

(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
2017 年 4 月 6 日(06.04.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/057698 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 15/01 (2006.01) *C21D 9/46* (2006.01)
B21B 1/22 (2006.01) *B21D 22/20* (2006.01)
B23K 20/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/079071
- (22) 国際出願日: 2016 年 9 月 30 日(30.09.2016)
- (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 2015-192915 2015 年 9 月 30 日(30.09.2015) JP
- (71) 出願人: 東洋鋼板株式会社(TOYO KOHAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1028447 東京都千代田区四番町 2 番地 1 2 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 南部 光司(NANBU Kouji); 〒7448611 山口県下松市東豊井 1 2 9 6 番地の 1 東洋鋼板株式会社 技術研究所内 Yamaguchi (JP). 橋本 裕介(HASHIMOTO Yusuke); 〒7448611 山口県下松市東豊井 1 2 9 6 番地の 1 東洋鋼板株式会社 技術研究所内 Yamaguchi (JP). 岡山 浩直(OKAYAMA Hironao); 〒7448611 山口県下松市東豊井 1 2 9 6 番地の 1 東洋鋼板株式会社 技術研究所内 Yamaguchi (JP).
- (74) 代理人: 平木 祐輔, 外(HIRAKI Yusuke et al.); 〒1056232 東京都港区愛宕 2 丁目 5 番 1 号 愛宕

グリーンヒルズMORIタワー32階 Tokyo (JP).

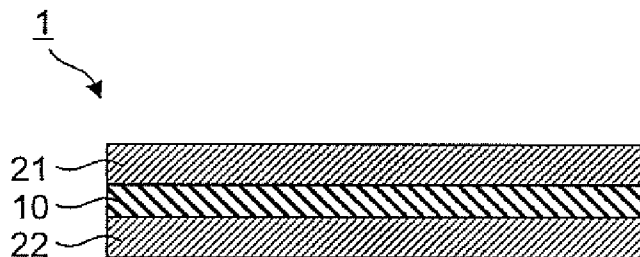
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METAL LAMINATE MATERIAL, AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: 金属積層材及びその製造方法



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide: a magnesium laminate material which is more lightweight, and exhibits high heat dissipation properties, high strength, and excellent mouldability; and a production method therefor. This metal laminate material is provided with a three-layer structure comprising a first stainless steel layer, a magnesium layer, and a second stainless steel layer. The metal laminate material is characterized in that: the tensile strength TS (MPa) satisfies $200 \leq TS \leq 430$; the elongation EL is at least 10 %; and the surface hardness Hv of the first stainless steel layer and the second stainless steel layer is not more than 300.

(57) 要約: 高い放熱性を有し、より軽量、高強度であり、成形加工性に優れるマグネシウムの積層材及びその製造方法を提供することを目的とする。第1ステンレス層／マグネシウム層／第2ステンレス層の3層構造を有する金属積層材であって、引張強度TS (MPa) が、 $200 \leq TS \leq 430$ であり、伸びELが10%以上であり、第1ステンレス層及び第2ステンレス層の表面硬度Hvが300以下であることを特徴とする。



WO 2017/057698 A1

明 細 書

発明の名称： 金属積層材及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、金属積層材及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 金属積層材（クラッド材）は、２種以上の異なる金属を互いに貼り合わせた材料であり、単独の材料では得られない複合特性を有する高機能性金属材料である。従来、このような金属積層材は、接合面の洗浄、圧延接合等の各工程を経ることによって製造されている。

[0003] 金属積層材の例として、ステンレスとアルミニウムの金属積層材が知られている。この金属積層材は、アルミニウムの軽量性及びステンレスの強さの両方の特性を有しており、各々単一の材料と比べ、高い成形加工性及び放熱性を有するため、広く用いられている。しかし、電子機器、特にモバイル電子機器用の放熱用成形部材等への応用を考慮すると、高い放熱性を維持しつつ、金属積層材のさらなる軽量化、高強度化が求められる。

[0004] このような状況下、本発明者らは、金属積層材の構成材料としてマグネシウムに注目した。マグネシウムは、放熱性に優れ且つ軽量であり、アルミニウムよりも比強度が大きいという利点を有している。しかしながら、マグネシウムは、耐食性が悪く、また、すべり面が少ないため方位性があり、特に二軸方向の加工性が極端に低いという問題があるため、マグネシウムを用いた金属積層材の従来例はアルミニウムを用いた金属積層材に比べると非常に限られている。

[0005] 上記マグネシウムを用いた金属積層材の例として、（特許文献１）には、マグネシウム金属層と、前記マグネシウム金属層の一方あるいは両方の表面に積層された耐食性金属層とを備えたマグネシウム系金属クラッド板が開示されている。（特許文献１）の実施例では、耐食性金属として、工業用純Ｔｉを用い、アルゴンガス雰囲気中でＭｇ板を３００℃で１０分間、アルゴン

ガス雰囲気中でTi板を750℃で10分間加熱して焼鈍した上で、前記Mg板と前記Ti板とを、アセトンを用いて表面を洗浄した後、接合表面を金属ブラシで擦って表面を活性化し、活性化した表面同士を重ね合わせて重ね合わせ材とし、この重ね合わせ材をアルゴンガス雰囲気中で300℃で10分間加熱し、圧延ロールを用いて30%という高い圧下率で圧下して（温間圧延）、2層（厚さ0.9mm）あるいは3層のクラッド板を製造している。この製造方法では、積層材の外側に純Ti板を用いており、純Tiは表面硬度Hvが110程度であって軟らかいためにMg板と接合し易いが、Ti板に代えてステンレスを用いた場合には、上述の温間圧延の条件下ではステンレスは硬度低下せず、Mg板と接合することはできないと考えられる。また、（特許文献1）では、得られた積層材の成形加工性について試験を行っているが、試験における加工温度は75～250℃であり、常温での成形加工性の向上を目的とするものではない。

