(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
2017年11月23日(23.11.2017)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2017/199564 A1

(51) 国際特許分類:
C25D 3/66 (2006.01) *C25C 3/06* (2006.01)
C22C 21/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2017/010405

(22) 国際出願日： 2017年3月15日(15.03.2017)

(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 2016-099501 2016年5月18日(18.05.2016) JP

(71) 出願人: 住友電気工業株式会社 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目５番３３号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 後藤 健吾(GOTO Kengo); 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目１番３号 住友電気工業株式会社大阪製作所内 Osaka (JP). 細江 晃久(HOSOE Akihisa); 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目１番３号 住友電気工業株式会社大阪製作所内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 中田 元己, 外(NAKATA Motomi et al.); 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目１番３号 住友電気工業株式会社内 Osaka (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, IR, IS, 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, 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, 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).

添付公開書類：
— 国際調査報告（条約第21条(3)）

WO 2017/199564 A1

(54) **Title:** ALUMINUM ALLOY AND ALUMINUM ALLOY MANUFACTURING METHOD

(54) 発明の名称： アルミニウム合金及びアルミニウム合金の製造方法

(57) **Abstract:** An aluminum alloy comprising 0.010 mass% to 8.0 mass% of at least one kind of additional element selected from a group consisting of Zr, Cu, Cr and Zn and comprising 0.01 mass% to 10.0 mass% of C.

(57) 要約： Ｚｒ、Ｃｕ、Ｃｒ及びＺｎからなる群より選択されるいずれか一種以上の添加元素を０．０１０質量％以上、８．０質量％以下含み、更に、Ｃを０．０１質量％以上、１０．０質量％以下含む、アルミニウム合金。

明　細　書

発明の名称 ： アルミニウム合金及びアルミニウム合金の製造方法

技術分野

[0001] 本発明はアルミニウム合金及びアルミニウム合金の製造方法に関する。

本出願は、２０１６年５月１８日出願の日本出願第２０１６－０９９５０１号に基づく優先権を主張し、前記日本出願に記載された全ての記載内容を援用するものである。

背景技術

[0002] アルミニウムは導電性、耐腐食性、軽量、無毒性など多くの優れた特徴を有しており、金属製品等へのめっきに広く利用されている。しかしながらアルミニウムは強度が低いため、構造材料などの強度が必要とされる用途で用いる場合には、ＣｕやＭｇ、Ｍｎなどの元素を添加して合金化する必要がある。

[0003] 例えば、特開２００９－０１９２２３号公報（特許文献１）には、Ｓｉを０．０５から１．０質量％、Ｆｅを０．０５から１．０質量％、Ｍｎを０．５から２．０質量％、Ｃｕを０．０５から０．５質量％含有し、残部がＡｌ及び不可避的不純物からなるアルミニウム合金板が記載されている。そして、特許文献１に記載のアルミニウム合金板は、冷延されたままの状態であり、マトリックスのＭｎ固溶量はＭｎ含有量の４０％以上で、２００℃における耐力が１３０ＭＰａ以上、引張強さが１４０ＭＰａ以上であるものとされている。

[0004] また、特開２００９－１９７３１８号公報（特許文献２）には、Ａｌ－Ｚｒ－Ｍｎ合金めっき浴について記載されている。特許文献２に記載のＡｌ－Ｚｒ－Ｍｎ合金めっき浴によれば、平滑で緻密なＡｌ－Ｚｒ－Ｍｎ合金めっき皮膜を得ることができる。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２００９－０１９２２３号公報

特許文献2：特開２００９－１９７３１８号公報

発明の概要

[0006] 本発明のアルミニウム合金は、Ｚｒ、Ｃｕ、Ｃｒ及びＺｎからなる群より選択されるいずれか一種以上の添加元素を０．０１０質量％以上、８．０質量％以下含み、更に、Ｃを０．０１質量％以上、１０．０質量％以下含む、アルミニウム合金である。

発明を実施するための形態

[0007] ［本開示が解決しようとする課題］

背景技術に記載のように従来から種々のアルミニウム合金が知られているが、いずれのアルミニウム合金も添加した元素の影響により耐食性が低下してしまう。また、アルミニウム合金を高温で熱処理すると、金属間化合物が形成されるため強度が低下してしまうという問題もある。このため従来のアルミニウム合金は高温域での使用が困難である。

[0008] アルミニウム合金は溶融塩を用いた電気めっきによって作製することも可能である。しかしながら、溶融塩を用いた電気めっきで作製したアルミニウム合金は、熱処理に対する特性に関して不明な点が多い。そこで本発明者等は溶融塩を用いた電気めっきによってＡｌ－Ｚｒ合金を作製し、熱処理に対する物性の変化を調査した。具体的には、$AlCl_3$－ＥＭＩＣイオン液体に、$ZrCl_4$を０．００１ｍｏｌ／Ｌから０．１ｍｏｌ／Ｌ添加し、電流密度が１ｍＡ／ｃｍ^{2}から１００ｍＡ／ｃｍ^{2}となるようにしてＡｌ－Ｚｒ合金を析出させた。そして、得られた合金箔について５００℃以上の熱処理を行ったところ、引張強さや電気抵抗率といった物性が著しく低下することが判明した。

[0009] ５００℃以上で熱処理した電解Ａｌ－Ｚｒ合金箔を詳細に観察したところ、断面にボイドが発生しており、また表面酸化が急激に進行していることが見出された。これは、５００℃以上でＡｌとＺｒの金属間化合物が析出する際、もともとアモルファスとして析出していたＡｌ－Ｚｒ合金相の体積変化

