

(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
2020年10月8日(08.10.2020)



(10) 国際公開番号
WO 2020/203980 A1

- (51) 国際特許分類:
C22C 23/04 (2006.01) C22F 1/06 (2006.01)
C22F 1/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/014582
- (22) 国際出願日: 2020年3月30日(30.03.2020)
- (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 2019-067739 2019年3月29日(29.03.2019) JP
- (71) 出願人: 国立研究開発法人産業技術総合研究所(NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関

一丁目3番1号 Tokyo (JP). 日本金属株式会社(NIPPON KINZOKU CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1748560 東京都板橋区舟渡四丁目10番1号 Tokyo (JP). 不二ライトメタル株式会社(FUJI LIGHT METAL CO.,LTD.) [JP/JP]; 〒8690192 熊本県玉名郡長洲町長洲2168番地 Kumamoto (JP).

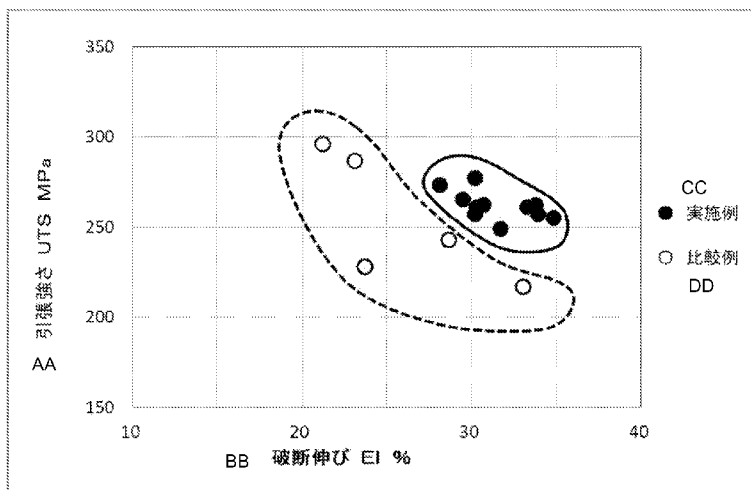
(72) 発明者: 千野 靖正 (CHINO Yasumasa); 〒4638560 愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞2266番地の98 国立研究開発法人産業技術総合研究所中部センター内 Aichi (JP). 黄新ショウ(HUANG Xinsheng); 〒4638560 愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞2266番地の98 国立研究開発法人産業技術総合研究所中部センター内 Aichi (JP). 中

(54) Title: MAGNESIUM ALLOY SHEET WITH EXCELLENT BALANCE BETWEEN STRENGTH AND DUCTILITY AND WORKABILITY AT ORDINARY TEMPERATURE

(54) 発明の名称: 強度-延性バランスと常温加工性に優れたマグネシウム合金板

[図2]

FIG.2



AA Tensile strength UTS MPa
BB Breaking elongation EI %
CC Example
DD Comparative example

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a magnesium alloy sheet that can be shaped at ordinary temperatures and has an excellent balance between strength and ductility. The aforementioned problem can be solved by a magnesium alloy sheet comprising, by mass%, 2.4-5.0% of Zn, 0.3-2.0% of Ca, 0.0% to less than 1.5% of Al, with the Zn/Ca ratio falling within a range satisfying 2.0 to 14.0, and the balance magnesium and inevitable impurities,



WO 2020/203980 A1

津川 勲(NAKATSUGAWA Isao); 〒4638560 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 Aichi (JP). 佐藤 雅彦(SATO Masahiko); 〒1748560 東京都板橋区舟渡四丁目 1 0 番 1 号 日本金属株式会社内 Tokyo (JP). 山崎 一正(YAMAZAKI Kazumasa); 〒1748560 東京都板橋区舟渡四丁目 1 0 番 1 号 日本金属株式会社内 Tokyo (JP). 山野 豊彦(YAMANO Toyohiko); 〒1748560 東京都板橋区舟渡四丁目 1 0 番 1 号 日本金属株式会社内 Tokyo (JP). 井上 正士(INOUE Masashi); 〒8690192 熊本県玉名郡長洲町長洲 2 1 6 8 番地 不二ライトメタル株式会社内 Kumamoto (JP). 上田 祐規(UEDA Hironori); 〒8690192 熊本県玉名郡長洲町長洲 2 1 6 8 番地 不二ライトメタル株式会社内 Kumamoto (JP).

添付公開書類：

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(74) 代理人: 田中 伸一郎, 外(TANAKA Shinichiro et al.); 〒1008355 東京都千代田区丸の内 3 丁目 3 番 1 号 新東京ビル 中村合同特許法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

or by a magnesium alloy sheet further containing 0.0% to less than 0.5% of Sn and/or 0.0% to less than 1.7% of Mn in addition to the aforementioned composition.

(57) 要約：常温での成形が可能なマグネシウム合金板であって、優れた強度－延性バランスを有するマグネシウム合金板を提供することを課題とする。質量%で、Znを2.4～5.0%、Caを0.3～2.0%、Alを0.0%以上1.5%未満含有し、かつZn/Caの比が2.0～14.0を満足する範囲であり、残部がマグネシウム及び不可避免的不純物からなるマグネシウム合金板、または、前記組成にさらにSnを0.0%以上0.5%未満、及び/あるいはMnを0.0%以上1.7%以下含有するマグネシウム合金板により上記課題は解決される。

明 細 書

発明の名称：

強度－延性バランスと常温加工性に優れたマグネシウム合金板

技術分野

[0001] 本発明は、強度－延性バランスと常温加工性に優れたマグネシウム合金板に関するものである。

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、常温付近でのすべり系の数が少なく、常温での加工性が低いという課題を有している。これは、マグネシウム合金板、結晶集合組織において、稠密六方構造の(0001)面が板面に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加工性が向上することが知られている。