[0006] また、（特許文献2）には、鋼で構成された第1の部材と、マグネシウム合金で構成された第2の部材とを接合する接合方法において、前記第1の部材と前記第2の部材との間に挿入部材を設置する挿入ステップと、前記挿入部材を設置した状態で前記第1の部材と前記第2の部材とを、前記挿入部材が溶融する所定温度まで加熱するステップとを備え、これにより前記第1の部材と前記第2の部材との界面に金属間化合物 Fe_2Al_5 を形成する接合方法が開示されている。この接合方法では、挿入部材を別途用いて溶融する温度まで加熱する必要があるが、また得られる積層材は厚みが非常に大きく、積層材の用途が構造用部材に限られるという問題点がある。

[0007] さらに、（特許文献3）には、マグネシウム合金板及び鋼板材から構成され、前記マグネシウム合金板の表面と前記鋼板材の表面の間に1液性熱硬化型接着剤を介在させて積層した状態で、圧力を加えつつ加熱することにより、その1液性熱硬化型接着剤を硬化させた金属合金積層材が記載されている。この例では、接着剤を用いているため放熱性が低下する欠点があり、また、積層材の厚みが薄い範囲では放熱性の低下はより顕著になると予想される

。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2006-88435号公報

特許文献2：特許第5323927号公報

特許文献3：特許第5372469号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 上記のとおり、放熱用成形部材等に利用される金属積層材としてマグネシウムを用いたものが検討されているが、従来のマグネシウムの積層材はいずれも問題点を有し、なお改良の必要があった。そこで本発明は、高い放熱性を有し、より軽量、高強度であり、成形加工性に優れるマグネシウム合金（以下、「マグネシウム」と表記することもある）の積層材及びその製造方法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

[0010] 本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討を行った結果、ステンレス及びマグネシウムからなる3層構造の金属積層体において、引張強度、伸び及び表面硬度を特定の範囲内に制御し、また、ステンレス層の結晶粒径を制御し、さらに積層材を製造する際に、ステンレスの表面硬度を小さくし、スパッタエッチングによる活性化接合を採用することによって課題が解決されることを見出し、発明を完成した。すなわち、本発明の要旨は次のとおりである。

（1）第1ステンレス層／マグネシウム層／第2ステンレス層の3層構造を有する金属積層材であって、

引張強度 TS （MPa）が、 $200 \leq TS \leq 430$ であり、伸び EL が10%以上であり、第1ステンレス層及び第2ステンレス層の表面硬度 Hv が300以下である、前記金属積層材。

(2) 第1ステンレス層及び第2ステンレス層の平均結晶粒径が $1.5\mu\text{m}$ ～ $10\mu\text{m}$ であり、且つ試料座標系TDからの断面観察像において試料座標系NDに沿った長さ $10\mu\text{m}$ の直線を横切る剪断帯の数が5未満である、上記(1)に記載の金属積層材。

(3) 上記(1)又は(2)に記載の金属積層材の製造方法であって、

表面硬度Hvが300以下である第1ステンレスの板材もしくは箔をスパッタエッチングする工程と、

表面硬度Hvが50以上のマグネシウムの板材もしくは箔をスパッタエッチングする工程と、

前記第1ステンレスの板材もしくは箔及び前記マグネシウムの板材もしくは箔におけるスパッタエッチングした面を圧接し、第1ステンレス層／マグネシウム層の2層材を得る工程と、

前記2層材のマグネシウム層の面をスパッタエッチングする工程と、

表面硬度Hvが300以下である第2ステンレスの板材もしくは箔をスパッタエッチングする工程と、

前記2層材及び前記第2ステンレスの板材もしくは箔におけるスパッタエッチングした面を圧接し、第1ステンレス層／マグネシウム層／第2ステンレス層の3層構造を有する金属積層材を得る工程と、
を含む、前記金属積層材の製造方法。

(4) スパッタエッチングした面を圧接する際に、圧下率25%以下にて圧接を行う、上記(3)に記載の金属積層材の製造方法。

(5) 上記(3)又は(4)に記載の製造方法によって得られた金属積層材を、さらに $100\sim 590^{\circ}\text{C}$ にて熱処理を行う工程を含む、金属積層材の製造方法。

[0011] 本明細書は本願の優先権の基礎となる日本国特許出願番号2015-192915号の開示内容を包含する。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、高い放熱性を有し、成形加工性に優れ、軽量、高強度で

ある第1ステンレス層／マグネシウム層／第2ステンレス層の3層構造を有する金属積層材を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]本発明の金属積層材の一実施形態を模式的に示す断面図である。

[図2]実施例1～4で得られた金属積層材における表面硬度と張出高さとの関係を示すグラフである。

[図3]実施例1～4で得られた金属積層材における引張強度と張出高さとの関係を示すグラフである。

[図4]実施例1～4で得られた金属積層材における伸びと張出高さとの関係を示すグラフである。

[図5]平均結晶粒径の算出に用いた走査電子顕微鏡（SEM）の断面観察像である。Aはステンレス箔1単体、Bは接合後（as clad）の金属積層材（実施例3）のステンレス層、Cは接合し熱処理した後の金属積層材（実施例1）のステンレス層を示す。

[図6]平均結晶粒径の算出に用いた走査電子顕微鏡（SEM）の断面観察像である。Aはステンレス箔2単体、Bは接合し熱処理した後の金属積層材（実施例2）のステンレス層を示す。

[図7]剪断帯の評価に用いた、ステンレス箔1単体の走査電子顕微鏡（SEM）の断面観察像である。

[図8]剪断帯の評価に用いた、ステンレス箔3単体の走査電子顕微鏡（SEM）の断面観察像である。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明を詳細に説明する。

[0015] 図1に示すように、本発明の金属積層材1は、マグネシウム層10の両面に、第1ステンレス層21及び第2ステンレス層22が接合されてなり、第1ステンレス層21／マグネシウム層10／第2ステンレス層22の3層構造を有している。両側にステンレス層を設けることで、間に挟まれたマグネシウム層の低い耐食性を補うことができる。

