(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2006-89772
(P2006-89772A)
(43)公開日　平成18年4月6日(2006.4.6)

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード（参考）
C22C 23/04 (2006.01)	C22C 23/04	

審査請求 未請求　請求項の数 3　ＯＬ　（全 9 頁）

(21)出願番号　特願2004-273364 (P2004-273364)
(22)出願日　平成16年9月21日 (2004.9.21)

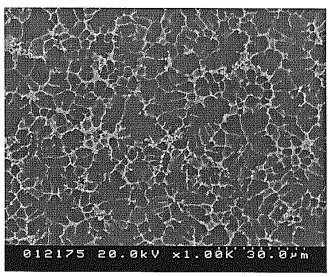
(71)出願人　000003207
トヨタ自動車株式会社
愛知県豊田市トヨタ町１番地
(71)出願人　301023238
独立行政法人物質・材料研究機構
茨城県つくば市千現一丁目２番１号
(74)代理人　100091096
弁理士　平木　祐輔
(74)代理人　100105463
弁理士　関谷　三男
(74)代理人　100099128
弁理士　早川　康
(74)代理人　100103931
弁理士　関口　鶴彦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】マグネシウム合金

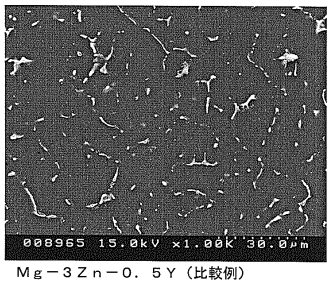
(57)【要約】
【課題】　Ｍｇ－Ｚｎ－ＲＥ系合金の強度、特に高温強度を向上させる。
【解決手段】　原子%で亜鉛を２．０～１０%、ジルコニウムを０．０５～０．２%、希土類元素を０．２～１．５０%含み、残部がマグネシウムと不可避不純物とからなることを特徴とするマグネシウム合金。
【選択図】　図１

（ａ）



Ｍｇ－６Ｚｎ－０．１Ｚｒ－０．９Ｙ（実施例１）

（ｂ）



Ｍｇ－３Ｚｎ－０．５Ｙ（比較例）

【特許請求の範囲】
【請求項１】
原子％で亜鉛を２．０～１０％、ジルコニウムを０．０５～０．２％、希土類元素を０．２～１．５０％含み、残部がマグネシウムと不可避不純物とからなることを特徴とするマグネシウム合金。
【請求項２】
前記希土類元素がイットリウムであることを特徴とする請求項１に記載のマグネシウム合金。
【請求項３】
一般式
$Mg_{100-(a+b+c)}Zn_aZr_bRE_c$
で表され、ＲＥは希土類元素であり、ａ，ｂ，ｃは、それぞれＺｎ，Ｚｒ，ＲＥの原子％であり、
【数１】

$$\frac{a}{12} \leq b+c \leq \frac{a}{3}$$

$$1.5 < a < 10$$

$$0.05 < b < 0.25c$$

の関係を満たすことを特徴とする請求項１又は２に記載のマグネシウム合金。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、高温強度に優れたマグネシウム合金に関する。詳しくは、高温強度に優れた微粒子分散マグネシウム合金に関する。
【背景技術】
【０００２】
マグネシウムの比重は１．７４で、工業用金属材料中最も軽量である上、機械的性質もアルミニウム合金に比較して見劣りしないので、主として航空機あるいは自動車材料、特に軽量化や低燃費化に対応する材料として注目されてきた。
【０００３】
例えば、自動車のホイールやエンジンのヘッドカバー材料として、マグネシウム合金は既に使用されている。最近、あらゆる部材の軽量化がより強く求められており、マグネシウム合金の適用範囲が一層拡大しつつある。例えば、高温になるエンジンブロック等の構造部品やピストン等の機能部品にまで、マグネシウム合金 を適用することが考えられている。例えば、ピストンがアルミニウム合金製からマグネシウム合金製になると、その部品自体の軽量化は勿論のこと、慣性重量等の低減により他部品の更なる軽量化も図れる。
【０００４】
マグネシウム合金製品は、通常、ダイカスト製品を含む鋳造製品からなることが多い。
従来のマグネシウム合金のうちＭｇ－Ａｌ系合金（ＡＳＴＭ規格－ＡＭ６０Ｂ、ＡＭ５０Ａ、ＡＭ２０Ａ等）は、２～１２％のＡｌを含み、これに少量のＭｎが添加されたもので、Ｍｇ側はα－Ｍｇ固溶体とβ－$Mg_{17}Al_{12}$化合物の共晶系で、熱処理によって$Mg_{17}Al_{12}$の中間相の析出による時効硬化が生ずる。また、溶体化によって強さと靱性が向上する。
【０００５】
また、Ａｌを５～１０％、Ｚｎを１～３％含有するＭｇ－Ａｌ－Ｚｎ系（ＡＳＴＭ規格－ＡＺ９１Ｄ等）では、Ｍｇ側に広いα－固溶体領域があり、Ｍｇ－Ａｌ－Ｚｎ系化合物

