

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2021-188102  
(P2021-188102A)

(43) 公開日 令和3年12月13日(2021. 12. 13)

(51) Int. Cl. F 1 テーマコード (参考)  
C 2 2 C 21/10 (2006.01) C 2 2 C 21/10

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2020-96333 (P2020-96333)  
(22) 出願日 令和2年6月2日(2020.6.2)

(出願人による申告)平成31年度 国立研究開発法人  
科学技術振興機構委託事業 研究成果展開事業 産学共  
創基礎基盤研究プログラム 産業技術力強化法第17条  
の適用を受ける特許出願

(71) 出願人 504145342  
国立大学法人九州大学  
福岡県福岡市西区元岡744  
(71) 出願人 505374783  
国立研究開発法人日本原子力研究開発機構  
茨城県那珂郡東海村大字舟石川765番地  
1  
(74) 代理人 110000109  
特許業務法人特許事務所サイクス  
(72) 発明者 戸田 裕之  
福岡県福岡市西区元岡744 国立大学法  
人九州大学内  
(72) 発明者 清水 一行  
福岡県福岡市西区元岡744 国立大学法  
人九州大学内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルミニウム合金材およびアルミニウム合金材の水素脆化防止剤

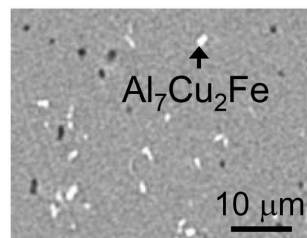
(57) 【要約】

【課題】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およびアルミニウム合金材の水素脆化防止剤の提供。

【解決手段】アルミニウム合金組成(3)などであるアルミニウム合金材。アルミニウム合金材の水素脆化を防止でき、 $Al_7Cu_2Fe$ 粒子からなる、アルミニウム合金材の水素脆化防止剤；アルミニウム合金組成(3)

Si：0.12質量%以下、Fe：0.25質量%超、Cu：2.0～2.6質量%、Mn：0.10質量%以下、Mg：1.9～2.6質量%、Cr：0.04質量%以下、Zn：5.7～6.7質量%、Zr：0.08～0.15質量%、Ti：0.06質量%以下であり、さらにAlを含む。

【選択図】図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

アルミニウム合金組成が、下記アルミニウム合金組成(1)～(7)のいずれかである、アルミニウム合金材。

## アルミニウム合金組成(1)

Si: 0.30質量%以下、Fe: 0.35質量%超、Cu: 0.20質量%以下、Mn: 0.20～0.70質量%、Mg: 1.0～2.0質量%、Cr: 0.30質量%以下、Zn: 4.0～5.0質量%、V: 0.10質量%以下、Zr: 0.25質量%以下、Ti: 0.20質量%以下であり、さらにAlを含む。

## アルミニウム合金組成(2)

Si: 0.12質量%以下、Fe: 0.15質量%超、Cu: 1.5～2.0質量%、Mn: 0.10質量%以下、Mg: 2.1～2.6質量%、Cr: 0.05質量%以下、Zn: 5.7～6.7質量%、Ni: 0.05質量%以下、Zr: 0.10～0.16質量%、Ti: 0.06質量%以下であり、さらにAlを含む。

## アルミニウム合金組成(3)

Si: 0.12質量%以下、Fe: 0.25質量%超、Cu: 2.0～2.6質量%、Mn: 0.10質量%以下、Mg: 1.9～2.6質量%、Cr: 0.04質量%以下、Zn: 5.7～6.7質量%、Zr: 0.08～0.15質量%、Ti: 0.06質量%以下であり、さらにAlを含む。

## アルミニウム合金組成(4)

Si: 0.40質量%以下、Fe: 0.50質量%超、Cu: 1.2～2.0質量%、Mn: 0.30質量%以下、Mg: 2.1～2.9質量%、Cr: 0.18～0.26質量%、Zn: 5.1～6.1質量%、Ti: 0.20質量%以下であり、さらにAlを含む。

## アルミニウム合金組成(5)

0.7質量% < Si + Fe、Cu: 0.10質量%以下、Mn: 0.10質量%以下、Mg: 0.10質量%以下、Zn: 0.8～1.3質量%であり、さらにAlを含む。

## アルミニウム合金組成(6)

Si: 0.12質量%以下、Fe: 0.12質量%超、Cu: 2.0～2.6質量%、Mn: 0.06質量%以下、Mg: 1.9～2.6質量%、Cr: 0.04質量%以下、Zn: 5.7～6.7質量%、Zr: 0.08～0.15質量%、Ti: 0.05質量%以下であり、さらにAlを含む。

## アルミニウム合金組成(7)

Si: 0.40質量%以下、Fe: 0.50質量%超、Cu: 1.6～2.4質量%、Mn: 0.30質量%以下、Mg: 2.4～3.1質量%、Cr: 0.18～0.28質量%、Zn: 6.3～7.3質量%、Ti: 0.20質量%以下であり、さらにAlを含む。

## 【請求項 2】

前記アルミニウム合金組成が、前記アルミニウム合金組成(3)である、請求項1に記載のアルミニウム合金材。

## 【請求項 3】

半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含む、請求項1または2に記載のアルミニウム合金材。

## 【請求項 4】

前記第二相粒子が  $Al_7Cu_2Fe$  粒子である、請求項3に記載のアルミニウム合金材。

## 【請求項 5】

アルミニウム合金材の水素脆化を防止でき、

$Al_7Cu_2Fe$  粒子からなる、アルミニウム合金材の水素脆化防止剤。

## 【請求項 6】

10

20

30

40

50

下記アルミニウム合金組成（A）であるアルミニウム合金材の水素脆化を防止できる、請求項5に記載のアルミニウム合金材の水素脆化防止剤。

アルミニウム合金組成（A）

Si：0.40質量%以下、Cu：2.6質量%以下、Mn：0.70質量%以下、Mg：3.1質量%以下、Cr：0.30質量%以下、Zn：7.3質量%以下、Ti：0.20質量%以下であり、さらにFeおよびAlを含む。

【請求項7】

下記アルミニウム合金組成（1）～（7）のいずれかであるアルミニウム合金材の水素脆化を防止できる、請求項5または6に記載のアルミニウム合金材の水素脆化防止剤。

アルミニウム合金組成（1）

Si：0.30質量%以下、Fe：0.35質量%超、Cu：0.20質量%以下、Mn：0.20～0.70質量%、Mg：1.0～2.0質量%、Cr：0.30質量%以下、Zn：4.0～5.0質量%、V：0.10質量%以下、Zr：0.25質量%以下、Ti：0.20質量%以下であり、さらにAlを含む。

アルミニウム合金組成（2）

Si：0.12質量%以下、Fe：0.15質量%超、Cu：1.5～2.0質量%、Mn：0.10質量%以下、Mg：2.1～2.6質量%、Cr：0.05質量%以下、Zn：5.7～6.7質量%、Ni：0.05質量%以下、Zr：0.10～0.16質量%、Ti：0.06質量%以下であり、さらにAlを含む。

アルミニウム合金組成（3）

Si：0.12質量%以下、Fe：0.25質量%超、Cu：2.0～2.6質量%、Mn：0.10質量%以下、Mg：1.9～2.6質量%、Cr：0.04質量%以下、Zn：5.7～6.7質量%、Zr：0.08～0.15質量%、Ti：0.06質量%以下であり、さらにAlを含む。