[0016] そして、本発明の金属積層材 1 は、引張強度 TS (MPa) が $200 \leq TS \leq 430$ であり、伸び EL が 10% 以上であり、第 1 ステンレス層 2 1 及び第 2 ステンレス層 2 2 の表面硬度 Hv が 300 以下であることを特徴とする。好ましくは、 TS の下限は 220 以上、上限は好ましくは 400 以下、より好ましくは 390 以下、さらに好ましくは 365 以下であり、 EL は好ましくは 12% 以上、さらに好ましくは 20% 以上であり、 Hv は好ましくは 280 以下、さらに好ましくは 249 以下である。上記範囲内であれば、金属積層材 1 の成形加工性が良好であり、具体的には、エリクセン試験による張出高さが 3 mm 以上、好ましくは 3.2 mm 以上、より好ましくは 3.5 mm 以上という高い成形加工性を得ることができる。硬度 Hv が 300 以上、又は TS が 430 MPa 以上の積層材の製造は、後の実施例に記載するように不可能であった。その原因は定かではないが、おそらくステンレスの板材もしくは箔の高い硬度及び引張強度により、成形加工性の低いマグネシウムとの界面の接触面積が確保できず接合しなかったものと推定される。また、たとえ接合したとしても、 TS が 430 MPa を超えると、強度が高くなるがエリクセン値が 3 mm に到達せず、成形加工性が不十分となるおそれが高い。また、硬度 Hv が 300 を超える場合にも、硬度が高い原因（固溶元素、析出物、加工ひずみ）によって全体の成形加工性が不十分となるおそれが高い。なお、本発明において、引張強度 TS 及び伸び EL は、JIS Z 2241（金属材料引張試験方法）に従って測定された値をいい、表面硬度 Hv は、JIS Z 2244（ピッカース硬さ試験—試験方法、荷重 100 gf）に従って測定された値をいう。また、エリクセン試験による張出高さは、JIS Z 2247（エリクセン試験方法）に従って測定された値をいう。

[0017] また、本発明の金属積層材 1 においては、第 1 ステンレス層 2 1 及び第 2 ステンレス層 2 2 の平均結晶粒径が $1.5 \mu m \sim 10 \mu m$ であり、且つ試料座標系 TD (Transverse Direction) からの断面観察像において試料座標系 ND (Normal Direction) に沿った長さ $10 \mu m$ の直線を横切る剪断帯の数

が5未満であることが好ましい。これにより、高い成形加工性を得ることができる。平均結晶粒径は、より好ましくは $1.5\mu\text{m}\sim 8.0\mu\text{m}$ 、特に好ましくは $2.0\mu\text{m}\sim 6.0\mu\text{m}$ である。また、長さ $10\mu\text{m}$ の直線を横切る剪断帯の数は、より好ましくは3以下、さらに好ましくは1以下、特に好ましくは0である。

[0018] なお、上記平均結晶粒径は、金属積層材の試料座標系TDからの走査型電子顕微鏡(SEM)による断面観察像において、結晶粒を30個任意に選択し、1個の結晶粒について測定した長径及び短径の平均値をその結晶粒の粒径としたとき、30個の結晶粒の粒径の平均値をいう。また、本発明において、横切る剪断帯の数は、金属積層材の試料座標系TDからのSEMによる断面観察像において、金属積層材の厚み方向(試料座標系ND)に沿って長さ $10\mu\text{m}$ の直線を10本引き、1本の直線を横切る剪断帯の数を10本の直線について平均した値をいう。

[0019] ここで、本発明においては、RD(Rolling Direction)は圧延方向に、TD(Transverse Direction)は圧延直角方向に、ND(Normal Direction)は圧延面(板面)法線方向に一致する。

[0020] 第1ステンレス層21及び第2ステンレス層22の材料であるステンレスとしては、特に限定されずに、SUS304、SUS210、SUS316、SUS316L、SUS430等の板材もしくは箔を用いることができる。ただし、接合後のHvを300以下にするため、接合前の板材もしくは箔の表面硬度Hvについても300以下であることが必要である。なお、マグネシウムの板材もしくは箔との圧接により、ステンレスには加工ひずみが導入され、通常は表面硬度Hvが上昇するが、接合前の板材もしくは箔の硬度と接合後(図1の金属積層材1の状態)における硬度との差は100以内であることが好ましい。硬度差が100を超えるとステンレス層の加工ひずみが大き過ぎ、成形加工性が悪化するため好ましくない。また、ステンレスの板材もしくは箔の厚さは、通常 0.01mm 以上であれば適用可能であり、得られる金属積層材の機械的強度及び加工性の観点から、 $0.01\text{mm}\sim 0$

、6 mmであることが好ましく、0.01 mm～0.3 mmがより好ましいが、この範囲に限定されるものではない。

[0021] マグネシウムの板材もしくは箔としては、特に限定されずに、純マグネシウム又はマグネシウム合金を用いることができる。具体例として、AZ31、AZ61、AZ91、LZ91等を挙げることができる。また、マグネシウムの板材もしくは箔の表面硬度Hvは、大き過ぎると接合後の金属積層材の成形加工性が低下し、逆に小さ過ぎるとハンドリングが困難になるため、これらを考慮して適宜選択される。好ましくは $50 \leq Hv \leq 100$ であるが、これに限定されるものではない。さらに、マグネシウムの板材もしくは箔の厚さは、通常0.01 mm以上であれば適用可能であり、得られる金属積層材の機械的強度及び加工性の観点から、0.01 mm～1 mmであることが好ましいが、この範囲に限定されるものではない。

