

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5309031号  
(P5309031)

(45) 発行日 平成25年10月9日(2013.10.9)

(24) 登録日 平成25年7月5日(2013.7.5)

(51) Int.Cl. F 1  
C 2 2 C 23/06 (2006.01) C 2 2 C 23/06

請求項の数 17 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2009-527892 (P2009-527892)	(73) 特許権者	507217615
(86) (22) 出願日	平成19年9月12日 (2007.9.12)		マグネシウム エレクトロン リミテッド
(65) 公表番号	特表2010-503767 (P2010-503767A)		イギリス国 マンチェスター エム50
(43) 公表日	平成22年2月4日 (2010.2.4)		3エックスイー サルフォード サルフォ
(86) 国際出願番号	PCT/GB2007/003491		ード ケイ サルフォード アンカレッジ
(87) 国際公開番号	W02008/032087		ケイ 5 アンカレッジ ゲートウェイ
(87) 国際公開日	平成20年3月20日 (2008.3.20)	(74) 代理人	100077528
審査請求日	平成22年8月23日 (2010.8.23)		弁理士 村井 卓雄
(31) 優先権主張番号	0617970.9	(72) 発明者	ウィルクス、ティモシー、イー
(32) 優先日	平成18年9月13日 (2006.9.13)		イギリス国、バリー ビーエル〇〇エイエ
(33) 優先権主張国	英国 (GB)		ヌ、ラムズボトム、メイプル グローブ
			2

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガドリニウム含有マグネシウム合金

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

合計で2.0から5.0 at%のガドリニウム、並びに可溶性重ランタニド及びイットリウムからなる群から選択された少なくとも1種の元素と 但しテルビウム、ディスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム及びルテチウムである可溶性重ランタニド及びイットリウムの合算量のガドリニウムに対する比率が 1.25:1と 1.75:1の間である、合算で0.2at%未満の他のすべてのランタニドと、残部、0.2at%以下の随伴不純物としてのみ存在する他の元素とマグネシウムとからなるマグネシウム合金において、前記合金が0.03 から0.12at%のジルコニウムを含有することを特徴とするマグネシウム合金。

【請求項 2】

ガドリニウム並びに可溶性重ランタニド及びイットリウムの合計量が2.3から 4.6 at%である請求項1記載の合金。

【請求項 3】

前記比率が1.5:1である請求項1又は2記載の合金。

【請求項 4】

少なくとも1種の可溶性重ランタニドの量が少なくとも0.1at%の量である請求項1から3までの何れか1項記載の合金。

【請求項 5】

少なくとも1種の可溶性重ランタニドがエルビウムである請求項4記載の合金。

【請求項 6】

すべての他のランタニドが合算量で0.1at%未満である請求項 1 から 5 までの何れか1項記載の合金。

【請求項 7】

前記随伴不純物としてのみ存在するすべての他の元素の存在量が0.1at%未満である請求項 1 から 6 までの何れか1項記載の合金。

【請求項 8】

亜鉛を 0.06 から 0.6 at%の量さらに含有する請求項 1 から 7までの何れか1項記載の合金。

【請求項 9】

亜鉛の存在量が0.07から0.5 at%未満である請求項 8記載の合金。

10

【請求項 10】

ジルコニウムの存在量が0.06 から 0.1 at%である請求項 1 記載の合金。

【請求項 11】

亜鉛重量のジルコニウム重量に対する比率が 2:1未満であるように亜鉛をさらに含有する請求項 1 又は 10記載の合金。

【請求項 12】

亜鉛/ジルコニウム比率が0.75:1未満である請求項 11記載の合金。

【請求項 13】

標準塩霧試験での腐食速度が年当たり50mils未満である請求項 1 から 12項までの何れか1項記載の合金。

20

【請求項 14】

5.5-6.5 wt%Y, 6.5-7.5 wt%Gd 及び 0.1-0.4 wt%Zr、残部マグネシウム及び随伴不純物である請求項 1 記載のマグネシウム合金。

