子内部の最大の水素トラップエネルギーと、擬へき開破壊面積率の関係のプロット図である。

[図8]図8(a)は、 Al_3Y 粒子の結晶構造とその水素トラップサイトの模式図である。図8(b)は、 Al_2Ca 粒子の結晶構造とその水素トラップサイトの模式図である。図8(c)は、 Al_7Cr 粒子の結晶構造とその水素トラップサイトの模式図である。

発明を実施するための形態

[0014] 以下において、本発明について詳細に説明する。以下に記載する構成要件の説明は、代表的な実施形態や具体例に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施形態に限定されるものではない。なお、本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は「～」前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。

[0015] [アルミニウム合金材の水素脆化防止剤]

本発明のアルミニウム合金材の水素脆化防止剤は、アルミニウム合金材の水素脆化を防止でき、アルミニウム合金材の内部に第二相粒子として含有させる用途であるアルミニウム合金材の水素脆化防止剤であって、第二相粒子が、Sn粒子、 $Al_{11}Mn_3Zn_2$ 粒子、 Al_9Co_2 粒子、 Al_6Mn 粒子、 Al_3Y 粒子、 Al_3Ti 粒子、 Al_3Sc 粒子、 Al_2Ca 粒子、 Al_7Cr 粒子、 Al_9Mn_4 粒子、 $Al_{12}Mn_3Si$ 粒子および $Al_{31}Mn_6Cu_2$ 粒子のうち少なくとも1種類を含む。

この構成により、アルミニウム合金材の水素脆化を効果的に防止ないし抑制できる。特に、航空機や宇宙産業に求められるレベルで水素脆化を十分に効果的に防止ないし抑制できる。

これらのSn粒子、 $Al_{11}Mn_3Zn_2$ 粒子、 Al_9Co_2 粒子、 Al_6Mn 粒子、 Al_3Y 粒子、 Al_3Ti 粒子、 Al_3Sc 粒子、 Al_2Ca 粒子、 Al_7Cr 粒子、 Al_9Mn_4 粒子、 $Al_{12}Mn_3Si$ 粒子および $Al_{31}Mn_6Cu_2$ 粒子は、既存のアルミニウム合金材にも含まれていることがあるが、アルミニウム合金材の水素脆化防止剤であることは知られていなかった。

[0016] 従来、金属組織と水素脆化との関係について、さまざまな議論があった。水素脆化を防止する手法として、(i) 粒界析出物の分布を低密および粗大とする、(ii) 粒界傾角（ねじれ角）を小さくする（非再結晶組織とする）、(iii) 結晶粒を微細化する、の3通りの組織制御法が提案されていた（例えば、伊藤吾郎、江藤武比古、宮木美光、菅野幹宏、「Al-Zn-Mg系合金」、軽金属、38（1988）、p818～839参照）。しかし、これらの手法の有効性は不明であり、具体的な機構も不明であった。有効性は不十分であるが、水素脆化の防止法として実際に行われているジルコニウムやクロムなどの合金元素の添加は、上記(ii)または(iii)に基づくものであった。

[0017] これに対し、本発明では、アルミニウム合金材の中の局所的な水素の分配挙動と集積挙動が、水素脆化割れを支配することに注目した。特に、水素脆化をもたらしている支配因子は、析出物にトラップされた水素であることに注目した（Engineering Fracture Mechanics 216（2019）106503参照）。そして、アルミニウムの各ミクロ組織と水素との間の結合エネルギーを求め、アルミニウム合金材の中の水素分配を計算することにより、水素脆化をもたらす水素トラップサイトの水素量を定量的に把握した。その上で、水素を強力にトラップできるサイトへ水素集中させることにより、アルミニウム合金の水素脆化を効果的に防止ないし抑制できることを見出した。そして、その水素トラップサイトとして、高い水素トラップエネルギーを有する特定の第二相粒子を用いることを見出した。

本発明のアルミニウム合金材の水素脆化防止剤は、上記の水素トラップサイトを有する、Sn粒子、 $Al_{11}Mn_3Zn_2$ 粒子、 Al_9Co_2 粒子、 Al_6Mn 粒子、 Al_3Y 粒子、 Al_3Ti 粒子、 Al_3Sc 粒子、 Al_2Ca 粒子、 Al_7Cr 粒子、 Al_9Mn_4 粒子、 $Al_{12}Mn_3Si$ 粒子および $Al_{31}Mn_6Cu_2$ 粒子のうち少なくとも1種類を含む。

水素脆化割れには、粒界割れおよび擬へき開割れがある。本発明では擬へ

き開割れを効果的に防止ないし抑制できることが好ましく、粒界割れおよび擬へき開割れを効果的に防止ないし抑制できることがより好ましい。

以下、本発明の好ましい態様を説明する。

[0018] <原料のアルミニウム合金材>

水素脆化を防止する対象となる原料のアルミニウム合金材は、新規合金のアルミニウム合金材であっても、既存のアルミニウム合金材であってもよい。本発明のアルミニウム合金材の水素脆化防止剤は、JIS規格（JISH 4000：2014など）内の既存合金および／またはJIS規格外の新規合金のアルミニウム合金材の水素脆化を防止できることが好ましい。

原料のアルミニウム合金材は、アルミニウムを主成分とするものであり、アルミニウムを50質量%以上含むことが好ましい。

原料のアルミニウム合金材の好ましい一態様は、純度99.0%以上の純アルミニウム合金である。純アルミニウム合金としては、A1050、A1100、A1200などの1000系合金などを挙げることができる。

原料のアルミニウム合金材の別の好ましい一態様では、Cuを少なくとも含むことが好ましい。Al-Cu系合金としては、例えばA2017、A2024などの2000系合金を挙げることができる。

原料のアルミニウム合金材の別の好ましい一態様では、Mnを少なくとも含むことが好ましい。Al-Mn系合金としては、例えばA3003、A3004、A3005などの3000系合金を挙げることができる。

原料のアルミニウム合金材の別の好ましい一態様では、Siを少なくとも含むことが好ましい。Al-Si系合金としては、例えばA4042、A4043、A4343などの4000系合金を挙げることができる。

原料のアルミニウム合金材の別の好ましい一態様では、Mgを少なくとも含むことが好ましい。Al-Mg系合金としては、例えばA5005、A5052、A5083、A5182などの5000系合金を挙げることができる。

原料のアルミニウム合金材の別の好ましい一態様では、MgおよびSiを

少なくとも含むことが好ましい。Al-Mg-Si系合金としては、例えばA6061、A6063などの6000系合金を挙げることができる。

原料のアルミニウム合金材の好ましい一態様では、ZnおよびMgを少なくとも含むことが好ましい。Al-Zn-Mg系合金としては、例えば、A7075やA7050合金などの7000系合金を挙げることができる。

これらの中でも、アルミニウム合金材が、ZnおよびMgを少なくとも含むAl-Zn-Mg系合金であることが好ましい。Al-Zn-Mg系合金は、実用アルミニウム合金展伸材で最も高強度な合金系であり、新幹線や航空機といった輸送機器等に実用されている。そして、この合金系の強度は、水素脆化により律速されているという現状があるためである。

[0019] <合金組成>

原料のアルミニウム合金材に対して、本発明のアルミニウム合金材の水素脆化防止剤を含有させて得られるアルミニウム合金材の合金組成は、アルミニウムを主成分とするものであり、アルミニウムを50質量%以上含むことが好ましい。このようなアルミニウム合金材の合金組成の好ましい範囲は、原料のアルミニウム合金材の好ましいに対して、本発明のアルミニウム合金材の水素脆化防止剤を好ましい添加量で含有させた組成の範囲となる。

[0020] <合金材の形状>

アルミニウム合金材の形状は、特に限定されない。アルミニウム合金材は、塊状であっても粒子状であってもよく、塊状であることが好ましい。

[0021] <第二相粒子>

本発明では、第二相粒子が、Sn粒子、 $Al_{11}Mn_3Zn_2$ 粒子、 Al_9Co_2 粒子、 Al_6Mn 粒子、 Al_3Y 粒子、 Al_3Ti 粒子、 Al_3Sc 粒子、 Al_2Ca 粒子、 Al_7Cr 粒子、 Al_9Mn_4 粒子、 $Al_{12}Mn_3Si$ 粒子および $Al_{31}Mn_6Cu_2$ 粒子のうち少なくとも1種類を含む。

第二相粒子とは、母相の成分組成とは異なる組成の粒子のことを言う。アルミニウム合金材の第二相粒子は、Alまたはそのアルミニウム合金材とは異なる組成の粒子である。

第二相粒子は、整合析出物界面よりも高い水素トラップエネルギーを有することが必要である。すなわち、第二相粒子の水素トラップエネルギーは、少なくとも整合析出物界面の 0.35 eV/atom より高いことが必要である。

整合析出物界面よりも高い水素トラップエネルギーを有する第二相粒子としては特に制限はない。第一原理計算により、整合析出物界面よりも高い水素トラップエネルギーを有する第二相粒子を求めることができる。第一原理計算とは、シュレディンガー方程式を（実験データや経験パラメータを用いずに）数学的に解くことによって、理論的に電子状態を表すことをいう。結晶粒界や析出物、格子間など、その他の水素トラップサイトの密度や水素との結合エネルギーから、各トラップサイトにある水素の分布を計算することができる。なお、放射光トモグラフィーでアルミニウム合金材の変形過程の観察を行い、3Dまたは4D画像処理をすることにより、アルミニウム合金材の中に多数分散する第二相粒子を追跡して内部の塑性歪み分布を3Dマッピングできる。3D歪み分布から幾何学的に必要な転位および統計的に必要な転位、原子空孔の濃度分布を計算できる。