[0022] 金属積層材1を製造するに際しては、まず、第1ステンレスの板材もしくは箔（以下、「板材等」という場合がある）をスパッタエッチングする工程と、マグネシウムの板材もしくは箔をスパッタエッチングする工程とを経て、第1ステンレスの板材もしくは箔及びマグネシウムの板材もしくは箔におけるスパッタエッチングした面を圧接し、第1ステンレス層／マグネシウム層の2層材を得る。次に、前記2層材のマグネシウム層の面をスパッタエッチングする工程と、第2ステンレスの板材もしくは箔をスパッタエッチングする工程とを経て、2層材及び第2ステンレスの板材もしくは箔におけるスパッタエッチングした面を圧接することにより、図1に示すような第1ステンレス層21／マグネシウム層10／第2ステンレス層22の3層構造を有する金属積層材1を製造することができる。

[0023] スパッタエッチング処理は、例えば、第1ステンレスの板材等及びマグネシウムの板材等（2層材及び第2ステンレスの板材に対してスパッタエッチングを行う場合も同様）を、幅100 mm～600 mmの長尺コイルとして用意し、接合面を有するステンレスとマグネシウムをそれぞれアース接地した一方の電極とし、絶縁支持された他の電極との間に1 MHz～50 MHz

の交流を印加してグロー放電を発生させ、且つグロー放電によって生じたプラズマ中に露出される電極の面積を前記の他の電極の面積の $1/3$ 以下として行うことができる。スパッタエッチング処理中は、アース接地した電極が冷却ロールの形をとっており、各搬送材の温度上昇を防いでいる。

[0024] スパッタエッチング処理では、真空下でステンレスとマグネシウムの接合する面を不活性ガスによりスパッタすることにより、表面の吸着物を完全に除去し、且つ表面の酸化膜の一部又は全部を除去する。酸化膜は必ずしも完全に除去する必要はなく、一部残存した状態であっても十分な接合力を得ることができる。一部残存させることにより、酸化膜を完全に除去する場合に比べてスパッタエッチング処理時間を大幅に減少させ、金属積層材の生産性を向上させることができる。不活性ガスとしては、アルゴン、ネオン、キセノン、クリプトン等や、これらを少なくとも1種類含む混合気体を適用することができる。ステンレス及びマグネシウムのいずれについても、表面の吸着物は、エッチング量約 1 nm 程度で完全に除去することができる。

[0025] ステンレスについてのスパッタエッチング処理は、真空下で、例えば、 $100\text{ W} \sim 10\text{ kW}$ のプラズマ出力、ライン速度 $0.5\text{ m/分} \sim 30\text{ m/分}$ で行うことができる。この時の真空度は、表面への再吸着物を防止するため高い方が好ましいが、例えば、 $1 \times 10^{-5}\text{ Pa} \sim 10\text{ Pa}$ であれば良い。スパッタエッチング処理において、ステンレスの温度は、マグネシウムの軟化防止の観点から、好ましくは常温 $\sim 150^\circ\text{C}$ に保たれる。

[0026] 本発明において、表面に酸化膜が一部残存するステンレスは、ステンレスのエッチング量を、例えば $1\text{ nm} \sim 10\text{ nm}$ にすることによって得ることができる。必要に応じて、 10 nm を超えるエッチング量としても良い。

[0027] マグネシウムについてのスパッタエッチング処理は、真空下で、例えば、 $100\text{ W} \sim 10\text{ kW}$ のプラズマ出力、ライン速度 $0.5\text{ m/分} \sim 30\text{ m/分}$ で行うことができる。この時の真空度は、表面への再吸着物を防止するため高い方が好ましいが、 $1 \times 10^{-5}\text{ Pa} \sim 10\text{ Pa}$ であれば良い。

[0028] 本発明において、表面の酸化膜が一部残存するマグネシウムは、マグネシ

ウムのエッチング量を、 $1\text{ nm} \sim 10\text{ nm}$ にすることによって得られる。必要に応じて、 10 nm を超えるエッチング量としても良い。

[0029] 第1ステンレスの板材等とマグネシウムの板材等との圧接、及び2層材と第2ステンレスの板材等との圧接は、ロール圧接により行うことができる。ロール圧接の圧延線荷重は、特に限定されずに、例えば、 $0.1 \sim 10\text{ tf/cm}$ の範囲に設定して行うことができる。またロール圧接による接合時の温度は、特に限定されずに、例えば、常温 $\sim 150^\circ\text{C}$ である。

[0030] 圧接する際の圧下率は、 25% を超えると加工ひずみが多く入り、得られた金属積層材の成形加工性が悪くなる傾向があるため、好ましくは 15% 以下、さらに好ましくは 10% 以下である。なお、圧接の前後で厚さは変わらなくても良いため、圧下率の下限値は 0% である。

[0031] ロール圧接による接合は、ステンレスとマグネシウム表面への酸素の再吸着によって両者間の接合強度が低下するのを防止するため、非酸化雰囲気中、例えば Ar 等の不活性ガス雰囲気中で行うことが好ましい。

[0032] 接合前のステンレスの板材もしくは箔についても、上記の金属積層材の場合と同様の方法により測定された平均結晶粒径が $1.5\text{ }\mu\text{m} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ であり、試料座標系NDに沿った長さ $10\text{ }\mu\text{m}$ の直線を横切る剪断帯の数が5未満であることが好ましい。このようなステンレスの板材もしくは箔を用い、圧下率を上述のような範囲内に制御することにより、引張強度 $TS\text{ (MPa)}$ が、 $200 \leq TS \leq 430$ であり、伸び EL が 10% 以上であり、ステンレス層の表面硬度 H_v が 300 以下である3層構造の金属積層材を確実に得ることができる。接合前に横切る剪断帯の数が多い場合、または圧下率が高い場合は、積層後においても横切る剪断帯の数が多くなり、成形加工性が低下するおそれがある。

[0033] 圧接により得られた3層構造を有する金属積層材は、必要に応じて、さらに熱処理を行うことが好ましい。熱処理によって、マグネシウム層の加工ひずみが除かれ、また、層間の密着性を向上させることができる。この熱処理は、マグネシウムの融点未満で行う必要がある。例えば、マグネシウム合金