[0003] この課題を解消するために、ローラレベラにより常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(0001)面の配向をランダム化する方法が特許文献1に開示されている。しかしながら、本発明者らの実験によれば、この方法で製造されたマグネシウム合金板は、同処理が施されていないマグネシウム合金板に比べて強度が低くなるという欠点を有していた。近年、自動車、携帯家電等に用いられる軽量化材料には常温での加工性とともにより高い強度が要求されるようになってきている。特許文献1に記載されている方法では、このようなより高い強度への要求を十分に満たすマグネシウム合金が得られるとはいえない。

[0004] 一方、析出強化あるいは固溶強化などの手法を用いて単に強度を上げる対策を施すと延性(伸び)が劣るようになり、加工性の大幅な劣化を招くことになる。特にマグネシウム合金では、常温での加工性が劣るため、さらに加工性の劣化を招くことになる。

一般に強度と延性（伸び）の関係は「強度－延性バランス」と言われ、強度－延性バランスが良いと言われる材料は、強度、延性ともに高い材料を指す。軽量化素材として高い強度と高い伸びを有する、すなわち優れた強度－延性バランスを有するマグネシウム合金板を得ることは上述のとおり、従来容易ではなかった。

一般にマグネシウム合金を自動車のボデーなどに適用する場合には、十分な耐デント性（石などが車体に当たったときの凹みに対する抵抗性）が必要とされている。

[0005] 特許文献2には、200℃以上の温度で成形する温間成形時に高い成形性を有するマグネシウム合金およびその製造方法が開示されている。しかしながら、この材料は温間で成形を行うことが前提で、常温での成形は十分ではなかった。同文献の実施例を見ても20℃における破断伸び最大で16%であり、常温での成形性を満足するための破断伸び22%を大幅に下回るものである。したがって、この材料は、より製造コストを低減するための常温での成形を可能にする材料としては不向きであった。

[0006] 非特許文献1にはマグネシウム合金の化学成分の調整、すなわちMg－Zn－Ca系合金の常温成形性に関して詳細に調べられている。しかしながら、いずれも十分な強度－延性バランスは得られていない。

[0007] また、非特許文献2においても、Mg－Zn－Ca系合金の機械的性質および常温成形性に関して詳細に調べられている。この文献のTable 2に機械的性質の一覧が記載されているが、いずれも前記の目標とする値を満足していない。

[0008] 以上述べたように、常温での成形が可能で、かつ高い強度と破断伸びを有する、すなわち「強度－延性バランス」に優れたマグネシウム合金板は存在していなかった。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開2005－298885

特許文献2：特開2014-80690

非特許文献

[0010] 非特許文献1：Yasumasa Chino, Takamichi Ueda, Yuki Otomatsu, Kensuke Sassa, Xincheng Huang, Kazutaka Suzuki, Mamoru Mabuchi, Materials Transactions, Vol.52, No.7(2011), p1477-1482

非特許文献2：千野靖正、佐々健介、黄新ショウ、鈴木一孝、馬淵守：日本金属学会誌、第75巻、第1号(2011)35-41

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] 本発明は、常温での成形が可能なマグネシウム合金板の強度-延性バランスが低いという課題を解決するためになされたものである。

すなわち、本発明は、常温での成形が可能なマグネシウム合金板であって、優れた強度-延性バランスを有するマグネシウム合金板を提供することを課題とする。特に、自動車のボデーなどの部品として用いた場合に、十分な耐 Dent 性を有しかつ加工性に優れたマグネシウム合金を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者らは、マグネシウム合金の常温成形性と強度を両立させる手段を鋭意検討した結果、Mg-Zn系合金に所定量のCaを添加してZnとCaの量をそれぞれ一定の範囲とし、さらにZnとCaの比が2.0~14.0、好ましくは2.0~7.0を満足する範囲で含有させることにより、常温での成形が可能であり、優れた強度-延性バランスを有するマグネシウム合金を得ることができることを見いだした。本発明は、かかる知見に基づいてなされたものである。

また、一般のマグネシウム合金板では、鑄造性を高めるためにAlを1.0%以上、例えば1.5%以上添加するが、Caを添加する場合には、延性を劣化させる化合物である Al_2Ca が晶出するので、Alの含有量は1.5

%未満、好ましくは1.0%未満に抑える必要がある。さらに、耐食性を向上させるためにMnを少量添加することができる。また、強度を保持するためにSnを少量添加することができる。

[0013] すなわち、上記課題を解決するため本発明は、以下の技術要素から構成される。

(1) 質量%で、Znを2.4~5.0%、Caを0.3~2.0%、Alを0.0%以上1.5%未満、及びMnを0.0~1.7%含有し、かつZn/Caの比が2.0~14.0を満足する範囲であり、残部がマグネシウム及び不可避的不純物からなるマグネシウム合金板。

(2) 質量%で、Znを2.7~5.0%、Caを0.4~2.0%、Alを0.0%以上1.0%未満、及びMnを0.1~0.5%含有し、かつZn/Caの比が2.0~7.0を満足する範囲であり、残部がマグネシウム及び不可避的不純物からなる上記(1)に記載のマグネシウム合金板。

(3) 質量%で、Znを2.7~5.0%、Caを0.4~2.0%、及びAlを0.0%以上1.0%未満含有し、かつZn/Caの比が2.0~7.0を満足する範囲であり、残部がマグネシウム及び不可避的不純物からなる上記(1)に記載のマグネシウム合金板。

(4) 上記(1)~(3)のいずれかに記載のマグネシウム合金板であって、さらに、質量%で、Snを0.0%以上0.5%未満含有することを特徴とするマグネシウム合金板。

