

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7468931号
(P7468931)

(45)発行日 令和6年4月16日(2024.4.16)

(24)登録日 令和6年4月8日(2024.4.8)

(51)国際特許分類		F I	
C 2 2 C	23/00 (2006.01)	C 2 2 C	23/00
C 2 2 F	1/06 (2006.01)	C 2 2 F	1/06
C 2 2 C	23/02 (2006.01)	C 2 2 C	23/02
C 2 2 C	23/04 (2006.01)	C 2 2 C	23/04
C 2 2 F	1/00 (2006.01)	C 2 2 F	1/00 6 0 2
請求項の数 15 (全22頁) 最終頁に続く			
(21)出願番号	特願2022-516942(P2022-516942)	(73)特許権者	301021533 国立研究開発法人産業技術総合研究所 東京都千代田区霞が関 1 - 3 - 1
(86)(22)出願日	令和3年4月6日(2021.4.6)	(74)代理人	100218062 弁理士 小野 悠樹
(86)国際出願番号	PCT/JP2021/014666	(74)代理人	100093230 弁理士 西澤 利夫
(87)国際公開番号	WO2021/215241	(72)発明者	ビャン ミンジェ 愛知県名古屋守山区大字下志段味字穴 ケ洞 2 2 6 6 番地の 9 8 国立研究開発法 人産業技術総合研究所 中部センター内
(87)国際公開日	令和3年10月28日(2021.10.28)	(72)発明者	黄 新ショウ 愛知県名古屋守山区大字下志段味字穴 ケ洞 2 2 6 6 番地の 9 8 国立研究開発法 人産業技術総合研究所 中部センター内 最終頁に続く
審査請求日	令和4年10月26日(2022.10.26)		
(31)優先権主張番号	特願2020-75667(P2020-75667)		
(32)優先日	令和2年4月21日(2020.4.21)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

(54)【発明の名称】 マグネシウム合金、マグネシウム合金板、マグネシウム合金棒およびこれらの製造方法、マグネシウム合金部材

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

C u の含有量が 0 ～ 1 . 5 質量%、
N i の含有量が 0 . 0 1 ～ 0 . 5 質量%、
C a の含有量が 0 . 0 5 ～ 1 . 0 質量%、
A l の含有量が 0 ～ 0 . 5 質量%、
Z n の含有量が 0 ～ 0 . 3 質量%、
M n の含有量が 0 ～ 0 . 3 質量%、
Z r の含有量が 0 ～ 0 . 3 質量%、
であり、

前記 C u と前記 N i の総量が 0 . 0 1 ～ 2 . 0 質量%であり、残部がマグネシウムおよび不可避免的不純物である
ことを特徴とするマグネシウム合金。

【請求項 2】

C u の含有量が 0 ～ 0 . 3 質量%、
N i の含有量が 0 ～ 0 . 5 質量%、
C a の含有量が 0 . 0 5 ～ 1 . 0 質量%、
A l の含有量が 0 ～ 0 . 5 質量%、
Z n の含有量が 0 ～ 0 . 3 質量%、
M n の含有量が 0 ～ 0 . 3 質量%、

Zrの含有量が0～0.3質量%、
であり、

前記Cuと前記Niの総量が0.005～0.8質量%であり、残部がマグネシウムおよび不可避免的不純物である
ことを特徴とするマグネシウム合金。

【請求項3】

Cuの含有量が0～1.5質量%、
Niの含有量が0～0.5質量%、
Caの含有量が0.05～0.5質量%、
Alの含有量が0～0.5質量%、
Znの含有量が0～0.3質量%、
Mnの含有量が0～0.3質量%、
Zrの含有量が0～0.3質量%、
であり、

10

前記Cuと前記Niの総量が0.005～2.0質量%であり、残部がマグネシウムおよび不可避免的不純物である
ことを特徴とするマグネシウム合金。

【請求項4】

Cuの含有量が0～1.5質量%、
Niの含有量が0～0.5質量%、
Caの含有量が0.05～1.0質量%、
Alの含有量が0.1～0.5質量%、
Znの含有量が0～0.3質量%、
Mnの含有量が0～0.3質量%、
Zrの含有量が0～0.3質量%、
であり、

20

前記Cuと前記Niの総量が0.005～2.0質量%であり、残部がマグネシウムおよび不可避免的不純物である
ことを特徴とするマグネシウム合金。

【請求項5】

JIS H0541(2003)による塩水浸漬試験によって測定される腐食速度が4mg/cm²/day以下であることを特徴とする請求項1から4のいずれかに記載のマグネシウム合金

30

【請求項6】

Cuの含有量が0～1.5質量%、
Niの含有量が0～0.5質量%、
Caの含有量が0.05～1.0質量%、
Alの含有量が0～0.5質量%、
Znの含有量が0～0.3質量%、
Mnの含有量が0～0.3質量%、
Zrの含有量が0～0.3質量%、

40

であり、

前記Cuと前記Niの総量が0.005～2.0質量%であり、残部がマグネシウムおよび不可避免的不純物であるマグネシウム合金を含むマグネシウム合金板であって、母相(Mg相)における稠密六方晶の(0001)面の集積度が3.8以下であることを特徴とするマグネシウム合金板。

【請求項7】

Cuの含有量が0～1.5質量%、
Niの含有量が0～0.5質量%、
Caの含有量が0.05～1.0質量%、

50

A lの含有量が0～0.5質量%、
Z nの含有量が0～0.3質量%、
M nの含有量が0～0.3質量%、
Z rの含有量が0～0.3質量%、
であり、

前記C uと前記N iの総量が0.005～2.0質量%であり、残部がマグネシウムおよび不可避免的不純物であるマグネシウム合金を含むマグネシウム合金棒であって、母相（M g相）における稠密六方晶の（0001）面の集積度が6.8以下であることを特徴とするマグネシウム合金棒。

【請求項8】

請求項1から5のいずれかに記載のマグネシウム合金を作製する鑄造工程を含むことを特徴とするマグネシウム合金の製造方法。

【請求項9】

C uの含有量が0～1.5質量%、
N iの含有量が0～0.5質量%、
C aの含有量が0.05～1.0質量%、
A lの含有量が0～0.5質量%、
Z nの含有量が0～0.3質量%、
M nの含有量が0～0.3質量%、
Z rの含有量が0～0.3質量%、
であり、

前記C uと前記N iの総量が0.005～2.0質量%であり、残部がマグネシウムおよび不可避免的不純物であるマグネシウム合金からなるマグネシウム合金ビレットを作製する鑄造工程；

前記マグネシウム合金ビレットまたはその加工物を、200℃～500℃で圧延する圧延工程を含むことを特徴とするマグネシウム合金板の製造方法。

【請求項10】

前記圧延工程後に、200℃～500℃で行う焼鈍工程を含むことを特徴とする請求項9に記載のマグネシウム合金板の製造方法。

【請求項11】

前記焼鈍工程後に、150～250℃で熱処理する時効処理工程を含むことを特徴とする請求項10に記載のマグネシウム合金板の製造方法。

【請求項12】

C uの含有量が0～1.5質量%、
N iの含有量が0～0.5質量%、
C aの含有量が0.05～1.0質量%、
A lの含有量が0～0.5質量%、
Z nの含有量が0～0.3質量%、
M nの含有量が0～0.3質量%、
Z rの含有量が0～0.3質量%、
であり、

前記C uと前記N iの総量が0.005～2.0質量%であり、残部がマグネシウムおよび不可避免的不純物であるマグネシウム合金からなるマグネシウム合金ビレットを作製する鑄造工程；

前記マグネシウム合金またはその加工物を、200℃～500℃で押出し加工する押出し工程を含むことを特徴とするマグネシウム合金棒の製造方法。

【請求項13】

前記押出し工程後に、200℃～500℃で行う焼鈍工程を含むことを特徴とする請求項

10

20

30

40

50

12に記載のマグネシウム合金棒の製造方法。

【請求項14】

前記焼鈍工程後に、150～250℃で熱処理する時効処理工程を含むことを特徴とする請求項13に記載のマグネシウム合金棒の製造方法。

【請求項15】

請求項1から4のいずれかに記載のマグネシウム合金を含むことを特徴とするマグネシウム合金部材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、優れた室温成形性と熱伝導特性を有するマグネシウム合金、マグネシウム合金板、マグネシウム合金棒およびこれらの製造方法、マグネシウム合金部材に関する。

【背景技術】

【0002】

マグネシウム合金は、実用金属の中で最も比重が小さいため、航空機、自動車、電子機器の分野において軽量化材料としてその適用が期待されているものの、結晶構造は稠密六方構造を有し、室温付近でのすべり系の数が少なく、室温での成形性が低いことが知られている。これは、マグネシウム合金板、母相(Mg相)の結晶集合組織において、稠密六方構造の(0001)面が加工方向に対して平行に配列していることによる。この(0001)面の配向を極力ランダムにすれば成形性が向上すると考えられている。

【0003】

特許文献1には、ローラレベラにより室温でせん断変形を加え、その後、再結晶熱処理を複数回行うことによって母相(Mg相)の(0001)面の配向をランダム化する技術が記載されている。また、特許文献2には、固相線近傍で圧延加工を行い、その後、再結晶熱処理を行うことによって(0001)面の配向をランダム化する技術が記載されている。さらに、特許文献3には、Mg-Zn系合金に希土類元素やカルシウム等の特定元素を微量添加することによって、(0001)面の配向をランダム化する技術が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特開2005-298885号公報

【文献】特開2010-133005号公報

【文献】特開2010-13725号公報

【非特許文献】

【0005】

【文献】アルミニウムハンドブック(第4版)、軽金属協会標準化総合委員会編、軽金属協会(1990)、25頁

【文献】マグネシウム技術便覧、日本マグネシウム協会マグネシウム技術便覧編集委員会編、カロス出版(2000)、58頁

【文献】G.Y. Oh, Y.G. Jung, W. Yang, S.K. Kim, H.K. Lim, Y.J. Kim: Mater. Trans. Vol.56 (2015), pp.1887-1892.

