

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006 年 12 月 7 日 (07.12.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/129355 A1

(51) 国際特許分類:

C22C 18/04 (2006.01) C22F 1/02 (2006.01)
B22D 21/00 (2006.01) C22F 1/053 (2006.01)
B22D 27/04 (2006.01) C22F 1/16 (2006.01)
C22C 21/10 (2006.01)

SHO) [JP/JP]; 〒6518585 兵庫県神戸市中央区脇浜町
二丁目 10 番 26 号 Hyogo (JP).

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2005/010049

(22) 国際出願日:

2005 年 6 月 1 日 (01.06.2005)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会
社神戸製鋼所 (KABUSHIKI KAISHA KOBE SEIKO

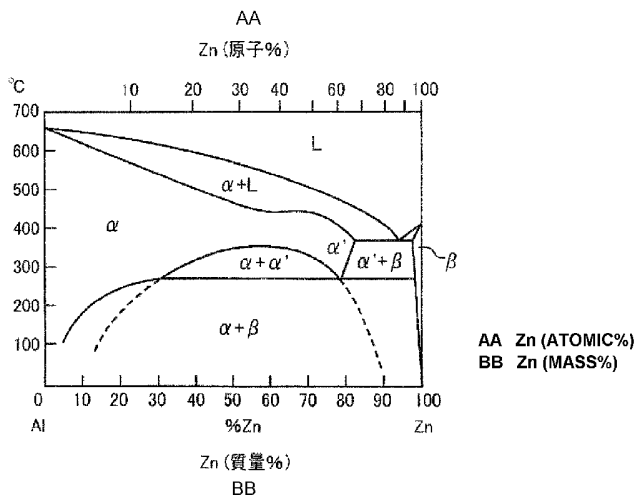
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 横井 浩一
(MAKII, Koichi) [JP/JP]; 〒6512271 兵庫県神戸市西
区高塚台 1 丁目 5 番 5 号 株式会社神戸製鋼所神戸
総合技術研究所内 Hyogo (JP). 古田 誠矢 (FURUTA,
Seiya) [JP/JP]; 〒6512271 兵庫県神戸市西区高塚台
1 丁目 5 番 5 号 株式会社神戸製鋼所神戸総合技術
研究所内 Hyogo (JP). 高木 敏晃 (TAKAGI, Toshiaki)
[JP/JP]; 〒6512271 兵庫県神戸市西区高塚台 1 丁目
5 番 5 号 株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所
内 Hyogo (JP).

/ 続葉有 /

(54) Title: Zn-Al ALLOY HAVING EXCELLENT HIGH-SPEED DEFORMATION PROPERTIES AND PROCESS FOR PRO-
DUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 高速変形特性に優れた Zn-Al 合金およびその製造方法



(57) Abstract: This invention provides a Zn-Al alloy, which is excellent in static deformability, as well as in dynamic deformability, and can be applied to a large structure, and a process useful for producing the Zn-Al alloy. The Zn-Al alloy comprises Zn: 30 to 99% (% by mass; the same shall apply hereinafter) with the balance consisting of Al and unavoidable impurities, wherein the Zn-Al alloy has a texture comprising a β phase finely dispersed in an α phase or α' phase having an average grain diameter of not more than 5 μ m, the maximum diameter of Al-based inclusions is not more than 50 μ m, and, at the same time, pores having a equivalent circle diameter of not less than 0.5 mm are absent, and the macrosegregation of Al is less than 3.0%, and the microsegregation of Al is less than 2.0%.

(57) 要約: 静的変形能は勿論のこと動的変形能にも優れ、大型構造物にも適用できる Zn-Al 合金、およびその為の有用な製造方法を提供する。Zn: 30 ~ 99% (質量%の意味、以下同じ) を含み、残部 Al および不可避不純物からなる

/ 続葉有 /



WO 2006/129355 A1



(74) 代理人: 河宮 治, 外(KAWAMIYA, Osamu et al.); 〒5400001 大阪府大阪市中央区城見 1 丁目 3 番 7 号 I M P ビル 青山特許事務所 Osaka (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

Zn-AI 合金であって、平均結晶粒径が $5\ \mu\text{m}$ 以下の α 相または α' 相中に、 β 相が微細分散した組織であり、AI 系介在物の最大径が $50\ \mu\text{m}$ 以下であると共に、円相当直径で $0.5\ \text{mm}$ 以上のポアが存在せず、かつ AI のマクロ偏析が 3.0% 未満で AI のミクロ偏析が 2.0% 未満である Zn-AI 合金。

明 細 書

高速変形特性に優れたZn-Al合金およびその製造方法

技術分野

- [0001] 本発明は、Zn-Al合金およびその製造方法、殊に歪速度が高速であるときの変形特性に優れたZn-Al合金、およびその方法に関するものである。ここで、Zn-Al合金は風や地震等による揺れ或は歪みに追従できる、所謂、免震・制震デバイス用金属として有用である。

背景技術

- [0002] 従来、風荷重、地震荷重の歪みを吸収する、あるいは歪みや揺れに追従できる、所謂免震・制震デバイスとしては、Pb製ダンパー、防振ゴム、オイルダンパーや、LYP(極低降伏点鋼)等の制振鋼板を用いたものなどがある。しかしながら、I. 防振ゴムは経時劣化の問題があるため、長期間の耐用が求められる建築物用の免震・制震デバイスには適していない。また、II. オイルダンパーは、定期的メンテナンスを要するため、防振ゴムと同様に、建築物の免震・制震デバイス用としては面倒である。他方、III. LYP等の制振鋼板は、永久変形によって加工硬化が起きたり、繰り返し荷重に対して材質劣化すると、エネルギー吸収性が低下するばかりか、硬くなりすぎると、構造物にまで振動が伝播するため、制震・免震デバイス用金属としては、その用途が限定される。

一方、IV. 図1に示すようなPb製ダンパーは、Pbが軟らかく、地震や風のような振動数0.1～10Hzの揺れに追従することができ、また伸縮による材質劣化という問題は少ないため、現在、建築物に取付けられる免震・制震デバイスとしては、一般に用いられている。尚、図1中、1が鉛鑄造体であり、2はホモゲン溶接部、3は鋼板である。

- [0003] しかしながら、このような大型のダンパーは重量が重いために、施工が大変であるという問題がある。また、Pbの降伏点は5MPa程度と軟らかいため、構造物または構造物に接合された部材とPbダンパーを接合するには、特殊な技術が必要であり適用範囲に限界があった。さらにPbは毒性があるため、近年、建築物としての使用が制限さ

れる傾向にある。

- [0004] このような事情から、近年、毒性がなく、小型軽量のデバイスを提供できる制震用の金属が求められており、Pbに代替できる制震用金属として、超塑性を示すZn-Al合金が注目されている。

上記の様なZn-Al合金に関連して、ナノ結晶のZn-22%Al合金は373K(約100℃)で歪み速度 $1 \times 10^{-4} \text{S}^{-1}$ の変形にも追従できる超塑性が認められたことが報告されている(例えば、非特許文献1参照)。しかしながら、室温ではこのような超塑性は実現されていないため、室温での伸びが要求される建築用免震デバイスとして実際上使用することができない。

- [0005] また、Zn-22%Al-2%Cu合金を、均熱下に水冷し、その後に冷間加工して α 相内部に β 相が析出した組織を得て、室温超塑性を発現させたことが開示されている(非特許文献2参照)。ここで示されている伸びは、135%であり、最大で160%の伸びが得られることが示されている。しかしながら、この文献には、温間加工した場合に、室温でこのような伸びを有することは示されていない。また冷間加工の場合であっても、Pbダンパーの代替としてより優れた免震性能や制震性能が望まれていることから、更なる伸びの向上(例えば、180%以上の伸び)が必要と考えられる。