A Z 3 1 の融点は 6 0 0 °C 程度であるため、5 9 0 °C 以下、好ましくは 5 0 0 °C 以下で行う。これは、マグネシウムが溶融することを防止するためである。また、熱処理温度の下限は 1 0 0 °C 以上とすることが好ましく、さらに好ましくは 1 5 0 °C 以上である。

[0034] さらに、この熱処理は、ステンレスの金属元素がマグネシウムに熱拡散する温度で行うことが好ましい。熱拡散によって接合力が向上する。

[0035] 具体的には、1 0 0 ~ 5 9 0 °C の温度で熱処理を行うことができる。熱処理温度がこの範囲内であると、熱拡散により得られる金属積層材が高い接合力を有し、且つ高い補強材硬度を有し、加熱した際のマグネシウムの溶融を防止することができる。熱処理温度は、より接合力を向上させ同時にマグネシウムの溶融を防止する観点から、好ましくは 1 5 0 ~ 5 0 0 °C である。熱処理時間は、温度によって異なるが、例えば 3 0 0 °C であれば 1 秒（昇温時間は含まない）~ 2 4 0 分程度保持すると良い。

[0036] 以上の工程により製造される 3 層構造の金属積層材の厚みは、特に限定されるものではないが、本発明は、引張強度、伸び及びステンレス層の表面硬度を所定の範囲内に制御することにより、薄い金属積層材であっても高い成形加工性を確保できる点に特長がある。具体的な金属積層材の厚みは、例えば 5 0 μ m ~ 8 0 0 μ m、好ましくは 7 0 0 μ m 未満、さらに好ましくは 6 0 0 μ m 未満とすることができる。また、3 層構造の金属積層材において、ステンレス層の比率が大きい程、成形加工性は高くなり易いが、軽量化の観点からマグネシウムが多い方が望ましい。しかしながら、マグネシウム層の厚さがステンレス層の厚みに対して大き過ぎると、金属積層材の成形加工性が悪くなる。

実施例

[0037] 以下、実施例及び比較例に基づき本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

（実施例 1 ~ 4 及び比較例 1）

第 1 ステンレスの箔及び第 2 ステンレスの箔として SUS 3 1 6 及び S U

S 3 1 6 L を用い、マグネシウムの箔として A Z 3 1 を用いた。各供試材の特性値を表 1 に示す。なお、各特性値の測定機器として、硬度はマイクロビッカース硬度計（荷重 1 0 0 g f）、引張強度及び伸びは引張試験機（オートグラフ A G S - 5 k N X、（株）島津製作所製）、張出高さは機械式エリクセン試験機 E S M - 1（C A P 2 m m、（株）東京衡機試験機製）を用いた。

[0038] [表1]

	供試材	調質	厚み (mm)	硬度 Hv	TS (Mpa)	伸び (%)	張出高さ (mm)
ステンレス箔 1	SUS316	BA	0.0494	200.82	503	-	8.09
ステンレス箔 2	SUS316L	1/2H	0.0502	257.76	704	45.5	5.98
ステンレス箔 3	SUS316L	H	0.0496	372.4	1095	3.6	2.98
マグネシウム箔 1	AZ31		0.495	77.28	319.3	15.0	2.42
マグネシウム箔 2	AZ31		0.598	69.66	275.1	16.7	2.12

[0039] 続いて、第 1 ステンレスの箔とマグネシウムの箔に対してスパッタエッチング処理を施した。第 1 ステンレスの箔についてのスパッタエッチングは、0. 1 P a 下で、プラズマ出力 7 0 0 W、2 0 分間の条件にて実施し、マグネシウムの箔についてのスパッタエッチングは、0. 1 P a 下で、プラズマ出力 7 0 0 W、2 0 分間の条件にて実施し、第 1 ステンレスの箔及びマグネシウムの箔の表面の吸着物を完全に除去した。スパッタエッチング処理後の第 1 ステンレスの箔とマグネシウムの箔とを、常温で、圧延線荷重 2 t f / c m にてロール圧接により接合して 2 層材を得た。

[0040] 次に、2 層材におけるマグネシウム層の面と、第 2 ステンレスの箔に対してスパッタエッチング処理を施した。2 層材についてのスパッタエッチングは、0. 1 P a 下で、プラズマ出力 7 0 0 W、2 0 分間の条件にて実施し、第 2 ステンレスの箔についてのスパッタエッチングは、0. 1 P a 下で、プラズマ出力 7 0 0 W、2 0 分間の条件にて実施し、マグネシウム層及び第 2 ステンレスの箔の表面の吸着物を完全に除去した。そして、2 層材のマグネシウム層と第 2 ステンレスの箔とを、常温で、圧延線荷重 2 t f / c m にて

ロール圧接により接合し、第1ステンレス層／マグネシウム層／第2ステンレス層の3層構造を有する金属積層材を製造した。得られた金属積層材（as clad）は実施例3及び4に対応する。最終的に得られた積層材の圧下率は下記式1より算出され、実施例3は8%、実施例4は6.3%であった。

[0041]
$$\left(\text{供試材の各厚みの総和} - \text{積層材の厚み} \right) / \left(\text{供試材の各厚みの総和} \right) \times 100 (\%) \cdots \text{式}(1)$$

上記工程によって得られた金属積層材を、さらに300℃で30分間熱処理した。この熱処理を行った金属積層材は実施例1及び2に対応する。製造した各金属積層材について測定した特性値を表2にまとめて示す。また、金属積層材における表面硬度Hv、引張強度TS及び伸びとエリクセン試験による張出高さとの関係を、それぞれ図2～図4に示す。なお、ステンレス層、マグネシウム層いずれも表面硬度は荷重100gfにて測定した。

[0042] [表2]