が大きく、ボイドとなり、その際に露出した金属間化合物相で酸化が進行しやすかったためと考えられる。このため電解Ａｌ－Ｚｒ合金箔も、高温耐性が低いのではないかと考えられる。

[0010] 本発明は、前記の問題点に鑑みて、高温で熱処理を行なった後でも引張り強さの低下が少ないアルミニウム合金を提供することを目的とする。

[0011] ［本開示の効果］

本発明によれば、高温で熱処理を行なった後でも引張り強さの低下が少ないアルミニウム合金を提供することができる。

[0012] ［本発明の実施形態の説明］

最初に本発明の実施態様を列記して説明する。

（１）本発明の一態様に係るアルミニウム合金は、Ｚｒ、Ｃｕ、Ｃｒ及びＺｎからなる群より選択されるいずれか一種以上の添加元素を０．０１０質量％以上、８．０質量％以下含み、更に、Ｃを０．０１質量％以上、１０．０質量％以下含む、アルミニウム合金、である。

前記（１）に記載の発明の態様によれば、高温で熱処理を行なっても引張り強さの低下が少ないアルミニウム合金を提供することができる。

[0013] （２）前記（１）に記載のアルミニウム合金は、熱処理を６００℃、１時間の条件で行なった場合に、前記熱処理の前後で引張強さの低下率が２０％以内であることが好ましい。

前記（２）に記載の発明の態様によれば、６００℃程度の高温で熱処理をした場合であっても、室温に戻した際の物性に殆ど変化がないアルミニウム合金を提供することができる。

[0014] （３）前記（１）又は前記（２）に記載のアルミニウム合金は、表面の算術平均粗さＲａが０．２０μｍ以下であることが好ましい。

前記（３）に記載の発明の態様によれば、表面が平滑なアルミニウム合金を提供することができる。

[0015] （４）前記（１）から前記（３）のいずれか一項に記載のアルミニウム合金は、厚さが３μｍ以上、４０μｍ以下の箔状であることが好ましい。

前記（４）に記載の発明の態様によれば、６００℃程度の高温で熱処理をした場合であっても、その熱処理の前後で引張強さの低下が少ないアルミニウム合金箔を提供することができる。

[0016] （５）前記（１）から前記（３）のいずれか一項に記載のアルミニウム合金は、三次元網目状構造を有することが好ましい。

前記（５）に記載の発明の態様によれば、６００℃程度の高温で熱処理をした場合であっても、その熱処理の前後で引張強さの低下が少ない、三次元網目状構造を有するアルミニウム合金を提供することができる。

[0017] （６）本発明の一態様に係るアルミニウム合金の製造方法は、

前記（１）に記載のアルミニウム合金を製造する方法であって、

溶融塩に、アルミニウムハロゲン化物と、Ｚｒ、Ｃｕ、Ｃｒ及びＺｎからなる群より選択されるいずれか一種以上の添加元素を含む添加元素含有化合物と、平滑化剤と、を添加した溶融塩浴を用いて溶融塩を用いた電気めっきを行なうことによって基材の表面にアルミニウム合金を電着させる電解工程を有し、

前記平滑化剤は、塩化１，１０－フェナントロリン一水和物、１，１０－フェナントロリン一水和物、及び１，１０－フェナントロリンからなる群より選択されるいずれか一種以上であり、

前記溶融塩における前記平滑化剤の濃度は、前記アルミニウム合金におけるＣの濃度が０．０１質量％以上、１０．０質量％以下となる濃度であるアルミニウム合金の製造方法、である。

前記（６）に記載の発明の態様によれば、高温で熱処理を行なってもその前後で引張り強さの低下が少ないアルミニウム合金を製造することが可能なアルミニウム合金の製造方法を提供することができる。

[0018] （７）前記（６）に記載のアルミニウム合金の製造方法は、前記基材の表面に電着したアルミニウム合金を、２５０℃以上、５００℃以下の温度で熱処理をする熱処理工程、を更に有することが好ましい。

前記（７）に記載の発明の態様によれば、高温での熱処理後に引張強さが

向上したアルミニウム合金を提供することができる。

[0019] （８）前記（６）又は前記（７）に記載のアルミニウム合金の製造方法は、

前記溶融塩が、

アルキルイミダゾリウムハロゲン化物、アルキルピリジニウムハロゲン化物及び尿素化合物からなる群より選択されるいずれか１種以上の溶融塩形成化合物を含み、

前記アルミニウムハロゲン化物と前記溶融塩形成化合物との混合比は、モル比で１：１から３：１の範囲にあることが好ましい。

前記（８）に記載の発明の態様によれば、比較的低温の溶融塩を用いて前記アルミニウム合金を製造することが可能である。

[0020] ［本発明の実施形態の詳細］

本発明の実施形態に係るアルミニウム合金及びその製造方法の具体例を、以下に説明する。なお、本発明はこれらの例示に限定されるものではなく、特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味及び範囲内での全ての変更が含まれることが意図される。

[0021] ＜アルミニウム合金＞

本発明の実施形態に係るアルミニウム合金は、Ｚｒ、Ｃｕ、Ｃｒ及びＺｎからなる群より選択されるいずれか一種以上の添加元素を０．０１０質量％以上、８．０質量％以下含み、更に、Ｃを０．０１質量％以上、１０．０質量％以下含む、アルミニウム合金である。