【文献】Z.H. Li, T.T. Sasaki, T. Shiroyama, A. Miura, K. Uchida, K. Hono: Materials Research Letters Vol.8 (2020), pp.335-340.

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、特許文献1-3の方法によりマグネシウム合金の室温成形性は改善したものの、マグネシウム合金板材やマグネシウム合金棒としての実用化はなされていないのが現状である。特許文献1-3の方法によるマグネシウム合金の実用化を阻害している要

10

20

30

40

50

因の一つとしては、マグネシウム合金板やマグネシウム合金棒と競合関係にあるアルミニウム合金板および棒材と比較して、各種機能特性（例えば熱伝導特性）が劣る点を挙げることができる。

【0007】

例えば、熱伝導特性に注目すると、構造用途に用いられるアルミニウム合金板材および棒材の室温（25℃）における熱伝導率は、2000系合金（2024合金-T6）で150（W/m・K）、3000系合金（3004合金：全質別平均）で160（W/m・K）、5000系合金（5083合金：全質別平均）で120（W/m・K）、6000系合金（6061合金-T6）で170（W/m・K）、7000系合金（7075-T6）で130（W/m・K）である（非特許文献1）。

10

【0008】

一方、汎用マグネシウム合金板材やマグネシウム合金棒（AZ31合金：Mg-3質量%Al-1質量%Zn合金）の室温（20℃）における熱伝導率は75（W/m・K）（非特許文献2）であり、高い放熱特性が必要とされる輸送器機の電子部品用筐体や、ノートPC、スマートフォン等の小型情報器用機筐体への適用が難しいことが問題となっている。

【0009】

また、AZ31合金の母相（Mg）相には、加工した材料の表面に平行に稠密六方晶の（0001）面が存在し、その（0001）面の集積度が極めて高く、室温では（0001）面でしかすべり変形ができないため、一般的なAZ31合金板および棒は室温での成形が困難である。

20

【0010】

このような状況にあって、マグネシウム合金の室温における熱伝導特性を改善する研究が精力的になされ、室温（25～30℃）において優れた熱伝導特性を有する合金として、Mg-Zn-Ca系合金（110～120（W/m・K））が注目されている（非特許文献3、4）。しかしながら、Mg-Zn-Ca系合金は、汎用マグネシウム合金と比較して約50%高い熱伝導率（110～120（W/m・K））を有しているが、構造用アルミニウム合金の室温（25℃）の熱伝導率（120～170（W/m・K））と比較すると低く、放熱特性が必要とされる部材にマグネシウム合金部材を採用するためには、さらに高い熱伝導率を有するマグネシウム合金（合金板や合金棒）の開発が望まれている。

30

【0011】

本発明は、以上のような事情に鑑みてなされたものであり、室温での成形が容易であり、かつ、高い熱伝導率（放熱特性）を有するマグネシウム合金、マグネシウム合金板、マグネシウム合金棒およびこれらの製造方法、マグネシウム合金部材を提供することを課題としている。

【課題を解決するための手段】

【0012】

上記の課題を解決するため、本発明のマグネシウム合金は、

Cuの含有量が0～1.5質量%、

Niの含有量が0～0.5質量%、

Caの含有量が0.05～1.0質量%、

Alの含有量が0～0.5質量%、

Znの含有量が0～0.3質量%、

Mnの含有量が0～0.3質量%、

Zrの含有量が0～0.3質量%、

であり、

前記Cuと前記Niの総量が0.005～2.0質量%であり、残部がマグネシウムおよび不可避免的不純物であることを特徴としている。

40

【0013】

本発明のマグネシウム合金板は、上記の本発明のマグネシウム合金を含むマグネシウム

50

合金板であって、母相（Mg相）における稠密六方晶の（0001）面の集積度が3.8以下であることを特徴としている。

【0014】

本発明のマグネシウム合金棒は、上記の本発明のマグネシウム合金を含むマグネシウム合金棒であって、母相（Mg相）における稠密六方晶の（0001）面の集積度が6.8以下であることを特徴としている。

【0015】

本発明のマグネシウム合金の製造方法は、上記のマグネシウム合金を作製する鑄造工程を含むことを特徴としている。

【0016】

本発明のマグネシウム合金板の製造方法は、上記のマグネシウム合金からなるマグネシウム合金ビレットを作製する鑄造工程；

前記マグネシウム合金ビレットまたはその加工物を、200℃～500℃で圧延する圧延工程

を含むことを特徴としている。

【0017】

本発明のマグネシウム合金棒の製造方法は、上記のマグネシウム合金からなるマグネシウム合金ビレットを作製する鑄造工程；

前記マグネシウム合金またはその加工物を、200℃～500℃で押出し加工する押出し工程

を含むことを特徴としている。

【0018】

本発明のマグネシウム合金部材は、上記のマグネシウム合金を含むことを特徴としている。

【発明の効果】

【0019】

本発明のマグネシウム合金、マグネシウム合金板およびマグネシウム合金棒は、室温成形が容易であり、かつ優れた熱伝導率（放熱特性）を有する。したがって、例えば、放熱特性が必要とされる輸送器機向け電子部品用筐体（PCUケース等）や、スマートフォンやノートPC等の情報器機筐体などの部材として用いた場合に、優れた放熱性と室温成形性を発揮する。本発明の製造方法では、室温成形が容易であり、かつ優れた放熱特性を有するマグネシウム合金およびマグネシウム合金板およびマグネシウム合金棒を確実に得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】実施例1～5と比較例1～3の母相（Mg相）の（0001）面集合組織をX線回折により分析した結果を示す図である。

【図2】実施例1～5と比較例2、3の組織をX線回折により定性的に分析した結果を示す図である。

【図3】実施例3、6～8と比較例4、5、7の母相（Mg相）の（0001）面集合組織をX線回折により分析した結果を示す図である。

【図4】実施例3、7、8と比較例7の組織をX線回折により定性的に分析した結果を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0021】

純マグネシウムの室温（20℃）における熱伝導率は167（W/m・K）であり、構造用アルミニウム合金とほぼ同等の熱伝導率を有することが知られている（非特許文献2）。しかしながら、マグネシウム合金の熱伝導率は、マグネシウムに固溶する元素を添加すると低下する傾向があり、マグネシウムに最も多く固溶する傾向があるAlを添加すると、著しく熱伝導率は低下する。例えばAZ31合金（Mg-3質量%Al-1質量%Z

10

20

30

40

50

n合金)の室温(20℃)の熱伝導率は75(W/m・K)まで低下する(非特許文献2)。ZnやCaはAlと比較してマグネシウムには固溶しないため、Mg-Zn-Ca系合金の室温(25~30℃)の熱伝導率(110~120(W/m・K))はAZ31合金よりも高い熱伝導率を示す(非特許文献3、非特許文献4)。

【0022】

また、前述の通り、Mg-Zn系合金にCaを微量添加すると、母相(Mg相)の(0001)面の配向をランダム化することができ、マグネシウム合金の室温成形性を飛躍的に改善することができる。一方、マグネシウム中にAlは437℃で最大13%、Znは340℃で最大6.2%、Caは516.5℃で最大1.34%固溶する(マグネシウム技術便覧、日本マグネシウム協会マグネシウム技術便覧編集委員会編、カロス出版(2000)、78~78頁)。したがって、AlやZnやCaよりも、マグネシウム中に固溶しない元素を添加し、マグネシウム合金板およびマグネシウム合金棒の母相(Mg相)の(0001)面の集積度を弱めることができれば、高い室温成形性と高い熱伝導度特性の両方を有するマグネシウム合金およびこれを使用したマグネシウム合金板およびマグネシウム合金棒を開発することができると考えられた。

【0023】

本発明者らは、ZnやCaよりもマグネシウムに固溶しない元素により構成され、母相(Mg相)の(0001)面の配向をランダム化できる元素群を系統的に探索した結果、マグネシウムへの最大固溶度が0.035%(485℃)(マグネシウム技術便覧、日本マグネシウム協会マグネシウム技術便覧編集委員会編、カロス出版(2000)、78~78頁)であるCuとCaに着目した。CuとCaを添加した、Mg-Cu-Ca系合金を対象として、最適な合金添加濃度を検討し、かつ、特定の圧延条件および押出条件を選択することにより、再結晶時の集合組織が(0001)面の集積が弱まる方向に作用させることができるとともに、高い熱伝導率を同時に付与できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0024】

また、もう一つの合金系として、マグネシウムへの最大固溶度がCuよりも少ない(マグネシウム技術便覧、日本マグネシウム協会マグネシウム技術便覧編集委員会編、カロス出版(2000)、84~84頁)NiとCaに着目し、Mg-Ni-Ca系合金に関しても、Mg-Cu-Ca系合金と同様の特性を付与できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0025】