第二相粒子の水素トラップエネルギーは、 0.40 eV/atom 以上であることが好ましく、 0.45 eV/atom 以上であることがより好ましく、 0.50 eV/atom 以上であることが特に好ましく、半整合析出物界面の 0.55 eV よりも高いことがより特に好ましい。第二相粒子の水素トラップエネルギーが高くなるほど、第二相粒子に水素をよりトラップすることができ、アルミニウム合金材の水素脆化をより防止ないし抑制しやすくなる。

本発明では、第二相粒子が、Sn粒子、 $\text{Al}_{11}\text{Mn}_3\text{Zn}_2$ 粒子、 Al_9Co_2 粒子、 Al_6Mn 粒子、 Al_3Ti 粒子、 Al_3Sc 粒子、 Al_9Mn_4 粒子、 $\text{Al}_{12}\text{Mn}_3\text{Si}$ 粒子および $\text{Al}_{31}\text{Mn}_6\text{Cu}_2$ 粒子のうち少なくとも1種類を含むことが好ましく、Sn粒子、 $\text{Al}_{11}\text{Mn}_3\text{Zn}_2$ 粒子、 Al_3Ti 粒子、 Al_3Sc 粒子、 Al_9Mn_4 粒子、 $\text{Al}_{12}\text{Mn}_3\text{Si}$ 粒子および $\text{Al}_{31}\text{Mn}_6$

Cu₂粒子のうち少なくとも1種類を含むことがより好ましい。

[0022] 本発明では、Sn粒子、Al₁₁Mn₃Zn₂粒子、Al₉Co₂粒子、Al₆Mn粒子、Al₃Y粒子、Al₃Ti粒子、Al₃Sc粒子、Al₂Ca粒子、Al₇Cr粒子、Al₉Mn₄粒子、Al₁₂Mn₃Si粒子およびAl₃₁Mn₆Cu₂粒子の各粒子を構成するAl以外の各元素の原子比が化学量論組成から30%以内でずれた粒子（例えばAl₉Co_{1.4}粒子～Al₉Co_{2.6}粒子、Al₆Mn_{0.7}粒子～Al₆Mn_{1.3}粒子など）でも同様な効果が期待できる。そのため、Sn粒子、Al₁₁Mn₃Zn₂粒子、Al₉Co₂粒子、Al₆Mn粒子、Al₃Y粒子、Al₃Ti粒子、Al₃Sc粒子、Al₂Ca粒子、Al₇Cr粒子、Al₉Mn₄粒子、Al₁₂Mn₃Si粒子およびAl₃₁Mn₆Cu₂粒子の各粒子を構成する各元素の原子比が、化学量論組成から30%以内でずれた粒子も、本発明におけるSn粒子、Al₁₁Mn₃Zn₂粒子、Al₉Co₂粒子、Al₆Mn粒子、Al₃Y粒子、Al₃Ti粒子、Al₃Sc粒子、Al₂Ca粒子、Al₇Cr粒子、Al₉Mn₄粒子、Al₁₂Mn₃Si粒子およびAl₃₁Mn₆Cu₂粒子に含まれる。

ただし、化学量論組成に近い方が所望の効果を期待しやすいことは予想できる。そのため、Sn粒子、Al₁₁Mn₃Zn₂粒子、Al₉Co₂粒子、Al₆Mn粒子、Al₃Y粒子、Al₃Ti粒子、Al₃Sc粒子、Al₂Ca粒子、Al₇Cr粒子、Al₉Mn₄粒子、Al₁₂Mn₃Si粒子およびAl₃₁Mn₆Cu₂粒子の各粒子を構成するAl以外の各元素の原子比が化学量論組成から20%以内でずれた粒子であることが好ましく、化学量論組成から10%以内でずれた粒子であることがより好ましく、化学量論組成から1%以内でずれた粒子であることが特に好ましい。

[0023] 一方、本発明では、Sn粒子、Al₁₁Mn₃Zn₂粒子、Al₉Co₂粒子、Al₆Mn粒子、Al₃Y粒子、Al₃Ti粒子、Al₃Sc粒子、Al₂Ca粒子、Al₇Cr粒子、Al₉Mn₄粒子、Al₁₂Mn₃Si粒子およびAl₃₁Mn₆Cu₂粒子は各粒子を構成する各元素以外に微量元素が固溶した粒子でも同様な効果が期待できる。そのため、Sn粒子、Al₁₁Mn₃Zn₂粒子、A

Al_9Co_2 粒子、 Al_6Mn 粒子、 Al_3Y 粒子、 Al_3Ti 粒子、 Al_3Sc 粒子、 Al_2Ca 粒子、 Al_7Cr 粒子、 Al_9Mn_4 粒子、 $Al_{12}Mn_3Si$ 粒子および $Al_{31}Mn_6Cu_2$ 粒子の各粒子を構成する各元素以外に微量元素が固溶した粒子も、本発明におけるSn粒子、 $Al_{11}Mn_3Zn_2$ 粒子、 Al_9Co_2 粒子、 Al_6Mn 粒子、 Al_3Y 粒子、 Al_3Ti 粒子、 Al_3Sc 粒子、 Al_2Ca 粒子、 Al_7Cr 粒子、 Al_9Mn_4 粒子、 $Al_{12}Mn_3Si$ 粒子および $Al_{31}Mn_6Cu_2$ 粒子に含まれる。

ただし、上記12種類の各粒子を構成する各元素以外に固溶している微量元素が少ない方が所望の効果を期待しやすいことは予想できる。そのため、Sn粒子、 $Al_{11}Mn_3Zn_2$ 粒子、 Al_9Co_2 粒子、 Al_6Mn 粒子、 Al_3Y 粒子、 Al_3Ti 粒子、 Al_3Sc 粒子、 Al_2Ca 粒子、 Al_7Cr 粒子、 Al_9Mn_4 粒子、 $Al_{12}Mn_3Si$ 粒子および $Al_{31}Mn_6Cu_2$ 粒子の各粒子を構成する各元素以外に固溶している微量元素が、Al元素に対して30モル%以下で固溶した粒子であることが好ましく、10モル%以下で固溶した粒子であることがより好ましく、1モル%以下で固溶した粒子であることが特に好ましい。

Sn粒子、 $Al_{11}Mn_3Zn_2$ 粒子、 Al_9Co_2 粒子、 Al_6Mn 粒子、 Al_3Y 粒子、 Al_3Ti 粒子、 Al_3Sc 粒子、 Al_2Ca 粒子、 Al_7Cr 粒子、 Al_9Mn_4 粒子、 $Al_{12}Mn_3Si$ 粒子および $Al_{31}Mn_6Cu_2$ 粒子を構成する各元素以外に固溶してもよい微量元素としては、特に制限はないが、原料のアルミニウム合金材に存在する元素成分などを挙げることができる。例えば、原料のアルミニウム合金材がAl-Zn-Mg系合金の場合、Zn、Mgなどを挙げることができる。したがって、 Al_9Co_2 粒子の場合は、Al-Co-Mn-Mgからなる粒子であってもよく、このような粒子は本発明の Al_9Co_2 粒子に含まれる。

微量元素が固溶したSn粒子、 $Al_{11}Mn_3Zn_2$ 粒子、 Al_9Co_2 粒子、 Al_6Mn 粒子、 Al_3Y 粒子、 Al_3Ti 粒子、 Al_3Sc 粒子、 Al_2Ca 粒子、 Al_7Cr 粒子、 Al_9Mn_4 粒子、 $Al_{12}Mn_3Si$ 粒子および $Al_{31}M$

$n_6\text{Cu}_2$ 粒子（例えばAl-Co-Mn-Mgからなる粒子である Al_9Co_2 粒子など）の場合、各微量元素（例えばMn元素またはMg元素）はAl元素に対してそれぞれ独立に30モル%以下であることが好ましく、10モル%以下であることがより好ましく、1モル%以下であることが特に好ましい。また、各微量元素の合計（例えばMn元素およびMg元素の合計）もAl元素に対して30モル%以下であることが好ましく、10モル%以下であることがより好ましく、1モル%以下であることが特に好ましい。

さらに、本発明では、Sn粒子、 $\text{Al}_{11}\text{Mn}_3\text{Zn}_2$ 粒子、 Al_9Co_2 粒子、 Al_6Mn 粒子、 Al_3Y 粒子、 Al_3Ti 粒子、 Al_3Sc 粒子、 Al_2Ca 粒子、 Al_7Cr 粒子、 Al_9Mn_4 粒子、 $\text{Al}_{12}\text{Mn}_3\text{Si}$ 粒子および $\text{Al}_{31}\text{Mn}_6\text{Cu}_2$ 粒子の各粒子を構成するAl以外の各元素の原子比が化学量論組成から30%以内でずれ、かつ、各粒子を構成する各元素以外に微量元素が固溶した粒子でも同様な効果が期待できる。各粒子を構成する各元素の原子比が化学量論組成から30%以内でずれ、かつ、各粒子を構成する各元素以外に微量元素が固溶した粒子も、本発明におけるSn粒子、 $\text{Al}_{11}\text{Mn}_3\text{Zn}_2$ 粒子、 Al_9Co_2 粒子、 Al_6Mn 粒子、 Al_3Y 粒子、 Al_3Ti 粒子、 Al_3Sc 粒子、 Al_2Ca 粒子、 Al_7Cr 粒子、 Al_9Mn_4 粒子、 $\text{Al}_{12}\text{Mn}_3\text{Si}$ 粒子および $\text{Al}_{31}\text{Mn}_6\text{Cu}_2$ 粒子に含まれる（例えばAl-Co-Mn-Mgからなる粒子である $\text{Al}_9\text{Co}_{1.4}$ 粒子～ $\text{Al}_9\text{Co}_{2.6}$ 粒子など）。