(5) 質量%で、 $Zn + Ca \leq 6.5\%$ を満たす、上記(1)~(4)のいずれかに記載のマグネシウム合金板。

本発明の他の実施態様は以下のとおりである。

(6) 質量%で、Znを2.4~5.0%、Caを0.3~2.0%、及びAlを0%を超え1.5%未満含有し、かつZn/Caの比が2.0~14.0を満足する範囲であり、残部がマグネシウム及び不可避的不純物からなるマグネシウム合金板。

(7) 質量%で、Znを2.4~5.0%、Caを0.3~2.0%、Al

を0%を超え1.5%未満、及びMnを0%を超え1.7%以下含有し、かつZn/Caの比が2.0~14.0を満足する範囲であり、残部がマグネシウム及び不可避免的不純物からなるマグネシウム合金板。

(8) 質量%で、Znを2.4~5.0%、Caを0.3~2.0%、Alを0%を超え1.5%未満、及びSnを0%を超え0.5%未満含有し、かつZn/Caの比が2.0~14.0を満足する範囲であり、残部がマグネシウム及び不可避免的不純物からなるマグネシウム合金板。

(9) 質量%で、Znを2.4~5.0%、Caを0.3~2.0%、Alを0%を超え1.5%未満、Snを0%を超え0.5%未満、及びMnを0%を超え1.7%以下含有し、かつZn/Caの比が2.0~14.0を満足する範囲であり、残部がマグネシウム及び不可避免的不純物からなるマグネシウム合金板。

(10) 質量%で、Znを2.7~5.0%、Caを0.4~2.0%、及びAlを0%を超え1.0%未満含有し、かつZn/Caの比が2.0~7.0を満足する範囲であり、残部がマグネシウム及び不可避免的不純物からなるマグネシウム合金板。

(11) 質量%で、Znを2.7~5.0%、Caを0.4~2.0%、Alを0%を超え1.0%未満、及びMnを0.1~0.5%含有し、かつZn/Caの比が2.0~7.0を満足する範囲であり、残部がマグネシウム及び不可避免的不純物からなるマグネシウム合金板。

(12) 質量%で、 $Zn + Ca \leq 6.5\%$ を満たす、上記(6)~(11)のいずれかに記載のマグネシウム合金板。

発明の効果

[0014] 本発明のマグネシウム合金板は、常温成形が可能で、かつ強度-延性バランスに優れている。かかる性質を有するため、例えば自動車の外板などに適用することができ、自動車の軽量化に貢献するものである。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]比較例4と実施例1の晶出物をX線回折により分析した結果を示す。

[図2]比較例と実施例の圧延方向、圧延方向と45°をなす方向、圧延方向と90°をなす方向の平均の引張強度と破断伸びの関係を示す。

発明を実施するための形態

[0016] 次に、本発明の詳細について説明する。なお、本明細書で数値範囲を「～」で示すとき、「～」の両端の数値を含む。

(マグネシウム合金の成分)

本発明のマグネシウム合金成分は以下のとおりである。

(A) 質量%で、Znを2.4～5.0%、Caを0.3～2.0%、Alを0.0%以上1.5%未満、及びMnを0.0～1.7%含有し、かつZn/Caの比が2.0～14.0を満足する範囲であり、残部がマグネシウム及び不可避免的不純物からなる。

また、本発明の好ましい態様のマグネシウム合金成分は以下のとおりである。

(B) 質量%で、Znを2.7～5.0%、Caを0.4～2.0%、Alを0.0%以上1.0%未満、及びMnを0.1～0.5%含有し、かつZn/Caの比が2.0～7.0を満足する範囲であり、残部がマグネシウム及び不可避免的不純物からなる、または、

(C) 質量%で、Znを2.7～5.0%、Caを0.4～2.0%、及びAlを0.0%以上1.0%未満含有し、かつZn/Caの比が2.0～7.0を満足する範囲であり、残部がマグネシウム及び不可避免的不純物からなる。

また、本発明のさらに好ましい態様のマグネシウム合金成分は以下のとおりである。

(D) 質量%で、Znを2.4～5.0%、Caを0.3～2.0%、Alを0.0%以上1.5%未満、及びMnを0.0～1.7%、さらにSnを0.0%以上0.5%未満含有し、かつZn/Caの比が2.0～14.0を満足する範囲であり、残部がマグネシウム及び不可避免的不純物からなる。

[0017] 以下において、「%」は「質量%」を意味する。

上記（A）及び（D）の本発明のマグネシウム合金はいずれも、Znを、2.4～5.0%、およびCaを、0.3～2.0%含有する。ZnとCaの含有比率（Zn/Ca）は2.0～14.0を満足する範囲である。

上記（B）及び（C）の本発明の好ましい態様のマグネシウム合金はいずれも、Znを、2.7～5.0%、およびCaを、0.4～2.0%含有する。ZnとCaの含有比率（Zn/Ca）は2.0～7.0を満足する範囲である。

これらの理由は、以下のとおりである。

最も一般的なマグネシウム合金板であるAZ31合金（Al：3%、Zn：1%を含む）は、板表面（圧延面）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い。稠密六方晶は、常温では（0001）面でしかすべり変形ができず、このため一般的なAZ31合金板は常温での成形が困難であった。これに対し、非特許文献1に見られるように、ZnとCaを含有させることにより、（0001）面の集積度が弱まり、常温での成形が可能であることが知られるようになった。しかしながら、この理由は明確ではなく、かつ、高い強度と優れた常温での成形性を両立する方法は見いだせていなかった。本発明者らは、ZnおよびCaを含有するマグネシウム合金中の化合物の晶出挙動を詳細に調査した結果、ZnとCaを含有するマグネシウム合金中では $Ca_2Mg_6Zn_3$ （以下CMZ化合物と称す）が生成し、この晶出物の量によって、再結晶時の集合組織が（0001）面の集積が弱まる方向に作用することを見だし、さらに、この晶出物の量を制御することにより高い強度と成形性を維持することができることを見いだした。