- [0006] また、実験的な微小な試料を用いて、室温で超塑性を発現するZn-22%Al合金が得られた旨報告されている(非特許文献3参照)。具体的には、金属組織の初期粒径が $1 \sim 15 \mu\text{m}$ である円柱形のZn-22%Al合金を、5GPaという高压下で強捻り変形(冷間変形)することによって、最終組織が、最微細部である中心部で $0.1 \mu\text{m} \sim 0.5 \mu\text{m}$ となったことが開示されている。

- [0007] しかしながら、上記方法では、中心部は超塑性を示す可能性のある微細組織であっても、中心から離れた外周部の粒状組織は粗大で超塑性現象を示さないといった、外周部と中心部で著しく異なる組織しか得られない。また、このような強捻り変形が適用できるサイズは、直径15mm程度で厚さ0.3mmと非常に小さいものに限定されるため、免震デバイスのような大荷重を受ける部材では、部材全体を上記微細組織とすることは困難であり、結果として部材全体が超塑性を発揮するものは得られない。

- [0008] 本発明者らは、上記のようなZn-Al合金について、その特性改善という観点からか

ねてより研究を進めており、その研究の一環として、均一で安定した超微細組織を有し、室温でも超塑性と言える伸びを発現できる建築部材レベルのZn-Al合金を提案している(特許文献1参照)。この技術の開発によって、室温で優れた超塑性を示す実用サイズのZn-Al合金を実現できたのであるが、こうしたZn-Al合金においても解決すべき問題が残されていた。即ち、上記開発した合金では、歪速度が 10^{-3}S^{-1} 程度における低速での変形能(以下「静的変形能」と呼ぶことがある)は優れており、室温で良好な超塑性を示すが、歪速度が 10^{-1}S^{-1} 程度と比較的高速での変形能(以下「動的変形能」と呼ぶことがある)は安定して得られない場合があった。また、こうした現象は、鑄塊が大型になるにつれて顕著であった。

特許文献1:特開平11-222643号公報 特許請求の範囲

非特許文献1:R.S.Mishraら, The observation of tensile superplasticity in nanocrystalline materials: Nanostruct Mater. Vol. 9, No. 1/8 p473-476(1997)

非特許文献2:G. Toress-Villasenorら, 「A reinvestigation of the mechanical history on superplasticity of Zn-22Al-2Cu at room temperature」(Material. Science. Forum Vol. 243/245 P553(1997))

非特許文献3:M. Furukawa ら, 「Fabrication of submicrometer-grained Zn-22%Al by torsion straining」J. Mater. Res. Vol. 11 No.9 P2128(1996)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0009] 本発明は、こうした状況の下でなされたものであって、その目的とするところは、静的変形能は勿論のこと動的変形能にも優れ、大型構造物にも適用できるZn-Al合金、およびその為の有用な製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0010] 本発明者らは、歪速度が 10^{-1}S^{-1} という高速での変形特性を改善するという観点に立脚し、様々な角度から検討した。その結果、先に特許文献1として提案した技術における超微細組織の制御に加えて、粗大なAl系介在物およびマクロ偏析やマイクロ偏析の低減を図れば、上記目的を達成し得ることを見出し、既に提案している(特願2002-328106)。

そして上記技術について更に鋭意検討を行ったところ、超微細組織の制御を厳密に行わなくとも、同様の効果が得られるZn-Al合金とその製造方法を見出した。具体的には、これまで超塑性を確実に発揮させるべく α 相または α' 相中に分散させる β 相の「平均結晶粒径が $0.05\mu\text{m}$ 以下」と微細化する必要があったが、該合金の製造過程において、不可避免的に生成する合金組織中の平均粒径 0.5mm 以上のポアを存在させないようにすれば、該 β 相の平均結晶粒径が $0.05\mu\text{m}$ を超える場合であっても、優れた動的変形能が得られることを見出し、本発明に想到した。

[0011] したがって、本発明のZn-Al合金とは、Zn:30～99%（質量%の意味、以下同じ）を含み、残部Alおよび不可避不純物からなるZn-Al合金であって、 α 相または α' 相中に、 β 相が微細分散した組織であり、 α 相または α' 相の平均結晶粒径が $5\mu\text{m}$ 以下であり、Al系介在物の最大径が円相当直径で $50\mu\text{m}$ 以下であると共に、円相当直径で 0.5mm 以上のポアが存在せず、かつAlのマクロ偏析が3.0%未満で、Alのミクロ偏析が2.0%未満であるところに特徴を有する。

[0012] 本発明は、上記サイズのポアを存在させなければ、上記 β 相の平均結晶粒径が多少大きくとも、優れた動的変形能が得られる理由について明らかではないが、破壊の起点であるポアを微細化することで材料の靱性が向上すると考えることに基づくものである。

[0013] 図5に示すように、 β 相は α 相中に微細分散している。この微細分散した β 相は、一般的には複数の結晶粒からなる（図6）。 β 相の平均結晶粒径が大きいと、動的特性を低下させることがあるため、好ましくは $3\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 、特に $0.05\mu\text{m}$ 以下であるが、後述する通り、 $3\mu\text{m}$ 以上であっても優れた動的変形能が得られることを見出された。

但し、平均結晶粒径が大きすぎると、微細分散している β 相サイズが粗大化するため、 $5\mu\text{m}$ 以下とすることが好ましい。尚、本発明の β 相は、一つの結晶粒からなっても複数の結晶粒からなっても良いが、 β 相が複数の結晶粒から形成される場合には、 β 相サイズは $10\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 β 相が1個の結晶粒からなる場合には、前述の通り $5\mu\text{m}$ 以下が好ましい。

[0014] 本発明は、このような高速変形特性に優れたZn-Al合金を製造する方法も規定する

ものであり、該方法は、

Zn-Al合金溶湯を鋳型に注入して製造するに際して、注入溶湯と外部雰囲気とを遮断しつつ鋳込む工程、

鋳込み後の鋳型冷却過程において、425～375℃の温度範囲を0.25℃/秒以上の平均冷却速度で冷却すると共に、275～250℃の温度範囲を0.020℃/秒以上の平均冷却速度で冷却する工程、

350℃以上で加熱保持した後に急冷する再加熱工程、

275℃以下で分塊加工を行う工程、および

275℃以下で温間加工する工程を含むところに特徴がある。

発明の効果

- [0015] 本発明のZn-Al合金は、静的変形能は勿論のこと動変形能にも優れているので、大型構造物の制震用素材として最適である。

図面の簡単な説明

- [0016] [図1]従来より用いられているPb製ダンパーの構成を示す概略説明図である。
[図2]150kg級インゴットを雰囲気加熱したときの加熱炉内温度と板温度の関係を示したグラフである。
[図3]Zn-Al合金の状態図である。
[図4]鋳塊内部温度の経時変化(冷却カーブ)の一例を示すグラフである。
[図5]本発明の組織(β 分散 α 相)の5000倍のSEM写真の一例である。
[図6]本発明の組織(β 分散 α 相)における β 相部分の拡大写真の一例である。
[図7]本発明の組織における α 相の平均結晶粒径の測定箇所を模式的に示した写真である。