[0024] 単独または複数種類のSn粒子、 $\text{Al}_{11}\text{Mn}_3\text{Zn}_2$ 粒子、 Al_9Co_2 粒子、 Al_6Mn 粒子、 Al_3Y 粒子、 Al_3Ti 粒子、 Al_3Sc 粒子、 Al_2Ca 粒子、 Al_7Cr 粒子、 Al_9Mn_4 粒子、 $\text{Al}_{12}\text{Mn}_3\text{Si}$ 粒子および $\text{Al}_{31}\text{Mn}_6\text{Cu}_2$ 粒子をアルミニウム合金中に分散させることにより、水素脆化を防止ないし抑制することができる。これらの粒子は、単独でアルミニウム合金中に分散させる方が、アルミニウム合金材の水素脆化を制御しやすい観点からは好ましい。ただし、複数種類でアルミニウム合金中に分散させることを妨げるものではない。

[0025] 第二相粒子の形状は、球状、楕円体状、角筒状、円筒状、立方体、直方体

、鱗片状などの種々の形状が挙げられ、好ましくは球状または楕円体状である。

[0026] 第二相粒子の体積率は0.05～10.0%であることが好ましく、0.1～5.0%であることがより好ましく、0.5～2.0%であることが特に好ましい。第二相粒子の体積率は、例えばX線トモグラフィー（CT）による3D解析により、アルミニウム合金材の体積に対する第二相粒子の体積として算出することができる。

[0027] 第二相粒子の数密度は $0.01 \times 10^{17} / \text{m}^3 \sim 100 \times 10^{17} / \text{m}^3$ とすることができる。第二相粒子の数密度は $0.1 \times 10^{17} / \text{m}^3 \sim 10 \times 10^{17} / \text{m}^3$ であることが好ましく、 $0.2 \times 10^{17} / \text{m}^3 \sim 5 \times 10^{17} / \text{m}^3$ であることがより好ましく、 $0.2 \times 10^{17} / \text{m}^3 \sim 3 \times 10^{17} / \text{m}^3$ であることが特に好ましい。第二相粒子の数密度は、例えば空間分解能が $1 \mu\text{m}$ までの高分解能X線トモグラフィー（CT）による3D解析により算出することができる。

[0028] 第二相粒子の平均粒子径は $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ であることが好ましい。第二相粒子の平均粒子径の上限値は $10 \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $5.0 \mu\text{m}$ 以下であることが特に好ましい。第二相粒子の平均粒子径の下限値は $0.5 \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。第二相粒子の平均粒子径は、例えばX線トモグラフィー（CT）による3D解析により算術平均として算出することができる。

[0029] <アルミニウム合金材の水素脆化防止方法>

アルミニウム合金材の水素脆化防止方法、あるいはアルミニウム合金材の製造方法は特に制限はない。

原料のアルミニウム合金材に対して、Sn粒子、 $\text{Al}_{11}\text{Mn}_3\text{Zn}_2$ 粒子、 Al_9Co_2 粒子、 Al_6Mn 粒子、 Al_3Y 粒子、 Al_3Ti 粒子、 Al_3Sc 粒子、 Al_2Ca 粒子、 Al_7Cr 粒子、 Al_9Mn_4 粒子、 $\text{Al}_{12}\text{Mn}_3\text{Si}$ 粒子および $\text{Al}_{31}\text{Mn}_6\text{Cu}_2$ 粒子のうち少なくとも1種類を含むアルミニウム合金材の水素脆化防止剤を材料内部で形成させることで、アルミニウム合

金材の水素脆化を防止できる。

原料のアルミニウム合金材に対して、これらの12種類の粒子を添加してもよく、製造時にこれらの12種類の粒子に対応する元素（Sn、Co、Mn、Y、Ti、Sc、Ca、Cr、SiまたはCu）を添加してこれらの12種類の粒子を形成させて最終的にこれらの12種類の粒子を水素脆化防止剤として用いてもよい（Al₆Mn粒子ならば、原料のアルミニウム合金材のMn濃度を上げる等）。特殊な製造設備や製造条件は必要ない。合金製造中の加工熱処理により、これらの粒子を形成することができる。

原料のアルミニウム合金材は、Alをはじめとする各金属または金属化合物が合金化される前の原料混合物であってもよい。

[0030] 原料のアルミニウム合金材（原料混合物であってもよい）を、熱処理、圧延、鍛造および／または鋳造するなど公知の工程により、アルミニウム合金材を製造することができる。本発明では、原料のアルミニウム合金材を、鋳造して、アルミニウム合金材を製造することが、析出物への水素トラップの抑制、すなわち擬へき開破壊の抑制の観点から好ましい。特に、各金属または金属化合物が合金化される前の原料混合物に対して、鋳造時に12種類の粒子に対応する元素（Sn、Co、Mn、Y、Ti、Sc、Ca、Cr、SiまたはCu）を従来のアルミニウム合金材を製造する場合よりも多く添加して、Sn粒子、Al₁₁Mn₃Zn₂粒子、Al₉Co₂粒子、Al₆Mn粒子、Al₃Y粒子、Al₃Ti粒子、Al₃Sc粒子、Al₂Ca粒子、Al₇Cr粒子、Al₉Mn₄粒子、Al₁₂Mn₃Si粒子およびAl₃₁Mn₆Cu₂粒子を積極的に形成させることが好ましい。また、熱処理、圧延、鍛造を行わなくてもよい。

[0031] 例えば、原料のアルミニウム合金材をAl-10.0Zn-1.06Mgとして、Al-10.0Zn-1.06Mg-M（Mは第4元素）の化学組成で鋳造時に12種類の粒子に対応する元素を添加する場合、第4元素の添加量は0.05～5.00質量%であることが好ましく、0.10～3.00質量%であることがより好ましく、0.15～2.50質量%であること

が特に好ましい。

この場合の第4元素の添加量のより好ましい範囲の一例は以下のとおりである。

第4元素がCoの場合、0.05～0.50質量%が好ましく、0.10～0.30質量%がより好ましく、0.15～0.25質量%が特に好ましい。

第4元素がScの場合、0.10～2.00質量%が好ましく、0.50～1.50質量%がより好ましく、0.80～1.00質量%が特に好ましい。

第4元素がTiの場合、0.10～2.00質量%が好ましく、0.50～1.50質量%がより好ましく、0.90～1.10質量%が特に好ましい。

第4元素がMnの場合、0.50～5.00質量%が好ましく、1.00～3.00質量%がより好ましく、1.50～2.50質量%が特に好ましく、1.80～2.00質量%がより特に好ましい。

[0032] その他の製造方法については、特開2009-221556号公報の[0034]～[0042]に記載の方法を流用することができ、この公報の内容は参照して本明細書に組み込まれる。

実施例

[0033] 以下に実施例と比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

[0034] [実施例1～5、比較例1～8および参考例1]

Al-10.0Zn-1.06Mg-M(Mは第4元素)の化学組成を満たすアルミニウム合金材を以下の方法で準備した。このアルミニウム合金材は、Alを主成分として50質量%以上含む、Al-Zn-Mg合金でもある。

13種類の第4元素(M)の添加量(単位:質量%)を下記表1に示した。この添加量は、アルミニウム中に形成される化合物の体積率が同程度となるように調整したものである。

[0035] [表1]

	第4元素M	
	種類	添加量 (質量%)
比較例1	なし (Std.)	-
比較例2	Nb	1.00
比較例3	Mo	0.94
比較例4	V	1.00
比較例5	Sr	0.15
比較例6	Ni	0.10
比較例7	Zr	1.19
参考例1	Fe	0.15
比較例8	Cr	0.26
実施例1	Ti	1.02
実施例2	Co	0.19
実施例3	Sc	0.94
実施例4	Mn	1.91
実施例5	Sn	0.38

[0036] Al-10.0Zn-1.06Mgアルミニウム合金材を鋳造するための材料に対し、さらに溶塔に第4元素の材料を添加して、第二相粒子として材料内部で形成させた。具体的には、500℃で24時間の加熱(Homogenization)、450℃での加熱(Hot rolling)、500℃で5時間の加熱(Solution treatment)、120℃で40時間および180℃で7時間の加熱(Over aging)を行った。得られた未放電加工のアルミニウム合金材に対して、水中での放電加工(EDM)を行い、水素量を増加させた試験片を作製した。

[0037] [評価]

<トモグラフィー断層像>

各実施例、各比較例および参考例1のアルミニウム合金材の試験片について、放射光ナノトモグラフィー断層像を撮影した。

放射光ナノトモグラフィーで観察した、各アルミニウム合金材内部の仮想断面を図1(a)～(e)に示した。

実施例3のアルミニウム合金材(第4元素MがSc)のマイクロ組織のトモグラフィー断層像の仮想断面を図1(a)に示した。

比較例7のアルミニウム合金材(第4元素MがZr)のマイクロ組織のトモグラフィー断層像の仮想断面を図1(b)に示した。

実施例4のアルミニウム合金材(第4元素MがMn)のマイクロ組織のトモグラフィー断層像の仮想断面を図1(c)に示した。

比較例8のアルミニウム合金材(第4元素MがCr)のマイクロ組織のトモグラフィー断層像の仮想断面を図1(d)に示した。

比較例6のアルミニウム合金材(第4元素MがNi)のマイクロ組織のトモグラフィー断層像の仮想断面を図1(e)に示した。

その他の各実施例、各比較例および参考例1については図示を省略する。

[0038] 図1(a)～(e)より、各実施例のアルミニウム合金材では、第二相粒子が材料内部で形成されていることがわかった。また、第二相粒子は、マイクロオーダーで、高密度に、かつ分散して、存在していることがわかった。