【請求項 15】

0.3から 0.35 wt%Zrを含有する請求項 14記載合金。

【請求項 16】

加工された状態で押出、薄板、板鍛造物、あるいは機械部品である請求項 1 から 15までの何れか1項記載の合金。

【請求項 17】

標準塩霧試験での腐食速度が年当たり50mils未満である請求項 14 又は 15 記載の合金。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ガドリニウム含有マグネシウム合金に関するものであり、詳しく述べるならば、耐食性と高強度を兼備するとともに、強度と延性のバランスが最適化されたガドリニウム含有マグネシウム合金に関するものである。さらに、本願で説明される合金はマグネシウム合金としては例外的に高い高温特性を有している。本発明の合金は押出合金として開発されたが、圧延により薄板を製造することができ、また鍛造及び機械加工にも適している。本発明のマグネシウム合金は鑄造によりピレットを形成することには成功するが、割れ形成の傾向があるために他のマグネシウム合金ほどはダイキャストあるいは砂型鑄造のような成形鑄造には適していない。

40

【背景技術】

【0002】

Mg-Y-Gd系に関しては多数の従来技術がある。

【0003】

特許文献 1 : US3391034は、8から11wt%のイットリウムを含有すると二元系マグネシウム合金を時効硬化性をもつように製造することができると教示する。

【0004】

この米国特許には、これらの合金の延性はその降伏応力に逆比例し、また延性の合格値は3-5%より大きいと述べられている。また8wt%未満のイットリウムレベルのマグネシウムイ

50

ットリウム系は、他のマグネシウム合金と比較して機械的性質が十分でないと教示されている。

【 0 0 0 5 】

特許文献 1 : US3391034において請求されている機械的性質を表 1 に示す。

【 0 0 0 6 】

【表 1】

イットリウム含有量 (wt%)	降伏応力 (MPa)	UTS (MPa)	伸び (%)
8.2	303	344	3
9.0	323	374	6
10.6	335	374	5

10

【 0 0 0 7 】

特許文献 2 : ロシア特許SU1010880はイットリウム及びガドリニウムを含有し、任意にジルコニウムを含有するマグネシウム合金を教示する。この特許明細書に論述されている二種類の具体的合金の機械的性質を表 2 に要約する。

20

【 0 0 0 8 】

【表 2】

合金組成 (wt%)	降伏応力 (MPa)	UTS (MPa)	伸び (%)
4-6% Y, 8-10% Gd, 0.3-1.0% Mn	378-390	393-442	4.4-9.8
5-6.5% Y, 3.5-5.5% Gd, 0.15-0.7% Zr	353-387	397-436	4.0-6.0

30

【 0 0 0 9 】

この先行技術は、この種のマンガン含有合金は鑄造中に亀裂を形成するが、この作用はマンガンジルコニウムで置換することにより軽減されると教示しているが、これらの合金の腐食挙動及び等方性については言及していない。

【 0 0 1 0 】

特許文献 3 : 特開平10-147830号公報は、1-6 wt% Gd 及び 6-12wt%Yを含有する合金は高温強度が良好であることを教示している。2wt%以下の量のジルコニウムが存在することがある。

【 0 0 1 1 】

さらに、特許文献 4 ; 特開平9-263871号公報は、0.8-5wt%Y及び 4-15wt%Gd 又は Dyを含有する合金の製造物は、鍛造可能であり、鍛造合金の強度は良好であることを教示している。しかしながらこの文書には各合金元素の量のみならずそれらの相対的比率が重要であるとの認識はない。

40

【 0 0 1 2 】

ピーク硬さを指標として用いて、希土類元素の原子百分率の値(合計希土類)を一定とし、イットリウムと他の可溶性ランタニドのガドリニウムに対する比率を変えた合金につき試験を行っている。結果を次に示す。