符号の説明

- [0017] 1 鉛鋳造体
2 ホモゲン溶接部
3 鋼板

発明を実施するための最良の形態

- [0018] まず、本発明のZn-Al合金の組織について説明する。Zn-Al合金が超塑性を示すためには、 α 相または α' 相中に上記 β 相が分散析出した組織（以下、まとめて「 β 分散 α 相」という）である必要がある。 β 分散 α 相は、 β 相が析出していない α 相とは全く異なり、結晶粒の移動による塑性変形によって200%以上の伸びを示すことができるからである。
- [0019] ところで、上記要件を満たすものであっても、Zn含有量により金属組織は異なり、Zn:30~80%、残部Alおよび不可避不純物からなるZn-Al合金の場合には、マクロ的には α 単相組織であり、各 α 相または α' 相中に β 相が微細分散した組織を有している。
- [0020] これに対し、Znが80%以上の場合には、図3からわかるように、必然的に $\alpha + \beta$ の2相の混合組織となる。つまり、本発明で規定するZn含有量が80~99%のものは、粒径約10 μ mの粗大 β 相と、 β が微細分散した α 相または α' 相とが混合した2相組織となる。
- [0021] この様なZn:80~99%、残部Alおよび不可避不純物からなるZn-Al合金の場合、粗大 β 相は常温回復現象にて65%程度の延性を発揮するだけであるが、 β 分散 α 相が200%以上の伸びを発揮して β 相の粒界面に応力集中が起こるのを回避できるため、全体として160%超の伸びが示されるのである。
- [0022] これに対し、内部に β の析出がない α 相と β 相の2相組織($\alpha + \beta$)では、 α 相、 β 相それぞれの延性が発現されるだけであり、超塑性を発現できない。また、粗大 β 相は、常温回復現象(転位の回復)が起き、変形抵抗は安定するが、伸びは65%程度である。よって、 β の析出がない α 相と β 相の2相組織($\alpha + \beta$)では、全体としての伸びが68%程度にとどまる。
- [0023] この様な β が析出していない α 相や粗大 β 相は、存在しない方が好ましいが、超塑性を発揮し得る β 分散 α 相を有する組織であれば、本発明の効果を損なわない範囲においては、 β が析出していない α 相や粗大 β 相が混在していてもよい。ここで、粗大 β 相は、後述するようなラメラ組織も含むものである。
- [0024] 室温で伸び160%超の室温超塑性(静的変形能)を発揮する本発明のZn-Al合金とするには、 α 相または α' 相中に、 β 相が微細分散した組織であり、微細であるほ

ど超塑性を発揮し易いため、好ましくは、 α 相または α' 相の平均結晶粒径が $5\mu\text{m}$ 以下、特に $3.5\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

[0025] Zn-Al合金の動的変形能を良好にするには、特に、粗大Al系介在物、およびマクロ偏析やマイクロ偏析の低減、ポアサイズの微細化を図る必要がある。

[0026] <Al系介在物の最大径:円相当直径で $50\mu\text{m}$ 以下>

粗大なAl系介在物は、破壊の起点となって動的変形能ばかりか静的変形能を低下させるので、こうしたAl系介在物を極力存在させないようにすることが必要であり、本発明では、Al系介在物の最大径を円相当直径で $50\mu\text{m}$ 以下と規定した。該最大径は $20\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。尚、Al系介在物は、主に Al_2O_3 を指す。

[0027] <Alのマクロ偏析:3.0%未満, Alのマイクロ偏析2.0%未満>

マクロ偏析は、鋳塊のトップボトムの偏析(鋳塊全体に広範囲で起こる偏析)であり、本発明ではこの部分のAl濃度と平均Al濃度との濃度差が3.0%未満(即ち、マクロ偏析が3.0%未満)である必要がある。好ましくは2%以下である。一方、マイクロ偏析は、結晶粒数個分で数 μm 範囲で起こる偏析であるが、本発明ではこの部分のAl濃度と平均Al濃度との濃度差を2.0%未満とする必要がある。好ましくは1%以下である。

[0028] <ポアサイズ>

粗大なポアは、破壊の起点となって、Al系介在物と同様に動的変形能ばかりか静的変形能を低下させるので、こうしたポアを極力存在させないようにすることが必要であり、本発明では、ポアの最大径を円相当直径で 0.5mm 以下と規定した。該最大径は 0.3mm 以下であることが好ましい。特に、 β 相の平均結晶粒径が大きい場合には、ポアの最大径を 0.3mm 以下とすることが奨励される。

[0029] 本発明では、上記の通り、マクロ偏析およびマイクロ偏析がともに上記要件を満足し、更にポアを極力存在させないことによって、良好な高速変形(動的変形能)が得られるのであり、これらのいずれの要件を欠いても本発明の目的が達成できない。

[0030] 次に、本発明のZn-Al合金の化学成分組成について説明する。本発明のZn-Al合金の成分組成は、Zn含有率が30~99%(好ましくは50~99%、より好ましくは70~99%)で、残部がAlおよび不可避不純物である。これらのうち、Zn-22%Al共析

合金が特に好ましい。前記図3のZn-Al合金の状態図に示すように、Alの含有率が22%のときに共析点があるので、最も組織制御しやすく、超塑性を発現させやすいからである。

[0031] 一方、上記範囲では、Znの含有率が小さくなるにつれて、 β 析出量が減少し、結晶粒の移動による塑性変形が起こっても伸びが低下する傾向にある。そして、Znの含有率が30%未満では、本発明の条件で処理しても100%を超える伸びを発現できないので好ましくない。尚、前記図3において、 α 相は主成分がAlの面心立方格子の結晶領域、 α' 相は主成分がZnの面心立方格子の結晶領域、 β 相はZnが主成分である六方稠密格子の結晶領域、そしてLは液体相を示している。

[0032] 本発明のZn-Al合金は、上記要件を満たせば、ヒステリシスの安定性を損なわない範囲で、定常応力が加工量、歪み速度によってあまり変化しないように強化元素Cu、Si、Mn、Mgを含有していてもよい。また、伸びの向上のために、結晶微細化に有効なZr、TiBを添加してもよい。

[0033] 次に上記要件を満たすZn-Al合金を、効率良く得るための方法について詳述する。

[0034] <鑄込工程：Zn-Al合金溶湯を鑄型に注入して製造するに際して、注入溶湯と外部雰囲気とを遮断する>

Zn-Al合金溶湯を鑄型に注入して製造するに際して、注入溶湯と外部雰囲気とを遮断しつつ鑄込むことで、酸素との結合を抑制できるので、結果として Al_2O_3 の粗大化を抑制することができ、Al系介在物の最大径を円相当直径で $50\mu\text{m}$ 以下に抑えることができる。遮断方法としては、具体的に、鑄込み時の周囲雰囲気を真空雰囲気やArガス雰囲気とすること(Arシール)や、注入ノズルを溶湯に浸漬(ノズル浸漬)することが有効である。

[0035] <鑄込後の鑄型冷却過程(I)：425～375℃の温度範囲を0.25℃/秒以上の平均冷却速度で冷却する>

鑄込み後の鑄型冷却過程で、固液2相領域に相当する425～375℃の温度範囲を、0.25℃/秒以上の平均冷却速度で冷却することによって、マクロ偏析の原因となる粗大凝固組織の生成を抑制できる。即ち、上記の温度範囲を比較的速い冷却