なお、この手法の空間分解能は150nmである。実際のアルミニウム合金材には、可視化されていない150nm以下の粒子も分散していると考えられる。

[0039] <3D解析>

各実施例、各比較例および参考例1のアルミニウム合金材を放射光ナノトモグラフィーにより三次元的に計測した(3D解析)。

得られた結果を下記表2に示した。

[0040]

[表2]

	第4元素M	第二相粒子		
	種類	数密度 ($10^{17}/\text{m}^3$)	体積率 (%)	平均 粒子径 (μm)
比較例1	なし (Std.)	-	-	-
比較例2	Nb	-	0.03	0.21
比較例3	Mo	-	0.01	0.22
比較例4	V	-	0.01	0.23
比較例5	Sr	-	-	-
比較例6	Ni	-	0.18	0.5
比較例7	Zr	-	0.05	0.25
参考例1	Fe	-	1.35	0.36
比較例8	Cr	3.4	0.31	0.26
実施例1	Ti	0.2	0.01	0.21
実施例2	Co	1.5	0.81	0.47
実施例3	Sc	1.6	0.13	0.25
実施例4	Mn	6.3	1.66	0.37
実施例5	Sn	-	-	-

[0041] <引張試験後のトモグラフィー断層像>

Engineering Fracture Mechanics 216 (2019) 106503に準じた方法により、評点間距離0.7 mm、断面積0.6 × 0.6 mm²のトモグラフィー観察用微小試験片を用いて、アルミニウム合金材の試験片の引張試験を行った。

引張試験後の各実施例、各比較例および参考例1のアルミニウム合金材の試験片について、放射光ナノトモグラフィー断層像を撮影した。

走査電子顕微鏡で観察した、各アルミニウム合金材内部の仮想断面を図2(a) ~ (g)に示した。

引張試験後の比較例1のアルミニウム合金材(Std. : 第4元素Mなし)の破断面を図2(a)に示した。

引張試験後の比較例7のアルミニウム合金材（第4元素MがZr）の破断面を図2（b）に示した。

引張試験後の比較例8のアルミニウム合金材（第4元素MがCr）の破断面を図2（c）に示した。

引張試験後の実施例3のアルミニウム合金材（第4元素MがSc）の破断面を図2（d）に示した。

引張試験後の実施例4のアルミニウム合金材（第4元素MがMn）の破断面を図2（e）に示した。

引張試験後の実施例1のアルミニウム合金材（第4元素MがTi）の破断面を図2（f）に示した。

引張試験後の比較例6のアルミニウム合金材（第4元素MがNi）の破断面を図2（g）に示した。

その他の各実施例、各比較例および参考例1については図示を省略する。

[0042] <引張試験後の破断面上の水素脆化破面率>

図2（a）～（g）ならびに不図示のその他の各実施例、各比較例および参考例1の結果より、引張試験後の各実施例、各比較例および参考例1のアルミニウム合金材の破断面上における水素脆性破壊（擬へき開破壊および粒界破壊）の面積率（水素脆化破面率ともいう）を画像計測して求めた。得られた結果を図3に記載した。なお、水素脆化破面率は少ないほど好ましい。

図3より、実施例1～5のアルミニウム合金材の水素脆化防止剤は、アルミニウム合金材の擬へき開破壊を効果的に防止ないし抑制でき、アルミニウム合金材の水素脆化防止剤として極めて有効であることがわかった。

さらに図3より、本発明の好ましい態様によれば、本発明のアルミニウム合金材の水素脆化防止剤は、アルミニウム合金材の粒界破壊も効果的に防止ないし抑制でき、アルミニウム合金材の水素脆化破面率（粒界破壊および擬へき開破壊）を改善できることがわかった。

[0043] <引張試験後の絞り>

無負荷段階（引張前）および破断後の試験片をトモグラフィー観察し、そ

の断面積を画像解析により求めることで、引張試験後の各実施例、各比較例および参考例1のアルミニウム合金材の絞りを求めた。得られた結果を図4に記載した。なお、一般的に、絞りは高いほど好ましい。

図4より、本発明の好ましい態様によれば、本発明のアルミニウム合金材の水素脆化防止剤は、アルミニウム合金材の絞りを改善できることがわかった。

[0044] <元素添加により形成される粒子の結晶構造>

元素添加により形成される粒子の結晶構造（第一原理計算モデル）とその水素トラップサイトを図5（a）～（c）に示した。

実施例3（第4元素MがSc）で形成される Al_3Sc 粒子の結晶構造とその水素トラップサイトを図5（a）に示した。

実施例1（第4元素MがTi）で形成される Al_3Ti 粒子の結晶構造とその水素トラップサイトを図5（b）に示した。

実施例4（第4元素MがMn）で形成される Al_6Mn 粒子の結晶構造とその水素トラップサイトを図5（c）に示した。

その他の各実施例、各比較例および参考例1については図示を省略する。

図5（a）～（c）より、それぞれの第二相粒子の内部には、Hを強くトラップできる水素トラップサイトがあることが確認できる。

一方、後掲の表3によれば、 Al_9Mn_4 粒子、 $Al_{12}Mn_3Si$ 粒子および $Al_{31}Mn_6Cu_2$ 粒子を第二相粒子として材料内部に含有させると、その水素トラップエネルギーはそれぞれ 0.785 eV/atom 、 0.656 eV/atom および 0.883 eV/atom となり、いずれも整合析出物界面の 0.35 eV/atom および半整合析出物界面の 0.55 eV/atom より高くなる。後掲の図7に示された粒子内部の水素トラップエネルギーと擬へき開破壊面積率との正の相関より、 Al_9Mn_4 粒子、 $Al_{12}Mn_3Si$ 粒子および $Al_{31}Mn_6Cu_2$ 粒子を第二相粒子として材料内部に含有させる場合もアルミニウム合金材の擬へき開破壊を効果的に防止ないし抑制できると予測でき、これらの粒子もアルミニウム合金材の水素脆化防止剤とし

て有効であると考えられる。これらの粒子に関し、 Al_9Mn_4 粒子の結晶構造の模式図を図5 (d) に、 $Al_{12}Mn_3Si$ 粒子の結晶構造の模式図を図5 (e) に、 $Al_{31}Mn_6Cu_2$ 粒子の結晶構造の模式図を図5 (f) に示した。

[0045] <水素の分配状態の解析>

各実施例、各比較例および参考例1のアルミニウム合金材について、マイクロ組織、特に粒界 (GB)、整合析出物界面 (η_1 , coherent (max))、半整合析出物 (η_2 , semi-coherent) の水素量などを、計算プロセスにより求めた。

第一原理計算により、アルミニウム合金材中の各マイクロ組織の水素トラップエネルギーを計算した結果と、金属間化合物粒子 (IMC particle) の望ましい水素トラップエネルギーを図6に示した。図6中、紙面上から順に、らせん転位 (Screw disl.)、刃状転位 (Edge disl.)、粒界 (GB)、空孔 (Vacancy)、整合析出物界面 (η_1 , coherent (max))、半整合析出物界面 (η_2 , semi-coherent)、金属間化合物粒子 (IMC particle)、ポア表面 (Pore (surface H))、ポア内分子状水素 (Pore (H_2)) を表す。

図6より、水素脆性の制御において熱処理や圧延による組織制御が、析出物への水素トラップの抑制、すなわち擬へき開破壊の抑制に効果的ではないことがわかった。析出物と水素の結合エネルギーは、ポアに次いで高く、水素のトラップサイト密度も高いことがわかった。水素分配制御に基づく擬へき開破壊の抑制のためには、水素との結合エネルギーが析出物よりも高く、トラップサイト密度も十分に高いサイトを材料中に設ける必要があることがわかった。図6より、金属間化合物粒子 (IMC particle) の水素トラップエネルギーは、少なくとも整合析出物界面 (η_1 , coherent) の 0.35 eV/atom より高いことが必要である。

さらに、本発明の好ましい態様では、金属間化合物粒子 (IMC par

article) の水素トラップエネルギーは、半整合析出物界面 (η_2 、semi-coherent) の 0.55 eV/atom よりも高いことが好ましい。第一原理計算により、水素トラップによる η/Al 界面の分離を計算した。その結果、半整合析出物界面 (η_2 、semi-coherent) に水素が濃化すると、界面が半自発的に剥離し、これが水素脆化の起点の一つになることがわかった。なお、この結果は、アルミニウム合金材の中の水素脆化の新規メカニズムである。

[0046] アルミニウム合金材中の水素の分配状態を解析した。

下記の関係の式 1～式 3 に基づき、第一原理計算で求めた水素トラップエネルギーを用いて、熱平衡状態下の水素の分配状態を計算した。具体的な計算は、Engineering Fracture Mechanics 216 (2019) 106503 に準じた方法で行った。

[0047] [数1]

式 1：熱平衡

$$\frac{\text{占有率 (トラップサイト)} \theta_{Ti}}{1 - \theta_{Ti}} = \theta_L \exp\left(\frac{\text{結合} E_{bi}}{RT}\right)$$

↑
占有率(格子間)

[0048] [数2]

式 2：トラップサイトへの水素分配

$$C_H^T = \theta_L N_L + \sum \theta_{Ti} N_{Ti} + 2N_A \frac{4\gamma V}{dRT}$$

↑
トラップサイト密度 (格子間)

↑
トラップサイト密度 (トラップサイト)

↓
表面E

↑
ポア表面のH

[0049]