【 0 0 1 3 】

【表 2 - 1】

溶解番号	At%Gd	At% Y+他の可溶性ランタニド	At% TRE	Y+他の可溶性ランタニドの Gd に対する比率	Wt% Gd	Wt%Y+他の可溶性ランタニド	ピーク硬さ (Hv)
DF9122	1.33	2.00	3.33	1.5	7.6	6.5	127
DF9123	0.83	2.50	3.33	3.0	4.8	8.2	110
DF9124	2.50	0.83	3.33	0.3	13.1	2.6	118

10

## 【 0 0 1 4 】

特許文献 4：特開平9-263871号公報は、Ca及び他のランタニドの添加を論じているが、われわれはCa及びある種のランタニドの添加はこれらの合金には非常に有害であることを見出した。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【 0 0 1 5 】

【特許文献 1】US3391034

【特許文献 2】SU1010880

20

【特許文献 3】特開平10-147830

【特許文献 4】特開平 9-263871

【特許文献 5】CN1676646

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【 0 0 1 6 】

特許文献 4：中国特許CN1676646の意図する教示は、1-6wt%Y, 6-15wt%Gd, 0.35-0.8wt%Zr 及び 0-1.5wt%Caを含有する広範囲の組成の合金は押出可能であり、高強度押出品を製造することができるというものであるが、実施例の合金について具体的説明がほとんどなく、さらに請求されている範囲の限界近くの合金がどのように有用であるかにつき明確な説明がない。

30

## 【 0 0 1 7 】

これらすべての従来技術の合金は延性を犠牲にして強度を最大化することを目指しているように見えるが、延性は等しく重要な材料特性である。さらに、従来技術には、明細書中で説明されている合金の腐食挙動に合金元素が種類によってどのようなレベルの影響を与えるかという認識はない。本発明が教示するのは、耐食性を犠牲にすることなく、延性を改良しつつ強度レベルも高める方法である。2種以上のランタニド及びイットリウムが同じ合金中にある場合、添加の有効性にとって鍵となる因子はこれらの原子濃度の特定の比率であることは、この先行技術の何れもが認識していない。

## 【 0 0 1 8 】

40

本発明において請求されている範囲内において合金添加元素を選択し、かつ合金の等方性を制御することにより、これらの機械的性質が改良されることに加えて、本発明合金の腐食速度は工業規格ASTM B117の塩霧試験で一般に年当たり100mil (mpy)未満であり、好ましくは 50 mpy未満である。上述の先行技術は明細書中で耐食性の説明がないので、これら明細書中で説明されている合金の腐食特長は通常の合金と軌を一にすると考えられる、即ち、本発明の合金の腐食特長より劣り、腐食速度が50 mpyより多いと考えられる。

## 【 0 0 1 9 】

特に、Rokhilinにより2003年に発表された学術的著作物である “Magnesium Alloys Containing Rare Earth Metals” (希土類金属を含有するマグネシウム合金) Rokhilin, L

50

L, と題する本によると、SU1010880の発明者はマグネシウム合金のイットリウム含有量を多くすることは表3に示すように合金の腐食速度に対して有害であると記述している。この教科書は、腐食速度に対して有害となるのは、固溶体に対して陰極的である $Mg_{24}Y_5$ 化合物が存在するからであると記述している。

【0020】

【表3】

イットリウム含有量	腐食速度	
	Wt%	mg/cm <sup>2</sup> /時 Mills/年
0.5	0.025	48
3.8	0.14	268
10.5	0.36	690

10

【課題を解決するための手段】

【0021】

本発明により、合計で2.0から5.0、好ましくは2.3から4.6at%のガドリニウム並びに可溶性重ランタニド及びイットリウムからなる群から選択された少なくとも1種の元素と