アルミニウム合金組成（4）

Si：0.40質量%以下、Fe：0.50質量%超、Cu：1.2～2.0質量%、Mn：0.30質量%以下、Mg：2.1～2.9質量%、Cr：0.18～0.26質量%、Zn：5.1～6.1質量%、Ti：0.20質量%以下であり、さらにAlを含む。

アルミニウム合金組成（5）

0.7質量% < Si + Fe、Cu：0.10質量%以下、Mn：0.10質量%以下、Mg：0.10質量%以下、Zn：0.8～1.3質量%であり、さらにAlを含む。

アルミニウム合金組成（6）

Si：0.12質量%以下、Fe：0.12質量%超、Cu：2.0～2.6質量%、Mn：0.06質量%以下、Mg：1.9～2.6質量%、Cr：0.04質量%以下、Zn：5.7～6.7質量%、Zr：0.08～0.15質量%、Ti：0.05質量%以下であり、さらにAlを含む。

アルミニウム合金組成（7）

Si：0.40質量%以下、Fe：0.50質量%超、Cu：1.6～2.4質量%、Mn：0.30質量%以下、Mg：2.4～3.1質量%、Cr：0.18～0.28質量%、Zn：6.3～7.3質量%、Ti：0.20質量%以下であり、さらにAlを含む。

【請求項8】

下記アルミニウム合金組成（A1）～（A7）のいずれかであるアルミニウム合金材の水素脆化を防止できる、請求項5または6に記載のアルミニウム合金材の水素脆化防止剤。

アルミニウム合金組成（A1）

Si：0.30質量%以下、Fe：0.35質量%以下、Cu：0.20質量%以下、Mn：0.20～0.70質量%、Mg：1.0～2.0質量%、Cr：0.30質量%以下、Zn：4.0～5.0質量%、V：0.10質量%以下、Zr：0.25質量%以

10

20

30

40

50

下、Ti：0.20質量%以下であり、さらにAlを含む。

アルミニウム合金組成(A2)

Si：0.12質量%以下、Fe：0.15質量%以下、Cu：1.5～2.0質量%、Mn：0.10質量%以下、Mg：2.1～2.6質量%、Cr：0.05質量%以下、Zn：5.7～6.7質量%、Ni：0.05質量%以下、Zr：0.10～0.16質量%、Ti：0.06質量%以下であり、さらにAlを含む。

アルミニウム合金組成(A3)

Si：0.12質量%以下、Fe：0.15質量%以下、Cu：2.0～2.6質量%、Mn：0.10質量%以下、Mg：1.9～2.6質量%、Cr：0.04質量%以下、Zn：5.7～6.7質量%、Zr：0.08～0.15質量%、Ti：0.06質量%以下であり、さらにAlを含む。

10

アルミニウム合金組成(A4)

Si：0.40質量%以下、Fe：0.50質量%以下、Cu：1.2～2.0質量%、Mn：0.30質量%以下、Mg：2.1～2.9質量%、Cr：0.18～0.26質量%、Zn：5.1～6.1質量%、Ti：0.20質量%以下であり、さらにAlを含む。

アルミニウム合金組成(A5)

Si+Fe 0.7質量%、Cu：0.10質量%以下、Mn：0.10質量%以下、Mg：0.10質量%以下、Zn：0.8～1.3質量%であり、さらにAlを含む。

アルミニウム合金組成(A6)

Si：0.12質量%以下、Fe：0.12質量%以下、Cu：2.0～2.6質量%、Mn：0.06質量%以下、Mg：1.9～2.6質量%、Cr：0.04質量%以下、Zn：5.7～6.7質量%、Zr：0.08～0.15質量%、Ti：0.05質量%以下であり、さらにAlを含む。

20

アルミニウム合金組成(A7)

Si：0.40質量%以下、Fe：0.50質量%以下、Cu：1.6～2.4質量%、Mn：0.30質量%以下、Mg：2.4～3.1質量%、Cr：0.18～0.28質量%、Zn：6.3～7.3質量%、Ti：0.20質量%以下であり、さらにAlを含む。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

本発明は、アルミニウム合金材および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1～4参照)。

【0003】

特許文献1には、質量%にて、Zn：4.0～6.7%、Mg：0.75～2.9%、Cu：0.001～2.6%、Si：0.05～0.40%、Ti：0.005～0.20%、Fe：0.01～0.5%を各々含み、更に、Mn：0.01～0.7%、Cr：0.02～0.3%、Zr：0.01～0.25%、V：0.01～0.10%の一種または二種以上を、 $1.0\% \leq Fe + Mn + Cr + Zr + V \leq 0.1\%$ の関係を満足した上で含み、残部がAlおよび不可避不純物からなるアルミニウム合金組成を有するとともに、導電率(%IACS)が、前記Fe、Mn、Cr、Zr、Vの合計含有量との関係で、 $導電率(\%) \geq 4.9 \times (Fe + Mn + Cr + Zr + V) + 40.0$ の関係を満足し、かつ、0.2%耐力が275MPa以上である、耐水素脆化特性に優れた高圧ガス容器用アルミニウム合金材が記載されている。

40

【0004】

特許文献2には、Zn 5.0～7.0%、Mg 1.0～3.0%、Cu 1.0～3.0

50

%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、その鋳塊に、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、鋳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/h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。

10

【0005】

特許文献3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、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。

【0006】

特許文献4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。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2009-221566号公報

30

【特許文献2】特開2011-058047号公報

【特許文献3】特公平1-025386号公報

【特許文献4】特許第2915487号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、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しないし抑制できるアルミニウム合金材は知られていなかった。

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しないし抑制できるアルミニウム合金材および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。

40

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明によれば、特定の合金組成を有するアルミニウム合金材、または特定の第二相粒子からなる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しないし抑制できることを見出し、上記課題を解決した。

このような合金は、新規な合金である。特許文献1～4には、JIS H 4100:2014「アルミニウム及びアルミニウム合金の板及び条」の合金番号7050においてFe量が規定量よりも高いが、いずれも本発明のアルミニウム合金材の範囲外である。

例えば、特許文献1の表1の発明例6の組成はSi:0.21質量%、Fe:0.28質量%などであり、特許文献2の第11頁表1の合金Aの組成はSi:0.21質量%、Fe

50

：0.28質量%などであり、特許文献3の第4頁第1表の試料4の組成はSi：0.10質量%、Fe：0.19質量%などであり、特許文献4の第4頁第1表の比較合金10の組成は、Si：0.10質量%、Fe：0.20質量%などであるが、これらはいずれも本発明のアルミニウム合金材の範囲外である。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。

【0010】

[1] アルミニウム合金組成が、下記アルミニウム合金組成(1)～(7)のいずれかである、アルミニウム合金材。

アルミニウム合金組成(1)

Si：0.30質量%以下、Fe：0.35質量%超、Cu：0.20質量%以下、Mn：0.20～0.70質量%、Mg：1.0～2.0質量%、Cr：0.30質量%以下、Zn：4.0～5.0質量%、V：0.10質量%以下、Zr：0.25質量%以下、Ti：0.20質量%以下であり、さらにAlを含む。

10

アルミニウム合金組成(2)