[数3]

式3：吸着水素によるポアの表面E（表面エネルギー）の低下

$$Y = Y_0 - \underbrace{\left(E_s + RT \ln(\theta_s) \right)}_{\text{表面E}} \underbrace{\frac{N_s \theta_s}{N_A A}}_{\text{結合Eと格子間水素の化学ポテンシャル}} + \underbrace{\frac{N_s}{N_A A} RT \{ \theta_s \ln(\theta_s) + (1 - \theta_s) \ln(1 - \theta_s) \}}_{\text{吸着水素の配置エントロピー}}$$

[0050] 粒子内部の水素トラップエネルギー計算結果を下記表3に示した。

[0051]

[表3]

No	粒子	粒子内部の 最大トラップ エネルギー	備考
		eV/atom	
1	Al ₂ Cu	-0.23	
2	Mg ₂ Si	-0.2	
3	Al ₃ Cr	-0.13	
4	Al ₃ Fe	-0.02	
5	Al ₃ V	-0.014	
6	MgZn ₂	0.08	
7	Al ₃ Zr	0.12	
8	Al ₆ Fe	0.143	
9	Al ₃ Ni	0.17	
10	Al ₄ Ca	0.217	
11	Al ₂ CuMg	0.218	
12	Al ₃ Nb	0.229	
13	Al ₂₀ Cu ₂ Mn ₃ (Al ₃ Cu ₃ Mn ₅)	0.243	
14	Al ₄ Sr	0.278	
15	Al ₁₅ Mg ₃ Mn ₂	0.289	
16	Al ₁₂ Mo	0.362	
17	Al ₁₀ Fe ₃ Si	0.384	
18	Al ₁₈ Cr ₂ Mg ₃	0.368	
19	Al ₂ W	0.378	
20	Mg ₃ (TiAl ₉) ₂	0.448	
21	Al ₃ Co ₂	0.465	実施例2
22	Al ₆ Mn	0.485	実施例4
23	Al ₃ Y	0.524	
24	Al ₃ Ti	0.555	実施例1
25	Al ₇ Cu ₂ Fe	0.56	
26	Al ₃ Sc	0.602	実施例3
27	Al ₂ Ca	0.611	
28	Al ₇ Cr (Cr ₇ Al ₂₅)	0.637	
29	Al ₁₂ Mn ₃ Si	0.658	
30	Al ₃ Mn ₂	0.765	
31	Al ₁₁ Mn ₃ Zn ₂	0.889	
32	Al ₃ Mn ₃ Cu ₂	0.883	
33	Al ₂ Ca	0.611	
34	Sn	1.49	実施例5

[0052] 表3より、実施例1～5のアルミニウム合金材の水素脆化防止剤を第二相

粒子として材料内部に含有させると、その水素トラップエネルギーが整合析出物界面 (η_1 , coherent) の 0.35 eV/atom より高くなることがわかった。

さらに本発明の好ましい態様の実施例 1、3 または 5 のアルミニウム合金材の水素脆化防止剤を第二相粒子として材料内部に含有させると、その水素トラップエネルギーが半整合析出物界面 (η_2 , semi-coherent) の 0.55 eV/atom よりも高くなることがわかった。

[0053] <水素トラップエネルギーと、引張試験後の破断面上の擬へき開破面率>

粒子内部の最大の水素トラップエネルギー (Maximum trap energy; E_{IMC}) と、擬へき開破壊面積率 (Area fraction of QCF; A_{QCF}) の関係を図 7 に示した。図 7 中、QCF は擬へき開破壊 (Quasi-cleavage crack) を意味する。

図 7 により、粒子内部の水素トラップエネルギーと、擬へき開破壊面積率には、正の相関があることが読み取れた。引張試験後の破断面上の水素脆化防止をできることがわかった。

以上より、実施例 1～5 のアルミニウム合金材の水素脆化防止剤を第二相粒子として材料内部に含有させると、水素脆化を低減できることがわかった。また、実施例 1～4 のアルミニウム合金材の水素脆化防止剤は、アルミニウム合金材の内部に、ミクロンオーダーで、高密度、かつ分散して含有されることがわかった。

実施例 1～5 のアルミニウム合金材の水素脆化防止剤はアルミニウム合金材の擬へき開破壊を効果的に防止ないし抑制でき、好ましくは粒界破壊も防止ないし抑制でき、アルミニウム合金材の水素脆化防止剤として極めて有効であることがわかった。

[0054] [Al₃Y 粒子、Al₂Ca 粒子および Al₇Cr 粒子を用いる例]

一方、表 3 によれば、Al₃Y 粒子、Al₂Ca 粒子または Al₇Cr 粒子を第二相粒子として材料内部に含有させると、その水素トラップエネルギーが整合析出物界面の 0.35 eV/atom より高くなる。特に Al₇Cr 粒子

または Al_2Ca 粒子を第二相粒子として材料内部に含有させると、その水素トラップエネルギーが半整合析出物界面の $0.55 eV/atom$ より高くなる。図7に示された粒子内部の水素トラップエネルギーと擬へき開破壊面積率との正の相関より、 Al_3Y 粒子、 Al_7Cr 粒子または Al_2Ca 粒子を第二相粒子として材料内部に含有させる場合もアルミニウム合金材の擬へき開破壊を効果的に防止ないし抑制できると予測でき、これらの粒子もアルミニウム合金材の水素脆化防止剤として有効であると考えられる。

これらの粒子に関し、 Al_3Y 粒子の結晶構造（第一原理計算モデル）とその水素トラップサイトを図8（a）に、 Al_2Ca 粒子の結晶構造とその水素トラップサイトを図8（b）に、 Al_7Cr 粒子の結晶構造とその水素トラップサイトを図8（c）に示した。図8（a）～（c）より、それぞれの第二相粒子の内部には、Hを強くトラップできる水素トラップサイトがあることが確認できる。

なお、図7中の比較例8のアルミニウム合金材（第4元素MがCr）の結果は、比較例8では Al_7Cr 粒子よりも、 Al_3Cr 粒子（水素トラップエネルギーが $-0.13 eV/atom$ ）が多く材料内部に含有したためと考えられる。