以下、本発明のマグネシウム合金と、これを使用したマグネシウム合金板およびマグネシウム合金棒の一実施形態について説明する。

(マグネシウム合金の成分)

本発明のマグネシウム合金は、

Cuの含有量が0~1.5質量%、

Niの含有量が0~0.5質量%、

Caの含有量が0.05~1.0質量%、

Alの含有量が0~0.5質量%、

Znの含有量が0~0.3質量%、

Mnの含有量が0~0.3質量%、

Zrの含有量が0~0.3質量%、

であり、

CuとNiの総量が0.005~2.0質量%であり、残部がマグネシウムおよび不可避免的不純物である。

【0026】

本発明のマグネシウム合金は、Cuの含有量が0~1.5質量%である。また、Mg-Cu-Ca合金では、Cuの含有量は、0.005~1.5質量%であることが好ましく、0.03質量%~1.0質量%であることがより好ましく、0.03質量%~0.3質

10

20

30

40

50

量%であることがさらに好ましい。Cuの含有量がこの範囲であると、マグネシウム（母相）内部に固溶するCuが十分な量となり、粒界にCuが偏析するようになり、有効に（0001）面の配向をランダム化することができる。一方、Cuの含有量が1.5質量%を超えると、許容できない量の Mg_2Cu 晶出物が生成し、高い成形性が得られなくなる。また、Cuの含有量が0.005質量%未満であると、母相（Mg相）の（0001）面の集積度を十分に弱めることができないためである。

【0027】

なお、MgとCuの腐食電位（飽和カロメル（SCE）電極基準）は、それぞれ-1.65Vと-0.12Vであり、比較的大きな差があることから、Mg中に過度のCuが混入すると、その腐食特性は著しく劣化する（G.Song and A. Atrens: Adv. Eng. Mater. Vol.5 (2003) pp.837-858.）。したがって、本発明のマグネシウム合金においては、腐食特性の観点からも1.5質量%を超える銅の添加は控えるべきである。一方、Cuの濃度を0.1%以下、Caの濃度を1%以下に設定すると、汎用マグネシウム合金（AZ31合金）と同等以上の高い耐食性（腐食速度：4mg/cm²/day以下）が発現する。

【0028】

本発明のマグネシウム合金は、Niの含有量が0～0.5質量%である。また、Mg-Ni-Ca合金では、Niの含有量が0.01～0.5質量%であることが好ましく、0.05質量%～0.3質量%であることがより好ましい。Niの含有量がこの範囲であると、マグネシウム（母相）内部に固溶するNiが十分な量となり、粒界にNiが偏析するようになり、有効に（0001）面の配向をランダム化することができる。一方、Niの含有量が0.5質量%を超えると、許容できない量の Mg_2Ni 晶出物が生成し、高い成形性が得られなくなる。また、Niの含有量が0.01質量%未満であると、母相（Mg相）の（0001）面の集積度を十分に弱めることが難しい。

【0029】

なお、MgとNiの腐食電位（飽和カロメル（SCE）電極基準）は、それぞれ-1.65Vと+0.01Vであり、MgとCuと同様に、比較的大きな差があることから、Mg中に過度のNiが混入すると、その腐食特性は大きく劣化する（G.Song and A. Atrens: Adv. Eng. Mater. Vol.5 (2003) pp.837-858.）。したがって、本発明のマグネシウム合金においても、腐食特性の観点からも0.5質量%を超えるNiの添加は控えるべきである。具体的には、例えば、Niの濃度を0.01%程度、Caの濃度を0.1%程度に設定すると、汎用マグネシウム合金（AZ31合金）と同程度の耐食性（腐食速度：4mg/cm²/day以下）が発現する。

【0030】

なお、Mg-Ni-Ca合金では、Caの添加量は0.05%～0.5%であることが好ましい。

【0031】

本発明のマグネシウム合金は、CuとNiの総量が0.005質量%～2.0質量%であり、0.01～1.0質量%であることがより好ましい。本発明のマグネシウム合金においては、CuとNiが共存することによる弊害はない。

【0032】

本発明のマグネシウム合金は、Caの含有量が0.05～1.0質量%である。Caの含有量は、0.1～0.5質量%であることが好ましい。Caの含有量がこの範囲であると、Mg（母相）内部に固溶するCaが十分な量となり、粒界にCaが偏析するようになり、有効に（0001）面の配向をランダム化することができる。一方、Caの含有量が1.0質量%を超えると、許容できない量の Mg_2Ca 晶出相が生成し、高い成形性が得られなくなる。また、Caの含有量が0.05質量%未満であると、母相（Mg相）の（0001）面の集積度を十分に弱めることができないためである。

【0033】

本発明のマグネシウム合金では、インゴットを製造する際の鑄造のしやすさからAlを0～0.5質量%含有することができる。Alは0.5質量%を超える濃度で含まれると

10

20

30

40

50

熱伝導度延性が低下するため、A lの含有量は0.5%以下である。

【0034】

さらに、本発明のマグネシウム合金は、上記合金成分に加えて、Z n、M n、Z rを0~0.3質量%含有することができる。Z nおよびZ rは固溶強化や析出強化により材料の強度を上げるためであり、M nは不純物である微量な鉄と化合物を形成し、耐食性を上げるためである。いずれの元素も、0.3質量%以下であれば、熱伝導率をそれほど低下させることはない。

【0035】

上述した成分以外の残部は、マグネシウムおよび不可避免の不純物である。不可避免の不純物としては、例えば、F e、Cなどを例示することができる。

【0036】

また、本発明のマグネシウム合金のうち、例えば、C uの含有量が0.03~0.3質量%であり、C aの含有量が0.1~0.5質量%であり、A lの含有量が0.1~0.5質量%であり、M nの含有量が0~0.3質量%であり、残部がマグネシウムおよび不可避免の不純物である合金により構成される合金に関しては、マグネシウム合金板、またはマグネシウム合金棒を作製し、200℃~500℃で焼鈍工程を行った後に、150~250℃の熱処理を実施することにより、時効析出に伴い材料を硬度や降伏応力を高めることができる。これは、A lおよびC aにより構成される微細な金属間化合物が、熱処理中に析出するためである。

(マグネシウム合金板およびマグネシウム合金棒の特性)

上述した本発明のマグネシウム合金を使用して、マグネシウム合金板およびマグネシウム合金棒を製造することができる。マグネシウム合金板およびマグネシウム合金棒の製造方法については後述する。

【0037】

本発明のマグネシウム合金板は、母相(M g相)における稠密六方晶の(0001)面の集積度が3.8以下である。また、マグネシウム合金棒は、母相(M g相)における稠密六方晶の(0001)面の集積度が6.8以下である。(0001)面の配向が抑制されていることで、マグネシウム合金板および棒は、優れた室温成形性を有している。(0001)面の集積度は、実施例にも記載の通り、X R D法(シュルツの反射法)により測定することができ、測定データをランダムデータ(内部規格データ等)で規格化した値を指す。

【0038】

また、本発明のマグネシウム合金板およびマグネシウム合金棒は、室温でのプレス成形が容易である。

【0039】

マグネシウム合金板は、アルミニウム合金に準ずる成形性(エリクセン値で6.5以上)、もしくはアルミニウム合金に匹敵する成形性(エリクセン値で7.5以上)を示す。エリクセン試験はJ I S B 7 7 2 9 1 9 9 5およびJ I S Z 2 2 4 7 1 9 9 8に準ずる試験である。

【0040】

マグネシウム合金棒は、アルミニウム合金に準ずる成形性(室温引張り試験で15%以上の破断伸び)、もしくはアルミニウム合金に匹敵する成形性(室温引張り試験で20%の破断伸び)を示す。引張り試験はJ I S Z 2 2 4 1 2 0 1 1に準ずる試験である。

【0041】

本発明のマグネシウム合金板およびマグネシウム合金棒は、塩水浸漬試験において、一部の合金を除いて、汎用マグネシウム合金(A Z 3 1合金: 2~5 (m g / c m² / d a y))と、同等以上の腐食速度を示す。塩水浸漬試験はJ I S H 0 5 4 1 2 0 0 3に準ずる試験である。

【0042】

本発明のマグネシウム合金板及びマグネシウム棒の一部の組成に関しては、時効硬化特

10

20

30

40

50

性を有する。具体的には、所定の熱処理を行った後に、J I S Z 2 2 4 4 に準拠するビッカース硬度により、硬度の上昇が確認される特性を示す。

【0043】

本発明のマグネシウム合金板およびマグネシウム合金棒は、室温（10～35℃）において構造用アルミニウム合金に匹敵する熱伝導率（120（W/m・K）以上）を有している。

【0044】

マグネシウム合金板およびマグネシウム合金棒の室温における熱伝導率（ λ ：W/m・K）の測定値は、熱拡散率（ α ：m²/s）、比熱（ C_p ：J/kg・K）、密度（ ρ ：kg/m³）を測定し、下の（1）式に代入して求めた値を指す。