20

但し可溶性重ランタニド及びイットリウムの合算量のガドリニウムに対する比率が1.25:1と1.75:1の間、より好ましくは約1.5:1である、以下説明するジルコニウム、0から0.3 at%以下、好ましくは少なくとも0.03at%の任意の亜鉛と併せたジルコニウムと但し亜鉛が存在した場合は亜鉛の量は、ジルコニウム重量に対する亜鉛重量の比率で好ましくは2:1未満であり、より好ましくは0.75:1未満である、合算で0.2 at%未満、好ましくは0.1 at%未満の他のすべてのランタニド、即ち、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、プロメチウム、サマリウム、ユーロピウム及びイッテルビウムと、残部、0.2at%以下、好ましくは0.1at%以下の他の全ての元素、好ましくは随伴不純物としてのみ存在する元素を伴う、マグネシウムと、からなるマグネシウム合金が提供される。

【0022】

30

この明細書において可溶性重ランタニドとは、原子番号が65から69であり、71を含む元素であると定義される。可溶性重ランタニド(soluble heavy lanthanides, SHL)はマグネシウム中へのかなりの固溶度を有している。これら可溶性重ランタニドは、テルビウム、ディスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム及びルテチウムである。これらの元素は、すべてが同じ六方晶稠密充填金属構造を有していることを特長を有している。イットリウム及びマグネシウムも同様に六方晶稠密充填金属構造である。これら可溶性重ランタニドの金属半径は0.178nmと0.173nmとの間にあることも特長である。さらにこれら可溶性重ランタニドは酸化状態で3価状態でのみ存在するために、これらは3価と2価の両方の状態で存在しかつマグネシウム中への固溶度が認められないユーロピウム及びイッテルビウムのような元素とは区別される。可溶性重ランタニドが存在する場合はその合算総

40

【0023】

この析出硬化による合金の強化は形成される粒子の量及び種類の関数であることはよく知られている。この作用は、マトリックスに溶解可能な合金元素の重量百分率ではなく原子百分率で表わされる量と、熱処理により金属間化合物を析出する潜在能力との両方に関係している。可溶性重ランタニド及びマグネシウムの二元状態図は、イットリウム及びマグネシウムに関して、またガドリニウム及びマグネシウムに関して、すべてこの潜在能力を有している。これらの状態図から、現在までは、可溶性重ランタニド、ガドリニウム及びイットリウムのマグネシウム強化機構はすべて同じであると推察されていた。しかしなが

50

ら、驚くべきことには、ガドリニウムの存在量が特定量である場合に、可溶性重ランタニド及びイットリウムを定義された量で添加すると、少なくとも1種の中間的三元相が生成され、これが合金の機械的特性に影響することが分かった。この少なくとも1種の三元系相は、可溶性重ランタニド又はイットリウムとガドリニウムの比率が3 : 2であることを必要とする。この比率の合金では、ランタニド、イットリウム及びガドリニウムの量をこの比率と異なるように組合せた合金に比べて、機械的特性の組合わせ、即ち強度、延性及び横方向特性がより良好である。比率が1.25:1と 1.75:1の間にある合金は、ガドリニウム及び可溶性重ランタニド又はイットリウムの合計で2.3から 4.6 at%であるものを包含している。この範囲外では、合金の強度及び/又は延性の何れかが劣化する。この劣化は、ガドリニウム及び可溶性重ランタニド又はイットリウムの合計が2.0 at%未満であるか、あるいは 5.0 at%を超えると、目立つ。

10

#### 【0024】

析出硬化作用を補強するために、結晶粒微細化元素を、合金中でのその固溶度以下で添加することができる。このような元素として好ましいものはジルコニウムである。ジルコニウムの添加量を多くすると一般に合金の降伏応力及び伸び-対-破壊特性が一般に良好になる。このような作用を達成するためには、少なくとも0.03原子%のジルコニウムが存在すべきであり、また最大量は合金中のZrの固溶度である。これは一般に約0.3原子%である。しかしジルコニウムのレベルが高すぎあるいは低すぎると、耐食性が劣化する。本発明のジルコニウム含有合金の最も好ましい組成は、5.5から 6.5 wt% Y, 6.5 から 7.5 wt% Gd 及び 0.2から 0.4 wt% Zr、残部マグネシウム及び随伴不純物である。ある種の合金組成については、塩霧試験で50 mpyをクリアするためには、ジルコニウムのレベルは0.3から 0.35重量%未満までであることが必要である。