[0018] 以下、成分の限定理由を述べる。

Znが2.4%以上、好ましくは2.7%以上では、CMZ化合物の生成量が十分な量となり、高い引張強度を得ることができるため、Znの下限は2.4%、好ましくは2.7%とする。5.0%を超えるとZnの量が多くなり過ぎて延性が低下するので、上限を5.0%とする。好ましくは、Zn

量は2.9～4.8%である。

Zn/Caの比が、2.0以上になるとCMZ化合物の量が十分な量となり常温成形が可能な(0001)面の集積度が弱まった集合組織を得ることができるので、2.0を下限とする。また、Zn/Caの比が、14.0以下、好ましくは10.0以下、さらに好ましくは7.0以下において、必要なCMZ化合物を生成する以上のZnが存在することがなく延性を低下させない傾向にあるため、14.0を上限とする。好ましくはZn/Caの比は10.0以下、より好ましくは8.0以下であり、さらに好ましくは7.0以下であり、例えば2.0～6.0であり、または2.5～5.0である。

Zn(%) + Ca(%)の合計量が6.5%を超えると、生成するCMZ化合物の量が多くなりすぎ、延性を低下させることになるので、Zn(%) + Ca(%)の値の上限を6.5%とすることが好ましい。

[0019] Caが0.3%以上、好ましくは0.4%以上では、CMZ化合物の生成量が十分な量となり、高い引張強度を得ることができるため、下限は0.3%、好ましくは0.4%である。一方、Caの量が多くなりすぎるとマグネシウム合金板を製造する際の圧延時に板のエッジが割れ、圧延が困難になるので、上限を2.0%とする。Caの量は、好ましくは0.3～1.8%であり、より好ましくは0.4～1.7%である。

[0020] 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を含有させることができるが、Caを0.3～2.0%、好ましくは0.4～2.0%含む本発明のマグネシウム合金では、Alが1.5%以上の濃度で含まれると延性を劣化させる化合物であるAl₂Caが晶出し、延性が低下するので、Alの含有量は0.0%以上1.5%未満とする。Alの好ましい含有量は1.3%以下、さらに好ましくは1.1%、より好ましくは1.0%以下または1.0%未満であり、またより好ましくは0.0%を超える量、さらにより好ましくは0.1～0.7%である。

[0021] また本発明のマグネシウム合金には、上記合金成分に加えて、Snを0.0%以上0.5%未満の範囲で含有させることができる。これは、延性を劣

化させずに強度を維持するためである。Snを含有することにより、CaMgSnの微細な金属間化合物が生成し、結晶粒を微細に保持することができ、強度を改善することができる。Snを0.5%以上添加すると、粗大な金属間化合物が生成して延性が低下する傾向にあるので、Snの含有量は0.0%以上0.5%未満とする。Snの好ましい含有量は0.3%以下である。また、Snの好ましい含有量は0.0%を超える量、より好ましくは0.05%以上である。

[0022] さらに本発明のマグネシウム合金には上記合金成分に加えて、Mnを0.0~1.7%の範囲で含有させることができる。好ましくはMnを1.5%以下、より好ましくは0.1~1.5%、さらに好ましくは0.0%を超える量において、さらにより好ましくは0.1~0.5%含有させることができる。Mnを添加すると、耐食性を上げることができ好ましい。Mnを含有することによりMnと不純物である微量な鉄との化合物が生成され、不純物として存在する鉄による耐食性の劣化を防ぐことができると考えられる。このため、Mnを含む場合には、0.1%を下限として含有することが好ましい。また、1.7%以下、好ましくは0.5%以下であれば延性をそれほど低下させないので、Mnの含有量は1.7%以下、好ましくは0.5%以下である。

[0023] 上記成分を有するマグネシウム合金板は、常温での優れた成形性を有し、かつ自動車の外板等の成形、および強度特性として必要な強度-延性バランスを有する。

本発明のマグネシウム合金板は成形性と強度のバランスの観点、特に自動車用としての耐デント性および成形性の観点から、「圧延方向、圧延方向と45度をなす方向、圧延方向と90度をなす方向でそれぞれ測定した中で最も低い値が、引張強度(UTS)では240MPa以上であり、さらに破断伸び(E1)では22%以上である」という性能を満足することが好ましい。また、本発明のマグネシウム合金板は、上述の引張強度及び破断伸びに加えて、「圧延方向、圧延方向と45度をなす方向、圧延方向と90度をなす

方向でそれぞれ測定した中で最も低い値が、降伏強度（YS）で140MPa以上である」という性能を満足することがより好ましい。

また、参考的な特性であるが、強度、延性の各方向の平均的な値で比較する場合には、 $\{ (\text{圧延方向の値}) + 2 \times (\text{45度方向の値}) + (\text{90度方向の値}) \} / 4$ で求められる値を用いることもある。この値によっておおまかな強度－延性バランスを評価することもできる。

[0024] 本発明のマグネシウム合金板を得るための方法としては、まず上記成分を有するマグネシウム合金を鑄造し、鑄塊となす。その後、温間における押し出し、及び／又は粗圧延を施し、板厚数mm程度の圧延用素材を製造する。好ましくは、板厚4mmから10mmの板を製造する。その後に、所望の板厚まで温間圧延を施す。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。ここまでの製造条件については特に限定するものではない。

実施例

[0025] 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。その後、350℃で押し出し加工を行い板厚5mmの板とし、ついで325℃にて温間圧延を施し、板厚1.0mmの板を得た。これらの板を用いて、従来の製造工程に従って圧延後350℃で1時間の再結晶熱処理を施した。