【0045】

$$\lambda = \alpha \cdot C_p \cdot \rho \quad (1)$$

なお、熱拡散率（ α ）は、直径10.0mm、厚み1.5～2.5mmの試料をマグネシウム合金板およびマグネシウム合金棒から切り出し、レーザフラッシュ法（真空中、測定温度10～35℃）により測定を行った値を指し、比熱（ C_p ）は、DSC法（Arガスフロー（20mL/分）、昇温速度10℃/分、測定温度10～35℃）により測定した値を指し、密度（ ρ ）は寸法測定法（測定温度10～35℃）で測定した値を指す。なお、上記の熱伝導率測定は、J I S R 1 6 1 1 2 0 1 0 に準拠するものである。測定温度に関しては、10～35℃の範囲であれば、熱伝導率には有意の変動は観察されない。より精密に測定を実施する場合は25℃±2℃の範囲で実施することが好ましい。

【0046】

熱伝導率の算出に当たっては、上記の通り、熱拡散率、比熱、密度を個別に求める必要があり、しばしば測定値の導出に多くの時間を要することがある。なお、金属の熱伝導率（ λ ）と、電気伝導率（ σ ）は、同一の温度においては比例関係になる傾向があることが知られており（ウィーデマン・フランツの法則）、マグネシウムも、およそ、その関係に従うことが報告されている（マグネシウム技術便覧、日本マグネシウム協会マグネシウム技術便覧編集委員会編、カロス出版（2000）、63頁）。そのため、熱伝導率の大小を把握する指標として、電気伝導率を用いることもできる。

【0047】

そして、本発明のマグネシウム合金板およびマグネシウム合金棒の電気伝導率は、室温（10～35℃）において 1.3×10^7 （S/m）以上の値を示す。よって、 1.3×10^7 （S/m）以上の電気伝導率を示すことも、優れた熱伝導率を示す材料としての指標とすることができる。

【0048】

後述の実施例で示す電気伝導率（ σ ）は、室温（10～35℃）において4端子（電極）法により測定した値を指す。上記の電気伝導率の測定方法は、J I S K 7 1 9 4 1 9 9 4 に準拠するものである。測定温度に関しては、10～35℃の範囲であれば、電気伝導率には有意の変動は観察されない。より精密に測定を実施する場合は25℃±2℃の範囲で実施することが好ましい。

【0049】

本発明のマグネシウム合金板およびマグネシウム合金棒は、室温での優れた成形性を有し、かつ、優れた熱伝導特性を有するため、自動車の電子部品筐体や情報器機筐体を製造する際に必要な成形性、および放熱特性として必要な高い熱伝導率のバランスを有する。

【0050】

本発明のマグネシウム合金部材は、上述した本発明のマグネシウム合金板およびマグネシウム合金棒により作成される。マグネシウム合金部材の形態は、特に限定されず、例えば、自動車の電子部品筐体、情報器機筐体などを例示することができる。

【0051】

次に、本発明のマグネシウム合金板およびマグネシウム合金棒を得るための製造方法の

一実施形態について説明する。

(マグネシウム合金、マグネシウム合金板およびマグネシウム合金棒の製造方法)

本発明のマグネシウム合金（マグネシウム合金板およびマグネシウム合金棒）の製造方法では、上述した本発明のマグネシウム合金からなるビレットを作製する鑄造工程を含む。

【0052】

具体的には、

Cuの含有量が0～1.5質量%、または0.005～1.5質量%

Niの含有量が0～0.5質量%、または0.01～0.5質量%

Caの含有量が0.05～1.0質量%、

Alの含有量が0～0.5質量%、

Znの含有量が0～0.3質量%、

Mnの含有量が0～0.3質量%、

Zrの含有量が0～0.3質量%、

であり、CuとNiの総量が0.005～2.0質量%であり、残部がマグネシウムおよび不可避免的不純物であるマグネシウム合金（マグネシウム合金ビレット）を作製する鑄造工程を含む。鑄造工程では、従来知られた方法、条件を適宜採用することができ、マグネシウム合金の形状などは特に限定されない。

【0053】

次に、マグネシウム合金板を作製する場合は、マグネシウム合金からなるマグネシウム合金ビレットまたはその加工物を、200℃～500℃で圧延する圧延工程を含む。

【0054】

具体的には、温間における押出し、及び／又は粗圧延を施し、例えば板厚4mm～10mm程度の圧延用素材を製造する。その後に、所望の板厚まで温間（約200℃～350℃）もしくは熱間圧延（350℃～500℃）を施すことができる。通常は、電子機器、自動車などに適用される板厚である、0.5mmから2.0mm程度にまで圧延することができる。

【0055】

そして、圧延工程後に、200℃～500℃で焼鈍することができる（焼鈍（再結晶熱処理）工程）。焼鈍工程の時間は、適宜設定することができるが、例えば、30分～6時間程度を例示することができる。素材の再結晶が進行している場合は焼鈍工程を省略することができる。

【0056】

また、マグネシウム合金棒を作製する場合は、鑄造工程の後、マグネシウム合金ビレットまたはその加工物を、200℃～500℃で押出加工する押出工程を含む。具体的には、ビレットおよび金型を予め200℃～500℃に加熱した上で、押出加工を行うことにより、棒材を作製する。

【0057】

そして、押出工程後に、必要に応じて200℃～500℃で焼鈍することができる（焼鈍（再結晶熱処理）工程）。焼鈍工程の時間は、適宜設定することができるが、例えば、30分～24時間程度を例示することができる。押出工程時に素材の再結晶が進行している場合は焼鈍工程を省略することができる。

【0058】

また、例えば、Cuの含有量が0.03～0.3質量%であり、Caの含有量が0.1～0.5質量%であり、Alの含有量が0.1～0.5質量%であり、Mnの含有量が0～0.3質量%であり、残部がマグネシウムおよび不可避免的不純物であるマグネシウム合金ビレットを利用して作製したマグネシウム合金板材およびマグネシウム合金棒は、150～250℃で熱処理を行うことにより、時効析出硬化に伴い、材料の硬度および降伏応力を改善することができる（時効処理工程）。時効処理工程の熱処理時間としては、例えば、0.5～100時間を例示することができる。時効析出硬化の性能は、主に、合金の組成によって決定するため、所定の合金組成に設定することにより、マグネシウム合金板

10

20

30

40

50

材およびマグネシウム合金棒のいずれにおいても同様の効果が発現する。

【0059】

なお、本発明のマグネシウム合金板およびマグネシウム合金棒の製造方法では、上記工程以外に、例えば、押出加工、鍛造加工、引抜加工などの公知の塑性加工などを含んでもよい。

【0060】

また、例えば、本発明のマグネシウム合金棒は、内部が中空形状である管状であってもよい。さらに、例えば、本発明のマグネシウム合金板およびマグネシウム合金棒は、厚みに特に制限されず、箔材、線材、条材などの形態であってもよい。

【0061】

本発明のマグネシウム合金、マグネシウム合金板、マグネシウム合金棒およびこれらの製造方法、マグネシウム合金部材は、以上の実施形態に限定されるものではない。

【実施例】

【0062】

本発明のマグネシウム合金、マグネシウム合金板およびマグネシウム合金棒およびその製造方法等について、実施例とともにさらに詳しく説明するが、以下の実施例に何ら限定されるものではない。

【0063】

<1>マグネシウム合金板およびマグネシウム合金棒の作製

溶解鑄造法により表1に示す化学成分を有するマグネシウム合金ビレットを作製した（鑄造工程）。溶解は高周波誘導溶解炉を用い、アルゴン雰囲気下で所定温度（鑄造温度として表1に記載）にて溶解を行った。その後、厚み30mmの金型、もしくは直径40mmの金型に鑄造し、押出し加工用のマグネシウム合金ビレット（インゴット）を作製した。次に、板材に関しては、上記厚み30mmのマグネシウム合金ビレット（インゴット）を、所定温度（押出し温度として表1に記載）で押出し加工を行い板厚5mmの板とし、ついで試料温度350℃の圧延を施し、板厚1.0mmのマグネシウム合金板を得た（圧延工程）。一部のマグネシウム合金板については、圧延を行う前に所定温度・所定時間の均質化処理を行った（圧延前均質化処理条件として表1に記載）。これらのマグネシウム合金板を用いて、従来の製造工程に従って圧延後300℃で2時間の焼鈍（再結晶熱処理）を施した（焼鈍工程）。一部のマグネシウム合金板については、170℃で8時間の焼鈍を実施した（時効処理工程）。

【0064】

マグネシウム合金棒に関しては、上記直径40mmのマグネシウム合金ビレット（インゴット）を、所定温度（押出温度として表1に記載）で押出し比40の押出加工を行い、直径6mmの棒材を作製した（押出工程）。押出加工後の焼鈍（再結晶熱処理）については、行わない試料と、450℃で24時間の焼鈍を施した試料を作製した（焼鈍工程）。