[0022] 前記アルミニウム合金は、Ｚｒ、Ｃｕ、Ｃｒ及びＺｎからなる群より選択されるいずれか一種以上の添加元素を含んでいるため、引張強さが単体のアルミニウムよりも向上している。アルミニウム合金における前記添加元素の含有率が０．０１０質量％未満であると引張強さの向上効果が得られない。また、前記添加元素の含有率が８．０質量％超であると、アルミニウム合金が脆くなってしまう。これらの観点から、アルミニウム合金における前記添加元素の含有率は、０．０５０質量％以上、５．０質量％以下であることがより好ましく、０．１質量％以上、４．０質量％以下であることが更に好ま

しい。

[0023] また、前記アルミニウム合金は炭素（Ｃ）を含んでいるため、高温で熱処理をした前後において引張強さの低下が少ない。アルミニウム合金におけるＣの含有率が０．０１質量％未満であると、６００℃程度の高温で熱処理をした後に引張強さの低下が著しくなってしまう。また、アルミニウム合金におけるＣの含有率が１０．０質量％超であると、被膜中にアモルファス部分が増加し、アルミニウム合金が脆くなってしまう。これらの観点から、アルミニウム合金におけるＣの含有率は、０．０５質量％以上、５．０質量％以下であることがより好ましく、０．２質量％以上、３．５質量％以下であることが更に好ましい。

なお、本発明の実施形態に係るアルミニウム合金において、炭素は単体として含まれていてもよいし、アルミニウムや前記添加元素との炭化物として含まれていてもよい。

[0024] アルミニウム合金において、Ｚｒはアルミニウムと合金化することで、導電率を損なうことなく再結晶温度を上昇させることができる。Ｃｕはアルミニウムと合金化することで、ジュラルミンとして知られるようにアルミニウムの強度を大幅に向上させることができる。Ｃｒはアルミニウムと合金化することで、耐摩耗性等の耐久性を向上させることができる。ＺｎはＣｕと同様にアルミニウムの強度を大幅に向上させることができる。

[0025] 本発明の実施形態に係るアルミニウム合金はＣを含有していることにより、例えば、３５０℃、３時間の熱処理を行なうと、熱処理前の状態よりも引張強さが向上する傾向にある。更に、６００℃、１時間の条件で熱処理を行なった場合にも、前記熱処理の前後で引張強さの低下率を２０％以内にすることができる。このため、本発明の実施形態に係るアルミニウム合金は、６００℃程度の高温に曝されるような環境下においても利用が可能である。

前記アルミニウム多孔体を高温に曝される環境下において好ましく利用するという観点からは、６００℃、１時間の条件で熱処理を行なった場合の引張強さの低下率は小さければ小さいほど好ましい。このためには、前記添加

元素の種類とその含有率、およびＣの含有率を適宜調整すればよい。

アルミニウム合金の引張強さは引張試験機によって測定することができる。試験片の形状は、幅を２０ｍｍ、長さを１００ｍｍとし、掴み冶具で両端を掴んだ際のゲージ長（掴みしろを除いた長さ）を６０ｍｍとすればよい。

[0026] 本発明の実施形態に係るアルミニウム合金は、表面の算術平均粗さＲａが０．２０μｍ以下であることが好ましい。平滑なアルミニウム合金を得るという観点からは、算術平均粗さＲａは小さいほど好ましく、０．１５μｍ以下であることがより好ましく、０．１０μｍ以下であることが更に好ましい。

アルミニウム合金の算術平均粗さＲａは、レーザー顕微鏡によって測定することができる。

[0027] 本発明の実施形態に係るアルミニウム合金の形状は特に限定されるものではないが、例えば、厚さが３μｍ以上、４０μｍ以下の箔状であることが好ましい。これにより、リチウムイオン電池用の集電体の乾燥工程のように高温環境下に曝される用途においても引張強さの低下を抑制して好ましく用いることができる。

また、前記アルミニウム合金の形状は三次元網目状構造を有する多孔質形状であることも好ましい。この場合には、高温環境下において用いられる燃料電池の電極や、フィルター、触媒担持体などの用途においても引張強さの低下を抑制して好ましく用いることができる。

[0028] 本発明の実施形態に係るアルミニウム合金は、炭素を含まない従来のアルミニウム合金に比べて、耐酸化性も優れている。例えば、Ｚｒを４．０質量％含むＡｌ－Ｚｒ合金を６００℃で１時間の条件で熱処理すると茶色く変色してしまうが、Ｚｒを４．０質量％、Ｃを０．２質量％含むＡｌ－Ｚｒ－Ｃ合金の場合には、同条件で熱処理を行なっても茶色く変色せずに金属光沢を保つことができる。炭素を含んでいることにより、熱処理による合金相形成時の体積変化を抑制できるだけでなく、最表面に合金相が露出しなくなり、高温耐性が向上する。

[0029] ＜アルミニウム合金の製造方法＞

本発明の実施形態に係るアルミニウム合金の製造方法は、溶融塩にアルミニウムハロゲン化物と添加元素含有化合物と平滑化剤とを添加した溶融塩浴を用いて溶融塩電解を行なうことによって、基材の表面にアルミニウム合金を電着させる電解工程、を含むものである。また、前記アルミニウム合金の製造方法は、前記基材の表面に電着したアルミニウム合金を、２５０℃以上、５００℃以下の温度で熱処理をする熱処理工程を更に有することが好ましい。以下に、各工程及び各構成を詳述する。