[0026] 表1

	Zn	Ca	Al	Mn	Sn	Zn/Ca	Zn+Ca
実施例1	3.0	0.8	0.5	0.0	0.0	3.8	3.8
実施例2	3.5	1.5	0.1	0.0	0.0	2.3	5.0
実施例3	4.0	1.5	0.1	0.0	0.0	2.7	5.5
実施例4	4.5	1.5	0.5	0.0	0.0	3.0	6.0
実施例5	3.0	1.0	0.1	0.3	0.0	3.0	4.0
実施例6	3.0	0.5	0.5	0.5	0.0	6.0	3.5
実施例7	3.0	0.5	0.5	1.0	0.0	6.0	3.5
実施例8	3.0	0.5	0.5	1.5	0.0	6.0	3.5
実施例9	2.4	0.3	0.4	0.6	0.0	8.0	2.7
実施例10	4.5	1.0	1.0	0.2	0.0	4.5	5.5
実施例11	3.0	0.3	0.5	0.2	0.3	10.0	3.3
比較例1	1.5	0.3	0.5	0.0	0.0	5.0	1.8
比較例2	3.0	0.2	1.2	0.0	0.0	15.0	3.2
比較例3	2.6	2.0	0.1	0.0	0.0	1.3	4.6
比較例4	4.5	1.0	1.5	0.0	0.0	4.5	5.5
比較例5	5.5	2.2	0.1	0.0	0.0	2.5	7.7

[0027] これらの板からJIS5号試験片を切り出し、圧延方向(RD)、圧延方向と45度をなす方向(45°)、および圧延方向と90度をなす方向(TD)の25℃における機械的特性値(引張強度(UTS)、降伏強度(YS)、破断伸び(El))を測定した(表2-1)。測定方法は、標点間距離50mm(実施例1~5、比較例1~5)または10mm(実施例6~11)とし、25℃において、引張試験機のクロスヘッド速度5mm/分(実施例1~5、比較例1~5)または2mm/分(実施例6~11)の一定速度にて実施した。

また、常温における成形性はエリクセン試験により評価した。エリクセン試験は25℃においてJIS2247に従い実施した(表2-2)。

さらに耐食性を調べるために5%NaCl溶液(pH=10)、35℃中に浸漬し、24時間後、72時間後に腐食減量を測定した。1平方センチメートル当たり、1日当たりの腐食減量(mg/cm²/day)の値を表2-2に記載した。

また、X線回折により晶出物の同定を行った。X線回折の結果を図1に示

す。

[0028] 表 2-1

	UTS (MPa)				EI (%)				YS (MPa)			
	RD	45°	TD	平均	RD	45°	TD	平均	RD	45°	TD	平均
実施例1	277	255	255	261	24.8	32.5	31.5	30.3	166	155	151	157
実施例2	280	260	261	265	24.3	31.2	31.1	29.5	163	160	152	159
実施例3	282	270	268	273	24.0	29.2	30.1	28.1	198	168	159	173
実施例4	288	274	273	277	25.2	32.0	31.6	30.2	202	168	159	174
実施例5	257	245	249	249	24.5	36.1	30.2	31.7	161	153	145	153
実施例6	271	248	251	255	24.7	37.9	38.5	34.8	208	149	141	162
実施例7	277	256	257	262	25.2	36.6	36.6	33.8	220	168	154	178
実施例8	279	255	259	262	25.7	31.4	34.2	30.7	217	160	154	173
実施例9	275	251	252	257	26.6	36.1	36.9	33.9	211	151	141	164
実施例10	268	254	253	257	25.2	32.0	31.6	30.2	192	148	140	157
実施例11	272	257	258	261	26.3	33.3	40.3	33.3	190	149	140	157
比較例1	231*	209*	220*	217*	25.5	36.4	33.7	33.0	152	116*	103*	122*
比較例2	255	240	237*	243	20.8*	31.5	30.4	28.6	179	133*	122*	142
比較例3	235*	223*	230*	228*	19.5*	25.3	24.5	23.7	145	123*	112*	126*
比較例4	298	284	283	287	19.4*	24.1	24.6	23.1	202	158	157	169
比較例5	295	302	285	296	18.2*	23.1	20.5*	21.2*	221	185	165	189

[0029] 表 2-2

	エリクセン値 mm	腐食減量 mg/cm ² /day
実施例1	8	7.82
実施例2	8	6.30
実施例3	8	5.23
実施例4	8.6	6.83
実施例5	8.5	2.83
実施例6	8.6	3.90
実施例7	8.5	4.47
実施例8	8.3	5.52
実施例9	8.4	4.80
実施例10	8.5	5.18
実施例11	8.9	3.86
比較例1	8.6	10.70
比較例2	6.5	17.51
比較例3	6.2	5.31
比較例4	5.9	30.56
比較例5	4.5	8.25

[0030] 図 1 から、ZnとCaを含むマグネシウム合金ではCMZ化合物が晶出していることがわかる。また、Alを1.5%含有する比較例4にはAl₂Ca

の存在が認められるが、Alの含有量が0.5%と少ない実施例1ではAl₂Caの存在が認められず、表2-1の破断伸び(E₁)の値を見ても、Al₂Caの存在がない実施例1の方が高い破断伸びを示していることがわかる。

[0031] 表2-1において、圧延方法(RD)、圧延方向と45°をなす方法(45°)、圧延方向と90°の方向(TD)のいずれか一つ以上において、自動車外板用として必要な引張強度(UTS)(240MPa以上)および破断伸び(E₁)(22%以上)を満たしていないものに「*」を付した。また満たしていることが好ましい降伏強度(YS)(140MPa以上)を満たさないものについても「*」を付した。

表2-1から、本発明範囲外の化学成分を含有するマグネシウム合金(比較例1~5)は、圧延方法(RD)、圧延方向と45°をなす方法(45°)、圧延方向と90°の方向(TD)のいずれか一つ以上において自動車外板用として必要な引張強度(240MPa以上)および破断伸び(22%以上)を満たしていないことがわかる。さらに比較例1~3は好ましい降伏強度(140MPa以上)も満たしていなかった。これに対し、実施例1~11ではいずれも目標の値を満足していることがわかる。