Si：0.12質量%以下、Fe：0.15質量%超、Cu：1.5～2.0質量%、Mn：0.10質量%以下、Mg：2.1～2.6質量%、Cr：0.05質量%以下、Zn：5.7～6.7質量%、Ni：0.05質量%以下、Zr：0.10～0.16質量%、Ti：0.06質量%以下であり、さらにAlを含む。

アルミニウム合金組成(3)

Si：0.12質量%以下、Fe：0.25質量%超、Cu：2.0～2.6質量%、Mn：0.10質量%以下、Mg：1.9～2.6質量%、Cr：0.04質量%以下、Zn：5.7～6.7質量%、Zr：0.08～0.15質量%、Ti：0.06質量%以下であり、さらにAlを含む。

20

アルミニウム合金組成(4)

Si：0.40質量%以下、Fe：0.50質量%超、Cu：1.2～2.0質量%、Mn：0.30質量%以下、Mg：2.1～2.9質量%、Cr：0.18～0.26質量%、Zn：5.1～6.1質量%、Ti：0.20質量%以下であり、さらにAlを含む。

アルミニウム合金組成(5)

0.7質量% < Si + Fe、Cu：0.10質量%以下、Mn：0.10質量%以下、Mg：0.10質量%以下、Zn：0.8～1.3質量%であり、さらにAlを含む。

30

アルミニウム合金組成(6)

Si：0.12質量%以下、Fe：0.12質量%超、Cu：2.0～2.6質量%、Mn：0.06質量%以下、Mg：1.9～2.6質量%、Cr：0.04質量%以下、Zn：5.7～6.7質量%、Zr：0.08～0.15質量%、Ti：0.05質量%以下であり、さらにAlを含む。

アルミニウム合金組成(7)

Si：0.40質量%以下、Fe：0.50質量%超、Cu：1.6～2.4質量%、Mn：0.30質量%以下、Mg：2.4～3.1質量%、Cr：0.18～0.28質量%、Zn：6.3～7.3質量%、Ti：0.20質量%以下であり、さらにAlを含む。

40

[2] アルミニウム合金組成が、アルミニウム合金組成(3)である、[1]に記載のアルミニウム合金材。

[3] 半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含む、[1]または[2]に記載のアルミニウム合金材。

[4] 第二相粒子がAl<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe粒子である、[3]に記載のアルミニウム合金材

[5] アルミニウム合金材の水素脆化を防止でき、

Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe粒子からなる、アルミニウム合金材の水素脆化防止剤。

[6] 下記アルミニウム合金組成(A)であるアルミニウム合金材の水素脆化を防止で

50

きる、[ 5 ]に記載のアルミニウム合金材の水素脆化防止剤。

アルミニウム合金組成 ( A )

Si : 0 . 4 0 質量%以下、Cu : 2 . 6 質量%以下、Mn : 0 . 7 0 質量%以下、Mg : 3 . 1 質量%以下、Cr : 0 . 3 0 質量%以下、Zn : 7 . 3 質量%以下、Ti : 0 . 2 0 質量%以下であり、さらにFeおよびAlを含む。

[ 7 ] 下記アルミニウム合金組成 ( 1 ) ~ ( 7 ) のいずれかであるアルミニウム合金材の水素脆化を防止できる、[ 5 ]または[ 6 ]に記載のアルミニウム合金材の水素脆化防止剤。

アルミニウム合金組成 ( 1 )

Si : 0 . 3 0 質量%以下、Fe : 0 . 3 5 質量%超、Cu : 0 . 2 0 質量%以下、Mn : 0 . 2 0 ~ 0 . 7 0 質量%、Mg : 1 . 0 ~ 2 . 0 質量%、Cr : 0 . 3 0 質量%以下、Zn : 4 . 0 ~ 5 . 0 質量%、V : 0 . 1 0 質量%以下、Zr : 0 . 2 5 質量%以下、Ti : 0 . 2 0 質量%以下であり、さらにAlを含む。

10

アルミニウム合金組成 ( 2 )

Si : 0 . 1 2 質量%以下、Fe : 0 . 1 5 質量%超、Cu : 1 . 5 ~ 2 . 0 質量%、Mn : 0 . 1 0 質量%以下、Mg : 2 . 1 ~ 2 . 6 質量%、Cr : 0 . 0 5 質量%以下、Zn : 5 . 7 ~ 6 . 7 質量%、Ni : 0 . 0 5 質量%以下、Zr : 0 . 1 0 ~ 0 . 1 6 質量%、Ti : 0 . 0 6 質量%以下であり、さらにAlを含む。

アルミニウム合金組成 ( 3 )

Si : 0 . 1 2 質量%以下、Fe : 0 . 2 5 質量%超、Cu : 2 . 0 ~ 2 . 6 質量%、Mn : 0 . 1 0 質量%以下、Mg : 1 . 9 ~ 2 . 6 質量%、Cr : 0 . 0 4 質量%以下、Zn : 5 . 7 ~ 6 . 7 質量%、Zr : 0 . 0 8 ~ 0 . 1 5 質量%、Ti : 0 . 0 6 質量%以下であり、さらにAlを含む。

20

アルミニウム合金組成 ( 4 )

Si : 0 . 4 0 質量%以下、Fe : 0 . 5 0 質量%超、Cu : 1 . 2 ~ 2 . 0 質量%、Mn : 0 . 3 0 質量%以下、Mg : 2 . 1 ~ 2 . 9 質量%、Cr : 0 . 1 8 ~ 0 . 2 6 質量%、Zn : 5 . 1 ~ 6 . 1 質量%、Ti : 0 . 2 0 質量%以下であり、さらにAlを含む。

アルミニウム合金組成 ( 5 )

0 . 7 質量% < Si + Fe、Cu : 0 . 1 0 質量%以下、Mn : 0 . 1 0 質量%以下、Mg : 0 . 1 0 質量%以下、Zn : 0 . 8 ~ 1 . 3 質量%であり、さらにAlを含む。

30

アルミニウム合金組成 ( 6 )

Si : 0 . 1 2 質量%以下、Fe : 0 . 1 2 質量%超、Cu : 2 . 0 ~ 2 . 6 質量%、Mn : 0 . 0 6 質量%以下、Mg : 1 . 9 ~ 2 . 6 質量%、Cr : 0 . 0 4 質量%以下、Zn : 5 . 7 ~ 6 . 7 質量%、Zr : 0 . 0 8 ~ 0 . 1 5 質量%、Ti : 0 . 0 5 質量%以下であり、さらにAlを含む。

アルミニウム合金組成 ( 7 )

Si : 0 . 4 0 質量%以下、Fe : 0 . 5 0 質量%超、Cu : 1 . 6 ~ 2 . 4 質量%、Mn : 0 . 3 0 質量%以下、Mg : 2 . 4 ~ 3 . 1 質量%、Cr : 0 . 1 8 ~ 0 . 2 8 質量%、Zn : 6 . 3 ~ 7 . 3 質量%、Ti : 0 . 2 0 質量%以下であり、さらにAlを含む。

40

[ 8 ] 下記アルミニウム合金組成 ( A 1 ) ~ ( A 7 ) のいずれかであるアルミニウム合金材の水素脆化を防止できる、[ 5 ]または[ 6 ]に記載のアルミニウム合金材の水素脆化防止剤。