【0065】

10

20

30

40

50

【表 1】

	合金	Cu (wt.%)	Ca (wt.%)	Al (wt.%)	Mn (wt.%)	Zn (wt.%)	Zr (wt.%)	Ni (wt.%)	製造温度 (°C)	押出温度 (°C)	圧延温度 (°C)	圧延前均質化 処理条件	時効処理 条件
実施例 1	Mg-0.005Cu-0.1Ca	0.005	0.1	—	—	—	—	—	820	400	350	なし	なし
実施例 2	Mg-0.01Cu-0.1Ca	0.01	0.1	—	—	—	—	—	820	400	350	なし	なし
実施例 3	Mg-0.03Cu-0.1Ca	0.03	0.1	—	—	—	—	—	820	400	350	なし	なし
実施例 4	Mg-0.1Cu-0.1Ca	0.1	0.1	—	—	—	—	—	820	400	350	なし	なし
実施例 5	Mg-1.5Cu-0.1Ca	1.5	0.1	—	—	—	—	—	820	400	350	なし	なし
実施例 6	Mg-0.03Cu-0.05Ca	0.03	0.05	—	—	—	—	—	820	400	350	なし	なし
実施例 7	Mg-0.03Cu-0.5Ca	0.03	0.5	—	—	—	—	—	820	400	350	450°C/24h	なし
実施例 8	Mg-0.03Cu-1Ca	0.03	1	—	—	—	—	—	820	400	350	450°C/24h	なし
実施例 9	Mg-0.02Cu-0.05Ca	0.02	0.05	—	—	—	—	—	820	400	350	なし	なし
実施例 10	Mg-0.03Cu-0.1Ca-0.1Al	0.03	0.1	0.1	—	—	—	—	820	400	400	なし	なし
実施例 11	Mg-0.03Cu-0.1Ca-0.1Mn	0.03	0.1	—	0.1	—	—	—	820	400	400	なし	なし
実施例 12	Mg-0.03Cu-0.1Ca-0.1Al-0.1Mn	0.03	0.1	0.1	0.1	—	—	—	820	400	400	なし	170°C/8h
実施例 13	Mg-0.03Cu-0.1Ca-0.3Al	0.03	0.1	0.3	—	—	—	—	820	400	400	なし	なし
実施例 14	Mg-0.03Cu-0.1Ca-0.3Mn	0.03	0.1	—	—	0.3	—	—	820	400	400	なし	なし
実施例 15	Mg-0.03Cu-0.1Ca-0.5Al-0.3Mn	0.03	0.5	0.5	0.3	—	—	—	820	400	200	なし	170°C/8h
実施例 16	Mg-0.1Cu-0.5Ca-0.5Al-0.3Mn	0.1	0.5	0.5	0.3	—	—	—	820	400	200	なし	170°C/8h
実施例 17	Mg-0.3Cu-0.5Ca-0.5Al-0.3Mn	0.3	0.5	0.5	0.3	—	—	—	820	400	200	なし	170°C/8h
実施例 18	Mg-0.03Cu-0.1Ca-0.1Zn	0.03	0.1	—	—	0.1	—	—	820	400	400	なし	なし
実施例 19	Mg-0.03Cu-0.1Ca-0.1Zr	0.03	0.1	—	—	—	0.1	—	820	400	400	なし	なし
実施例 20	Mg-0.03Cu-0.1Ca-0.1Zn-0.1Zr	0.03	0.1	—	—	0.1	0.1	—	820	400	400	なし	なし
実施例 21	Mg-0.03Cu-0.1Ca-0.3Zn	0.03	0.1	—	—	0.3	—	—	820	400	400	なし	なし
実施例 22	Mg-0.03Cu-0.1Ca-0.3Zr	0.03	0.1	—	—	—	0.3	—	820	400	400	なし	なし
実施例 23	Mg-0.03Cu-0.1Ca-0.3Zn-0.3Zr	0.03	0.1	—	—	0.3	0.3	—	820	400	400	なし	なし
実施例 24	Mg-0.01Ni-0.1Ca	—	0.1	—	—	—	—	0.01	820	400	400	なし	なし
実施例 25	Mg-0.0238Ni-0.1Ca	—	0.1	—	—	—	—	0.0238	820	400	400	なし	なし
実施例 26	Mg-0.1Ni-0.1Ca	—	0.1	—	—	—	—	0.1	820	400	400	なし	なし
実施例 27	Mg-0.5Ni-0.1Ca	—	0.1	—	—	—	—	0.5	820	400	400	なし	なし
実施例 28	Mg-0.1Ni-0.05Ca	—	0.05	—	—	—	—	0.1	820	400	400	なし	なし
実施例 29	Mg-0.03Cu-0.05Ca	0.03	0.05	—	—	—	—	—	820	350	—	なし	なし
実施例 30	Mg-0.03Cu-0.1Ca	0.03	0.1	—	—	—	—	—	820	350	—	なし	なし
実施例 31	Mg-0.1Cu-0.1Ca	0.1	0.1	—	—	—	—	—	820	350	—	なし	なし
実施例 32	Mg-1.5Cu-0.1Ca	1.5	0.1	—	—	—	—	—	820	350	—	なし	なし
実施例 33	Mg-0.1Ni-0.1Ca	—	0.1	—	—	—	—	0.1	820	350	—	なし	なし
比較例 1	Mg	—	—	—	—	—	—	—	740	400	350	なし	なし
比較例 2	Mg-0.1Ca	—	0.1	—	—	—	—	—	740	380	350	なし	なし
比較例 3	Mg-3Cu-0.1Ca	3	0.1	—	—	—	—	—	820	400	350	なし	なし
比較例 4	Mg-0.03Cu	0.03	—	—	—	—	—	—	820	400	350	なし	なし
比較例 5	Mg-0.03Cu-0.01Ca	0.03	0.01	—	—	—	—	—	820	400	350	なし	なし
比較例 6	Mg-0.03Cu-0.03Ca	0.03	0.03	—	—	—	—	—	820	400	350	なし	なし
比較例 7	Mg-0.03Cu-2Ca	0.03	2	—	—	—	—	—	820	400	350	450°C/24h	なし
比較例 8	Mg-0.1Ni	—	—	—	—	—	—	0.1	820	400	400	なし	なし
比較例 9	Mg-1.5Ni-0.1Ca	—	0.1	—	—	—	—	1.5	820	400	400	なし	なし
比較例 10	Mg-3Ni-0.1Ca	—	0.1	—	—	—	—	3	820	400	400	なし	なし
比較例 11	Mg-0.1Ni-0.01Ca	—	0.01	—	—	—	—	0.1	820	400	400	なし	なし
比較例 12	Mg-0.1Ni-2Ca	—	2	—	—	—	—	0.1	820	400	400	450°C/24h	なし
比較例 13	AZ31 (Mg-3Al-1Zn in wt.%)	—	—	—	—	—	—	—	740	400	350	なし	なし
比較例 14	Mg-0.03Cu-2Ca	0.03	2	—	—	—	—	—	820	350	—	なし	なし

【0066】

< 2 > X線回折

実施例 1～28 および比較例 1～13 のマグネシウム合金板の母相 (Mg 相) の (0001) 面集合組織を XRD 法 (シュルツの反射法) により測定した。測定に際しては、圧延材より $\phi 33\text{mm} \times 1\text{mm}$ の円盤を切り出し、RD-TD 面を、厚み 0.5 mm まで面削した上で、#4000 の SiC 研磨紙で表面研磨を実施した試料を利用した。

【0067】

また、実施例 29～33 および比較例 14 のマグネシウム合金棒の母相 (Mg 相) の (0001) 面集合組織を XRD 法 (シュルツの反射法) により測定した。測定に際しては、押出材を ED-TD 断面で切断し、6 mm $\times$ 10 mm の切断面を、#4000 の SiC 研磨紙で表面研磨を実施した試料を利用した。

【0068】

測定時の管電圧は 40 kV であり、電流値は 40 mA とした (利用した管球は Cu 管球である)。 α 角の測定範囲は 15～90° とし、測定のスキャン角度は 2.5° とした。 β 角の測定範囲は 0～360° とし、測定のスキャン角度は 2.5° とした。なお、バックグラウンドの測定は実施していない。測定後のデータを、ランダムデータ (内部規格デ

一タ)で規格化した後に、板材(合金板)に関しては、上下方向をRD方向、左右方向をTD方向として極点図として描いた。棒材(合金棒)に関しては上下方向をED方向、左右方向をTD方向として極点図として描いた。測定は室温(25℃)で実施した。

【0069】

(1)実施例1-5および比較例1、2、3

X線回折による(0001)面集合組織の測定結果を図1に示す。図1(1)~(8)は比較例1、2、3および実施例1-5について示している。集積度(m. r. d.: multiples of random density)は、極点図の最大強度を示す。図1に示す極点図に示される等高線は相対強度であり、集積度を最大値として、等高線を描いている。

10

【0070】

具体的には、図1の(2)~(8)はMg-0.1%Ca合金に0~3%のCuを添加した合金を、試料温度350℃で、厚み5mmから1mmまで圧延し、焼鈍を行うことにより作製した板材の母相(Mg相)の(0001)面集合組織である。

【0071】

図1(1)は純Mg、(2)はMg-0.1%Ca合金の母相(Mg相)の(0001)面集合組織であり、汎用マグネシウム合金圧延材特有の(0001)面が板面に対して平行して配列する集合組織が観察される。すなわち、ND方向(垂直方向)に対して平行な位置に(0001)面のピークが現れる。また、純Mgと比較してCaを添加したMg-0.1%Ca合金は純Mgと比較して、相対的に低い集積度(4.1)を示し、Ca添加により(0001)面の配向がある程度ランダム化していることが確認できる。

20

【0072】

次に、Mg-0.1%Ca合金にCuを添加したMg-Cu-Ca系合金について注目すると、実施例1-5に示されているように、Cuの添加濃度の増加とともに、集積度は低下し、Cuを0.005%以上添加すると集積度は3.8以下となり、配向がランダム化していることが確認できる。また、Cuを0.03%以上添加すると、ND方向からTDもしくはRD方向に30°以上傾斜した付近に、(0001)面の極が現れる。このように、(0001)面の配向が抑制されたMg-Cu-Ca系合金は、結果として優れた室温成形性を示す。