[0032] 図2に、各方向の引張強度と破断伸びの平均値をプロットした強度-延性バランスを示す。この図から、マグネシウム合金において引張強度が高くなると破断伸びが低くなり、一方、破断伸びが高くなると引張強度が低くなるというトレードオフの関係にあり、本発明によるマグネシウム合金板は比較例に比べて良好な強度-延性バランスを有していることがわかる。

[0033] 表2-2の耐食性評価の結果を見ると、Mnを含有している実施例5~11において、優れた耐食性を示し、また、強度-延性バランスも目標値を満足していることがわかる。

[0034] 参考として、非特許文献1(Yasumasa Chino, Takamichi Ueda, Yuki Otomatsu, Kensuke Sassa, Xincheng Huang, Kazutaka Suzuki, Mamoru Mabuchi, Materials Transactions, Vo1.52, No.7(2011), p1477-1482)のFig. 5、およびFig. 6から引張強度と破断伸びの値を読み取って表を作成した

(表3)。

[0035] 表3

		UTS(MPa)			YS(MPa)			破断伸び(%)			総合判定
		平均	最低値	判定	平均	最低値	判定	平均	最低値	判定	
Fig.5	(a)	225	220	×	125	100	×	16.5	15.0	×	×
	(b)	212	210	×	95	80	×	27.7	23.0	○	×
	(c)	230	230	×	145	125	○	19.0	17.0	×	×
	(d)	252	250	○	110	90	×	25.0	21.0	×	×
Fig.6	(a)	210	190	×	110	90	×	20.0	19.0	×	×
	(b)	209	210	×	120	110	×	20.8	17.0	×	×
	(c)	240	225	×	140	140	○	27.0	22.0	○	×

いずれも強度－延性バランスが前記の必要とされている値から外れていることがわかる。

産業上の利用可能性

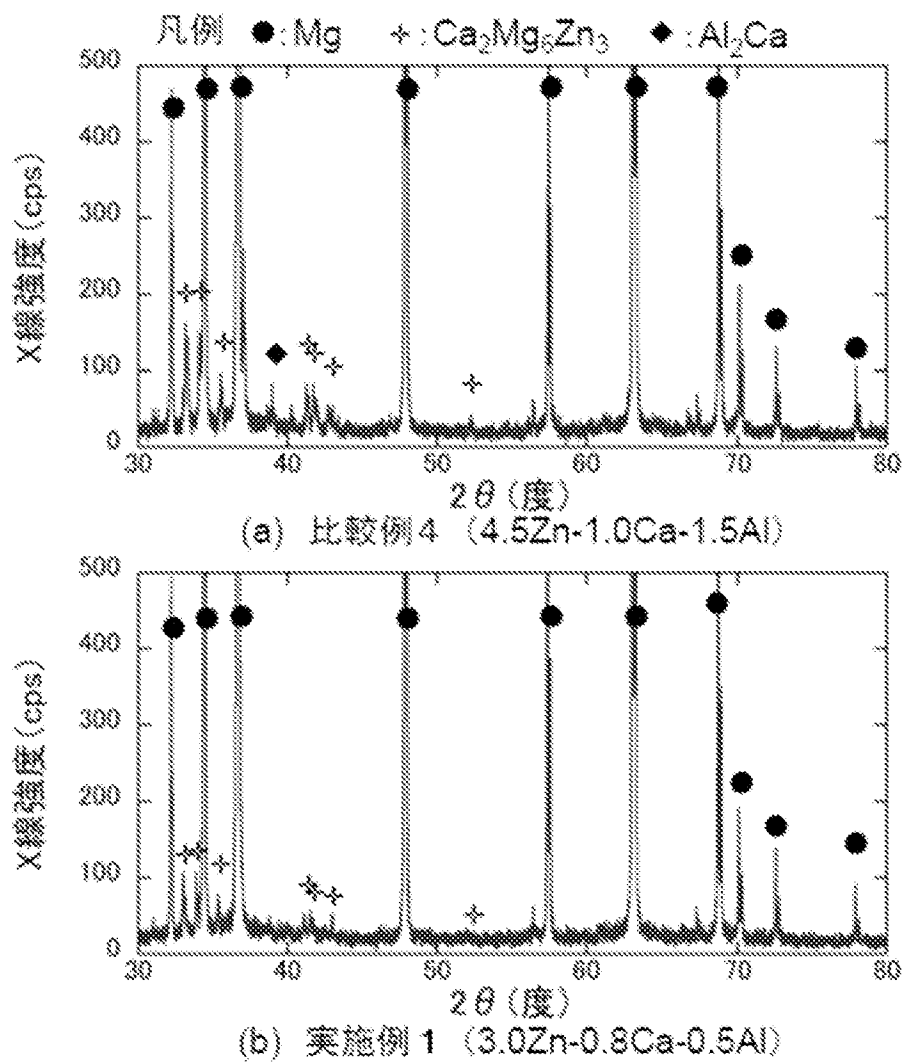
[0036] 本発明により得られたマグネシウム合金板は、常温での加工性あるいは成形性に優れ、従来の常温成形が可能なマグネシウム合金が持っていた課題、すなわち強度が低いという課題を解決する。これにより、常温においてより複雑な加工が可能であり、かつ強度が高い部品を得ることができ、電子機器、自動車部品の軽量化に寄与できる素材である。特に、自動車外板では、成形性ととも耐デント性などが要求され、この要求にも応えられる素材である。