が晶出する。鋳造のままでも強靱で耐食性に優れているが、時効熱処理によって機械的性質が改善され、また焼入れ焼戻しにより粒界に化合物相がパーライト状に析出する。

【０００６】

Ｍｇ－Ｚｎ系合金においては、Ｍｇに２％のＺｎを添加した場合に、鋳造のままで最高の強度と伸びがえられるが、鋳造性を良くし健全な鋳物を得るために、さらに多量にＺｎが添加される。Ｍｇ－６％Ｚｎ合金は鋳造のままでは引張強さが１７ｋｇ／ｍｍ^{2}台であり、Ｔ６処理により改善されるがＭｇ－Ａｌ系に比べるとかなり劣っている。Ｍｇ－Ｚｎ系としては、例えばＺＣＭ６３０Ａ（Ｍｇ－６％Ｚｎ－３％Ｃｕ－０．２Ｍｎ）がある。

【０００７】

一方、耐熱性が優れ高温における使用に適するマグネシウム合金が探究され、希土類元素（Ｒ．Ｅ．）を添加した合金が、常温における機械的性質はアルミニウム合金に多少劣るが、２５０～３００℃までの高温においてアルミニウム合金に比肩する性質が得られることが見出されている。例えば、Ｒ．Ｅ．を含む実用合金として、Ｚｎを含まないＥＫ３０Ａ合金（２．５～４％Ｒ．Ｅ．－０．２％Ｚｒ）、Ｚｎを含むものとしてＺＥ４１Ａ合金（１％Ｒ．Ｅ，－２．０％Ｚｎ－０．６％Ｚｒ）などが実用化されている。

【０００８】

これらＭｇ合金では以下のようにして高強度化を図っている。

（１）下記特許文献１では、Ｍｇ－Ｚｎ－Ｙ合金を鋳造後、熱間成形によりα－Ｍｇと共晶を形成している準結晶相を組織中に微細かつ均一に分散させている。準結晶は近似組成の結晶性化合物よりも遥かに高硬度であり、強度と延伸性に優れた準結晶相強化マグネシウム系合金である。組成はＭｇ－１～１０ａｔ％Ｚｎ－０．１～３ａｔ％Ｙに限定されている。Ｍｇ－Ｚｎ－Ｙ合金の鋳造組織はα－Ｍｇ結晶粒界に準結晶の共晶組織が形成されている。これを熱間成形することによって準結晶を微細かつ均一に分散させて強度を高めている。

【０００９】

（２）ＡＺ９１Ｃ、ＺＥ４１といった砂型鋳造用Ｍｇ合金では、合金鋳造後、Ｔ６、Ｔ５といった熱処理によって所定の強度にしている。これらの合金は析出硬化型の合金である。従って、所定の強度に調整し、長期に渡って特性を安定させるためにＴ６、Ｔ５といった熱処理が必要である。又、室温以上（一般的に５０℃以上）に長時間晒されると固溶した元素の時効析出が起こり、合金組織が徐々に変化するために特性が変化する場合がある。