速度で冷却することによって、Alの晶出物が粗大化し、これによって粗大凝固組織の生成が抑制されるのである。上記平均冷却速度は好ましくは0.30℃/秒以上である。

- [0036] < 鋳込後の鋳型冷却過程 (II) : 275~250℃の温度範囲を0.020℃/秒以上の平均冷却速度で冷却する >

鋳込み後の鋳型冷却過程で、 $\alpha + \beta$ の2相領域に相当する275~250℃の温度範囲を、0.020℃/秒以上の平均冷却速度で冷却することによって、析出する β 相サイズの粗大化を抑制でき、 α 相内の粗大 β 相を主な原因とするマイクロ偏析を抑制できる。即ち、上記の温度範囲を比較的速い速度で冷却することによって、ZnやAlの析出物の粗大化を抑制し、これによって粗大 β 相(10 μ m以上)の生成を抑制して、微細分散した β 相を得ることができる。上記平均冷却速度は好ましくは0.025℃/秒以上である。

- [0037] < 再加熱工程: 350℃以上で加熱保持した後に急冷する >

上記の通り、鋳型内冷却過程で冷却速度を速めることによって粗大凝固組織の生成をある程度抑制できるが、該生成をより抑えるには、上記冷却後に、再加熱を行い、均質化を図ることが有効である。

- [0038] 十分に均質化を図るには、均熱温度を350℃以上とするのが良い。但し、390℃以上になると、鋳塊が溶解する恐れがあるので、390℃未満とすることが好ましい。

- [0039] また、再加熱時の上記温度での保持時間は、例えば50kg以下の小型インゴットの場合には、1時間程度で十分に均質化されるが、例えば150kg級或はそれ以上の大型インゴットになると、合金全体を350℃以上とするのに長時間を要する。

- [0040] 図2は、150kg級のZn-Al合金インゴットを加熱(雰囲気加熱)したときの加熱炉内温度と板温度の関係を示したものであるが、板温度を350℃以上とするには、8時間の加熱時間が必要であることが分かる。これは、 β 相粒子が α 相マトリックスに再固溶するときに吸熱量が大き過ぎて、外部からの熱をインゴットが吸収してしまうためであり、大型インゴットの場合、雰囲気加熱を長時間せざるを得なくなる。こうしたことから、高周波加熱を行うことも考えられる。高周波加熱では強制的に加熱するので、長時間の加熱を必要としなくてもよいが、大型インゴットの場合には工業的にコストアッ

プの要因となる。

[0041] 上記350℃以上で加熱保持した後には急冷する。再加熱時に350℃以上に保持することによって、 β 相を α 相内に閉じ込めてミクロ偏析を防止でき、該組織の合金を得るには再加熱後(均熱後)に急冷する必要があるからである。急冷は、室温まで行う他、後述する分塊加工温度まで急冷してもよい。

[0042] 上記組織状態から急冷することにより、 α' 相から安定な α 相への移行を抑え、マクロレベルで2相分離する程度まで β 相が拡散するのを抑制できる。その結果、 β 相を α 相内で析出させたままとすることができ、超塑性を発揮し得る β 分散の α 相組織が得られるのである。

上記急冷とは、冷却速度で10℃/秒以上をいい、具体的には水冷することが好ましい。炉冷(0.1℃/秒以下)や空冷(10℃/秒未満)では、 β 相が拡散して、全面にわたってラメラ状組織となるからである。この段階で全面にラメラ組織が形成されると、下記加工処理での加工率が低い場合には α 相や β 相の微細化が不十分となり易く、室温での伸びが100～140%程度にとどまり、160%超の伸びを確実に達成できないからである。

ラメラ組織は極力存在しないことが望ましいが、特性を損なわない範囲で、組織の一部にラメラ組織が存在してもよい。この場合、ラメラ組織のサイズは、30 μ m程度であり、面積率にして20%程度以下であることが望ましい。

[0043] <分塊加工工程:275℃以下の温度で分塊加工を行う>

均熱後、急冷した段階で β 分散 α 相は得られており、 α 相や α' 相は10～2 μ m程度、 β 相結晶粒は好ましくは5 μ m以下、特に0.05～0.1 μ m程度となっている。この様な組織は、約100～150℃の高温域では超塑性といえる180%以上の伸びを示すが、室温ではそのような伸びを示さない。

[0044] 室温で超塑性と言えるような伸びを発現させるには、均熱・急冷後に物理的外力を与えて、 α または α' 相結晶粒、更には α 相中または α' 相中に存在する β 相を微細化すると共にポアを潰す必要がある。そこで本発明では、ポアを潰すために、前記再加熱・急冷後に、275℃以下の温度で分塊加工(鍛造等)を行った後、更に温間加工することを必須とした。

- [0045] 分塊加工の加工温度を275℃以下とするのは、前記図3に示したように、275℃を超えると組織が変態し、形成した β 分散 α 相が、再度、 α または α' 相と β 相の2相組織になる恐れがあるからである。好ましくは200℃以下で分塊加工を行うのがよい。一方、加工温度が低すぎると、加工割れが生じる可能性があるので、100℃以上で分塊加工を行うことが推奨される。
- [0046] 尚、本発明では、この様に分塊加工および温間加工によって組織の超微細化を図ることができるので、更に冷間加工を行う必要はない。
- [0047] 本発明では、分塊加工後に冷却せず合金温度を高温のまま引き続き温間加工を行っても、また分塊加工後に一旦室温まで冷却した後に温間加工しても良いが、後者の場合には、分塊加工後の冷却速度を約3℃/秒以上で冷却する必要がある。その理由は、再加熱後の冷却と同じく得られた β 分散 α 相を固定するためであり、具体的には水冷することが好ましい。
- [0048] <温間加工工程:275℃以下の温度で温間加工する>
温間加工は275℃以下で行う必要がある。前記図3に示したように、275℃を超えると組織が変態し、形成した β 分散 α 相が、再度、 α または α' 相と β 相との2相組織になる恐れがあるからである。好ましくは200℃以下で温間加工を行うのがよい。一方、温間加工温度が低すぎると加工割れが生じる可能性があるので、100℃以上で温間加工を行うことが推奨される。
- [0049] 上記温間加工は、結晶粒微細化のために外力を加える工程であればよく、具体的には、鍛造、押し出し、伸線加工などが挙げられる。
- [0050] 温間加工後は約3℃/秒以上で室温まで冷却すればよい。具体的には水冷を行なうことが好ましい。これは、前記再加熱後の冷却と同様に、得られた β 分散 α 相を固定するためであり、このときの冷却速度が遅いと β 分散 α 相が粗大化し、室温での超塑性は発現しなくなる。
- [0051] 本発明のZn-Al合金は、硬さが軟鋼とほぼ同等またはそれよりやや柔らかいので、ボルト締め、リベット締め等の一般的な接合技術にも使用でき、建築構造物等との接合を容易に行うことができる。但し、はんだ付けのように熱を加えて接合する場合には、加熱温度を250℃以下、好ましくは100℃以下に抑える必要がある。上述のように

250℃以上では組織が変態するおそれがあり、また100℃以上に加熱した後、急冷しなければ、せっかく得られた微細組織が粗大化し、室温で160%を超える伸びを確保することが困難となる場合があるからである。

- [0052] 以下、本発明を実施例によって更に詳細に説明するが、下記実施例は本発明を限定する性質のものではなく、前・後記の趣旨に徴して設計変更することはいずれも本発明の技術的範囲に含まれる。

実施例 1

- [0053] [Zn-Al合金の製造]