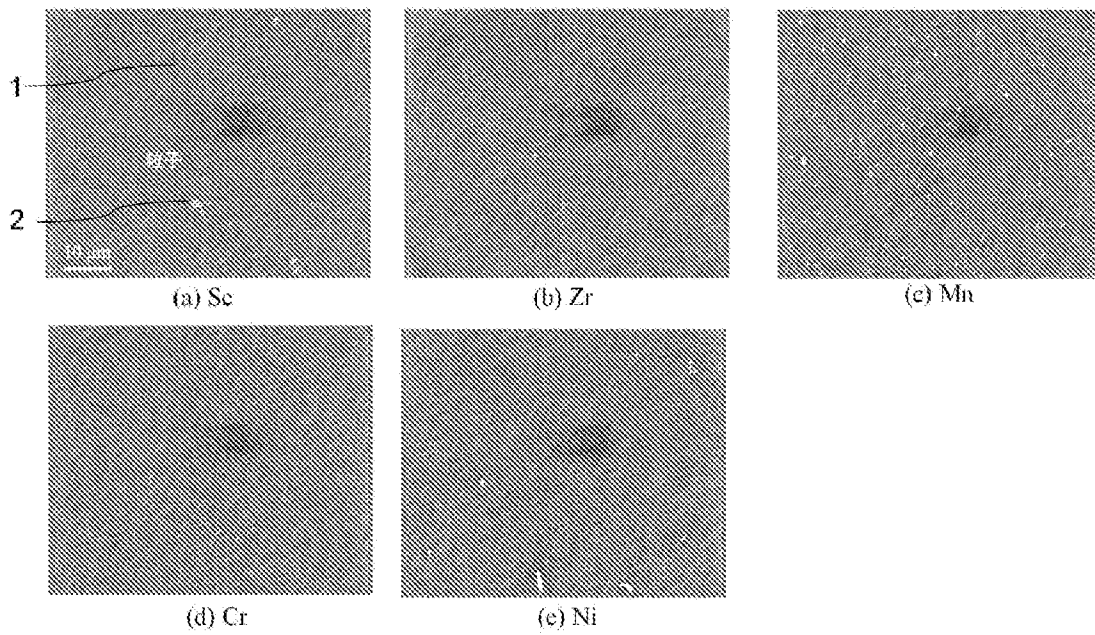
符号の説明

- [0055] 1 アルミニウム母相
2 粒子

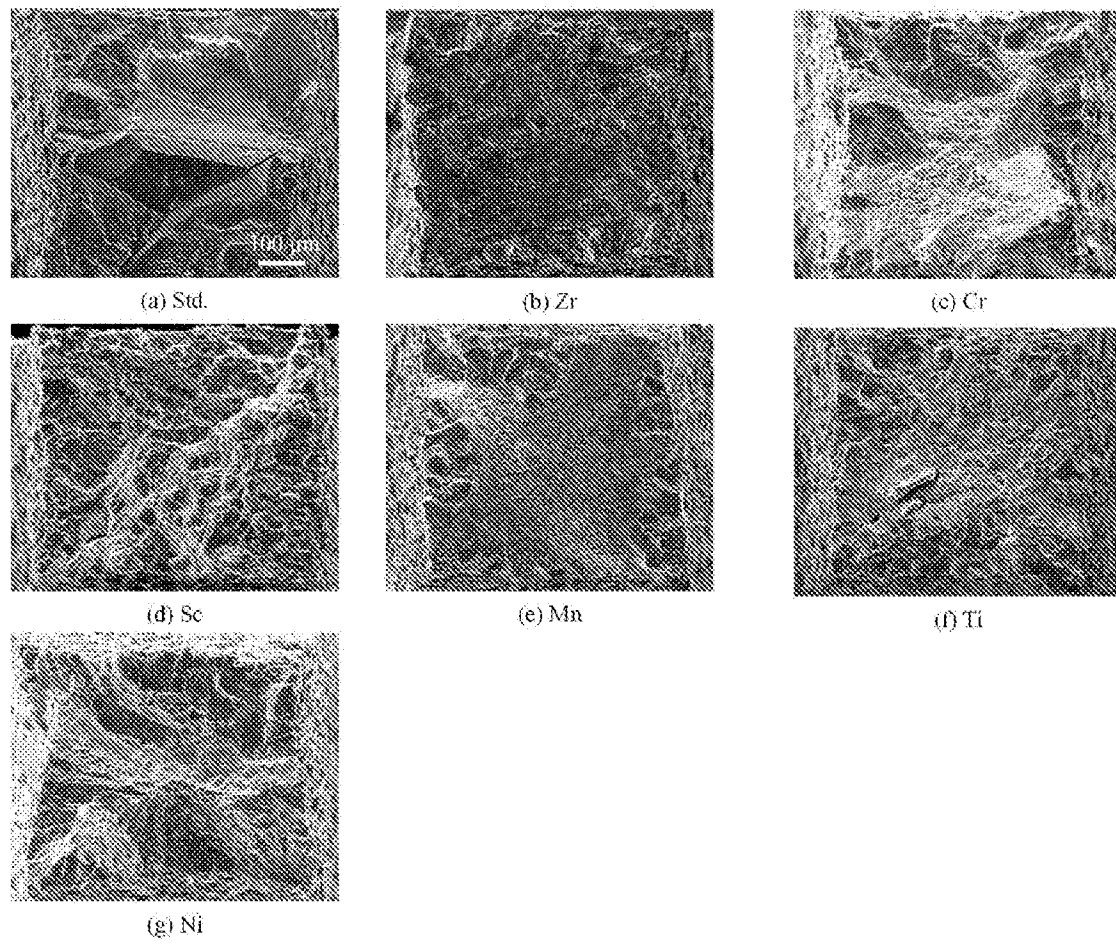
請求の範囲

- [請求項1] アルミニウム合金材の水素脆化を防止でき、
前記アルミニウム合金材の内部に第二相粒子として含有させる用途であるアルミニウム合金材の水素脆化防止剤であって、
前記第二相粒子が、Sn粒子、 $Al_{11}Mn_3Zn_2$ 粒子、 Al_9Co_2 粒子、 Al_6Mn 粒子、 Al_3Y 粒子、 Al_3Ti 粒子、 Al_3Sc 粒子、 Al_2Ca 粒子、 Al_7Cr 粒子、 Al_9Mn_4 粒子、 $Al_{12}Mn_3Si$ 粒子および $Al_{31}Mn_6Cu_2$ 粒子のうち少なくとも1種類を含む、アルミニウム合金材の水素脆化防止剤。
- [請求項2] 前記アルミニウム合金材が、ZnおよびMgを少なくとも含む、請求項1に記載のアルミニウム合金材の水素脆化防止剤。
- [請求項3] 前記第二相粒子が、Sn粒子、 $Al_{11}Mn_3Zn_2$ 粒子、 Al_9Co_2 粒子、 Al_6Mn 粒子、 Al_3Ti 粒子、 Al_3Sc 粒子、 Al_9Mn_4 粒子、 $Al_{12}Mn_3Si$ 粒子および $Al_{31}Mn_6Cu_2$ 粒子のうち少なくとも1種類を含む、請求項1または2に記載のアルミニウム合金材の水素脆化防止剤。
- [請求項4] 前記第二相粒子が、Sn粒子、 $Al_{11}Mn_3Zn_2$ 粒子、 Al_3Ti 粒子、 Al_3Sc 粒子、 Al_9Mn_4 粒子、 $Al_{12}Mn_3Si$ 粒子および $Al_{31}Mn_6Cu_2$ 粒子のうち少なくとも1種類を含む、請求項1～3のいずれか一項に記載のアルミニウム合金材の水素脆化防止剤。
- [請求項5] 前記第二相粒子の体積率が0.05～10.0%である、請求項1～4のいずれか一項に記載のアルミニウム合金材の水素脆化防止剤。
- [請求項6] 前記第二相粒子の平均粒子径が0.1～20 μm である、請求項1～5のいずれか一項に記載のアルミニウム合金材の水素脆化防止剤。

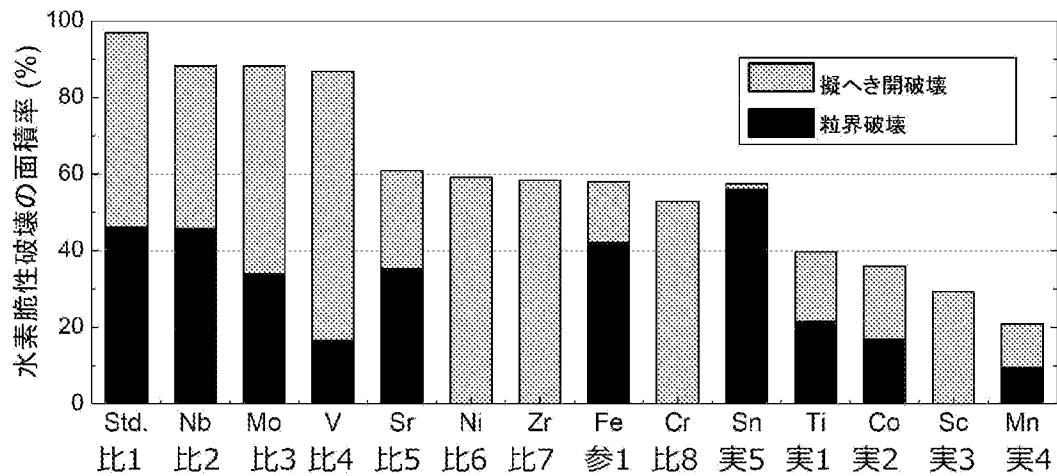
[図1]



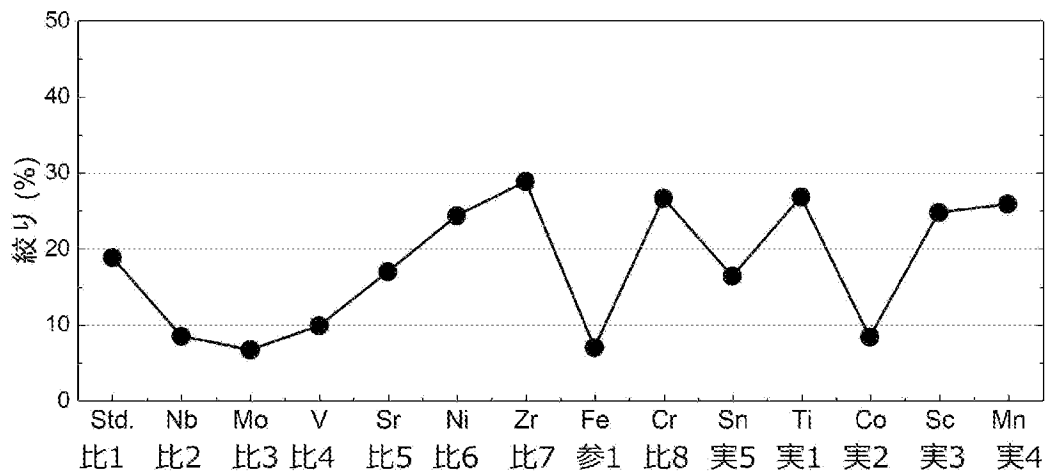
[図2]



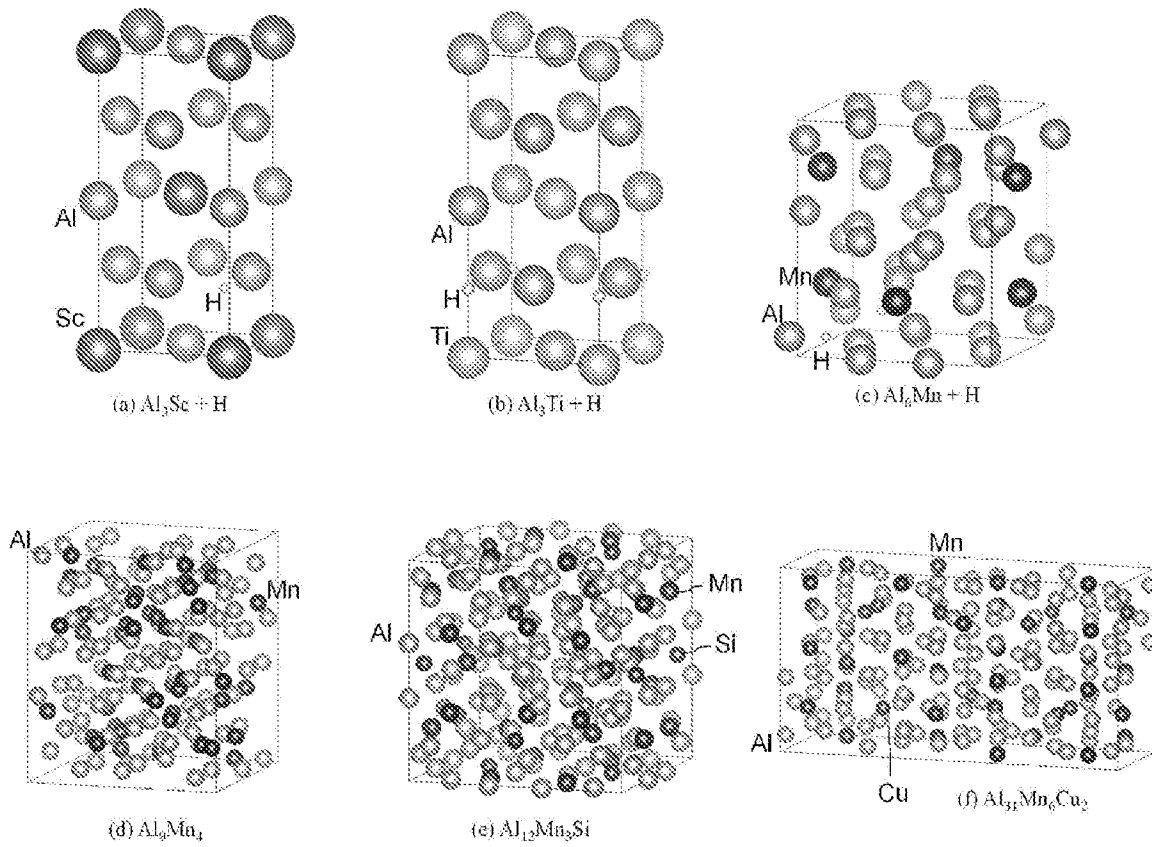
[図3]