[0030] －電解工程－

電解工程は溶融塩浴を用いて溶融塩電解を行なうことによって基材の表面にアルミニウム合金を電着させる工程である。

溶融塩浴中で基材の表面にアルミニウム合金を電着させるためには、例えば、溶融塩浴中に基材とアルミニウムとを対向させて配置し、基材を整流器の陰極側に、アルミニウムを陽極側に接続して両極間に電圧を印加すればよい。基材の表面に効率よくアルミニウムを電着させるためには、対向する面の面積が基材よりも大きいアルミニウムを用いることが好ましい。

溶融塩浴は、溶融塩に、アルミニウムハロゲン化物と、添加元素含有化合物と、平滑化剤とを添加したものであればよい。なお、溶融塩浴中には、不可避的不純物として他の成分を含んでいても構わないし、本発明の実施形態に係るアルミニウム合金の製造方法の効果を損なわない範囲において、意図的に他の成分を含有していても構わない。

[0031] 電解工程は電流密度が１０ｍＡ／ｃｍ^{2}以上、６０ｍＡ／ｃｍ^{2}以下となるようにして行なうことが好ましい。電流密度が前記範囲内にあることにより、より平滑性に優れたアルミニウム合金を得ることができる。前記電流密度は、２０ｍＡ／ｃｍ^{2}以上、５０ｍＡ／ｃｍ^{2}以下であることがより好ましく、３０ｍＡ／ｃｍ^{2}以上、４０ｍＡ／ｃｍ^{2}以下であることが更に好ましい。

[0032] また、電解工程において溶融塩浴の温度は使用する溶融塩浴の種類に応じて適宜調整すればよい。例えば、溶融塩浴として、アルキルイミダゾリウム

ハロゲン化物、アルキルピリジニウムハロゲン化物及び尿素化合物からなる群より選択されるいずれか１種以上の溶融塩形成化合物を使用する場合には、前記溶融塩浴の温度が１５℃以上、１１０℃以下となるように調整しながら電解工程を行うことが好ましい。溶融塩浴の温度を１５℃以上にすることにより、溶融塩浴の粘度を充分に低くすることができ、アルミニウム合金の電着効率を向上させることができる。また、溶融塩浴の温度を１１０℃以下にすることで、アルミニウムハロゲン化物の揮発を抑制することができる。前記溶融塩浴の温度は３０℃以上、８０℃以下であることがより好ましく、４０℃以上、７０℃以下であることが更に好ましい。

なお、電解工程においては、前記溶融塩浴は攪拌しても良いし、攪拌しなくても構わない。

[0033]（溶融塩）

溶融塩は、アルミニウムを溶融塩電解することが可能な公知の溶融塩を用いることができる。

例えば、塩化物系やフッ化物系の溶融塩を用いることができる。塩化物系の溶融塩としては、例えばＫＣｌ、ＮａＣｌ、$CaCl_2$、ＬｉＣｌ、ＲｂＣｌ、ＣｓＣｌ、$SrCl_2$、$BaCl_2$、$MgCl_2$や、これらの共晶塩などを用いることができる。またフッ化物系の溶融塩としては、例えばＬｉＦ、ＮａＦ、ＫＦ、ＲｂＦ、ＣｓＦ、MgF_2、CaF_2、SrF_2、BaF_2や、これらの共晶塩などを用いることができる。

前記の溶融塩のなかでも、安価で入手が容易という点からは、ＫＣｌ、ＮａＣｌ、$CaCl_2$を用いることが好ましい。

[0034] また、融点を低くするという観点からは、前記溶融塩は、アルキルイミダゾリウムハロゲン化物、アルキルピリジニウムハロゲン化物及び尿素化合物からなる群より選択されるいずれか１種以上の溶融塩形成化合物を含むものであることが好ましい。前記溶融塩形成化合物としては、アルミニウムハロゲン化物と混合した場合に１１０℃程度以下で溶融塩を形成するものを良好に用いることができる。

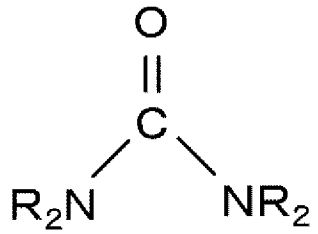
[0035] アルキルイミダゾリウムハロゲン化物としては、例えば、１，３位にアルキル基（炭素原子数１から５）を持つイミダゾリウムクロリド、１，２，３位にアルキル基（炭素原子数１から５）を持つイミダゾリウムクロリド、１，３位にアルキル基（炭素原子数１から５）を持つイミダゾリウムヨーシド等が挙げられる。

より具体的には、１－エチル－３－メチルイミダゾリウムクロリド（ＥＭＩＣ）、１－ブチル－３－メチルイミダゾリウムクロリド（ＢＭＩＣ）、１－メチル－３－プロピルイミダゾリウムクロリド（ＭＰＩＣ）等が挙げられるが、これらの中でも１－エチル－３－メチルイミダゾリウムクロリド（ＥＭＩＣ）を最も好ましく用いることができる。

[0036] アルキルピリジニウムハロゲン化物としては、例えば、１－ブチルピリジニウムクロリド（ＢＰＣ）、１－エチルピリジニウムクロリド（ＥＰＣ）、１－ブチル－３－メチルピリジニウムクロリド（ＢＭＰＣ）等が挙げられるが、これらの中でも１－ブチルピリジニウムクロリドが最も好ましい。