Zn-22%Al合金溶湯を、断面形状が長さ:200mm×幅:350mmの鉄製鑄型または銅製鑄型を用い、空冷または水冷の両方の条件で鑄造した。尚、一部のものについては(後記表1のNo. 12)、断面形状が200mm角の水冷銅鑄型を用いて連続鑄造した。この様にして、合金成分がマクロ偏析が生じ易いZn-22%Al(トータル不純物量:0.5%以下)であるインゴット(インゴットサイズ:180kg)を得た。

- [0054] 尚、インゴットの冷却挙動は、各インゴットの底面から300mmの位置(断面中心位置)に熱電対を設置して測定した。鑄塊内部温度の経時変化(冷却カーブ)の一例を図4に示す。固液2相域(425~375℃)の冷却速度(平均冷却速度1)と、β析出開始点温度(275~250℃)の冷却速度(平均冷却速度2)を、上記冷却カーブから算出した。また、インゴットシール(外部雰囲気との遮断)は、インゴットチャージのときには鑄型内部とトユを事前にArシールした。また、連続鑄造の際には、ノズルを溶湯内に浸漬させることによってシールした。

- [0055] 得られたZn-Al合金のインゴットを、表1に示す温度まで大気炉で再加熱(均熱)し、該温度で1時間または8時間保持した。該保持時間は、大気炉でインゴット表面に熱電対を接触させて、板温が所定の温度に達してからの時間である。

- [0056] 再加熱後、インゴットを炉から取り出した直後に、分塊加工温度まで水冷し、その後、表1に示す加熱温度で、400トン油圧プレス機を用いて、厚さ:350mm×幅:200mm×長さ:450mmに分塊(鍛造)し、その後に水冷した(分塊加工なしの場合は、再加熱後に室温まで水冷した)。それから、温間加工(等温圧延)し、水冷して板厚20mmの合金板を得た。

[0057] [表1]

No.	溶解量 (kg/ch)	鑄込方法	シール 方法	平均冷却 速度1 (°C/秒)	平均冷却 速度2 (°C/秒)	再加熱条件		分塊加工 (鑄造)温度 (°C)	温間加工 (圧延)温度 (°C)	温間加工後の 冷却速度 (°C/秒)
						温度 (°C)	時間 (Hr)			
1	180	空冷鉄鑄型	Ar	0.160	0.010	350	8	250	200	0.1
2	180	水冷鉄鑄型	Ar	0.200	0.017	350	8	250	200	10
3	180	水冷銅鑄型	Ar	0.300	0.025	350	8	なし	200	10
4	180	水冷銅鑄型	Ar	0.300	0.025	300	8	なし	200	10
5	180	水冷銅鑄型	Ar	0.300	0.025	350	8	250	250	10
6	180	水冷銅鑄型	Ar	0.300	0.025	350	8	250	350	10
7	180	水冷銅鑄型	Ar	0.300	0.025	350	8	150	250	10
8	180	水冷銅鑄型	Ar	0.300	0.025	350	8	150	250	10
9	180	水冷銅鑄型	Ar	0.300	0.025	350	8	350	250	10
10	180	水冷銅鑄型	Ar	0.190	0.010	350	8	250	250	10
11	180	水冷銅鑄型	無	0.300	0.025	350	8	250	250	10
12	180	水冷銅連鑄 ノズル浸漬	ノズル浸漬	0.500	0.033	350	8	250	250	10
13	180	水冷銅鑄型	Ar	0.300	0.025	300	8	250	250	10
14	180	水冷銅鑄型	窒素	0.300	0.025	350	8	250	250	10
15	180	水冷銅鑄型	Ar	0.300	0.025	350	1	250	250	10
16	180	水冷銅鑄型	無	0.300	0.025	350	8	250	250	10
17	180	水冷銅鑄型	Ar	0.300	0.025	350	8	250	270	10

[0058] この様にして得られたZn-Al合金の特性を下記の方法で評価した。

[0059] [特性評価]

上記で得られた板材に対して、金属組織を電子顕微鏡で観察し、 α (α' 含む)の粒径を測定した。

[0060] 詳細には、バフ研磨してからエッチングを施した合金試料のSEM (scanning electron microscope) 観察を倍率:5000倍で行い、顕微鏡写真を3枚撮影した。それぞれの写真において、任意に100 μ m長さの直線を3本引き、各 α 相を通る直線部の長さを各 α 相の粒径とした。各写真、各直線において、これらを平均して α 相の円相当粒径とした。尚、 α 相の大きさに応じて、適宜観察倍率を1000倍~10000倍に変化させ、直線長さを500 μ m、50 μ mとして、同様に α 相の円相当粒径を測定した。(図7)

[0061] また、厚さ:10mmのJIS5号試験片を採取し、ゲージ長さ50mmとし、クロスヘッド速度を5mm/分(歪速度で 1.67×10^{-3} /s:準静的変形能)と250mm/分(歪速度で 8.33×10^{-2} /s:動変形能)で引張試験を行い、引張強度TSと破断するときの伸び(破断伸び)を測定し、各合金の静的特性(低速変形の際の引張強度TSと破断伸び)および動的特性(高速変形の際の引張強度TSと破断伸び)を評価した。

[0062] Al系介在物の最大径は次の様にして求めた。即ち、圧延素材(厚さ:18mm、上記バフ研磨後のもの)の圧延横方向100mm位置を光学顕微鏡で倍率:1000倍で観察し、顕微鏡写真を3枚撮影し、その中で最大の粒径(円相当直径)のものをAl系介在物の最大粒径と判断した。マクロ偏析とミクロ偏析は下記の方法で評価した。

[0063] (マクロ偏析)

インゴットの上部から下部にかけての断面が観察できるように圧延材を任意の2箇所切断し、インゴット上部の表層部と1/2t部(t:圧延材の板厚)、インゴット中間高さの表層部と1/2t部、インゴット下部の表層部と1/2t部の6箇所から試験片を採取し、夫々の部位におけるAl濃度を測定し、狙いのAl濃度(22%)からのズレの最大値をマクロ偏析として評価した。

[0064] (ミクロ偏析)

マクロ偏析評価で採取した2箇所の試料のいずれか一方を、EPMA(電子プローブ・マイクロ・アナリシス)にて任意の1mm長さをライン分析し(ビーム径:約10 μ m)、

Al濃度の変動がその測定範囲内で2%以内になっているか否かを評価した。

[0065] (ポア評価方法)

標準サンプル(50mm角材)として、350℃で10時間再加熱後にHIP処理してポアを完全に除去した後に、直径0.5mm、および0.3mmのドリル穴を標準試料片の中央にあけたものを用意し、該試料のUT検査(超音波探傷検査)を行って、この直径0.5mm、および0.3mmの穴を検出できるUTノイズレベルを調べた。

[0066] そして、各試料(厚さ20mmの圧延材)のUT検査を行い、上記ノイズレベル以上のノイズが発生したものについて、直径0.5mm、および0.3mm以上のポアが存在すると確認した。0.3mm以下のポアのみ存在するものを◎、0.5mm以下のポアのみが存在するものを○として、下記表2に示す。

[0067] [表2]