アルミニウム合金組成 ( A 1 )

Si : 0 . 3 0 質量%以下、Fe : 0 . 3 5 質量%以下、Cu : 0 . 2 0 質量%以下、Mn : 0 . 2 0 ~ 0 . 7 0 質量%、Mg : 1 . 0 ~ 2 . 0 質量%、Cr : 0 . 3 0 質量%以下、Zn : 4 . 0 ~ 5 . 0 質量%、V : 0 . 1 0 質量%以下、Zr : 0 . 2 5 質量%以下、Ti : 0 . 2 0 質量%以下であり、さらにAlを含む。

アルミニウム合金組成 ( A 2 )

50

Si : 0.12 質量%以下、Fe : 0.15 質量%以下、Cu : 1.5 ~ 2.0 質量%、Mn : 0.10 質量%以下、Mg : 2.1 ~ 2.6 質量%、Cr : 0.05 質量%以下、Zn : 5.7 ~ 6.7 質量%、Ni : 0.05 質量%以下、Zr : 0.10 ~ 0.16 質量%、Ti : 0.06 質量%以下であり、さらにAlを含む。

アルミニウム合金組成 (A3)

Si : 0.12 質量%以下、Fe : 0.15 質量%以下、Cu : 2.0 ~ 2.6 質量%、Mn : 0.10 質量%以下、Mg : 1.9 ~ 2.6 質量%、Cr : 0.04 質量%以下、Zn : 5.7 ~ 6.7 質量%、Zr : 0.08 ~ 0.15 質量%、Ti : 0.06 質量%以下であり、さらにAlを含む。

アルミニウム合金組成 (A4)

Si : 0.40 質量%以下、Fe : 0.50 質量%以下、Cu : 1.2 ~ 2.0 質量%、Mn : 0.30 質量%以下、Mg : 2.1 ~ 2.9 質量%、Cr : 0.18 ~ 0.26 質量%、Zn : 5.1 ~ 6.1 質量%、Ti : 0.20 質量%以下であり、さらにAlを含む。

アルミニウム合金組成 (A5)

Si + Fe 0.7 質量%、Cu : 0.10 質量%以下、Mn : 0.10 質量%以下、Mg : 0.10 質量%以下、Zn : 0.8 ~ 1.3 質量%であり、さらにAlを含む。

アルミニウム合金組成 (A6)

Si : 0.12 質量%以下、Fe : 0.12 質量%以下、Cu : 2.0 ~ 2.6 質量%、Mn : 0.06 質量%以下、Mg : 1.9 ~ 2.6 質量%、Cr : 0.04 質量%以下、Zn : 5.7 ~ 6.7 質量%、Zr : 0.08 ~ 0.15 質量%、Ti : 0.05 質量%以下であり、さらにAlを含む。

アルミニウム合金組成 (A7)

Si : 0.40 質量%以下、Fe : 0.50 質量%以下、Cu : 1.6 ~ 2.4 質量%、Mn : 0.30 質量%以下、Mg : 2.4 ~ 3.1 質量%、Cr : 0.18 ~ 0.28 質量%、Zn : 6.3 ~ 7.3 質量%、Ti : 0.20 質量%以下であり、さらにAlを含む。

【発明の効果】

【0011】

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および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】

【0012】

【図1】図1は、実施例1のアルミニウム合金材 (High Fe) 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は、実施例1のアルミニウム合金材 (High Fe) の破面のトモグラフィー断層像の仮想断面である。

【図3】図3は、参考例2のアルミニウム合金材 (Low Fe) のトモグラフィー断層像の仮想断面である。

【図4】図4は、参考例2のアルミニウム合金材 (Low Fe) の破面のトモグラフィー断層像の仮想断面である。

【図5】図5は、水素トラップによる Al 界面の分離の模式図である。

【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、 $Al_7Cu_2Fe$  粒子の結晶構造 (空間群  $P4/mnc$ ) の模式図である。

【図8】図8は、実施例1 (High Fe) および参考例2 (Low Fe) のアルミニウム合金材の中の各サイトにトラップされた水素量の棒グラフである。

【図9】図9は、IMC ( $Al_7Cu_2Fe$ ) 粒子への水素分配 (H at IMC) と、半整合析出物界面への水素分配 (H at  $\alpha_2$ ) と、水素脆化 (擬へき開破壊) 面積

10

20

30

40

50



率QCFの関係などを示したグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0013】

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。

【0014】

[アルミニウム合金材]

本発明のアルミニウム合金材は、アルミニウム合金組成が、下記アルミニウム合金組成(1)～(7)のいずれかである。

アルミニウム合金組成(1)

Si: 0.30質量%以下、Fe: 0.35質量%超、Cu: 0.20質量%以下、Mn: 0.20～0.70質量%、Mg: 1.0～2.0質量%、Cr: 0.30質量%以下、Zn: 4.0～5.0質量%、V: 0.10質量%以下、Zr: 0.25質量%以下、Ti: 0.20質量%以下であり、さらにAlを含む。

アルミニウム合金組成(2)

Si: 0.12質量%以下、Fe: 0.15質量%超、Cu: 1.5～2.0質量%、Mn: 0.10質量%以下、Mg: 2.1～2.6質量%、Cr: 0.05質量%以下、Zn: 5.7～6.7質量%、Ni: 0.05質量%以下、Zr: 0.10～0.16質量%、Ti: 0.06質量%以下であり、さらにAlを含む。

アルミニウム合金組成(3)

Si: 0.12質量%以下、Fe: 0.25質量%超、Cu: 2.0～2.6質量%、Mn: 0.10質量%以下、Mg: 1.9～2.6質量%、Cr: 0.04質量%以下、Zn: 5.7～6.7質量%、Zr: 0.08～0.15質量%、Ti: 0.06質量%以下であり、さらにAlを含む。

アルミニウム合金組成(4)

Si: 0.40質量%以下、Fe: 0.50質量%超、Cu: 1.2～2.0質量%、Mn: 0.30質量%以下、Mg: 2.1～2.9質量%、Cr: 0.18～0.26質量%、Zn: 5.1～6.1質量%、Ti: 0.20質量%以下であり、さらにAlを含む。

アルミニウム合金組成(5)

0.7質量% < Si + Fe、Cu: 0.10質量%以下、Mn: 0.10質量%以下、Mg: 0.10質量%以下、Zn: 0.8～1.3質量%であり、さらにAlを含む。

アルミニウム合金組成(6)

Si: 0.12質量%以下、Fe: 0.12質量%超、Cu: 2.0～2.6質量%、Mn: 0.06質量%以下、Mg: 1.9～2.6質量%、Cr: 0.04質量%以下、Zn: 5.7～6.7質量%、Zr: 0.08～0.15質量%、Ti: 0.05質量%以下であり、さらにAlを含む。

アルミニウム合金組成(7)

Si: 0.40質量%以下、Fe: 0.50質量%超、Cu: 1.6～2.4質量%、Mn: 0.30質量%以下、Mg: 2.4～3.1質量%、Cr: 0.18～0.28質量%、Zn: 6.3～7.3質量%、Ti: 0.20質量%以下であり、さらにAlを含む。この構成により、本発明のアルミニウム合金材は、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。