[0037] 尿素化合物は、尿素及びその誘導体を意味するものであり、例えば、下記式（１）で表される化合物を好ましく用いることができる。

[0038] [化1]



式（１）

但し、式（１）においてＲは、水素原子、炭素原子数が１個から６個のアルキル基、又はフェニル基であり、互いに同一であっても、異なっていてもよい。

前記尿素化合物は前記の中でも、尿素、ジメチル尿素を特に好ましく用いることができる。

[0039] 前記溶融塩形成化合物を用いる場合には、アルミニウムハロゲン化物と溶融塩形成化合物との混合比が、モル比で１：１から３：１の範囲になるようにすることで、前記基材の表面にアルミニウム合金を電着させるのに適した溶融塩浴となる。

[0040] （アルミニウムハロゲン化物）

前記アルミニウムハロゲン化物は、例えば、塩化アルミニウム（$AlCl_3$）、臭化アルミニウム（$AlBr_3$）、ヨウ化アルミニウム（AlI_3）等が挙げられるが、これらの中でも塩化アルミニウムが最も好ましい。

[0041] （添加元素含有化合物）

添加元素含有化合物は、目的となるアルミニウム合金に含まれる元素を含有する化合物であればよい。例えば、Ａｌ－Ｚｒ合金を製造する場合には$ZrCl_4$等を、Ａｌ－Ｃｕ合金を製造する場合には$CuCl_2$等を、Ａｌ－Ｃｒ合金を製造する場合には$CrCl_3$等を、Ａｌ－Ｚｎ合金を製造する場合には$ZnCl_2$等を用いることができる。

溶融塩への添加元素含有化合物の添加量は、アルミニウム合金が添加元素をどの程度含むようにするかに応じて適宜調整すればよい。例えば、溶融塩浴中における濃度が０．００１ｍｏｌ／Ｌ以上、０．１ｍｏｌ／Ｌ以下程度となるように溶融塩に添加元素含有化合物を添加すればよい。

[0042] （平滑化剤）

前記平滑化剤は、塩化１，１０－フェナントロリン一水和物、１，１０－フェナントロリン一水和物、及び１，１０－フェナントロリンからなる群より選択されるいずれか一種以上であればよい。これらの平滑化剤は、基材の表面に電着するアルミニウム合金中に取り込まれることで、本発明の実施形態に係るアルミニウム合金が含有する炭素源となる。また、基材の表面に電着するアルミニウム合金中に平滑化剤が取り込まれることにより、平滑で鏡面状のアルミニウム合金が得られる。

[0043] 溶融塩浴における平滑化剤の濃度は、基材の表面に電着するアルミニウム合金におけるＣの濃度が０．０１質量％以上、１０．０質量％以下となる濃

度にすればよく、用いる平滑化剤の種類に応じて適宜変更すればよい。

塩化１，１０－フェナントロリン一水和物を平滑化剤として用いる場合には、溶融塩浴中の濃度を０．０３ｇ／Ｌ以上、７．５ｇ／Ｌ以下とすることが好ましく、０．１ｇ／Ｌ以上、５．０ｇ／Ｌ以下にすることがより好ましく、０．３ｇ／Ｌ以上、１．５ｇ／Ｌ以下にすることが更に好ましい。

１，１０－フェナントロリン一水和物を平滑化剤として用いる場合には、溶融塩浴中の濃度を０．０５ｇ／Ｌ以上、７．５ｇ／Ｌ以下とすることが好ましく、０．１ｇ／Ｌ以上、２．０ｇ／Ｌ以下にすることがより好ましく、０．３ｇ／Ｌ以上、１．０ｇ／Ｌ以下にすることが更に好ましい。

１，１０－フェナントロリンを平滑化剤として用いる場合には、溶融塩浴中の濃度を０．１ｇ／Ｌ以上、１０ｇ／Ｌ以下とすることが好ましく、０．２５ｇ／Ｌ以上、７ｇ／Ｌ以下とすることがより好ましく、２．５ｇ／Ｌ以上、５ｇ／Ｌ以下とすることが更に好ましい。

[0044] （基材）

前記基材は表面にアルミニウム合金を形成する用途があるものであれば特に限定されるものではない。基材としては、例えば、銅板、鋼帯、銅線、鋼線、導電化処理を施した樹脂等を利用することができる。前記導電化処理を施した樹脂としては、例えば、ポリウレタン、メラミン樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレン等に導電化処理を施したものを利用することができる。

また、前記基材としての樹脂の形状はどのようなものでも構わないが、三次元網目状構造を有する樹脂成形体を用いることにより、最終的に、各種フィルター、触媒担体、電池用電極などの用途に優れた特性を発揮する三次元網目状構造を有するアルミニウム合金を作製することができる。また、不織布形状を有する樹脂を用いることによっても最終的に多孔質構造を有するアルミニウム合金を作製することができ、このようにして作製された不織布形状を有するアルミニウム合金も、各種フィルター、触媒担体、電池用電極などの用途に好ましく用いることができる。

[0045] －熱処理工程－

熱処理工程は、前記基材の表面に電着したアルミニウム合金を２５０℃以上、５００℃以下の温度で熱処理をする工程である。

電解工程において基材の表面に電着したアルミニウム合金は平滑化剤由来のＣを含むため、６００℃程度の条件で熱処理を行なっても引張強さの低下が少ないアルミニウム合金である。また、２５０℃以上、５００℃以下程度の環境下の場合には、寧ろ引張強さが向上する傾向にある。