No.	構成	厚み (mm)	硬度 Hv	TS (MPa)	伸び (%)	張出高さ (mm)
実施例1	ステンレス箔1/マグネシウム箔1/ ステンレス箔1	0.541	227.1	351.5	27	4.2
実施例2	ステンレス箔2/マグネシウム箔1/ ステンレス箔2	0.558	265.3	357.6	23	3.4
実施例3	ステンレス箔1/マグネシウム箔1/ ステンレス箔1	0.541	233.44	376.0	17	3.8
実施例4	ステンレス箔2/マグネシウム箔1/ ステンレス箔2	0.558	258.5	381.3	14	3.3
比較例1	ステンレス箔3/マグネシウム箔1/ ステンレス箔3	接合不可				

実施例1、2は熱処理後(300℃×30min)、実施例3、4はas clad

[0043] 表2に示すように、引張強度TS (MPa)が、 $200 \leq TS \leq 430$ であり、伸びELが10%以上であり、表面硬度Hvが300以下である場合（実施例1～4）には、いずれも張出高さは3mm以上となり、高い成形加工性が得られた。なお、第1及び第2ステンレスの箔として表面硬度Hvが300を超える供試材SUS316L（H材）を用いた場合（比較例1）には、マグネシウムの箔との接合はできなかった。接合できなかった原因は定

かではないが、成形加工性の乏しいマグネシウムとの接合に際し、ステンレス箔の硬度が高いと、接合面において界面の接触面積が確保できず、接合できなくなるものと推定される。

[0044] また、実施例 3 と実施例 1、及び実施例 4 と実施例 2 の比較から、熱処理を施すことによって張出高さが向上し、より良好な成形加工性が得られることが明らかとなった。

(平均結晶粒径の評価)

上記実施例 1～3 の金属積層材について、ステンレス層の平均結晶粒径を以下のようにして測定した。まず、各金属積層材のサンプルを、腐食液として約 1 / 3 に希釈した王水に 10～15 分程度浸漬し、ステンレス層をエッチングした。その後、エッチングを施した各サンプルのステンレス層を試料座標系 T D から S E M (日立ハイテクノロジーズ社製、電解放出型走査電子顕微鏡 S U 8 0 2 0) にて断面観察を行った。観察像から上述の定義に従って平均結晶粒径を算出した。また、参考のため、接合前のステンレス箔 1 及びステンレス箔 2 についても平均結晶粒径を測定した。測定結果を表 3 に示す。また、ステンレス箔 1 単体、ステンレス箔 1 を接合後 (as clad、実施例 3 に相当)、及びステンレス箔 1 を接合し熱処理した後 (実施例 1 に相当) の S E M 観察像を図 5 の A～C にそれぞれ示す。さらに、ステンレス箔 2 単体、及びステンレス箔 2 を接合し熱処理した後 (実施例 2 に相当) の S E M 観察像を図 6 の A～B にそれぞれ示す。図中、枠で囲まれた部分は結晶粒を表している。

[0045] [表 3]

供試材単体		接合後(as clad)		熱処理後	
ステンレス箔 1 SUS316 (BA)	2.6	実施例 3	2.9	実施例 1	2.9
ステンレス箔 2 SUS316L (1/2H)	5.5	-		実施例 2	6.5

単位: μm

[0046] 表 3 に示すように、成形加工性が良好な実施例 1～3 の金属積層材のステ

ステンレス層の平均結晶粒径は $1.5 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲内であった。なお、ステンレス箔 3 (SUS316L H材) については、剪断帯が存在し、結晶粒径の測定は困難であった。

(剪断帯の評価)

次に、上記実施例 1 及び 3 の金属積層材について、ステンレス層の試料座標系 TD からの断面観察像において試料座標系 ND に沿った長さ $10 \mu\text{m}$ の直線を横切る剪断帯の数を、上述の定義に従って測定した。測定に用いた装置は、上記の平均結晶粒径の評価において用いたものと同一である。また、参考のため、接合前のステンレス箔 1 及びステンレス箔についても同様に剪断帯の数を測定した。測定結果を表 4 に示す。さらに、ステンレス箔 1 単体、及びステンレス箔 3 単体の SEM 観察像をそれぞれ図 7 及び図 8 に示す。図 8 中、矢印は、剪断帯が直線を横切っている箇所を示している。

[0047] [表4]

供試材単体		接合後(as clad)		熱処理後	
ステンレス箔 1 SUS316 (BA)	0	実施例 3	0	実施例 1	0
ステンレス箔 3 SUS316L (H)	6	比較例 1	接合不可	-	-

表中の数値は直線を横切る剪断帯の数

[0048] 表 4 に示すように、実施例 3 のステンレス層については、直線を横切る剪断帯は観測されなかった。接合前のステンレス箔 1 にも剪断帯は確認されなかった (図 7)。剪断帯を有しないステンレス層によって、金属積層材の高い成形加工性が得られたものと推測される。一方、接合できないステンレス箔 3 には、6 本もの剪断帯が観測された。

符号の説明

[0049] 1 金属積層材

10 マグネシウム層

21 第 1 ステンレス層

22 第 2 ステンレス層

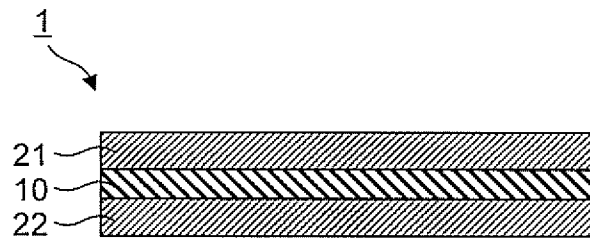
本明細書で引用した全ての刊行物、特許及び特許出願はそのまま引用により本明細書に組み入れられるものとする。