【0073】

現在、Mg-Zn-Ca系合金を中心として、圧延・焼鈍後の母相(Mg相)の(0001)面集合組織の配向ランダム化するメカニズムに関する調査が推進されている。例えば、Griffithsは、マグネシウム中に固溶するZnやCaが粒界中に偏析し、その結果ドラッグ効果により動的再結晶を抑制され、その結果、(0001)面の配向が抑制されることを指摘している(D. Griffiths: Mater. Sci. Technol., Vol.31 (2015), pp.10-24.)。Mg-Cu-Ca系合金に関しても、同じメカニズムより、マグネシウム中に固溶するCuやCaが粒界中に偏析し、その結果ドラッグ効果により動的再結晶を抑制され、その結果、(0001)面の配向が抑制されたと考えることができる。

30

【0074】

また、比較例2、3および実施例1-5のマグネシウム合金板についてX線回折により晶出物の同定を行った。測定時の管電圧は40kVであり、電流値は40mAとした(利用した管球はCu管球である)。測定は0.01°毎に実施し、スキャンスピードは1°/分とした。測定は室温(25℃)で実施した。

40

【0075】

X線回折による晶出物の同定の結果を図2に示す。

【0076】

図2の(1)~(7)は、比較例2、3および実施例1-5について示している。Mg-0.1%Ca合金に0%から3%のCuを添加した合金を、試料温度350℃で、1パスあたりの圧下率を20%/パスとし、厚み5mmから1mmまで圧延した試料の、焼鈍を行うことにより作製した板材のXRDによる組成の定性分析結果である。

50

【0077】

図2の(1)～(7)に注目すると、Cu濃度が0.1%まではMg単相の組織を示しているが、Cu濃度が1.5%まで上昇すると Mg_2Cu の晶出物のピークが現れる。Cu濃度が3%まで上昇すると、そのピークが上昇し、上記の晶出物が相対的に多く晶出していることが分かる。このように、Cuを過度に添加すると上記の晶出物が相対的に多く晶出し、晶出物が破壊の起点となってしまうため、たとえ、(0001)面の配向がランダム化しても、高い室温成形性が得られなくなる。例えば、比較例3に示されているように、Mg-3%Cu-0.1%Ca合金の母相(Mg相)は、図1の(8)に示す通り、集積度3.8以下の(0001)面集合組織を有するが、図2の(7)に示す通り、 Mg_2Cu 等の晶出物の存在により、高い室温成形性は得られない。

10

【0078】

(2) 実施例3、6-8および比較例4、5、7

X線回折による(0001)面集合組織の測定結果を図3に示す。図3(1)～(7)は比較例4、5、7および実施例3、6、7、8について示している。測定条件は、上述した図1(比較例1、2、3および実施例1-5)と同様である。

【0079】

具体的には、図3(1)はMg-0.03%Cu合金(比較例3)、(2)はMg-0.03%Cu-0.01%Ca合金(比較例5)の母相(Mg相)の(0001)面集合組織であり、汎用マグネシウム合金圧延材特有の(0001)面が板面に対して平行して配列する集合組織が観察される。すなわち、ND方向(垂直方向)に対して平行な位置に(0001)面のピークが現れる。

20

【0080】

次に、Mg-0.03%Cu合金に0.05%～2%のCaを添加したMg-Cu-Ca系合金について注目すると、Caの添加濃度の増加とともに、集積度は低下し、Caを0.05%以上添加すると集積度は3.8以下となり、配向がランダム化していることが確認できる(実施例3、6、7、8)。また、Caを0.05%以上添加すると、ND方向からTDもしくはRD方向に30°以上傾斜した付近に、(0001)面の極が現れる。このように、(0001)面の配向が抑制されたMg-Cu-Ca系合金は、結果として優れた室温成形性を示す。

【0081】

X線回折による晶出物の同定の結果を図4に示す。

30

【0082】

図4の(1)～(4)は、比較例7および実施例3、7、8について示している。Mg-0.03%Cu合金に0.1%から2%のCaを添加した合金を、試料温度350℃で、1パスあたりの圧下率を20%/パスとし、厚み5mmから1mmまで圧延した試料の、焼鈍を行うことにより作製した板材のXRDによる組成の定性分析結果である。測定時の管電圧は40kVであり、電流値は40mAとした(利用した管球はCu管球である)。測定は0.01°毎に実施し、スキャンスピードは1°/分とした。

【0083】

図4の(1)～(4)に注目すると、Ca濃度が0.1%まではMg単相の組織を示しているが、Ca濃度が0.5%まで上昇すると Mg_2Ca の晶出物のピークが現れる。Ca濃度が2%まで上昇すると、そのピークが上昇し、上記の晶出物が相対的に多く晶出していることが分かる。このように、Caを過度に添加すると上記の晶出物が相対的に多く晶出し、晶出物が破壊の起点となってしまうため、たとえ、(0001)面の配向がランダム化しても、高い室温成形性が得られなくなる。例えば、Mg-0.03%Cu-2%Ca合金(比較例7)の母相(Mg相)は、図3の(7)に示す通り、集積度3.8以下の(0001)面集合組織を有するが、図4の(4)に示す通り、 Mg_2Ca 等の晶出物の存在により、高い室温成形性は得られない。

40

【0084】

<3>その他の特性試験

50

(1) 試験方法

(エリクセン試験)

実施例 1-28 および比較例 1-13 のマグネシウム合金板の室温成形性を評価するために、エリクセン試験を実施した。エリクセン試験は J I S B 7 7 2 9 1 9 9 5 および J I S Z 2 2 4 7 1 9 9 8 に準拠する。なお、ブランク形状は板材形状の都合上 $\phi 60$ mm (厚み 1 mm) とした。金型 (試料) 温度は 30°C とし、成形速度は 5 mm/min とし、しわ押さえ力は 10 kN とした。潤滑剤にはグラファイトグリスを利用した。

(引張り試験)

実施例 29~33 および比較例 14 のマグネシウム合金棒の室温成形性を評価するために、引張り試験を実施した。引張り試験は J I S Z 2 2 4 1 2 0 1 1 に準拠する。なお、試験片の平行部長さは 14 mm であり、平行部直径は 2.5 mm とした。試験温度は室温 ($20 \pm 10^{\circ}\text{C}$) とし、初期歪み速度は $2.4 \times 10^{-3}\text{ s}^{-1}$ とした。

(塩水浸漬試験)

実施例 1~4、6~8、24、26 および比較例 4~8、11~13 のマグネシウム合金板の腐食速度を評価するために、J I S H 0 5 4 1 2 0 0 3 に準拠した塩水浸漬試験を実施した。ここでは、厚み 1.0 mm 、表面積 $13 \sim 14\text{ mm}^2$ の試験片を板材から切り出し、S i C 研磨紙を用いて試験片の表面を # 1 0 0 0 まで湿式研磨した試験片を用いた。利用した腐食液は、予め $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粉末を添加して、pH を $9 \sim 10$ に調整した $5\text{ wt}\% \text{ NaCl}$ 水溶液であり、 35°C の試験溶液に試験片を 72 時間浸漬した (実施例 26、比較例 8、比較例 11、比較例 12 は 6 時間浸漬とした)。浸漬試験後、 $10\text{ mas s}\% \text{ CrO}_3$ 水溶液を用いて腐食生成物を除去し、試験片の質量測定を行った。そして、試験前後の重量損失から腐食速度 ($\text{mg/cm}^2/\text{day}$) を算出した。

(熱伝導率の測定)

上記マグネシウム合金板材の一部 (実施例 3、5、9~23、26、27 および比較例 1、3、7、8、10、12、13) を対象として、熱伝導率を測定した。測定に当たっては、室温における熱伝導率、比熱、密度をそれぞれ測定し、前述の (1) 式に代入することにより測定した。熱拡散率の測定に当たっては、直径 10.0 mm 、厚み $1.5 \sim 2.5\text{ mm}$ の試料を板材から切り出し、レーザフラッシュ法 (真空中、 25°C) により測定を行った。比熱の測定に当たっては、D S C 法 (A r ガスフロー (20 mL/分)、昇温速度 10°C/分 、測定温度 25°C) により測定を行った。密度の測定に当たっては、寸法測定法 (23°C) で測定を行った。なお、上記の熱伝導率測定は、J I S R 1 6 1 1 2 0 1 0 に準拠するものである。

(電気伝導率の測定)

実施例 1-33 および比較例 1-14 のマグネシウム合金板及びマグネシウム合金棒の電気伝導率を測定した。板の測定に当たっては、試料表面を # 4 0 0 0 の S i C 研磨紙で表面研磨した後、室温 (25°C) において 4 端子 (電極) 法により測定を実施した。棒の測定に当たっては、押出材を E D-T D 断面で切断し、# 4 0 0 0 の S i C 研磨紙で表面研磨を実施した試料を利用した。なお、上記の電気伝導率の測定方法は、J I S K 7 1 9 4 1 9 9 4 に準拠するものである。

(時効析出硬化の有無の測定)