[0046] 本発明の実施形態に係るアルミニウム合金の製造方法によれば、溶融塩電解における電流密度や温度を調整することで組織制御が可能であり、溶射アルミニウム合金に比べて緻密で微細な組織のアルミニウム合金を製造することができる。更に、６００℃程度の熱処理を行なっても金属光沢が失われない程に耐酸化性が向上したアルミニウム合金を得ることができる。

実施例

[0047] 以下、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、これらの実施例は例示であって、本発明のアルミニウム合金及びその製造方法はこれらに限定されるものではない。本発明の範囲は請求の範囲によって示され、請求の範囲と均等の意味及び範囲内でのすべての変更が含まれる。

[0048] ［実施例１］

－電解工程－

（溶融塩浴）

塩化アルミニウム（ＡｌＣｌ$_3$）と、１－エチル－３－メチルイミダゾリウムクロリド（ＥＭＩＣ）との混合比がモル比で２：１となるように混合して４５℃に加熱した。そして、ＺｒＣｌ$_4$を０．００２ｍｏｌ／Ｌ、塩化１，１０－フェナントロリン一水和物を０．３ｇ／Ｌとなるように添加して溶融塩浴１を作製した。

（基材）

基材として５．０ｃｍ×１２．０ｃｍ×０．３ｍｍｔのＳＵＳ箔を用意した。

（溶融塩電解）

前記で用意した溶融塩浴１を用いて、基材の表面にアルミニウムを電着させた。基材は整流器の陰極側に接続し、対極のアルミニウム板（純度９９．９９％）を陽極側に接続した。溶融塩浴１の温度は４５℃となるようにし、また、電流密度は３０ｍＡ／ｃｍ^{2}となるように制御した。