【００１０】

（３）ＡＺ６１Ａ、ＡＺ３１Ｂといった加工用Ｍｇ合金では、圧延や押出しといった強加工に伴う再結晶により結晶粒を微細化し、高強度化を行っている。これらの合金の主な強化機構は結晶粒微細化である。ところが１００℃以上の高温ではＭｇに特有の強い粒界すべりが発生する為、結晶粒微細化は強度低下の要因となる。又、高温では粒成長が起こるため、これらの合金を一度高温に晒した場合、温度が下がっても元の強度に戻らない可能性がある。

【００１１】

【特許文献１】特開２００２－３０９３３２号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【００１２】

特許文献１に開示されたＭｇ－Ｚｎ－Ｙ合金鋳造材は一般的な共晶合金であり、強度はＺＥ４１といった類似組成の市販合金と同等であった。又、ＡＺ９１Ｃ、ＺＥ４１といった砂型鋳造用Ｍｇ合金は、析出物の熱安定性が低いため、室温以上では常に時効が進行してしまう。更に、ＡＺ６１Ａ、ＡＺ３１Ｂといった加工用Ｍｇ合金は、高温において粒界をピン留めしたり、粒成長を抑制する機構を持たない。

【００１３】

本発明の高強度マグネシウム合金は、このような事情に鑑みてなされたものである。つ

まり、Ｍｇ－Ｚｎ－ＲＥ系合金の強度、特に高温強度を向上させることを目的とする。
【課題を解決するための手段】
【００１４】
本発明者らは、Ｍｇ－Ｚｎ－ＲＥ系合金のＲＥの一部を特定元素で置換することで、結晶質のマグネシウム母相中に準結晶に由来する複雑構造のナノ粒子が分散する組織を有する高強度マグネシウム合金が得られることを見出し、本発明に到達した。
【００１５】
即ち、本発明は高強度マグネシウム合金の発明であり、原子％で亜鉛を２．０～１０％、ジルコニウムを０．０５～０．２％、希土類元素を０．２～１．５０％含み、残部がマグネシウムと不可避不純物とからなる。
希土類元素（ＲＥ）としてはイットリウム（Ｙ）が好ましく例示される。
【００１６】
本発明のマグネシウム合金は下記一般式
$Mg_{100-(a+b+c)}Zn_aZr_bRE_c$
で表される。ここで、ＲＥは希土類元素であり、ａ，ｂ，ｃは、それぞれ亜鉛（Ｚｎ），ジルコニウム（Ｚｒ），希土類元素（ＲＥ）の原子％であり、
【００１７】
【数１】

$$\frac{a}{12} \le b+c \le \frac{a}{3}$$

$$1.5 < a < 10$$

$$0.05 < b < 0.25c$$

の関係を満たすことが好ましい。
【００１８】
上記組成を有する本発明のマグネシウム合金は以下の特徴を有する。
（１）α－Ｍｇ結晶粒が体積の５０％以上を占め、α－Ｍｇ結晶粒界に準結晶に由来する複雑構造のナノ粒子を有する。ここで、準結晶とは、単範囲では規則構造（５回対称性）であるが、並進対象性が無い構造を持つ化合物であり、Ａｌ－Ｐｄ－Ｍｎ、Ａｌ－Ｃｕ－Ｆｅ、Ｃｄ－Ｙｂ、Ｍｇ－Ｚｎ－Ｙ等が準結晶を生ずる組成として知られている。特異な構造ゆえに、近似した組成の金属間化合物と比較して、高硬度、高融点、低μなど、特異な性質を持つ。
【００１９】
（２）α－Ｍｇ結晶粒内に微細析出物（１μｍ以下）が均一に分散する。この微細析出物が本発明のマグネシウム合金の強度を向上させている。
【００２０】
（３）主な微細析出物は近似結晶及びＭｇＹ系金属間化合物である。ここで、近似結晶とは、準結晶（$Mg_3Zn_6Y_1$）に由来する複雑構造を有する結晶性化合物である。
【００２１】
（４）溶体化の際、α－Ｍｇ結晶粒界の近似結晶相は結晶粒界の移動をピン留めする。従って、結晶粒の成長が抑制されるため、３００℃以上の高温に保持しても結晶粒粗大化に起因する強度低下が起こらない。
【００２２】
（５）溶体化後の時効により、粒径１００ｎｍ以下の近似結晶等が高い数密度で析出する。これにより鋳造時の晶出物と併せて数十~数百ｎｍ粒径の析出物がα－Ｍｇ粒内に高濃度に分散する。これらの析出物は転位と強く相互作用する上２３０℃付近まで分解しない。又、α－Ｍｇ結晶粒界に位置する近似結晶は高温において粒界すべりを抑制する。これ