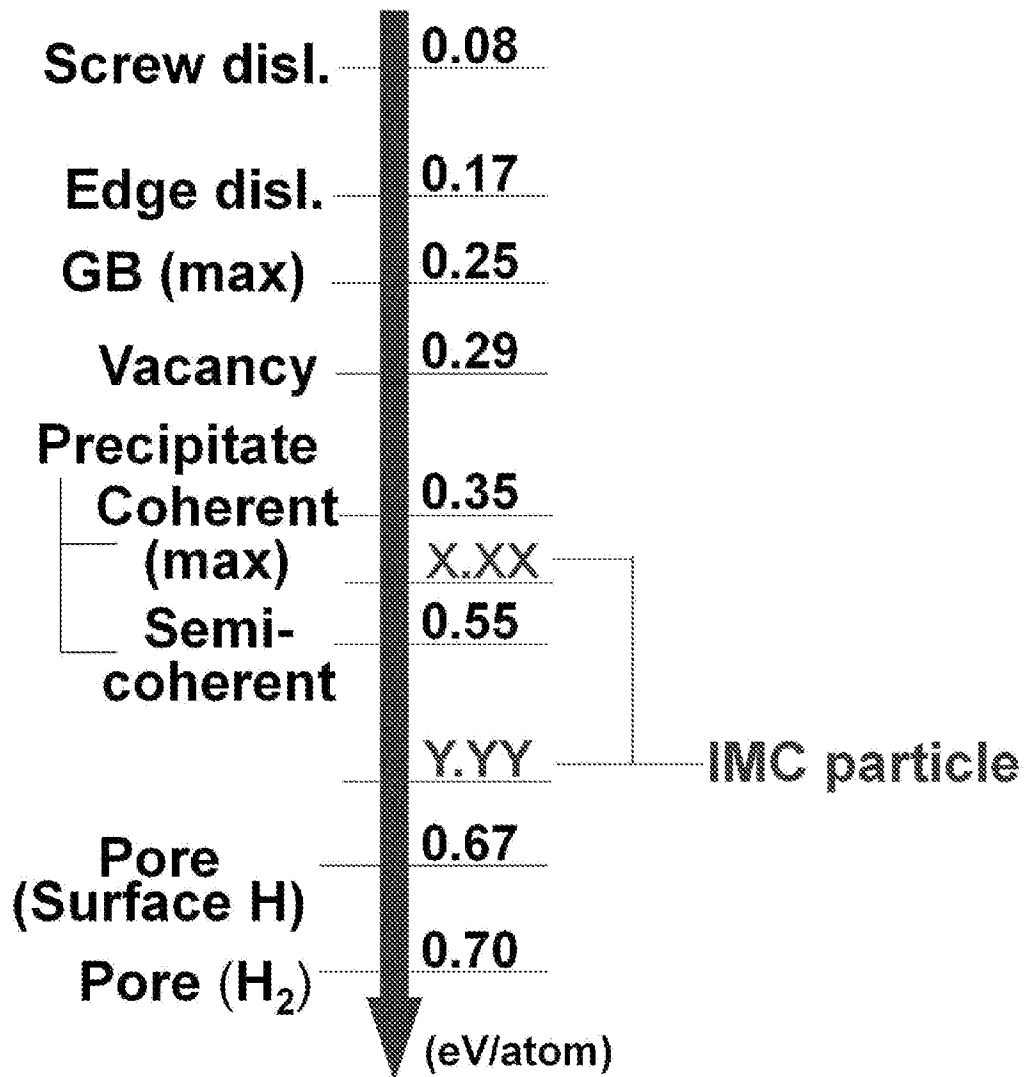
[図4]



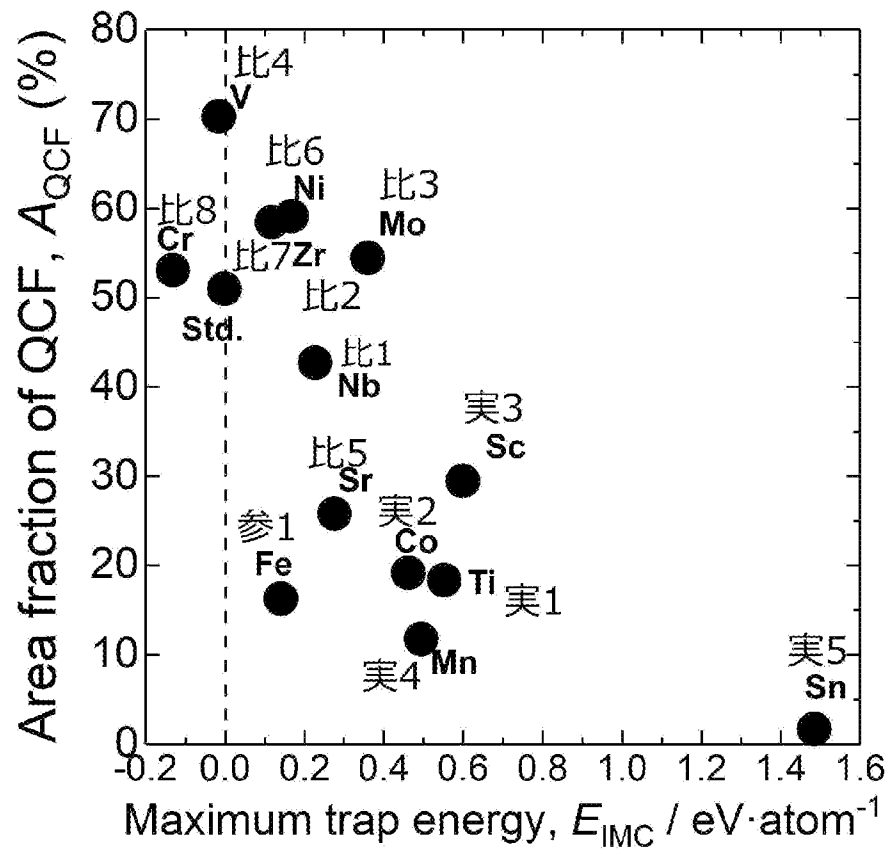
[図5]



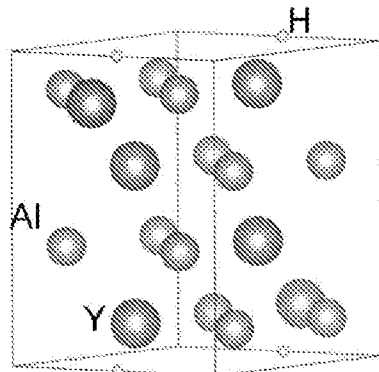
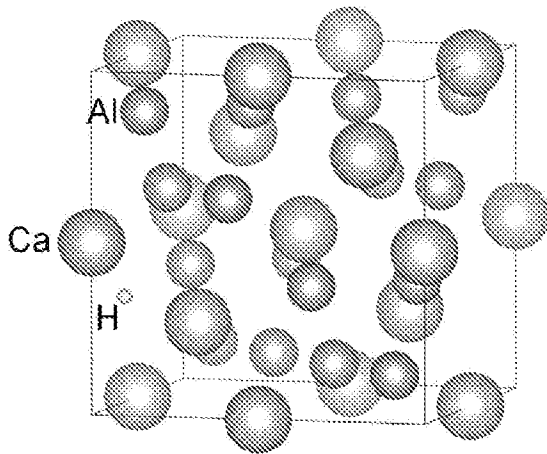
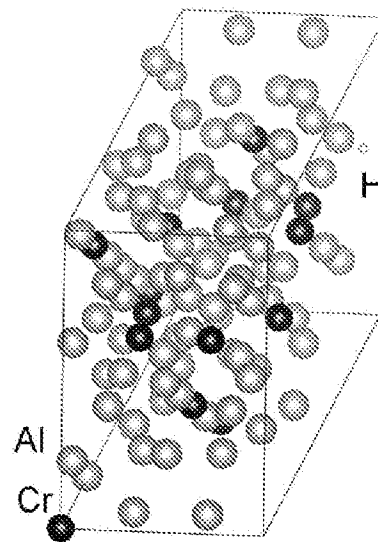
[図6]



[図7]



[図8]