No.	マクロ 偏析 (質量%)	ミクロ 偏析 (質量%)	Al系介在物の 最大径 (μm)	金属組織			動的特性		静的特性	
				α 相 (μm)	β 相 (μm)	ポア	引張強さ (MPa)	伸び (%)	引張強さ (MPa)	伸び (%)
1	3.5	3.1	5	8.9	0.011	○	132.2	145.2	293	41.3
2	3.3	2.9	4	10	0.019	×	135.1	149.4	287.5	45.3
3	2.5	1.8	7	3.1	0.038	×	128.3	181.5	283.4	89.3
4	2.5	2.7	5	6.1	0.06	×	129.1	121.4	300.3	39.1
5	2.5	1.8	7	4.4	2.1	○	123.5	203.1	289.3	83.1
6	2.5	1.8	7	6.1	5.2	○	129.2	204.3	289.1	48.1
7	2.5	1.8	7	4.4	2.2	○	130.5	204.1	289.9	87.4
8	2.5	1.8	7	4.2	1.6	○	132.1	203.8	291.3	86.9
9	2.5	1.8	7	5.9	4.1	○	127.5	134.2	294.3	42.5
10	3.4	2.8	7	4.3	1.3	○	128.2	220.3	291.3	38.2
11	2.6	1.8	58	3.9	1.5	○	126.4	201.2	299	45.3
12	1.1	1.2	4	3.8	0.8	○	113.1	250.4	298.1	120.5
13	2.5	2.7	5	7.3	4.3	○	127.5	121.4	300.3	38.6
14	2.5	1.7	30	4.3	1.5	○	127.9	173.1	298.4	69.5
15	2.5	1.8	6	5.4	1.4	○	128.4	119.3	299.3	33.6
16	2.5	1.5	60	4.2	1.3	○	128.5	111.5	289.7	34.6
17	2.5	1.5	7	4.8	3.1	◎	127.0	201.0	298.8	72.0

[0068] 表1および表2から次の様に考察できる。まずNo. 5, 7, 8, 12, 14は、本発明で規定する要件を全て満足しているため、動的特性および静的特性のいずれも優れて

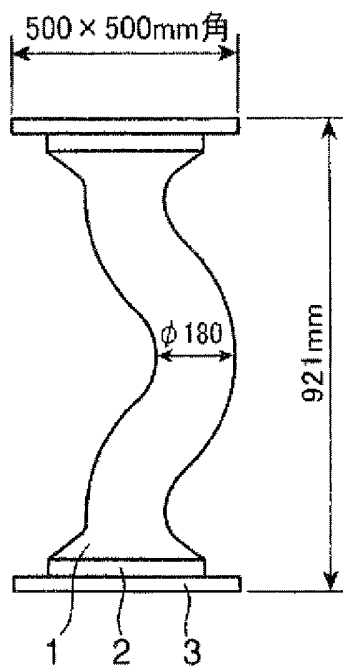
いることが分かる。このうち、特にNo. 5、14は、水冷銅鑄型を用いて所定の冷却速度を達成することによって、マクロ偏析およびミクロ偏析を低減するようにしたものであり、溶解量が180kgの大型インゴットであっても、良好な変形特性が得られていることがわかる。

- [0069] 尚、No. 7, 8は、本発明の要件を満足するものであるが、分塊（鍛造）温度が低く、鍛造割れが生じる可能性がある。よって上述の通り、200℃以上で分塊加工（鍛造）することが好ましい。
- [0070] No.17は、 β 相の結晶粒径は $3\mu\text{m}$ より大きいが、 α 相の粒径は $5\mu\text{m}$ より小さく、0.3mm以上のポアがないため、良好な変形特性が得られている。
- [0071] これに対して、No. 1, 2, 4, 6, 9～11, 13, 15, 16は、本発明で規定するいずれかの要件を欠くものであり、静的特性および動的特性の少なくともいずれかの特性が劣化しているか、または鍛造割れの危険性がある。
- [0072] 詳細には、No. 1, 2, 10は、平均冷却速度1、2が遅いので、マクロ偏析およびミクロ偏析が大きくなっており、静的特性と動的特性のどちらも低くなっている。No. 6は、温間加工（圧延）温度が高すぎるため、金属組織が粗大化し、伸びが低下する結果となった。
- [0073] No. 9は、分塊加工（鍛造）温度が高すぎるので、金属組織が粗大化し、静的特性と動的特性がともに好ましくない結果となった。
- [0074] No. 11, 16は、溶湯と外部雰囲気との遮断を行っていないのでAl系介在物が大きくなり動的特性が劣化している。
- [0075] また、No. 4は、再加熱温度が低く、また分塊加工（鍛造）を行っていないため、ミクロ偏析が大きくなると共に組織の微細化が図れず、静的特性と動的特性のどちらにも劣っている。No. 13は、再加熱温度が低いいため、ミクロ偏析が大きくなり、また金属組織も粗大化して、静的特性と動的特性のどちらも低下している。No. 15は、 α 相のサイズが大きいため、静的特性と動的特性のどちらにも劣る結果となった。
- [0076] 尚、No. 3は、先に提案した上記 β 相を $0.05\mu\text{m}$ 以下に抑えた参考例であり、ポアが存在していても、静的特性と動的特性のどちらにも優れていることがわかる。

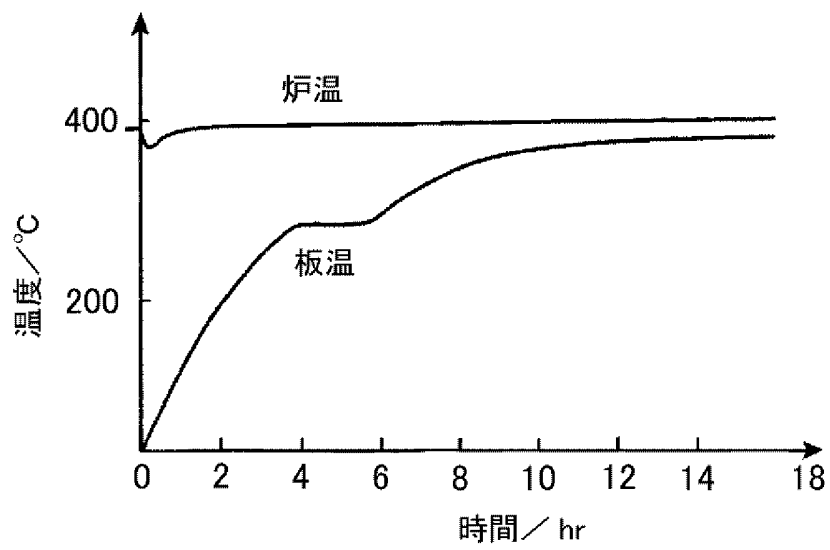
請求の範囲

- [1] Zn:30～99% (質量%の意味、以下同じ)を含み、残部Alおよび不可避不純物からなるZn-Al合金であつて、
α相またはα'相中に、β相が微細分散した組織であり、
α相またはα'相の平均結晶粒径が5 μm以下であり、
Al系介在物の最大径が円相当直径で50 μm以下であると共に、円相当直径で0.5mm以上のポアが存在せず、
かつAlのマクロ偏析が3.0%未満で、Alのミクロ偏析が2.0%未満であることを特徴とする高速変形特性に優れたZn-Al合金。
- [2] β相の平均結晶粒径が3 μm以下、より好ましくは0.1 μm以下である請求項1記載の高速変形特性に優れたZn-Al合金。
- [3] Zn-Al合金溶湯を鋳型に注入して製造するに際して、注入溶湯と外部雰囲気とを遮断しつつ鋳込む工程、
鋳込み後の鋳型冷却過程において、425～375℃の温度範囲を0.25℃/秒以上の平均冷却速度で冷却すると共に、275～250℃の温度範囲を0.020℃/秒以上の平均冷却速度で冷却する工程、
350℃以上で加熱保持した後に急冷する再加熱工程、
275℃以下で分塊加工を行う工程、および
275℃以下で温間加工する工程
を含むことを特徴とする高速変形特性に優れたZn-Al合金の製造方法。