【0015】

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、

10

20

30

40

50

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。なお、p822の表に、安定相として $Al_7Cu_2Fe$ 正方晶の記載あり)。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。

#### 【0016】

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、特定の合金組成のアルミニウム合金材を見出した。また、その水素トラップサイトとして、半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用いることを見出した。

また、後述する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、 $Al_7Cu_2Fe$ 粒子からなる。

なお、水素脆化割れには、粒界割れおよび擬へき開割れがあり、本発明では特に擬へき開割れを効果的に防止ないし抑制できる。以下、本発明の好ましい態様を説明する。

#### 【0017】

<アルミニウム合金組成>

本発明のアルミニウム合金材は、アルミニウム合金組成が、前述のアルミニウム合金組成(1)~(7)である。

これらのアルミニウム合金組成の中でも、本発明では、アルミニウム合金組成が、前述のアルミニウム合金組成(3)であることが好ましい。

本発明のアルミニウム合金材は、アルミニウム合金材の全体に対する、Fe量が0.12質量%超であることが好ましく、0.15質量%超であることがより好ましく、0.25質量%超であることが特に好ましく、0.30質量%以上であることがより特に好ましい。Fe量の増加に伴い、第二相粒子(好ましくは $Al_7Cu_2Fe$ 粒子)の体積率、第二相粒子の数密度および第二相粒子の粒子径も増加させることができる。

一方、Fe量の上限值は特に制限はない。例えば、アルミニウム合金材の全体に対する、Fe量は、例えば、1.0質量%以下とすることができ、0.8質量%以下とすることができ、0.6質量%以下とすることができる。Fe量がこれらの上限値よりも少ない場合、第二相粒子の体積率、数密度および粒子径をある程度小さくして、第二相粒子が凝集して局在することによる材料特性の低下を抑制しやすい。

なお、本発明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0.50質量%以上含むことが好ましい。

アルミニウム合金組成のさらに好ましい範囲を順に説明する。

#### 【0018】

アルミニウム合金組成(1)は以下のとおりである。

Si:0.30質量%以下、Fe:0.35質量%超、Cu:0.20質量%以下、Mn:0.20~0.70質量%、Mg:1.0~2.0質量%、Cr:0.30質量%以下、Zn:4.0~5.0質量%、V:0.10質量%以下、Zr:0.25質量%以下、Ti:0.20質量%以下であり、さらにAlを含む。アルミニウム合金組成(1)では、Fe:0.35質量%超1.0質量%以下であることが好ましく、0.35質量%超0.6質量%以下であることがより好ましい。

#### 【0019】

10

20

30

40

50

アルミニウム合金組成(2)は以下のとおりである。

Si: 0.12質量%以下、Fe: 0.15質量%超、Cu: 1.5~2.0質量%、Mn: 0.10質量%以下、Mg: 2.1~2.6質量%、Cr: 0.05質量%以下、Zn: 5.7~6.7質量%、Ni: 0.05質量%以下、Zr: 0.10~0.16質量%、Ti: 0.06質量%以下であり、さらにAlを含むアルミニウム合金組成(2)では、Fe: 0.15質量%超1.0質量%以下であることが好ましく、0.15質量%超0.6質量%以下であることがより好ましい。

【0020】

アルミニウム合金組成(3)は以下のとおりである。

Si: 0.12質量%以下、Fe: 0.25質量%超、Cu: 2.0~2.6質量%、Mn: 0.10質量%以下、Mg: 1.9~2.6質量%、Cr: 0.04質量%以下、Zn: 5.7~6.7質量%、Zr: 0.08~0.15質量%、Ti: 0.06質量%以下であり、さらにAlを含む。アルミニウム合金組成(3)では、Fe: 0.25質量%超1.0質量%以下であることが好ましく、0.25質量%超0.6質量%以下であることがより好ましい。

10

【0021】

アルミニウム合金組成(4)は以下のとおりである。

Si: 0.40質量%以下、Fe: 0.50質量%超、Cu: 1.2~2.0質量%、Mn: 0.30質量%以下、Mg: 2.1~2.9質量%、Cr: 0.18~0.26質量%、Zn: 5.1~6.1質量%、Ti: 0.20質量%以下であり、さらにAlを含む。アルミニウム合金組成(4)では、Fe: 0.55質量%超1.0質量%以下であることが好ましく、0.55質量%超0.6質量%以下であることがより好ましい。

20

【0022】

アルミニウム合金組成(5)は以下のとおりである。

0.7質量% < Si + Fe、Cu: 0.10質量%以下、Mn: 0.10質量%以下、Mg: 0.10質量%以下、Zn: 0.8~1.3質量%であり、さらにAlを含む。アルミニウム合金組成(5)では、0.7質量% < Si + Fe 1.0質量%であることが好ましい。また、Fe: 0.35質量%超1.0質量%以下であることが好ましく、0.35質量%超0.6質量%以下であることがより好ましい。

【0023】

アルミニウム合金組成(6)は以下のとおりである。

Si: 0.12質量%以下、Fe: 0.12質量%超、Cu: 2.0~2.6質量%、Mn: 0.06質量%以下、Mg: 1.9~2.6質量%、Cr: 0.04質量%以下、Zn: 5.7~6.7質量%、Zr: 0.08~0.15質量%、Ti: 0.05質量%以下であり、さらにAlを含む。アルミニウム合金組成(6)では、Fe: 0.12質量%超1.0質量%以下であることが好ましく、0.12質量%超0.6質量%以下であることがより好ましい。

30

【0024】

アルミニウム合金組成(7)は以下のとおりである。

Si: 0.40質量%以下、Fe: 0.50質量%超、Cu: 1.6~2.4質量%、Mn: 0.30質量%以下、Mg: 2.4~3.1質量%、Cr: 0.18~0.28質量%、Zn: 6.3~7.3質量%、Ti: 0.20質量%以下であり、さらにAlを含む。アルミニウム合金組成(7)では、Fe: 0.50質量%超1.0質量%以下であることが好ましく、0.50質量%超0.6質量%以下であることがより好ましい。

40

【0025】

<合金材の形状>

本発明の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。

【0026】

<第二相粒子>

50

本発明のアルミニウム合金材は、半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含むことが好ましい。

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。

半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、半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。

本発明では、半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が $Al_7Cu_2Fe$ 粒子であることが好ましい。なお、Al : Cu : Feの原子比が7 : 2 : 1の化学量論組成から30%程度ずれた粒子（例えば $Al_{7.7}Cu_{2.7}Fe_{0.7}$ 粒子）でも同様な効果が期待できる。なお、アルミニウム合金材の中の各ミクロ組織の水素トラップエネルギーのうち、 $Al_7Cu_2Fe$ 粒子は0.56 eVである。ただし、半整合析出物界面の0.55 eVよりも高い水素トラップエネルギーを有する、 $Al_7Cu_2Fe$ 粒子以外の好ましい第二相粒子またはミクロ組織はまだ知られていない。

#### 【0027】

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。

#### 【0028】

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。

#### 【0029】

第二相粒子の数密度は $6.5 \times 10^{12} / m^3 \sim 100 \times 10^{12} / m^3$ であることが好ましく、 $10 \times 10^{12} / m^3 \sim 50 \times 10^{12} / m^3$ であることがより好ましく、 $20 \times 10^{12} / m^3 \sim 40 \times 10^{12} / m^3$ 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  $\mu m$ 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。