(a) $\text{Al}_3\text{Y} + \text{H}$ (b) $\text{Al}_2\text{Ca} + \text{H}$ (c) $\text{Al}_7\text{Cr}(\text{Cr}_7\text{Al}_{45}) + \text{H}$

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/024630

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<p>C22C 1/02(2006.01)i; B22F 1/00(2022.01)i; C22C 21/00(2006.01)i; C22C 21/10(2006.01)n; C22F 1/00(2006.01)n; C22F 1/053(2006.01)n FI: C22C1/02 503J; B22F1/00 N; B22F1/00 R; C22C21/00 L; C22C21/00 N; C22C21/10; C22F1/00 681; C22F1/00 691B; C22F1/00 691C; C22F1/053</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C22C1/02; B22F1/00; C22C21/00; C22C21/10; C22F1/00; C22F1/053		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
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.
X	JP 2009-221566 A (KOBE STEEL, LTD.) 01 October 2009 (2009-10-01) claims, paragraphs [0010], [0013], [0017], [0023], [0024], [0034]-[0039], [0048]-[0055], tables 1, 2	1-6
X	JP 2011-214149 A (KOBE STEEL, LTD.) 27 October 2011 (2011-10-27) claims, paragraphs [0013]-[0018], [0026]-[0045], [0051]-[0062], [0065]-[0080], tables 1, 2	1-6
X	JP 2006-336104 A (UNITED TECHNOL. CORP.) 14 December 2006 (2006-12-14) claims, paragraphs [0025], [0031], [0037]-[0039], [0059]-[0061]	1-6
X	JP 2020-84234 A (NIPPON LIGHT METAL CO., LTD.) 04 June 2020 (2020-06-04) claims, paragraphs [0032]-[0041], [0072]-[0082], [0094], table 1	1, 3-6
X	JP 2014-9398 A (UACJ CORP.) 20 January 2014 (2014-01-20) claims, paragraphs [0012], [0029]-[0037], [0054]-[0073], tables 1, 2	1, 3-6
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 12 July 2022		Date of mailing of the international search report 26 July 2022
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/024630

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2009-197249 A (FURUKAWA-SKY ALUMINUM CORP.) 03 September 2009 (2009-09-03) claims, paragraphs [0009], [0026], [0027], [0031], [0032], [0040]-[0054], [0060]-[0071], tables 1-1 to 4	1, 3-6
A	JP 62-188762 A (RES. INST. ELECTRIC MAGNETIC ALLOYS) 18 August 1987 (1987-08-18) entire text	1-6
A	JP 2016-204712 A (UACJ CORP.) 08 December 2016 (2016-12-08) entire text	1-6
A	JP 2010-126741 A (NISSAN MOTOR CO., LTD.) 10 June 2010 (2010-06-10) entire text	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/024630

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2009-221566	A 01 October 2009	(Family: none)	
JP 2011-214149	A 27 October 2011	US 2013/0164170 A1 claims, paragraphs [0017]- [0022], [0030]-[0049], [0055]- [0068], [0071]-[0084], tables 1, 2 WO 2011/115202 A1 EP 2548984 A1 CN 102812141 A KR 10-2012-0123711 A	
JP 2006-336104	A 14 December 2006	US 2006/0269437 A1 claims, paragraphs [0054], [0060], [0066]-[0068], [0088], [0089] EP 1728881 A2 CN 1873035 A	
JP 2020-84234	A 04 June 2020	(Family: none)	
JP 2014-9398	A 20 January 2014	(Family: none)	
JP 2009-197249	A 03 September 2009	(Family: none)	
JP 62-188762	A 18 August 1987	(Family: none)	
JP 2016-204712	A 08 December 2016	(Family: none)	
JP 2010-126741	A 10 June 2010	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>C22C 1/02(2006.01)i; B22F 1/00(2022.01)i; C22C 21/00(2006.01)i; C22C 21/10(2006.01)n; C22F 1/00(2006.01)n; C22F 1/053(2006.01)n FI: C22C1/02 503J; B22F1/00 N; B22F1/00 R; C22C21/00 L; C22C21/00 N; C22C21/10; C22F1/00 681; C22F1/00 691B; C22F1/00 691C; C22F1/053</p>																				
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>C22C1/02; B22F1/00; C22C21/00; C22C21/10; C22F1/00; C22F1/053</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2022年</td> </tr> </table> <p>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）</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年										
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																			
日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年																			
日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年																			
日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年																			
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2009-221566 A (株式会社神戸製鋼所) 01.10.2009 (2009 - 10 - 01) 特許請求の範囲, 段落0010, 0013, 0017, 0023-0024, 0034-0039, 0048-0055, 表1-2</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2011-214149 A (株式会社神戸製鋼所) 27.10.2011 (2011 - 10 - 27) 特許請求の範囲, 段落0013-0018, 0026-0045, 0051-0062, 0065-0080, 表1-2</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2006-336104 A (ユニテッド テクノロジーズ コーポレーション) 14.12.2006 (2006 - 12 - 14) 特許請求の範囲, 段落0025, 0031, 0037-0039, 0059-0061</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2020-84234 A (日本軽金属株式会社) 04.06.2020 (2020 - 06 - 04) 特許請求の範囲, 段落0032-0041, 0072-0082, 0094, 表1</td> <td>1,3-6</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2014-9398 A (株式会社UACJ) 20.01.2014 (2014 - 01 - 20) 特許請求の範囲, 段落0012, 0029-0037, 0054-0073, 表1-2</td> <td>1,3-6</td> </tr> </tbody> </table>			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	X	JP 2009-221566 A (株式会社神戸製鋼所) 01.10.2009 (2009 - 10 - 01) 特許請求の範囲, 段落0010, 0013, 0017, 0023-0024, 0034-0039, 0048-0055, 表1-2	1-6	X	JP 2011-214149 A (株式会社神戸製鋼所) 27.10.2011 (2011 - 10 - 27) 特許請求の範囲, 段落0013-0018, 0026-0045, 0051-0062, 0065-0080, 表1-2	1-6	X	JP 2006-336104 A (ユニテッド テクノロジーズ コーポレーション) 14.12.2006 (2006 - 12 - 14) 特許請求の範囲, 段落0025, 0031, 0037-0039, 0059-0061	1-6	X	JP 2020-84234 A (日本軽金属株式会社) 04.06.2020 (2020 - 06 - 04) 特許請求の範囲, 段落0032-0041, 0072-0082, 0094, 表1	1,3-6	X	JP 2014-9398 A (株式会社UACJ) 20.01.2014 (2014 - 01 - 20) 特許請求の範囲, 段落0012, 0029-0037, 0054-0073, 表1-2	1,3-6
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																		
X	JP 2009-221566 A (株式会社神戸製鋼所) 01.10.2009 (2009 - 10 - 01) 特許請求の範囲, 段落0010, 0013, 0017, 0023-0024, 0034-0039, 0048-0055, 表1-2	1-6																		
X	JP 2011-214149 A (株式会社神戸製鋼所) 27.10.2011 (2011 - 10 - 27) 特許請求の範囲, 段落0013-0018, 0026-0045, 0051-0062, 0065-0080, 表1-2	1-6																		
X	JP 2006-336104 A (ユニテッド テクノロジーズ コーポレーション) 14.12.2006 (2006 - 12 - 14) 特許請求の範囲, 段落0025, 0031, 0037-0039, 0059-0061	1-6																		
X	JP 2020-84234 A (日本軽金属株式会社) 04.06.2020 (2020 - 06 - 04) 特許請求の範囲, 段落0032-0041, 0072-0082, 0094, 表1	1,3-6																		
X	JP 2014-9398 A (株式会社UACJ) 20.01.2014 (2014 - 01 - 20) 特許請求の範囲, 段落0012, 0029-0037, 0054-0073, 表1-2	1,3-6																		
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>																				
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</p> <p>“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</p> <p>“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）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“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</p> <p>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” 同一パテントファミリー文献</p>																				
<p>国際調査を完了した日</p> <p>12.07.2022</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>26.07.2022</p>																			
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>岡田 隆介 4E 3442</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3425</p>																			

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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
X	JP 2009-197249 A (古河スカイ株式会社) 03.09.2009 (2009 - 09 - 03) 特許請求の範囲, 段落0009, 0026-0027, 0031-0032, 0040-0054, 0060-0071, 表 1-1 - 表4	1,3-6
A	JP 62-188762 A (財団法人 電気磁気材料研究所) 18.08.1987 (1987 - 08 - 18) 全文	1-6
A	JP 2016-204712 A (株式会社UACJ) 08.12.2016 (2016 - 12 - 08) 全文	1-6
A	JP 2010-126741 A (日産自動車株式会社) 10.06.2010 (2010 - 06 - 10) 全文	1-6

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/024630

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2009-221566 A	01.10.2009	(ファミリーなし)	
JP 2011-214149 A	27.10.2011	US 2013/0164170 A1 特許請求の範囲, 段落 0017-0022, 0030-0049, 0055-0068, 0071-0084, 表 1-2 WO 2011/115202 A1 EP 2548984 A1 CN 102812141 A KR 10-2012-0123711 A	
JP 2006-336104 A	14.12.2006	US 2006/0269437 A1 特許請求の範囲, 段落 0054, 0060, 0066-0068, 0088-0089 EP 1728881 A2 CN 1873035 A	
JP 2020-84234 A	04.06.2020	(ファミリーなし)	
JP 2014-9398 A	20.01.2014	(ファミリーなし)	
JP 2009-197249 A	03.09.2009	(ファミリーなし)	
JP 62-188762 A	18.08.1987	(ファミリーなし)	
JP 2016-204712 A	08.12.2016	(ファミリーなし)	
JP 2010-126741 A	10.06.2010	(ファミリーなし)	