らの相乗効果により高温強度が非常に優れる。
【発明の効果】
【００２３】
上記組成を有する本発明のマグネシウム合金を鋳造することにより、α－Ｍｇ相が体積の５０％以上を占め、α－Ｍｇ結晶粒界に準結晶に由来するナノ粒子を有する。また、粒内にも微細結晶が析出する。主な微細析出物は、近似結晶及びＭｇＹ系金属間化合物である。これらの粒子は結晶粒界の移動をピン止めするので、結晶粒の成長が抑制される。このため、高温でも結晶粗大化に起因する強度低下が起こらない。
【発明を実施するための最良の形態】
【００２４】
本発明のマグネシウム合金を製造するには、溶融Ｍｇ中に所定の添加元素を全て添加して均一に混合した後、鋳型に鋳造する。ここで、鋳造方法は限定されず、重力鋳造、ダイカスト、レオキャスト等の方法が採用される。
【００２５】
本発明のマグネシウム合金は単に鋳造するだけでなく、鋳造後に熱処理することや、鋳造後に熱間加工、熱処理工程を伴うことも強度を向上させる上で好ましい。
【００２６】
本発明のマグネシウム合金を構成する希土類元素としては、スカンジウム（Ｓｃ），イットリウム（Ｙ），ランタン（Ｌａ），セリウム（Ｃｅ），プラセオジム（Ｐｒ），ネオジム（Ｎｄ），プロメチウム（Ｐｍ），サマリウム（Ｓｍ），ユウロピウム（Ｅｕ），ガドリニウム（Ｇｄ），テルビウム（Ｔｂ），ジスプロシウム（Ｄｙ），ホルミウム（Ｈｏ），エルビウム（Ｅｒ），ツリウム（Ｔｍ），イッテルビウム（Ｙｂ），ルテチウム（Ｌｕ）が挙げられるが、イットリウム（Ｙ）が好ましい。
【００２７】
以下，本発明の実施例及び比較例を示す。
［実施例１］
Ｍｇ－６Ｚｎ－０．１Ｚｒ－０．９Ｙ（原子％）鋳造材の合金を以下の工程で作製した。
（１）原料
純Ｍｇ（９９．９％）：１６４９ｇ
純Ｚｎ（９９．９９％）：２８６ｇ
純Ｚｒ（９９．９％）：６．７ｇ
純Ｙ（９９．９％）：５８ｇ
【００２８】
（２）溶解
純Ｍｇを鉄製るつぼにて溶解し、溶湯を７００℃に保持する。溶湯中に他の構成原料を添加し、溶湯温度を約７００℃に保持したまま全て溶解して均一な状態になるまで攪拌する。尚、Ｍｇ溶湯に対して構成原料を添加する順序は特性に影響しないので特に指定しない。
【００２９】
（３）鋳造
約７００℃に保った合金溶湯を約１００℃に予熱したＪＩＳ４号舟型に鋳造した。
【００３０】
［比較例］
原料を下記とした他は，実施例１と同様に従来材であるＭｇ－３Ｚｎ－０．５Ｙを鋳造した。
純Ｍｇ（９９．９％）：１８１４ｇ
純Ｚｎ（９９．９９％）：１５１．４ｇ
純Ｙ（９９．９％）：３４．６ｇ
【００３１】