請求の範囲

- [請求項1] 質量%で、Znを2.4～5.0%、Caを0.3～2.0%、Alを0.0%以上1.5%未満、及びMnを0.0～1.7%含有し、かつZn/Caの比が2.0～14.0を満足する範囲であり、残部がマグネシウム及び不可避免的不純物からなるマグネシウム合金板。
- [請求項2] 質量%で、Znを2.7～5.0%、Caを0.4～2.0%、Alを0.0%以上1.0%未満、及びMnを0.1～0.5%含有し、かつZn/Caの比が2.0～7.0を満足する範囲であり、残部がマグネシウム及び不可避免的不純物からなる請求項1に記載のマグネシウム合金板。
- [請求項3] 質量%で、Znを2.7～5.0%、Caを0.4～2.0%、及びAlを0.0%以上1.0%未満含有し、かつZn/Caの比が2.0～7.0を満足する範囲であり、残部がマグネシウム及び不可避免的不純物からなる請求項1に記載のマグネシウム合金板。
- [請求項4] 請求項1～3のいずれか一項に記載のマグネシウム合金板であって、さらに、質量%で、Snを0.0%以上0.5%未満含有することを特徴とするマグネシウム合金板。
- [請求項5] 質量%で、 $Zn + Ca \leq 6.5\%$ を満たす、請求項1～4のいずれか一項に記載のマグネシウム合金板。

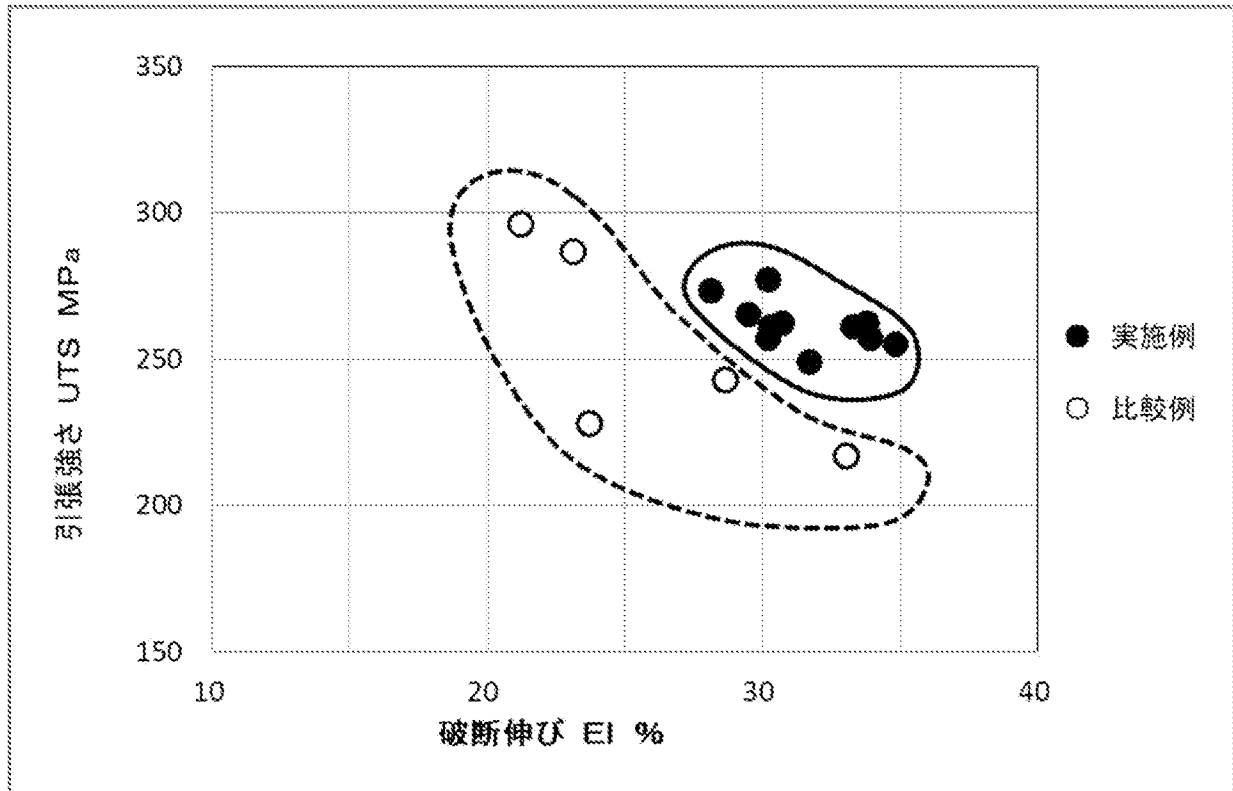
[図1]

FIG.1



[図2]