これにより基材の表面に、Ｚｒ及びＣを含有するアルミニウム合金が電着した。

（剥離）

基材の表面に電着したアルミニウム合金を剥離することによって、厚さが１５μｍのアルミニウム合金１を得た。

[0049] ［実施例２］

$ZrCl_4$の濃度を０．００５ｍｏｌ／Ｌとした以外は溶融塩浴１と同様にして溶融塩浴２を作製した。

そして、溶融塩浴２を用いた以外は実施例１と同様にしてアルミニウム合金２を得た。

[0050] ［実施例３］

$ZrCl_4$の濃度を０．０１２ｍｏｌ／Ｌとした以外は溶融塩浴１と同様にして溶融塩浴３を作製した。

そして、溶融塩浴３を用いた以外は実施例１と同様にしてアルミニウム合金３を得た。

[0051] ［実施例４］

$ZrCl_4$の替わりに$CuCl_2$を濃度が０．００２ｍｏｌ／Ｌとなるようにして用いた以外は溶融塩浴１と同様にして溶融塩浴４を作製した。

そして、溶融塩浴４を用いた以外は実施例１と同様にしてアルミニウム合金４を得た。

[0052] ［実施例５］

$CuCl_2$の濃度を０．００５ｍｏｌ／Ｌとした以外は溶融塩浴４と同様にして溶融塩浴５を作製した。

そして、溶融塩浴５を用いた以外は実施例１と同様にしてアルミニウム合

金５を得た。

[0053] ［実施例６］

ＣｕＣｌ$_2$の濃度を０．０１２ｍｏｌ／Ｌとした以外は溶融塩浴４と同様にして溶融塩浴６を作製した。

そして、溶融塩浴６を用いた以外は実施例１と同様にしてアルミニウム合金６を得た。

[0054] ［実施例７］

塩化１，１０－フェナントロリン一水和物の濃度を０．０５ｇ／Ｌとした以外は溶融塩浴２と同様にして溶融塩浴７を作製した。

そして、溶融塩浴７を用いた以外は実施例１と同様にしてアルミニウム合金７を得た。

[0055] ［実施例８］

塩化１，１０－フェナントロリン一水和物の濃度を１．５ｇ／Ｌとした以外は溶融塩浴２と同様にして溶融塩浴８を作製した。

そして、溶融塩浴８を用いた以外は実施例１と同様にしてアルミニウム合金８を得た。

[0056] ［比較例１］

ＺｒＣｌ$_4$の濃度を０．０００５ｍｏｌ／Ｌとした以外は溶融塩浴１と同様にして溶融塩浴９を作製した。

そして、溶融塩浴９を用いた以外は実施例１と同様にしてアルミニウム合金９を得た。

[0057] ［比較例２］

ＺｒＣｌ$_4$の濃度を０．０２１ｍｏｌ／Ｌとした以外は溶融塩浴１と同様にして溶融塩浴１０を作製した。

そして、溶融塩浴１０を用いた以外は実施例１と同様にしてアルミニウム合金１０を得た。

[0058] ［比較例３］

塩化１，１０－フェナントロリン一水和物の濃度を０．０１ｇ／Ｌとした

以外は溶融塩浴２と同様にして溶融塩浴１１を作製した。

そして、溶融塩浴１１を用いた以外は実施例１と同様にしてアルミニウム合金１１を得た。

[0059] ［比較例４］

塩化１，１０－フェナントロリン一水和物の濃度を２．５ｇ／Ｌとした以外は溶融塩浴２と同様にして溶融塩浴１２を作製した。

そして、溶融塩浴１２を用いた以外は実施例１と同様にしてアルミニウム合金１２を得た。

[0060] ［比較例５］

塩化１，１０－フェナントロリン一水和物を添加しなかった以外は溶融塩浴２と同様にして溶融塩浴１３を作製した。

そして、溶融塩浴１３を用いた以外は実施例１と同様にしてアルミニウム合金１３を得た。

[0061] ［比較例６］

塩化１，１０－フェナントロリン一水和物を添加しなかった以外は溶融塩浴５と同様にして溶融塩浴１４を作製した。

そして、溶融塩浴１４を用いた以外は実施例１と同様にしてアルミニウム合金１４を得た。

[0062] ［比較例７］

$ZrCl_4$を添加しなかった以外は溶融塩浴１と同様にして溶融塩浴１５を作製した。

そして、溶融塩浴１５を用いた以外は実施例１と同様にしてアルミニウムＡを得た。

[0063] ［比較例８］

$ZrCl_4$及び塩化１，１０－フェナントロリン一水和物を添加しなかった以外は溶融塩浴１と同様にして溶融塩浴１６を作製した。

そして、溶融塩浴１６を用いた以外は実施例１と同様にしてアルミニウムＢを得た。

[0064] －評価－

（含有元素の確認）

アルミニウム合金１から１４及びアルミニウムＡ、Ｂの組成をＩＣＰ発光分光分析法によって確認した。結果を表１に示す。

（熱処理による外観の変化）

アルミニウム合金１から１４及びアルミニウムＡ、Ｂについて、６００℃、１時間の熱処理を行い、その前後における外観の変化を目視により調べた。その結果を表１に示す。

（算術平均粗さＲａの測定）

アルミニウム合金１から１４及びアルミニウムＡ、Ｂの表面について、レーザー顕微鏡により算術平均粗さＲａを測定した。その結果を表１に示す。

（引張強さ）

アルミニウム合金１から１４及びアルミニウムＡ、Ｂを基材から剥離し引張試験により引張強さを測定した。試験片の形状は、幅２０ｍｍ、長さ１００ｍｍ、ゲージ長６０ｍｍとなるようにした。

また、基材から剥離したアルミニウム合金１から１４及びアルミニウムＡ、Ｂについて、６００℃、１時間の熱処理を行ない、室温まで冷却してから同様に引張試験を行なうことにより引張強さを測定した。その結果を表１に示す。

[0065]

[表1]

	溶融塩浴			アルミニウム合金			外観		算術平均粗さ Ra（μm）	引張強さ	
	添加元素含有化合物		平滑化剤	添加元素		炭素	600℃、1時間の熱処理			600℃、1時間の熱処理	
	種類	含有率（mol／L）	含有率（g／L）	種類	含有率（質量%）	含有率（質量%）	前	後		前（MPa）	後（MPa）
アルミニウム合金1	$ZrCl_4$	0.002	0.3	Zr	0.08	0.18	光沢	光沢	0.16	178	194
アルミニウム合金2	$ZrCl_4$	0.005	0.3	Zr	1.1	0.21	光沢	光沢	0.18	193	199
アルミニウム合金3	$ZrCl_4$	0.012	0.3	Zr	7.2	0.2	光沢	光沢	0.14	212	210
アルミニウム合金4	$CuCl_2$	0.002	0.3	Cu	0.12	0.22	光沢	光沢	0.12	154	173
アルミニウム合金5	$CuCl_2$	0.005	0.3	Cu	1.2	0.19	光沢	光沢	0.16	173	172
アルミニウム合金6	$CuCl_2$	0.012	0.3	Cu	7.8	0.21	光沢	光沢	0.16	242	240
アルミニウム合金7	$ZrCl_4$	0.005	0.05	Zr	1.1	0.05	光沢	光沢	0.2	170	160
アルミニウム合金8	$ZrCl_4$	0.005	1.5	Zr	1.1	8.2	光沢	光沢	0.09	244	224
アルミニウム合金9	$ZrCl_4$	0.0005	0.3	Zr	0.007	0.2	光沢	光沢	0.23	154	93
アルミニウム合金10	$ZrCl_4$	0.021	0.3	Zr	12.4	0.2	光沢	光沢	0.08	80	41
アルミニウム合金11	$ZrCl_4$	0.005	0.01	Zr	1.1	0.004	光沢	光沢	0.34	194	130
アルミニウム合金12	$ZrCl_4$	0.005	2.5	Zr	1.1	12.9	光沢	光沢	0.08	60	21
アルミニウム合金13	$ZrCl_4$	0.005	0	Zr	1.1	0	白色	茶色	0.98	200	150
アルミニウム合金14	$CuCl_2$	0.005	0	Cu	1.2	0	白色	茶色	0.72	154	71
アルミニウムA	-	-	0.3	-	-	0.22	光沢	光沢	0.2	182	92
アルミニウムB	-	-	-	-	-	-	白色	茶色	0.48	120	51

[0066] （酸化膜の厚さの測定）

アルミニウム合金１、アルミニウムＢについて、Ｘ線光電子分光を行なうことにより、酸化膜の厚さを測定した。その結果、アルミニウム合金１の酸化膜は８ｎｍであり、アルミニウムＢの酸化膜よりも１０ｎｍ程度薄いことが確認できた。

請求の範囲

[請求項1] Ｚｒ、Ｃｕ、Ｃｒ及びＺｎからなる群より選択されるいずれか一種以上の添加元素を０．０１０質量％以上、８．０質量％以下含み、更に、Ｃを０．０１質量％以上、１０．０質量％以下含む、アルミニウム合金。