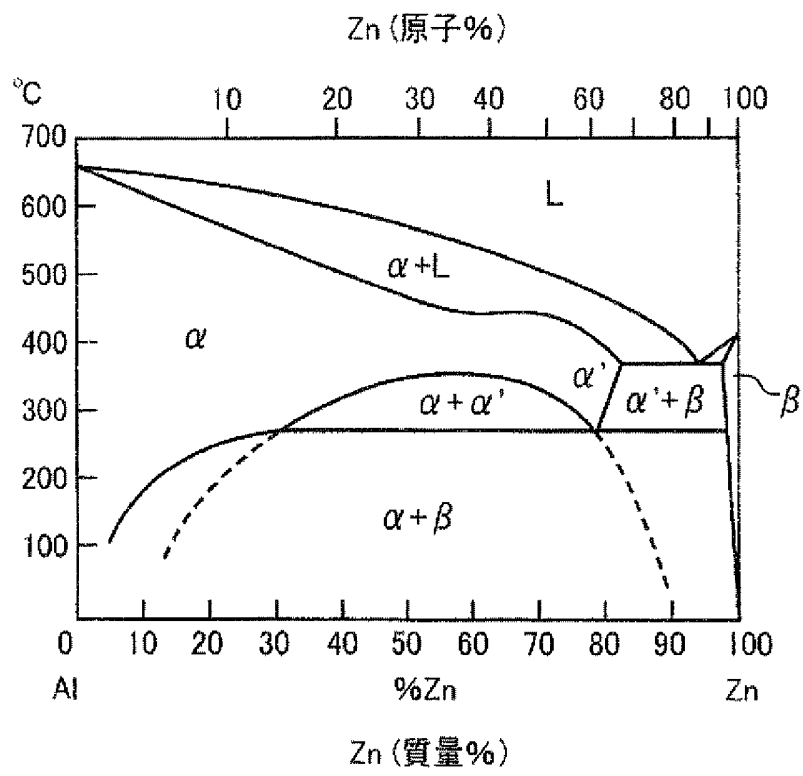
[図1]



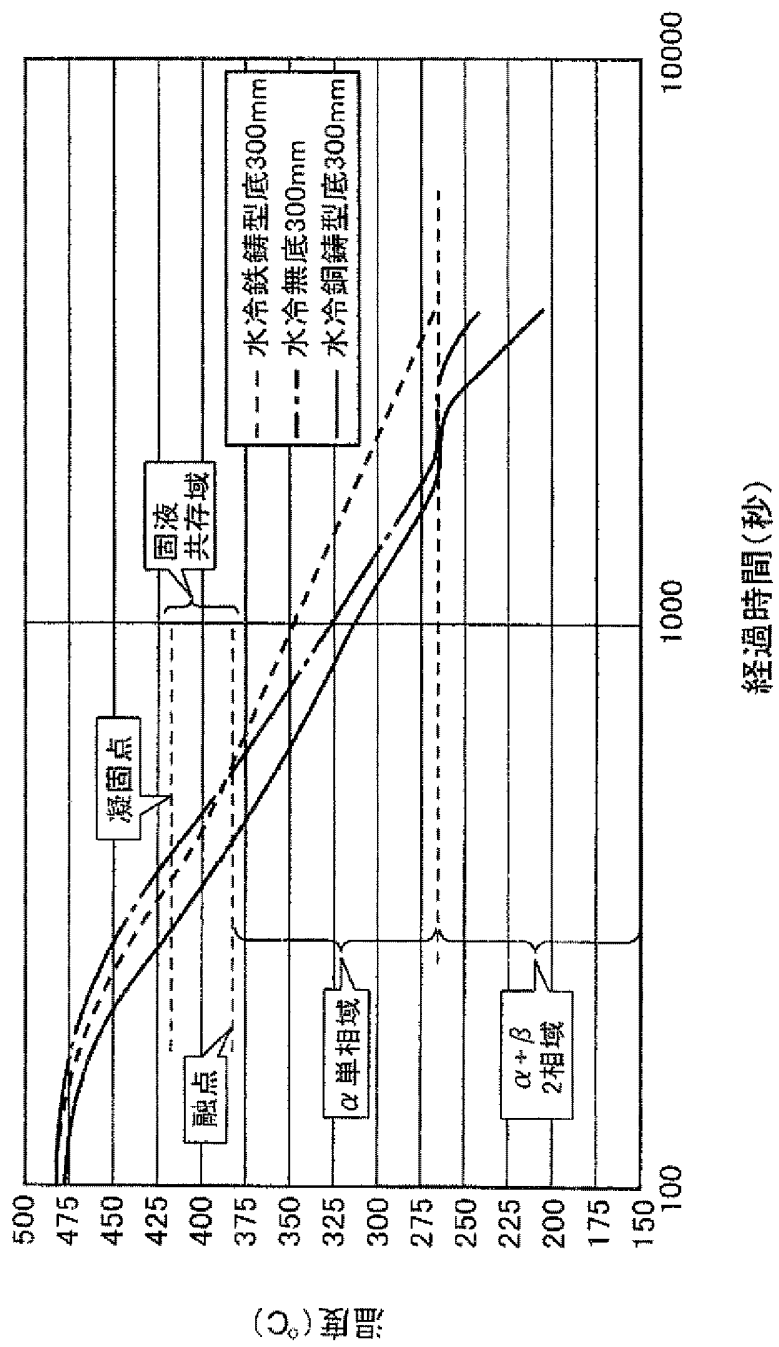
[図2]



[図3]

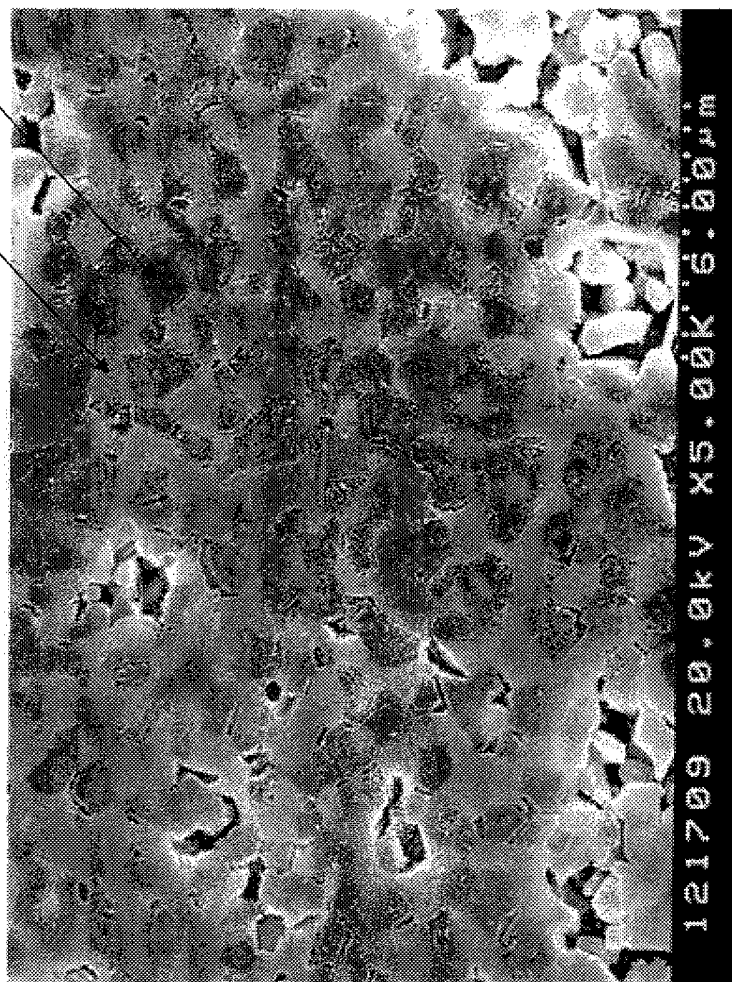


[図4]