FIG.2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/014582

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C22C 23/04(2006.01)i; C22F 1/00(2006.01)i; C22F 1/06(2006.01)i FI: C22C23/04; C22F1/00 623; C22F1/00 630A; C22F1/00 630K; C22F1/00 685A; C22F1/00 694A; C22F1/06 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>																				
<p>B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C22C23/04; C22F1/00; C22F1/06 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2020 Registered utility model specifications of Japan 1996-2020 Published registered utility model applications of Japan 1994-2020 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)</p>																				
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>WO 2018/74896 A2 (POSCO) 26.04.2018 (2018-04-26) table 1</td> <td>1-2, 4-5</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 6-25791 A (MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.) 01.02.1994 (1994-02-01) table 1, claim 2, paragraph [0015]</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 7-18364 A (TOYOTA CENTRAL R&D LABS., INC.) 20.01.1995 (1995-01-20) tables 1, 2, claim 2, paragraph [0024]</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2012-82474 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) 26.04.2012 (2012-04-26) table 1, paragraphs [0018]-[0019]</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2012-122102 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 28.06.2012 (2012-06-28) table 2</td> <td>1, 4-5</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	WO 2018/74896 A2 (POSCO) 26.04.2018 (2018-04-26) table 1	1-2, 4-5	X	JP 6-25791 A (MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.) 01.02.1994 (1994-02-01) table 1, claim 2, paragraph [0015]	1-5	X	JP 7-18364 A (TOYOTA CENTRAL R&D LABS., INC.) 20.01.1995 (1995-01-20) tables 1, 2, claim 2, paragraph [0024]	1-5	X	JP 2012-82474 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) 26.04.2012 (2012-04-26) table 1, paragraphs [0018]-[0019]	1-5	X	JP 2012-122102 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 28.06.2012 (2012-06-28) table 2	1, 4-5
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																		
X	WO 2018/74896 A2 (POSCO) 26.04.2018 (2018-04-26) table 1	1-2, 4-5																		
X	JP 6-25791 A (MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.) 01.02.1994 (1994-02-01) table 1, claim 2, paragraph [0015]	1-5																		
X	JP 7-18364 A (TOYOTA CENTRAL R&D LABS., INC.) 20.01.1995 (1995-01-20) tables 1, 2, claim 2, paragraph [0024]	1-5																		
X	JP 2012-82474 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) 26.04.2012 (2012-04-26) table 1, paragraphs [0018]-[0019]	1-5																		
X	JP 2012-122102 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 28.06.2012 (2012-06-28) table 2	1, 4-5																		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.	<input checked="" type="checkbox"/> 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 08 June 2020 (08.06.2020)	Date of mailing of the international search report 23 June 2020 (23.06.2020)																			
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/JP2020/014582

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2006-16656 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) 19.01.2006 (2006-01-19) table 1, paragraph [0030]	1, 4-5
X	JP 40-7651 B1 (THE DOW CHEMICAL COMPANY) 17.04.1965 (1965-04-17) tables 1, 2	1, 4-5
P, X	WO 2019/172047 A1 (NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE) 12.09.2019 (2019-09-12) table 1	1-2, 4-5
P, X	JP 2019-218577 A (TOBATA SEISAKUSHO CO., LTD.) 26.12.2019 (2019-12-26) paragraphs [0113]-[0134]	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/014582

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2018/74896 A2	26 Apr. 2018	JP 2019-535893 A table 1 EP 3530766 A2 table 1 CN 109844152 A table 1 KR 10-2018-0044213 A table 1	
JP 6-25791 A	01 Feb. 1994	(Family: none)	
JP 7-18364 A	20 Jan. 1995	(Family: none)	
JP 2012-82474 A	26 Apr. 2012	US 2013/0209195 A1 table 1, paragraphs [0019]-[0020] WO 2012/049990 A1 table 1, paragraphs [0018]-[0019] CN 103180473 A table 1, paragraphs [0023]-[0024]	
JP 2012-122102 A	28 Jun. 2012	(Family: none)	
JP 2006-16656 A	19 Jan. 2006	(Family: none)	
JP 40-7651 B1	17 Apr. 1965	(Family: none)	
WO 2019/172047 A1	12 Sep. 2019	JP 2019-151930 A table 1	
JP 2019-218577 A	26 Dec. 2019	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C22C 23/04(2006.01)i; C22F 1/00(2006.01)i; C22F 1/06(2006.01)i FI: C22C23/04; C22F1/00 623; C22F1/00 630A; C22F1/00 630K; C22F1/00 685A; C22F1/00 694A; C22F1/06		
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）） C22C23/04; C22F1/00; C22F1/06 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 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020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	WO 2018/74896 A2 (POSCO) 26.04.2018 (2018-04-26) 表1	1-2, 4-5
X	JP 6-25791 A (三井金属鉱業株式会社) 01.02.1994 (1994-02-01) 表1, 請求項2, 【0015】	1-5
X	JP 7-18364 A (株式会社豊田中央研究所) 20.01.1995 (1995-01-20) 表1, 表2, 請求項2, 【0024】	1-5
X	JP 2012-82474 A (住友電気工業株式会社) 26.04.2012 (2012-04-26) 表1, 【0018】 - 【0019】	1-5
X	JP 2012-122102 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 28.06.2012 (2012-06-28) 表2	1, 4-5
X	JP 2006-16656 A (住友電気工業株式会社) 19.01.2006 (2006-01-19) 表1, 【0030】	1, 4-5
X	JP 40-7651 B1 (ザ、ダウ、ケミカルカンパニー) 17.04.1965 (1965-04-17) 第1表, 第2表	1, 4-5
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “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 08.06.2020	国際調査報告の発送日 23.06.2020	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 瀧澤 佳世 4K 4426 電話番号 03-3581-1101 内線 3435	

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
P, X	WO 2019/172047 A1 (国立研究開発法人物質・材料研究機構) 12.09.2019 (2019 - 09 - 12) 表 1	1 - 2, 4 - 5
P, X	JP 2019-218577 A (株式会社戸畑製作所) 26.12.2019 (2019 - 12 - 26) 【0113】～【0134】	1 - 5

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/014582

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2018/74896	A2	26.04.2018	JP 2019-535893 A 表 1	
				EP 3530766 A2 表 1	
				CN 109844152 A 表 1	
				KR 10-2018-0044213 A 表 1	
JP	6-25791	A	01.02.1994	(ファミリーなし)	
JP	7-18364	A	20.01.1995	(ファミリーなし)	
JP	2012-82474	A	26.04.2012	US 2013/0209195 A1 表 1, [0019]-[0020]	
				WO 2012/049990 A1 表 1, [0018] - [0019]	
				CN 103180473 A 表 1, [0023]-[0024]	
JP	2012-122102	A	28.06.2012	(ファミリーなし)	
JP	2006-16656	A	19.01.2006	(ファミリーなし)	
JP	40-7651	B1	17.04.1965	(ファミリーなし)	
WO	2019/172047	A1	12.09.2019	JP 2019-151930 A 表 1	
JP	2019-218577	A	26.12.2019	(ファミリーなし)	