#### 【0030】

第二相粒子の平均粒子径は0.5~20  $\mu m$ 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  $\mu m$ 以下であることがより好ましく、5.0  $\mu m$ 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。

#### 【0031】

<アルミニウム合金材の製造方法>

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、 $Al_7Cu_2Fe$ 粒子からなる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、 $Al_7Cu_2Fe$ 粒子を添加してもよく、製造時にFeを添加して $Al_7Cu_2Fe$ 粒子を形成させて最終的に $Al_7Cu_2Fe$ 粒子を水素脆化防止剤として用いてもよい。

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。

【0032】

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Fe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、 $Al_7Cu_2Fe$ 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。

10

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。

【0033】

[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、 $Al_7Cu_2Fe$ 粒子からなる。

$Al_7Cu_2Fe$ 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。

20

【0034】

<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、本発明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。

【0035】

本発明のアルミニウム合金材の水素脆化防止剤は、下記アルミニウム合金組成(A)である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。

アルミニウム合金組成(A)

Si: 0.40質量%以下、Cu: 2.6質量%以下、Mn: 0.70質量%以下、Mg: 3.1質量%以下、Cr: 0.30質量%以下、Zn: 7.3質量%以下、Ti: 0.20質量%以下であり、さらにFeおよびAlを含む。

30

【0036】

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が本発明のアルミニウム合金材である場合、本発明のアルミニウム合金材の水素脆化防止剤は、前述のアルミニウム合金組成(1)～(7)のいずれかである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。

【0037】

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が既存のアルミニウム合金材である場合、本発明のアルミニウム合金材の水素脆化防止剤は、下記アルミニウム合金組成(A1)～(A7)のいずれかである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。ただし、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が既存のアルミニウム合金材である場合、従来よりも第二相粒子の粒子径を小さくし、かつ分散させて、水素脆化を防止しやすくすることが好ましい。

40

アルミニウム合金組成(A1)

Si: 0.30質量%以下、Fe: 0.35質量%以下、Cu: 0.20質量%以下、Mn: 0.20～0.70質量%、Mg: 1.0～2.0質量%、Cr: 0.30質量%以下、Zn: 4.0～5.0質量%、V: 0.10質量%以下、Zr: 0.25質量%以下、Ti: 0.20質量%以下であり、さらにAlを含む。

アルミニウム合金組成(A2)

Si: 0.12質量%以下、Fe: 0.15質量%以下、Cu: 1.5～2.0質量%、Mn: 0.10質量%以下、Mg: 2.1～2.6質量%、Cr: 0.05質量%以下

50

、Zn：5.7～6.7質量%、Ni：0.05質量%以下、Zr：0.10～0.16質量%、Ti：0.06質量%以下であり、さらにAlを含む。

アルミニウム合金組成（A3）

Si：0.12質量%以下、Fe：0.15質量%以下、Cu：2.0～2.6質量%、Mn：0.10質量%以下、Mg：1.9～2.6質量%、Cr：0.04質量%以下、Zn：5.7～6.7質量%、Zr：0.08～0.15質量%、Ti：0.06質量%以下であり、さらにAlを含む。

アルミニウム合金組成（A4）

Si：0.40質量%以下、Fe：0.50質量%以下、Cu：1.2～2.0質量%、Mn：0.30質量%以下、Mg：2.1～2.9質量%、Cr：0.18～0.26質量%、Zn：5.1～6.1質量%、Ti：0.20質量%以下であり、さらにAlを含む。

10

アルミニウム合金組成（A5）

Si+Fe 0.7質量%、Cu：0.10質量%以下、Mn：0.10質量%以下、Mg：0.10質量%以下、Zn：0.8～1.3質量%であり、さらにAlを含む。

アルミニウム合金組成（A6）

Si：0.12質量%以下、Fe：0.12質量%以下、Cu：2.0～2.6質量%、Mn：0.06質量%以下、Mg：1.9～2.6質量%、Cr：0.04質量%以下、Zn：5.7～6.7質量%、Zr：0.08～0.15質量%、Ti：0.05質量%以下であり、さらにAlを含む。

20

アルミニウム合金組成（A7）

Si：0.40質量%以下、Fe：0.50質量%以下、Cu：1.6～2.4質量%、Mn：0.30質量%以下、Mg：2.4～3.1質量%、Cr：0.18～0.28質量%、Zn：6.3～7.3質量%、Ti：0.20質量%以下であり、さらにAlを含む。

【0038】

アルミニウム合金組成（A1）～（A7）を下記表1にまとめる。なお、表1中の合金番号は、JIS H 4100：2014「アルミニウム及びアルミニウム合金の板及び条」の合金番号を意味する。

【0039】

30

【表 1】

合金組成	合金番号	合せ板	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ga, V, Ni, B, Zrなど	Ti	その他		Al
												個々	合計	
(A1)	7204 (7N01)		0.30以下	0.35以下	0.20以下	0.20~0.7	1.0~2.0	0.30以下	4.0~5.0	V 0.10以下、 Zr 0.25以下	0.20以下	0.05以下	0.15以下	残部
(A2)	7010		0.12以下	0.15以下	1.5~2.0	0.10以下	2.1~2.6	0.05以下	5.7~6.7	Ni 0.05以下、 Zr 0.10~0.16	0.06以下	0.05以下	0.15以下	残部
(A3)	7050		0.12以下	0.15以下	2.0~2.6	0.10以下	1.9~2.6	0.04以下	5.7~6.7	Zr 0.08~0.15	0.06以下	0.05以下	0.15以下	残部
(A4)	7075		0.40以下	0.50以下	1.2~2.0	0.30以下	2.1~2.9	0.18~0.28	5.1~6.1	-	0.20以下	0.05以下	0.15以下	残部
	7075	心材 (7075)	0.40以下	0.50以下	1.2~2.0	0.30以下	2.1~2.9	0.18~0.28	5.1~6.1	-	0.20以下	0.05以下	0.15以下	残部
(A5)	合せ板	皮材 (7072)	SI+Fe	0.7以下	0.10以下	0.10以下	0.10以下	-	0.8~1.3	-	-	0.05以下	0.15以下	残部
(A6)	7475		0.10以下	0.12以下	1.2~1.9	0.06以下	1.9~2.6	0.18~0.25	5.2~6.2	-	0.06以下	0.05以下	0.15以下	残部
(A7)	7178		0.40以下	0.50以下	1.6~2.4	0.30以下	2.4~3.1	0.18~0.28	6.3~7.3	-	0.20以下	0.05以下	0.15以下	残部

## 【 0 0 4 0 】

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。

## 【 0 0 4 1 】

## [ 実施例 1 ]

アルミニウム合金組成 ( 3 ) を満たすアルミニウム合金材として、Fe が 0 . 3 0 質量 % の実施例 1 のアルミニウム合金材 ( High Fe ) 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 5 0 質量 % 以上含み、その次に Zn、さらにその次に Cu を多く含む、Al - Zn - Cu 合金でもある。

J I S H 4 1 0 0 : 2 0 1 4 「アルミニウム及びアルミニウム合金の板及び条」の合金番号 7 0 5 0 の組成、すなわちアルミニウム合金組成 ( A 3 ) を満たすアルミニウム合金材を鑄造するための材料に対し、さらに溶塔に Fe を添加して、 $Al_7Cu_2Fe$  粒子を第二相粒子として材料内部で形成させた。