20

#### 【0025】

少量存在する亜鉛が本発明の合金の腐食挙動にとって有益であるが、亜鉛のレベルが多くなる合金の腐食挙動が損なわれることが分かった。好ましくは、亜鉛のレベルはから0.5at%未満である。合金中にジルコニウムと亜鉛の両方が存在していると、異なった形態の析出物が形成されることとの関連性があるようである。亜鉛とジルコニウムの比率は2:1を超えるべきではなく、0.75:1未満が好ましいことが分かった。

#### 【0026】

必須可溶性重ランタニド又はイットリウム以外の何れかのランタニドは合計量で0.2原子百分率未満、好ましくは0.1 at%未満存在してもよい。これらの量を超えると、上述した所望の少なくとも1種の三元中間相の生成に干渉が起こる。同様に他の元素の存在許容量は、0.2 at%以下、好ましくは 0.1 at%以下、より好ましくは随伴不純物レベルである。

30

#### 【産業上の利用可能性】

#### 【0027】

本発明の合金は押出、薄板、板及び鍛造品として使用することができる。さらに、本発明の合金は、押出、薄板及び鍛造品を切削してかつ/又は製作した部品として使用することができる。

#### 【発明を実施するための形態】

40

#### 【0028】

イットリウムとガドリニウムの合計が3.04%であり、イットリウムのガドリニウムの比率が1.52:1であるマグネシウム合金DF8791を製造した。さらに、この合金は 0.15 at%のジルコニウムを含有し、他の全ての元素は不純物レベルであった。

#### 【0029】

イットリウムとガドリニウムの合計を2.65at%含有し、イットリウムのガドリニウムに対する比率を1.46:1とした他のマグネシウム合金DF8961を製造した。この合金はさらに、0.12 at%Zr及び 0.08 at%Znを含有し、他の元素は不純物レベルであった。

#### 【0030】

エルビウム、ガドリニウム及びイットリウムの混合物3.03 at%を含有し、可溶性希土類

50

にイットリウムを加えたもののガドリニウムの比率が1.38:1とした他のマグネシウム合金DF9380を製造した。この合金はさらに 0.125at%のジルコニウムを含有した。

【 0 0 3 1 】

これらの合金のすべては降伏応力が300MPa以上であり、また伸び-対-破壊は10%以上であった。

【 0 0 3 2 】

他の3種類のマグネシウム合金即ち、DF8915、DF9386及び DF8758を試験した。これらのイットリウムとガドリニウムの合計はDF8961と同様であるが、比率を変えた。DF8915の比率は3.9:1より著しく高くしたところ降伏応力は僅か250MPaとなった。DF9386 及び DF8758の比率はそれぞれ0.72:1及び 0.93:1であり、著しく低い比率とした。これらの低い比率はこれの合金の延性を低くする影響を及ぼし、5%未満となった。これはこの種の製品としては工業的に不合格である。

10

【 0 0 3 3 】

イッテルビウム、ガドリニウム及びイットリウムの混合物2.99 at%を含有し、可溶性希土類にイットリウムを加えたもののガドリニウムに対する比率を1.39: 1とした別のマグネシウム合金DF 9381を製造した。この合金はさらに0.121 at%のジルコニウムを含有した。この合金のイッテルビウムは可溶性重ランタニドではなく、また合金にイッテルビウムを添加した結果この合金の強度は不合格となる低いレベルまで低下した。