請求の範囲

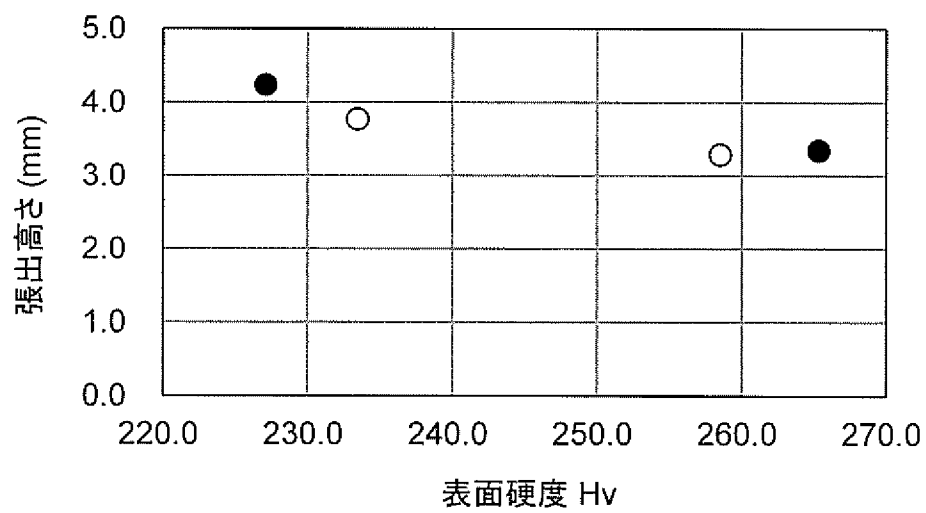
- [請求項1] 第1ステンレス層／マグネシウム層／第2ステンレス層の3層構造を有する金属積層材であって、
引張強度 TS (MPa) が、 $200 \leq TS \leq 430$ であり、伸び EL が10%以上であり、第1ステンレス層及び第2ステンレス層の表面硬度 Hv が300以下である、前記金属積層材。
- [請求項2] 第1ステンレス層及び第2ステンレス層の平均結晶粒径が $1.5 \mu m \sim 10 \mu m$ であり、且つ試料座標系 TD からの断面観察像において試料座標系 ND に沿った長さ $10 \mu m$ の直線を横切る剪断帯の数が5未満である、請求項1に記載の金属積層材。
- [請求項3] 請求項1又は2に記載の金属積層材の製造方法であって、
表面硬度 Hv が300以下である第1ステンレスの板材もしくは箔をスパッタエッチングする工程と、
表面硬度 Hv が50以上のマグネシウムの板材もしくは箔をスパッタエッチングする工程と、
前記第1ステンレスの板材もしくは箔及び前記マグネシウムの板材もしくは箔におけるスパッタエッチングした面を圧接し、第1ステンレス層／マグネシウム層の2層材を得る工程と、
前記2層材のマグネシウム層の面をスパッタエッチングする工程と、
表面硬度 Hv が300以下である第2ステンレスの板材もしくは箔をスパッタエッチングする工程と、
前記2層材及び前記第2ステンレスの板材もしくは箔におけるスパッタエッチングした面を圧接し、第1ステンレス層／マグネシウム層／第2ステンレス層の3層構造を有する金属積層材を得る工程と、
を含む、前記金属積層材の製造方法。
- [請求項4] スパッタエッチングした面を圧接する際に、圧下率25%以下にて圧接を行う、請求項3に記載の金属積層材の製造方法。

[請求項5] 請求項3又は4に記載の製造方法によって得られた金属積層材を、さらに100～590℃にて熱処理を行う工程を含む、金属積層材の製造方法。

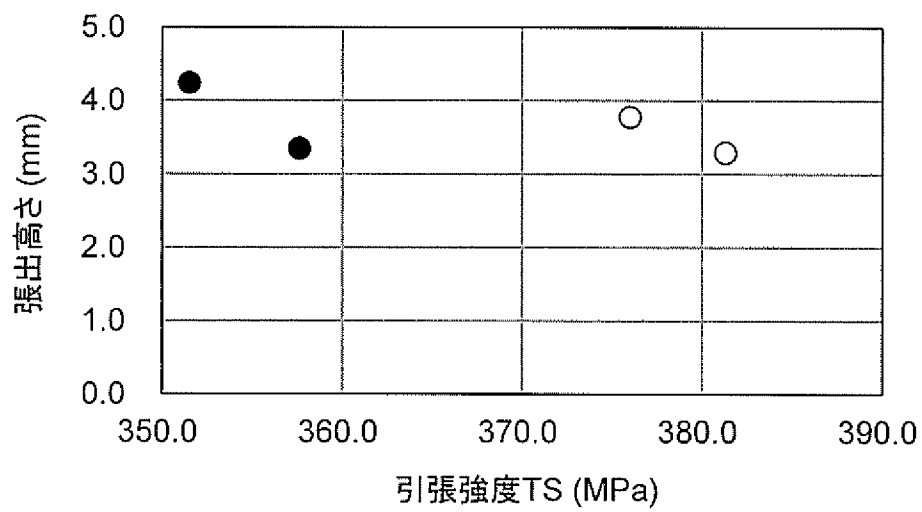
[図1]



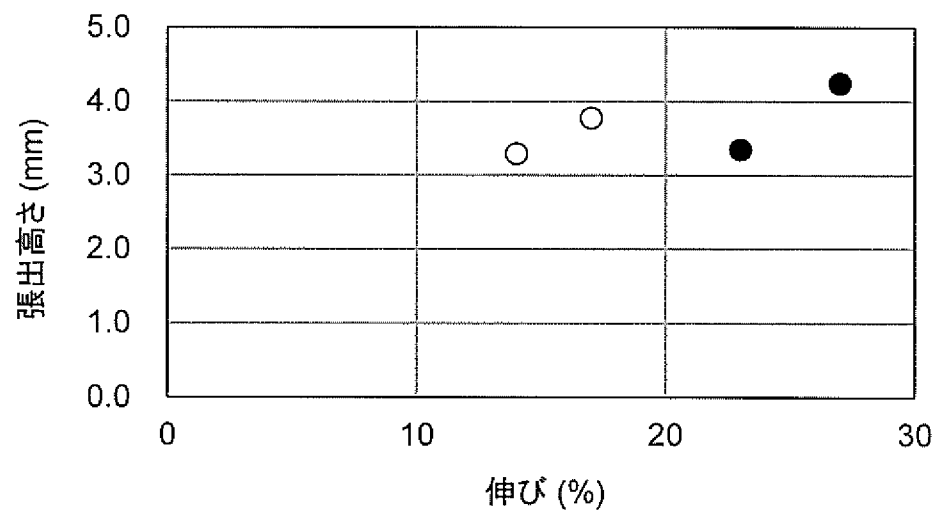
[図2]