## 【 0 0 4 2 】

## [ 参考例 1 および 2 ]

J I S H 4 1 0 0 : 2 0 1 4 「アルミニウム及びアルミニウム合金の板及び条」の合金番号 7 0 5 0 の組成、すなわちアルミニウム合金組成 ( A 3 ) を満たすアルミニウム合金材として、Fe が 0 . 0 5 質量 % の参考例 1 のアルミニウム合金材 ( Mid Fe ) および Fe が 0 . 0 1 質量 % の参考例 2 のアルミニウム合金材 ( Low Fe ) を準備した。

## 【 0 0 4 3 】

## [ 評価 ]

## &lt; 3 D 解析 &gt;

実施例 1、参考例 1 および 2 のアルミニウム合金材を X 線トモグラフィーにより 3 D 解析した。得られた結果を下記表 2 に示した。下記表 2 中、粒子とは、 $Al_7Cu_2Fe$  粒子を意味する。

## 【 0 0 4 4 】

## 【 表 2 】

Material	Fe量 (mass%)	粒子の体積率 (%)	粒子の数密度 ( $10^{12}/m^3$ )	粒子径 ( $\mu m$ )
High Fe	0.30	1.0	35.2	4.6
Mid Fe	0.05	0.1	6.7	1.7
Low Fe	0.01	0.05	6.3	1.7

## 【 0 0 4 5 】

上記表 2 より、Fe 量の増加に伴い、 $Al_7Cu_2Fe$  粒子の体積率も増加することがわかった。

## 【 0 0 4 6 】

## &lt; トモグラフィー断層像 &gt;

次に、実施例 1、参考例 1 および 2 のアルミニウム合金材のトモグラフィー断層像を撮影した。

実施例 1 のアルミニウム合金材 ( High Fe ) のミクロ組織のトモグラフィー断層像の仮想断面を図 1 に示した。また、実施例 1 のアルミニウム合金材 ( High Fe ) の破面のトモグラフィー断層像の仮想断面を図 2 に示した。図 2 および図 4 中、QCF は、擬へき開破壊面積率 ( Area fraction of Quasi-cleavage crack ) を意味する。

参考例 2 のアルミニウム合金材 ( Low Fe ) のトモグラフィー断層像の仮想断面を



図3に示した。また、参考例2のアルミニウム合金材(Low Fe)の破面のトモグラフィ断層像の仮想断面を図4に示した。

なお、参考例1については図示を省略する。

【0047】

図1より、実施例1のアルミニウム合金材(High Fe)では、 $Al_7Cu_2Fe$ 粒子という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、 $Al_7Cu_2Fe$ 粒子は、ミクロンオーダーで、高密度に、かつ分散して、存在していることがわかった。

一方、図3に示した参考例2のアルミニウム合金材(Low Fe)では第二相粒子が材料内部でほとんど形成されていないことがわかった。

【0048】

さらに図2および図4、ならびに不図示の参考例1の結果より、実施例1(High Fe)、参考例1(Mid Fe)および参考例2(Low Fe)における破面における擬へき開破壊(Quasi-cleavage crack)の面積率QCFを求めた。得られた結果を下記表3に示した。

【0049】

【表3】

	擬へき開破壊の面積率 QCF (%)
High Fe (0.30質量%)	8.1
Mid Fe (0.05質量%)	18.8
Low Fe (0.01質量%)	22.4

【0050】

上記表3より、水素脆化を低減できる。Fe量が0.01質量%から0.3質量%に増加することにより、擬へき開破壊の面積率QCFは、22.4%から8.1%に減少することがわかった。擬へき開破壊の面積率QCFは、水素脆化破面率に相当することから、既存のアルミニウム合金材よりもFe量を増加させて、 $Al_7Cu_2Fe$ 粒子を第二相粒子として材料内部で形成させて、ミクロンオーダーで、高密度、かつ分散させると、水素脆化を低減できることがわかった。また、 $Al_7Cu_2Fe$ 粒子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。

【0051】

<水素の分配状態の解析>

実施例1、参考例1および参考例2のアルミニウム合金材について、ミクロ組織の水素量 $H_{at\ IMC}$ と、半整合析出物( $\alpha_2$ 、semi-coherent)の水素量( $H_{at\ \alpha_2}$ )の水素量を、計算プロセスにより求めた。

【0052】

(1)半整合析出物界面の水素による半自発的剥離

第一原理計算により、水素トラップによる $\alpha_2/Al$ 界面の分離を計算した。得られた結果を図5に示した。

図5より、半整合析出物界面( $\alpha_2$ 、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。

【0053】

(2)ミクロ組織の水素トラップエネルギー

第一原理計算により、アルミニウム合金材中の各ミクロ組織の水素トラップエネルギーを計算した。得られた結果を図6に示した。図6中、紙面左から順に、らせん転位(Sc

rew disl.), 溶質Mg原子 (Solute Mg)、刃状転位 (Edge disl.), 粒界 (GB)、空孔 (Vac.), 整合析出物界面 ( $\theta_1$ , coherent)、半整合析出物界面 ( $\theta_2$ , semi-coherent)、Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe粒子 (IMCp)、ポア表面 (Pore (surface H))、ポア内分子状水素 (Pore (H<sub>2</sub>)) 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、各ミクロ組織の水素トラップエネルギーのうち、Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe粒子は0.56 eVであり、整合析出物界面 ( $\theta_1$ , coherent) の0.35 eVおよび半整合析出物界面 ( $\theta_2$ , semi-coherent) の0.55 eVよりも高いことがわかった。すなわち、Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe粒子は、水素脆化の防止に効果的である、半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。Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe粒子の結晶構造 (空間群P4/mnc) を図7に示す (Bown et al., Acta Cryst., 9 (1956), 911参照)。図7より、Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe粒子内部には、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。

10

20

【0054】

(3) 水素の分配状態の計算

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。

【0055】

【数1】

式1:熱平衡

$$\frac{\theta_{Ti}}{1 - \theta_{Ti}} = \theta_L \exp\left(\frac{E_{bi}}{RT}\right)$$

↑  
占有率(格子間)

【0056】

## 【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

↑
↓

トラップサイト密度 (格子間)
ポア表面のH

## 【0057】

## 【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

$$\gamma = \gamma_0 - \underbrace{\left( E_S + RT \ln(\theta_L) \right) \frac{N_S \theta_S}{N_A A}}_{\text{結合Eと格子間水素の化学ポテンシャル}} + \underbrace{\frac{N_S}{N_A A} RT \{ \theta_S \ln(\theta_S) + (1 - \theta_S) \ln(1 - \theta_S) \}}_{\text{吸着水素の配置エントロピー}}$$

↑
↓

表面E
結合Eと格子間水素の化学ポテンシャル
吸着水素の配置エントロピー

## 【0058】

得られた結果を図8に示した。図8中、紙面左から順に、格子間(Lattice)、溶質Mg原子(Mg)、空孔(V)、粒界( )、 $Al_7Cu_2Fe$ 粒子(IMCp)、整合析出物界面(coherent)、半整合析出物界面(semi-coherent)、ポア(Pore)のミクロ組織にそれぞれトラップされた水素量を表す。各ミクロ組織における2本の棒グラフは、紙面左側が実施例1に相当するFe量が0.30質量%(High Fe)の場合、紙面右側が参考例2に相当するFe量が0.01質量%(Low Fe)の場合を表す。なお、参考例1に相当するFe量が0.05質量%(Mid Fe)の場合の結果は図8では省略した。