上記マグネシウム合金板の一部 (実施例 12、15~17) を対象として、時効析出硬化特性の有無を調査した。調査に当たっては、所定温度 (170°C) に保持した電気炉中に、板材を 8 時間保持した後に、そのビッカース硬度を評価した。ビッカース硬度試験は J I S Z 2 2 4 4 に準拠する。試験時の荷重は 0.2 kgf 、保持時間は 10 秒とし、得られた 10 点の試験値から最大値と最小値を取り除き、8 点の平均値をビッカース硬度とした。

【0085】

(2) 結果

結果を表 2 及び表 3 に示す。

【0086】

【表 2】

	合金	室温エリクセン 値 (mm)	(0001) 面集合組織の 集積度 (m.r.d)	熱伝導率 (W/(m.K))	電気伝導率 (S/m)	粗大晶出物の 有無	時効硬化 の有無	腐食速度 (mg/cm ² /day)
実施例 1	Mg-0.005Cu-0.1Ca	6.5	3.1	—	1.8×10^7	無	-	1.51
実施例 2	Mg-0.01Cu-0.1Ca	7.3	2.7	—	1.8×10^7	無	-	1.36
実施例 3	Mg-0.03Cu-0.1Ca	7.7	2.4	157	1.8×10^7	無	-	1.47
実施例 4	Mg-0.1Cu-0.1Ca	7.6	2.7	—	1.9×10^7	無	-	2.36
実施例 5	Mg-1.5Cu-0.1Ca	7.2	2.4	158	1.7×10^7	無	-	
実施例 6	Mg-0.03Cu-0.05Ca	7.7	2.6	—	1.9×10^7	無	-	1.41
実施例 7	Mg-0.03Cu-0.5Ca	7.2	2.5	—	1.9×10^7	無	-	0.96
実施例 8	Mg-0.03Cu-1Ca	6.6	2.5	—	1.5×10^7	無	-	1.45
実施例 9	Mg-0.02Cu-0.05Ca	8	2.9	158	1.8×10^7	無	-	
実施例 10	Mg-0.03Cu-0.1Ca-0.1Al	8.2	2.4	150	1.5×10^7	無	-	
実施例 11	Mg-0.03Cu-0.1Ca-0.1Mn	7.6	2.6	148	1.6×10^7	無	-	
実施例 12	Mg-0.03Cu-0.1Ca-0.1Al-0.1Mn	7.6	2.3	153	1.5×10^7	無	有	
実施例 13	Mg-0.03Cu-0.1Ca-0.3Al	7	2.7	145	1.5×10^7	無	-	
実施例 14	Mg-0.03Cu-0.1Ca-0.3Mn	8	2.7	146	1.7×10^7	無	-	
実施例 15	Mg-0.03Cu-0.5Ca-0.5Al-0.3Mn	7.4	2.2	131	1.4×10^7	無	有	
実施例 16	Mg-0.1Cu-0.5Ca-0.5Al-0.3Mn	6.9	2.3	128	1.4×10^7	無	有	
実施例 17	Mg-0.3Cu-0.5Ca-0.5Al-0.3Mn	7.2	2.4	129	1.4×10^7	無	有	
実施例 18	Mg-0.03Cu-0.1Ca-0.1Zn	8.3	2.6	150	1.6×10^7	無	-	
実施例 19	Mg-0.03Cu-0.1Ca-0.1Zr	8	2.3	151	1.6×10^7	無	-	
実施例 20	Mg-0.03Cu-0.1Ca-0.1Zn-0.1Zr	8.6	2.4	152	1.5×10^7	無	-	
実施例 21	Mg-0.03Cu-0.1Ca-0.3Zn	8.4	2.8	151	1.7×10^7	無	-	
実施例 22	Mg-0.03Cu-0.1Ca-0.3Zr	8	2.6	142	1.4×10^7	無	-	
実施例 23	Mg-0.03Cu-0.1Ca-0.3Zn-0.3Zr	8.3	2.3	150	1.4×10^7	無	-	
実施例 24	Mg-0.01Ni-0.1Ca	6.6	2.8	—	1.8×10^7	無	-	3.28
実施例 25	Mg-0.0238Ni-0.1Ca	7.5	2.3	—	1.5×10^7	無	-	
実施例 26	Mg-0.1Ni-0.1Ca	8.5	2.9	154	1.8×10^7	無	-	73.00
実施例 27	Mg-0.5Ni-0.1Ca	7.2	2.9	151	1.7×10^7	無	-	
実施例 28	Mg-0.1Ni-0.05Ca	6.8	3.8	—	1.6×10^7	無	-	
比較例 1	Mg	3	16.3	167	2.0×10^7	無	-	
比較例 2	Mg-0.1Ca	4.3	4.1	—	1.9×10^7	無	-	
比較例 3	Mg-3Cu-0.1Ca	6.4	2.7	156	1.6×10^7	有	-	
比較例 4	Mg-0.03Cu	3.3	8.2	—	2.0×10^7	無	-	6.00
比較例 5	Mg-0.03Cu-0.01Ca	3.6	6.4	—	2.0×10^7	無	-	3.71
比較例 6	Mg-0.03Cu-0.03Ca	6.4	3.1	—	1.8×10^7	無	-	1.81
比較例 7	Mg-0.03Cu-2Ca	6.2	2.2	147	1.4×10^7	有	-	3.51
比較例 8	Mg-0.1Ni	3.3	9.4	167	1.7×10^7	無	-	66.00
比較例 9	Mg-1.5Ni-0.1Ca	3.4	7.7	—	1.6×10^7	有	-	
比較例 10	Mg-3Ni-0.1Ca	3.4	6.3	149	1.6×10^7	有	-	
比較例 11	Mg-0.1Ni-0.01Ca	3.3	9.3	—	1.8×10^7	無	-	65.00
比較例 12	Mg-0.1Ni-2Ca	3.7	3.5	147	1.4×10^7	有	-	64.00
比較例 13	AZ31 (Mg-3Al-1Zn in wt.%)	2.2	8.3	86.8	1.13×10^7	無	-	2.40

【0087】

10

20

30

40

50

【表 3】

	合金	降伏応力(MPa)	引張強度(MPa)	破断伸び(%)	(0001)面 集合組織の 集積度(m.r.d)	電気伝導率 (S/m)
実施例29	Mg-0.03Cu-0.05Ca	194	243	20	6.8	1.9×10^7
実施例30	Mg-0.03Cu-0.1Ca	217	253	24	4.0	1.8×10^7
実施例31	Mg-0.1Cu-0.1Ca	219	251	17	5.5	1.9×10^7
実施例32	Mg-1.5Cu-0.1Ca	236	166	17	4.0	1.7×10^7
実施例33	Mg-0.1Ni-0.1Ca	238	261	16	5.8	1.8×10^7
比較例14	Mg-0.03Cu-2Ca	294	308	10	4.8	1.4×10^7

10

【0088】

(2-1) Mg-Cu-Ca系合金板

表2において、所定量のCuもしくはCaを添加していない比較例1、比較例2、比較例4、比較例5の母相(Mg相)の(0001)面集合組織の集積度は3.8よりも高い値を示し、結果として、6.5未満の室温エリクセン値を示すことが確認された。

【0089】

一方、所定濃度のCuおよびCa(Cu:0.005~1.5質量%、Ca:0.05~1.0質量%)およびAl、Zn、Mn、Zr(Al:0~0.5質量%、Zn、Mn、Zr:0~0.3質量%)を添加した実施例1~23の母相(Mg相)の(0001)面集合組織の集積度は3.8以下の値を示し、結果として、6.5以上の室温エリクセン値を示すことが確認された。さらに、実施例3、実施例4、実施例6、実施例9、実施例10~12、実施例14、実施例18~23に関しては、7.5以上の室温エリクセン値を示し、アルミニウム合金に匹敵する室温張り出し成形性を示すことが確認された。

20

【0090】

また、実施例3、5、9~23と比較例1、13を比較すると、実施例3、5、9~23のように所定濃度のCuおよびCa、さらにAl、Zn、Mn、Zrを添加することにより、120(W/m・K)よりも高い熱伝導率を示し、構造用アルミニウム合金に匹敵する室温(25℃)における熱伝導率(120~170(W/m・K))を示すことが分かる。

30

【0091】

さらに、実施例1~23のマグネシウム合金板は、 1.3×10^7 (S/m)以上の高い電気抵抗率を示した。上述の通り、熱伝導率と電気伝導率は同一温度では比例関係にあり、 1.3×10^7 (S/m)よりも高い電気伝導率を有するMg-Cu-Ca系合金は、構造用アルミニウム合金に匹敵する熱伝導率を有することができる。

【0092】

以上の通り、図1、図3および表2から、Cuの含有量が0.005~1.5質量%であり、Caの含有量が0.05~1.0質量%であり、Alの含有量が0~0.5質量%であり、Zn、Mn、Zrが0~0.3質量%であるマグネシウム合金板では、母相(Mg相)の(0001)面集合組織の集積度が3.8以下となることが分かる。また、図2、図4、表2より、前記範囲を超えるCuおよび/またはCaを添加すると、比較例3および比較例7に示す通り、成形中の破壊の起点となる、Mg₂Cu、Mg₂Caなどの晶出物の生成量が増加し、粗大な晶出物が生成していることが分かる。

40

【0093】

なお、腐食特性に注目すると、実施例1~4、実施例6~8のマグネシウム合金板は、3.0以下の腐食速度を示し、特に、実施例1~3、6~8においては、AZ31合金(比較例13)よりも優れた耐食性を示した。この様に、Mg-Cu-Ca系合金は、構造