［実施例１と比較例の組織比較］

図１に実施例１（図１（ａ））と比較例（図１（ｂ））のＳＥＭ組織写真を示す。実施例１は比較例と同様の概観で、α－Ｍｇ結晶粒界に近似結晶（実施例１）または$Mg_3Zn_6Y_1$準結晶（比較例）の共晶組織を有する。ただし共晶組織の形状は実施例１と比較例とで異なり、実施例１の方が共晶組織が全体に微細で均一に分散している。

【００３２】

図２に、実施例１のＭｇ－６Ｚｎ－０．１Ｚｒ－０．９Ｙ（原子％）鋳造材の粒内の拡大写真を示す。α－Ｍｇ相と$Mg_{24}Y_5$もしくは$Mg_{12}Y$と見られるＭｇＹ系の金属間化合物及びその他、と同定不能な相が見られる。

【００３３】

図３に、実施例１のＭｇ－６Ｚｎ－０．１Ｚｒ－０．９Ｙ（原子％）鋳造材の粒界（厳密に言うと共晶様の部分）の拡大写真を示す。Ｗ相（立方晶　$Zn_3Mg_3Y_2$）とZn_6Y_4の２元化合物、六方晶系化合物及びその他、と同定不能な相が見られる。

【００３４】

［実施例と比較例の強度比較］

上述の実施例１（Ｍｇ－６Ｚｎ－０．１Ｚｒ－０．９Ｙ）及び比較例（Ｍｇ－３Ｚｎ－０．５Ｙ）のＪＩＳ４号舟型インゴットより、平行部φ５×２５ｍｍの丸棒引張試験片を採取し、室温及び１５０℃で引張試験を行った。同様に、組成比を変えた実施例２～４、及び従来材であるＡＺ９１Ｃ－Ｔ６とＺＥ４１Ａ－Ｔ５についても引張試験を行った。試験条件は，引張試験機として島津製作所製ＡＧ－２５０ｋＮＤを用い、引張速度０．８ｍｍ／ｍｉｎで行った。結果を下記表１に示す。

【００３５】

【表１】

	組成					引張り強さ		
	Ｍｇ	Ｚｎ（ａ）	Ｚｒ（ｂ）	Ｙ（ｃ）	ｂ＋ｃ	室温	１５０℃	２００℃
実施例１	９３．０	６．００	０．１０	０．９０	１．０	４	２３	２５
実施例２	９５．０	４．２９	０．０７	０．６４	０．７１	４	２４	２６
実施例３	９７．４	２．２４	０．０６	０．３０	０．３６	６	２５	２７
実施例４	９０．６	８．０６	０．１４	１．２０	１．３４	１	１０	１４
比較例	９６．５	３．００	０	０．５	０．５	５	２５	２８
ＡＺ９１Ｃ－Ｔ６						５	３１	３３
ＺＥ４１Ａ－Ｔ５						５	１５	２９

【００３６】

表１の結果より、実施例１～４の鋳造材は、比較例等の従来の鋳造材と比較して１５０℃における引張り強さが優れている。又、室温→１５０℃の温度上昇に伴う強度低下が非常に小さい。原因として、α-Ｍｇ結晶粒内の微小析出物の増加等が考えられる。近似結晶及びＭｇＹ系金属間化合物をはじめとする微小析出物は熱安定性が高いため、これらが１５０℃においても転位の障壁として有効に機能していると考えられる。

【産業上の利用可能性】

【００３７】

本発明のマグネシウム合金は、Ｍｇ結晶粒界に準結晶に由来するナノ粒子を有し、粒内にも微細結晶が析出することから、高温でも結晶粗大化に起因する強度低下が起こらない。これにより、高温でも高強度を維持できる。

【００３８】

通常、希土類元素の含有量を増やせば、コストは増すが、高温強度は上昇する。例えば、ＷＥ５４は、１０％近い希土類含有量とＴ６熱処理により、極めて高価ではあるが高強度を発現している。本発明は、鋳造のまま熱処理なしでも、従来材の熱処理材並みの高い高温強度を発現できる。