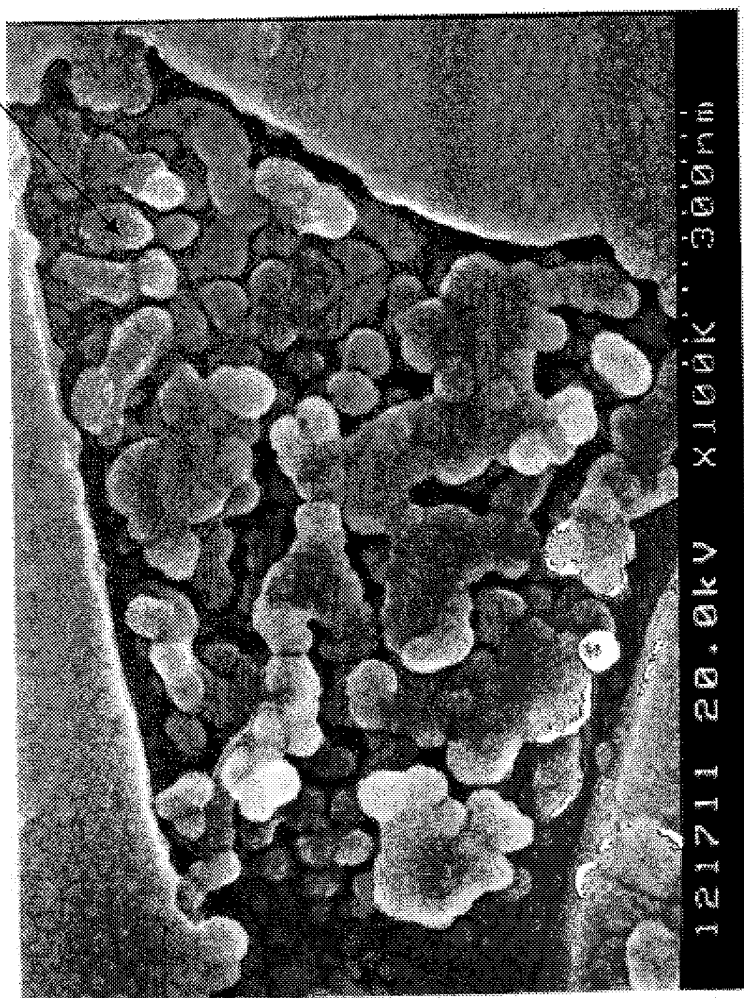


[図5]

白: α 相
黒: β 相

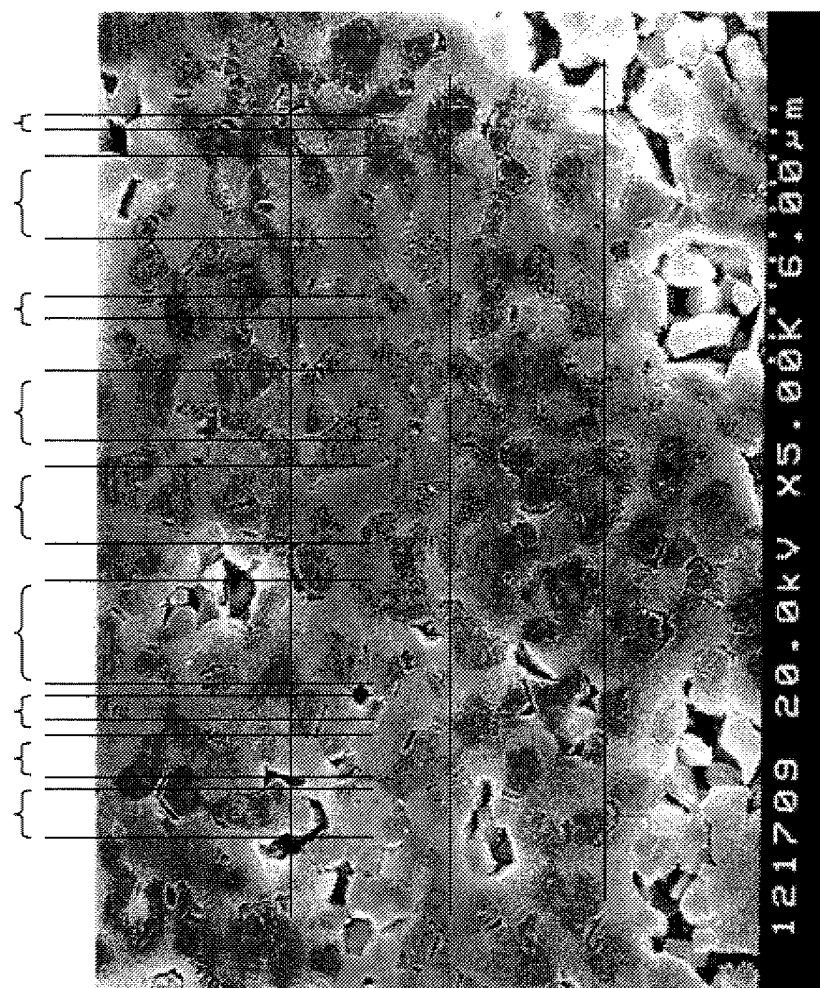


[図6]

 β 相中の結晶粒

[図7]

この長さの平均を、平均粒径とする



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/010049

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C22C18/04, B22D21/00, 27/04, C22C21/10, C22F1/02, 1/053, 1/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C22C18/04, B22D21/00, 27/04, C22C21/10, C22F1/02, 1/053, 1/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-222643 A (Kobe Steel, Ltd.), 17 August, 1999 (17.08.99), Full text (Family: none)	1-3
A	JP 2004-162103 A (Kobe Steel, Ltd.), 10 June, 2004 (10.06.04), Full text (Family: none)	1-3
E, X	JP 2005-194541 A (Kobe Steel, Ltd.), 21 July, 2005 (21.07.05), Full text (Family: none)	1-3

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ 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
23 August, 2005 (23.08.05)

Date of mailing of the international search report
06 September, 2005 (06.09.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C22C18/04, B22D21/00, 27/04, C22C21/10, C22F1/02, 1/053, 1/16

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))

Int.Cl.⁷ C22C18/04, B22D21/00, 27/04, C22C21/10, C22F1/02, 1/053, 1/16

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	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005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 請求の範囲の番号
A	JP 11-222643 A(株式会社神戸製鋼所) 1999.08.17, 全文(ファミリーなし)	1-3
A	JP 2004-162103 A(株式会社神戸製鋼所) 2004.06.10, 全文(ファミリーなし)	1-3
EX	JP 2005-194541 A(株式会社神戸製鋼所) 2005.07.21, 全文(ファミリーなし)	1-3

「 C欄の続きにも文献が列挙されている。

「 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矛盾するものではなく、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

23.08.2005

国際調査報告の発送日

06.9.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

青木 千歌子

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4X

9351