50

部材として必要な優れた耐食性も兼備していると言えることができる。

【0094】

また、実施例12、15～17を対象として実施した時効析出硬化特性の評価結果に注目すると、合金組成を所定濃度に設定することにより、ビッカース硬度の上昇が確認でき、時効析出硬化により、材料の硬度および降伏応力を改善できることが分かる。

【0095】

(2-2) Mg-Ni-Ca系合金板

表2において、所定量のNiもしくはCaを添加していない比較例1、比較例2、比較例8～11の母相(Mg相)の(0001)面集合組織の集積度は3.8よりも高い値を示し、結果として、6.5未満の室温エリクセン値を示すことが確認された。

【0096】

一方、所定濃度のNiおよびCa(Ni:0.01～0.5質量%、Ca:0.05～1.0質量%)を添加した実施例24～28の母相(Mg相)の(0001)面集合組織の集積度は3.8以下の値を示し、結果として、6.5以上の室温エリクセン値を示すことが確認された。さらに、実施例25、実施例26に関しては、7.5以上の室温エリクセン値を示し、アルミニウム合金に匹敵する室温張り出し成形性を示すことが確認された。

【0097】

また、実施例26、27によると、所定濃度のNiおよびCaを添加することにより、120(W/m・K)よりも高い熱伝導率を示し、構造用アルミニウム合金に匹敵する室温(25℃)における熱伝導率(120～170(W/m・K))を示すことが分かる。

【0098】

さらに、実施例24～28のマグネシウム合金板は、 1.3×10^7 (S/m)以上の高い電気抵抗率を示した。上述の通り、熱伝導率と電気伝導率は同一温度では比例関係にあり、 1.3×10^7 (S/m)よりも高い電気伝導率を有するMg-Ni-Ca系合金は、構造用アルミニウム合金に匹敵する熱伝導率を有すると言えることができる。

【0099】

以上の通り、Niの含有量が0.01～0.5質量%であり、Caの含有量が0.05～1.0質量%であり、Alの含有量が0～0.5質量%であり、Zn、Mn、Zrが0～0.3質量%であるマグネシウム合金板では、母相(Mg相)の(0001)面集合組織の集積度が3.8以下となることが分かる。また、比較例9、比較例10、比較例12より、前記範囲を超えるNiおよび/またはCaを添加すると、成形中の破壊の起点となる、 Mg_2Ni 、 Mg_2Ca などの晶出物の生成量が増加し、高い成形性が得られないことが分かる。

【0100】

なお、腐食特性に注目すると、実施例26のマグネシウム合金板材は高い腐食速度を示すものの、実施例24においては、AZ31合金(比較例13)と同程度の耐食性を示した。この様に、Mg-Ni-Ca系合金に関しても、合金の組成を最適化すれば、Mg-Cu-Ca系合金と同様に、構造部材として必要な耐食性も兼備できると言えることができる。

【0101】

(2-3) Mg-Cu-Ca系合金棒およびMg-Ni-Ca系合金棒

表3において、所定濃度のCu及びCa(Cu:0.005～1.5質量%、Ca:0.05～1.0質量%)、もしくは所定濃度のNi及びCa(Ni:0.01～0.5質量%、Ca:0.05～1.0質量%)を添加した実施例29～33の母相(Mg相)の(0001)面集合組織の集積度は6.8以下の値を示し、結果として、15%以上の破断伸びを示すことが確認された。さらに、実施例29、実施例30に関しては、20%以上の破断伸びを示し、アルミニウム合金に匹敵する成形性を示すことが確認された。

【0102】

また、実施例29～33のマグネシウム合金棒は、 1.3×10^7 (S/m)以上の高い電気抵抗率を示した。上述の通り、熱伝導率と電気伝導率は同一温度では比例関係にあ

10

20

30

40

50

り、 1.3×10^7 (S/m) よりも高い電気伝導率を有する Mg-Cu-Ca 系合金及び Mg-Ni-Ca 系合金は、構造用アルミニウム合金に匹敵する熱伝導率を有することができる。

【0103】

以上の通り、Cu の含有量が 0.005～1.5 質量%であり、Ca の含有量が 0.05～1.0 質量%であり、Al の含有量が 0～0.5 質量%であり、Zn、Mn、Zr が 0～0.3 質量%であるマグネシウム合金棒 (Mg-Cu-Ca 系合金棒) では、母相 (Mg 相) の (0001) 面集合組織の集積度が 6.8 以下となり、高い成形性と熱伝導性が同時に得られることが分かる。

【0104】

また、Ni の含有量が 0.01～0.5 質量%であり、Ca の含有量が 0.05～1.0 質量%であり、Al の含有量が 0～0.5 質量%であり、Zn、Mn、Zr が 0～0.3 質量%であるマグネシウム合金棒 (Mg-Ni-Ca 系合金棒) では、母相 (Mg 相) の (0001) 面集合組織の集積度が 6.8 以下となり、高い成形性と熱伝導性が同時に得られることが分かる。

【産業上の利用可能性】

【0105】

本発明のマグネシウム合金板およびマグネシウム合金棒は、優れた熱伝導率を有する Mg-Cu-Ca 系合金および Mg-Ni-Ca 系合金を対象として、室温での加工性あるいは成形性を改善するものである。また、構造用途に必要な耐食性を有するとともに、一部の合金については硬度も改善するものであり、従来の室温成形が可能なマグネシウム合金が持っていた課題、すなわち放熱特性が低いという課題を解決する。これにより、室温においてより複雑な加工が可能であり、かつ優れた放熱特性を有する部品を得ることができ、電子機器、自動車部品の軽量化・高機能化に寄与できる素材である。

10

20

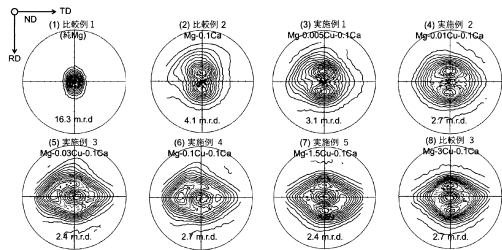
30

40

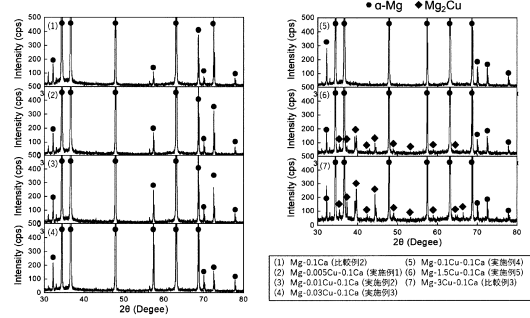
50

【図面】

【図 1】

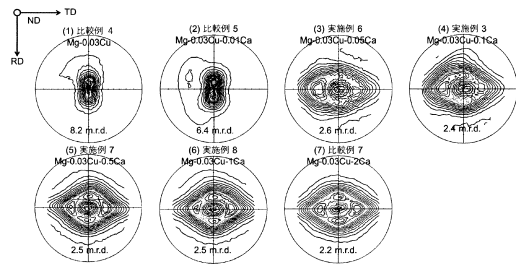


【図 2】

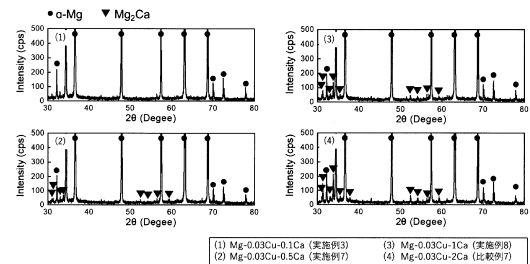


10

【図 3】



【図 4】



20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類	F I		
	C 2 2 F	1/00	6 1 2
	C 2 2 F	1/00	6 2 2
	C 2 2 F	1/00	6 2 3
	C 2 2 F	1/00	6 2 4
	C 2 2 F	1/00	6 2 5
	C 2 2 F	1/00	6 2 6
	C 2 2 F	1/00	6 3 0 A
	C 2 2 F	1/00	6 3 0 K
	C 2 2 F	1/00	6 4 0 A
	C 2 2 F	1/00	6 5 0 F
	C 2 2 F	1/00	6 8 3
	C 2 2 F	1/00	6 8 4 C
	C 2 2 F	1/00	6 8 5 A
	C 2 2 F	1/00	6 8 6 Z
	C 2 2 F	1/00	6 9 1 B
	C 2 2 F	1/00	6 9 1 C
	C 2 2 F	1/00	6 9 4 A
	C 2 2 F	1/00	6 9 4 B

(72)発明者 千野 靖正
愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞 2 2 6 6 番地の 9 8 国立研究開発法人産業技術総合研
究所 中部センター内

(72)発明者 中津川 勲
愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞 2 2 6 6 番地の 9 8 国立研究開発法人産業技術総合研
究所 中部センター内

審査官 河口 展明

(56)参考文献 国際公開第 2 0 0 8 / 0 7 2 4 3 5 (WO, A 1)
特開 2 0 1 3 - 1 2 9 9 1 4 (JP, A)
特開 2 0 1 1 - 2 1 9 8 2 0 (JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C 2 2 C 2 3 / 0 0 - 2 3 / 0 6
C 2 2 F 1 / 0 6
C 2 2 F 1 / 0 0