【 0 0 3 4 】

本発明合金の耐食性に対するジルコニウムの影響を調べるために、さらに一連の試験合金を製造した。溶融物DF9382aから DF9382eは、ジルコニウムのレベルが異なった他、すべて同じ組成である。合金DF9382aのジルコニウムフリー材料（即ち、工業規格のスパークエミッション分光分析による検出可能なレベル未満）の場合、腐食速度は標準塩霧試験の合格レベルの50milsを超える。この合金のジルコニウムレベルがより高いと、DF9382d 及びDF9382eはこの挙動が劣ったものとなる。しかし、ジルコニウムのレベルが0.03 at% (0.1 wt%) と 0.12 at%(0.4 wt%)の間にあると、良好な腐食特性が達成される。これはDF9382d及び DF9382eにより明示されている。

20

【 0 0 3 5 】

これらの試験の結果の要約を表4に示す。表4においては幾つかのデータは丸めてある。

【 0 0 3 6 】

30

【表 4】

溶解番号	分析値										引張特性				腐食 MPY	区分
	Y		その他		Gd		Zr		合計	HL+Y: Gd	0.2% MPa	UTS MPa	%El			
	Wt %	At %	Wt %	At %	Wt %	At %	Wt %	At %	HL+Y+Gd							
DF8791	6	1.83			7	1.21	0.5	0.15	3.04	1.52	317	444	10		比較例	
DF8961	5.2	1.57	Zn 0.2 0.08	Zn 0.08	6.3	1.08	0.4	0.12	2.65	1.46	308	424	17			
DF9380	5.09	1.55	Br 0.94	Br 0.15	7.72	1.33	0.42	0.125	3.03	1.38	306	409	13		比較例	
DF8915	8.1	2.44			3.7	0.63	0.5	0.15	3.07	3.9	250	356	13		比較例	
DF9386	5.13	1.64			12.64	2.29	0.24	0.075	3.93	0.72	359	450	3.5		比較例	
DF8758	4.7	1.45			8.9	1.55	0.4	0.12	3.0	0.93	319	433	3.9		比較例	
DF9381	5.18	1.58	Yb 1.0	Yb 0.16	7.28	1.25	0.41	0.121	2.99	1.39	264	367	15		比較例	
DF9382a	6	1.83			7	1.21	0	0	3.04	1.52				58	比較例	
DF9382b	6	1.83			7	1.21	0.41	0.13	3.04	1.52				58	比較例	
DF9382c	6	1.83			7	1.21	0.5	0.147	3.04	1.52				285	比較例	
DF9382d	6	1.83			7	1.21	0.33	0.098	3.04	1.52				17		
DF9382e	6	1.83			7	1.21	0.24	0.071	3.04	1.52				9		

10

20

30

40



## フロントページの続き

- (72)発明者 ジャーミック、サーカ  
イギリス国、チェシャー エスケイ 9 2 キューディー、ウィルムスロウ、メインウェアリング  
ドライブ 4 0
- (72)発明者 ロジャーズ、フィリップ、デイヴィット  
イギリス国、マンチェスター エム 2 8 1 キューティー、ブースズタウン、ソーンズ ビラ ガー  
デンス 1 2
- (72)発明者 ライオン、パウル  
イギリス国、ボルトン ピーエル 7 9 アールエル、エガートン、コックス グリーン クローズ  
6

審査官 宮部 裕一

- (56)参考文献 国際公開第 2 0 0 6 / 0 3 6 0 3 3 ( W O , A 1 )  
国際公開第 2 0 0 5 / 0 5 2 2 0 3 ( W O , A 1 )  
特開平 1 0 - 1 4 7 8 3 0 ( J P , A )  
特開平 6 - 4 9 5 7 9 ( J P , A )  
特開平 9 - 2 6 3 8 7 1 ( J P , A )  
中国特許出願公開第 1 6 7 6 6 4 6 ( C N , A )  
特開 2 0 0 9 - 0 4 1 0 6 6 ( J P , A )

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