【図面の簡単な説明】

【００３９】

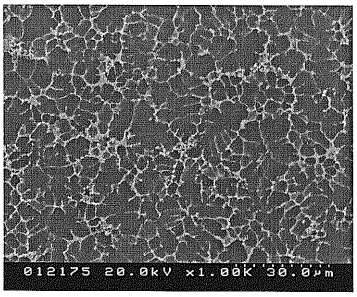
【図１】実施例１（図１（ａ））と比較例（図１（ｂ））のＳＥＭ組織写真を示す。

【図２】実施例１のＭｇ－６Ｚｎ－０．１Ｚｒ－０．９Ｙ（原子％）鋳造材の粒内の拡大写真を示す。

【図３】実施例１のＭｇ－６Ｚｎ－０．１Ｚｒ－０．９Ｙ（原子％）鋳造材の粒界（厳密に言うと共晶様の部分）の拡大写真を示す。

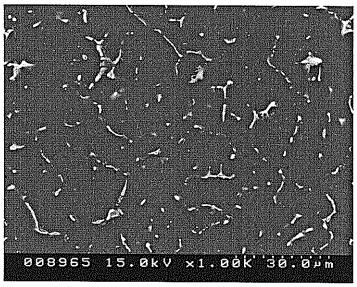
【図１】

（ａ）



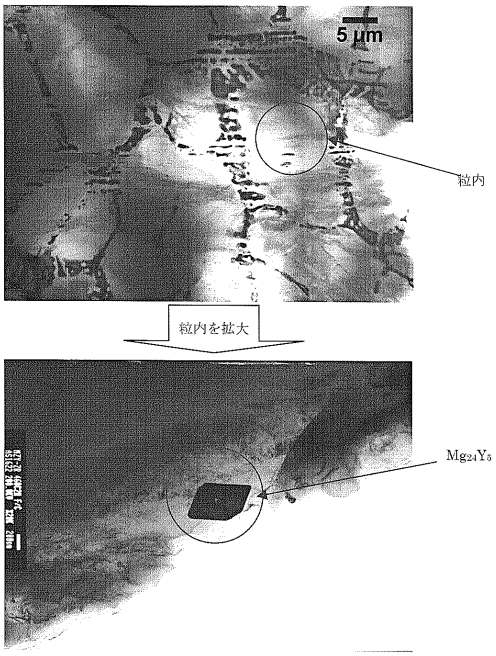
Ｍｇ－６Ｚｎ－０．１Ｚｒ－０．９Ｙ（実施例１）

（ｂ）

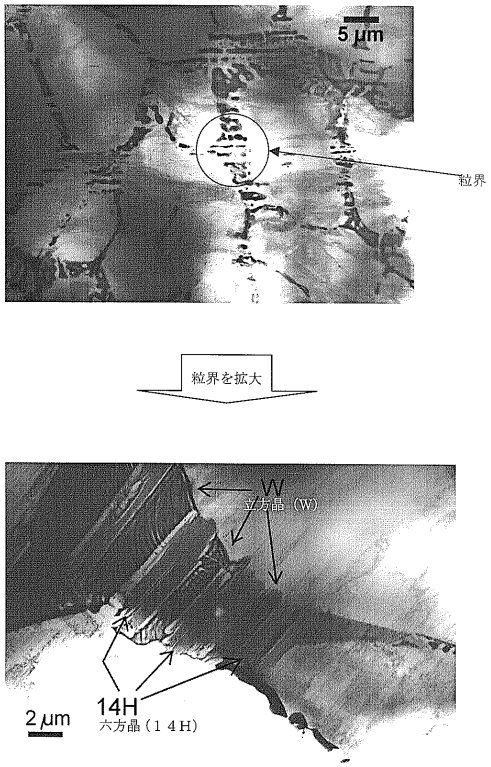


Ｍｇ－３Ｚｎ－０．５Ｙ（比較例）

【図２】



【図３】



フロントページの続き

(72)発明者　加藤　晃
愛知県豊田市トヨタ町１番地　トヨタ自動車株式会社内
(72)発明者　蔡　安邦
茨城県つくば市千現一丁目２番１号　独立行政法人物質・材料研究機構内
(72)発明者　渡辺　真祈
愛知県豊田市トヨタ町１番地　トヨタ自動車株式会社内