30

図8に示したとおり、アルミニウム合金材中の水素は、トラップエネルギーに応じて、各ミクロ組織に分配されることがわかる。

Fe量が0.01質量%(Low Fe)と低い参考例1と同程度のアルミニウム合金材では、半整合析出物(2、semi-coherent)界面に、最も強く水素が分配される。これが、水素脆化の起点となる(前述の図5参照)。

一方、Fe量が0.30質量%(High Fe)と高い実施例1と同程度のアルミニウム合金では、 $Al_7Cu_2Fe$ 粒子(IMCp)に最も強く水素が分配される。これにより、半整合析出物(2、semi-coherent)界面などの析出物界面の水素濃度が低減され、水素脆化を防止できたことがわかった。

40

## 【0059】

以上の評価結果を図9にまとめた。図9は、IMC( $Al_7Cu_2Fe$ )粒子への水素分配(Hat IMC)と、半整合析出物界面への水素分配(Hat 2)と、水素脆化(擬へき開破壊)面積率QCFの関係などを示したグラフである。横軸は、実施例1、参考例1および参考例2のアルミニウム合金材におけるFe量を表す。

ここで、前述の表1より、アルミニウム合金材中のFe量増加に伴い、 $Al_7Cu_2Fe$ 粒子の体積率も増加することがわかった。

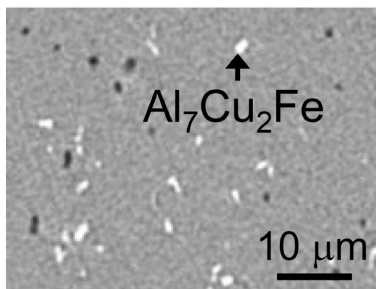
表1の結果および図9より、アルミニウム合金材中のFe量増加に伴い、 $Al_7Cu_2Fe$ 粒子が水素をトラップする量が増えて(破線; Hat IMC)、析出物の水素量が減少し(Hat 2)、水素脆化(擬へき開破壊)を効果的に防止ないし抑制でき

50

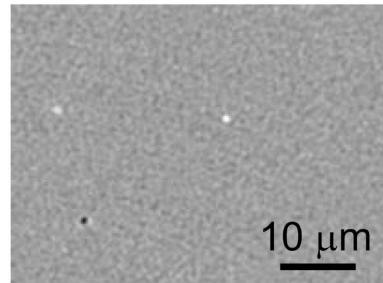
ることがわかった(QCF)。

また、 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 粒子は、JIS H 4100:2014で規定される従来公知の組成のアルミニウム合金材を鑄造するための材料を用いた場合にも、第二相粒子として材料内部に形成させたことにより、アルミニウム合金材の水素脆化防止剤としての機能を効果的に奏することがわかった。

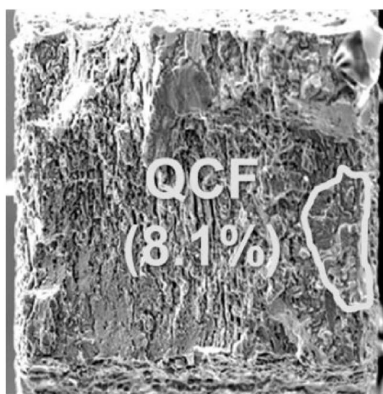
【図1】



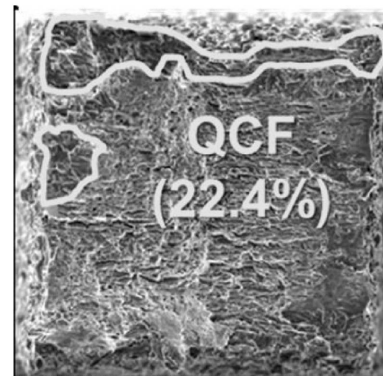
【図3】



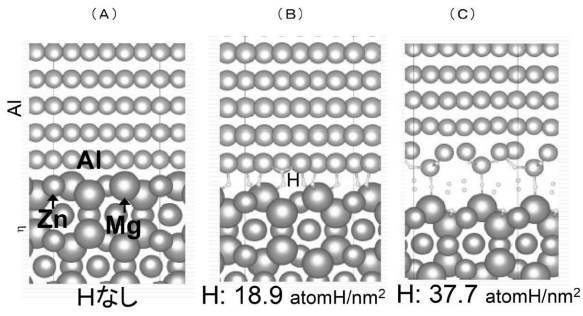
【図2】



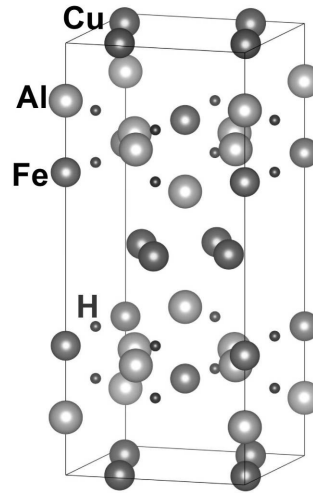
【図4】



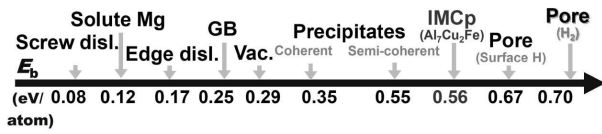
【 図 5 】



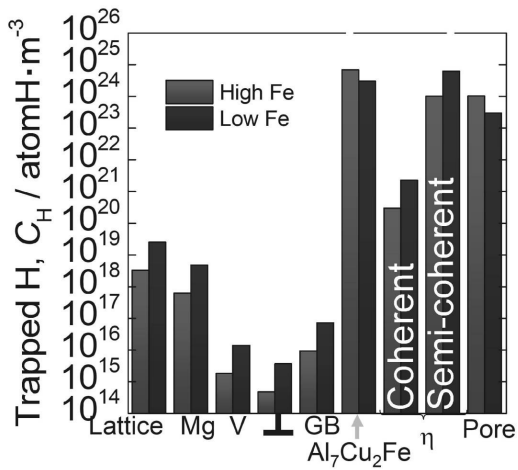
【 図 7 】



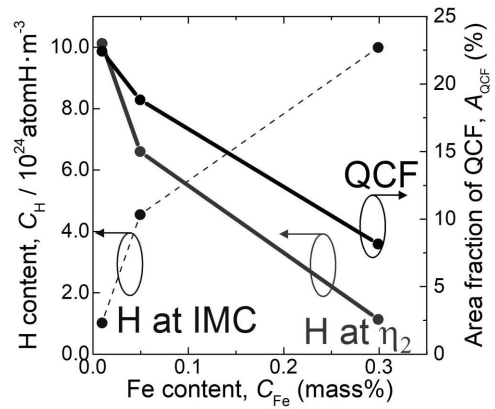
【 図 6 】



【 図 8 】



【 図 9 】



フロントページの続き

(72)発明者 山口 正剛

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