[請求項2] 熱処理を６００℃、１時間の条件で行なった場合に、前記熱処理の前後で引張強さの低下率が２０％以内である、請求項１に記載のアルミニウム合金。

[請求項3] 表面の算術平均粗さＲａが０．２０μｍ以下である、請求項１又は請求項２に記載のアルミニウム合金。

[請求項4] 厚さが３μｍ以上、４０μｍ以下の箔状である、請求項１から請求項３のいずれか一項に記載のアルミニウム合金。

[請求項5] 三次元網目状構造を有する請求項１から請求項３のいずれか一項に記載のアルミニウム合金。

[請求項6] 請求項１に記載のアルミニウム合金を製造する方法であって、

溶融塩に、アルミニウムハロゲン化物と、Ｚｒ、Ｃｕ、Ｃｒ及びＺｎからなる群より選択されるいずれか一種以上の添加元素を含む添加元素含有化合物と、平滑化剤と、を添加した溶融塩浴を用いて溶融塩電解を行なうことによって基材の表面にアルミニウム合金を電着させる電解工程を有し、

前記平滑化剤は、塩化１，１０－フェナントロリン一水和物、１，１０－フェナントロリン一水和物、及び１，１０－フェナントロリンからなる群より選択されるいずれか一種以上であり、

前記溶融塩における前記平滑化剤の濃度は、前記アルミニウム合金におけるＣの濃度が０．０１質量％以上、１０．０質量％以下となる濃度、である、

アルミニウム合金の製造方法。

[請求項7] 前記基材の表面に電着したアルミニウム合金を、２５０℃以上、５

００℃以下の温度で熱処理をする熱処理工程、を更に有する請求項６に記載のアルミニウム合金の製造方法。

[請求項8] 前記溶融塩は、

アルキルイミダゾリウムハロゲン化物、アルキルピリジニウムハロゲン化物及び尿素化合物からなる群より選択されるいずれか１種以上の溶融塩形成化合物を含み、

前記アルミニウムハロゲン化物と前記溶融塩形成化合物との混合比は、モル比で１：１から３：１の範囲にある、請求項６又は請求項７に記載のアルミニウム合金の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/010405

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C25D3/66(2006.01)i, *C22C21/00*(2006.01)i, *C25C3/06*(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)
C25D3/66, C22C21/00, C25C3/06

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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 Y A	JP 4-143244 A (Mitsubishi Materials Corp.), 18 May 1992 (18.05.1992), claim 1 (Family: none)	1-2 3-5 6-8
X Y	JP 2009-173977 A (Dipsol Chemicals Co., Ltd.), 06 August 2009 (06.08.2009), paragraph [0020]; examples 13 to 14 (Family: none)	1-2,4,6,8 3-5,7
Y A	JP 2015-140441 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 03 August 2015 (03.08.2015), claim 5; paragraph [0029]; examples (Family: none)	3-5 1-2,6-8

☒ 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	Date of mailing of the international search report
30 May 2017 (30.05.17)	13 June 2017 (13.06.17)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/010405

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2015-209558 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 24 November 2015 (24.11.2015), paragraphs [0049], [0054]; examples (Family: none)	3-5 1-2,6-8
Y A	WO 2012/063920 A1 (Hitachi Metals, Ltd.), 18 May 2012 (18.05.2012), claim 2; paragraphs [0019], [0022] to [0023] & US 2013/0224589 A1 claim 2; paragraphs [0043], [0046] to [0047] & EP 2639341 A1 & CN 103210123 A & KR 10-2013-0132471 A	7 1-6,8
Y A	WO 2013/062026 A1 (Hitachi Metals, Ltd.), 02 May 2013 (02.05.2013), claim 4; paragraph [0022] & US 2014/0272598 A1 claim 4; paragraph [0041] & EP 2772569 A1 & CN 103958742 A & KR 10-2014-0081890 A	7 1-6,8

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／０１０４０５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C25D3/66(2006.01)i, C22C21/00(2006.01)i, C25C3/06(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C25D3/66, C22C21/00, C25C3/06

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１７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
X Y A	JP 4-143244 A（三菱マテリアル株式会社）1992.05.18, 請求項１ （ファミリーなし）	1-2 3-5 6-8
X Y	JP 2009-173977 A（ディップソール株式会社）2009.08.06, 第［００２０］段落、実施例１３－１４ （ファミリーなし）	1-2, 4, 6, 8 3-5, 7

☑　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	国際調査報告の発送日
３０．０５．２０１７	１３．０６．２０１７

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
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）　４Ｅ　６２１７
辰己　雅夫
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４２５

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
Y A	JP 2015-140441 A（住友電気工業株式会社）2015.08.03, 請求項５、第［００２９］段落、実施例 （ファミリーなし）	3-5 1-2,6-8
Y A	JP 2015-209558 A（住友電気工業株式会社）2015.11.24, 第［００４９］段落、第［００５４］段落、実施例 （ファミリーなし）	3-5 1-2,6-8
Y A	WO 2012/063920 A1（日立金属株式会社）2012.05.18, 請求項２、第［００１９］段落、第［００２２］－［００２３］段落 & US 2013/0224589 A1 請求項２、第［００４３］段落、第［００４６］－［００４７］段落 & EP 2639341 A1 & CN 103210123 A & KR 10-2013-0132471 A	7 1-6,8
Y A	WO 2013/062026 A1（日立金属株式会社）2013.05.02, 請求項４、第［００２２］段落 & US 2014/0272598 A1 請求項４、第［００４１］段落 & EP 2772569 A1 & CN 103958742 A & KR 10-2014-0081890 A	7 1-6,8