[図3]

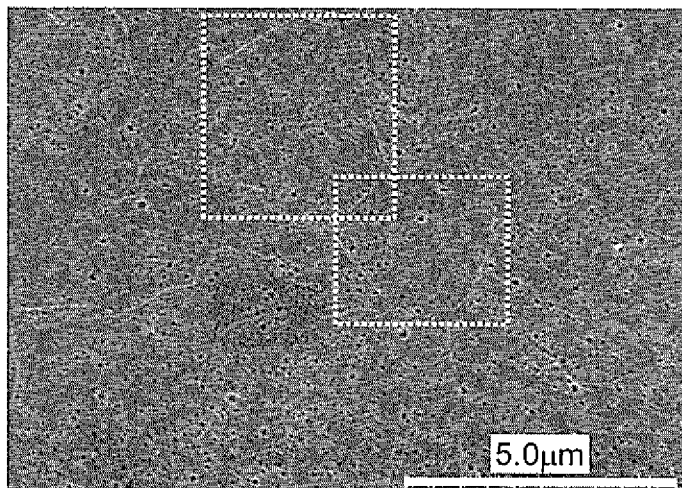


[図4]

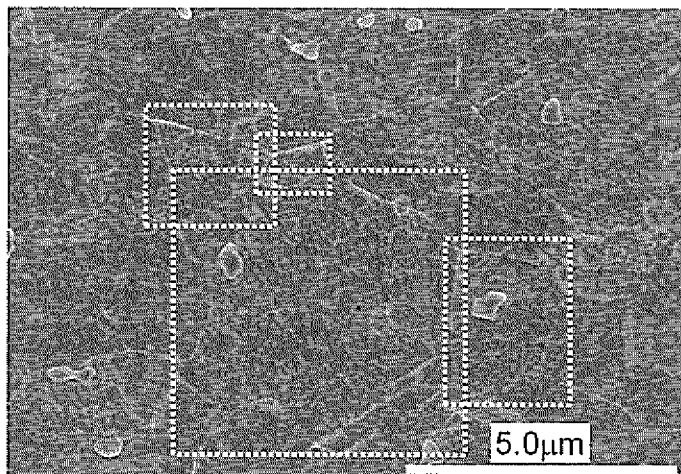


[図5]

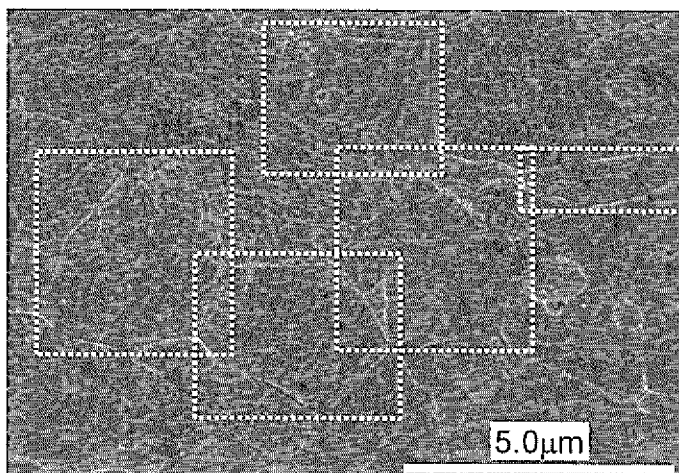
A



B

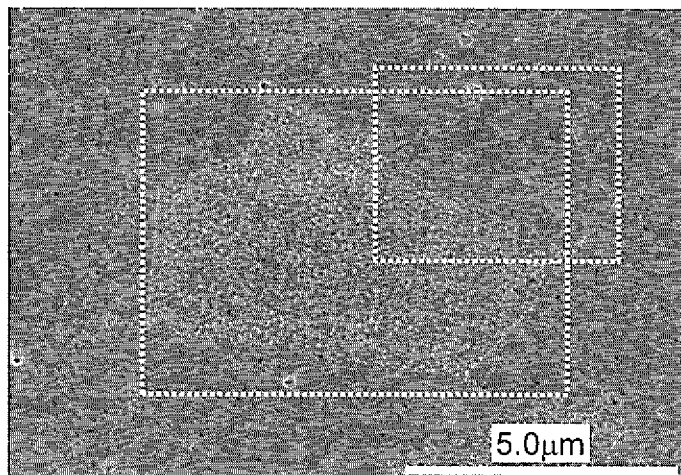


C

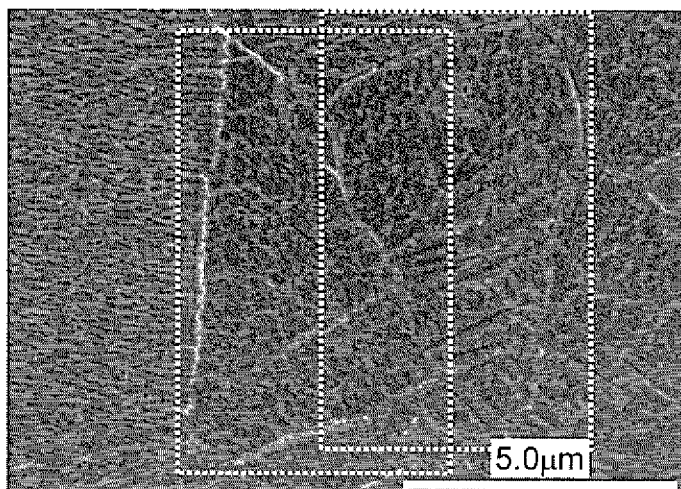


[図6]

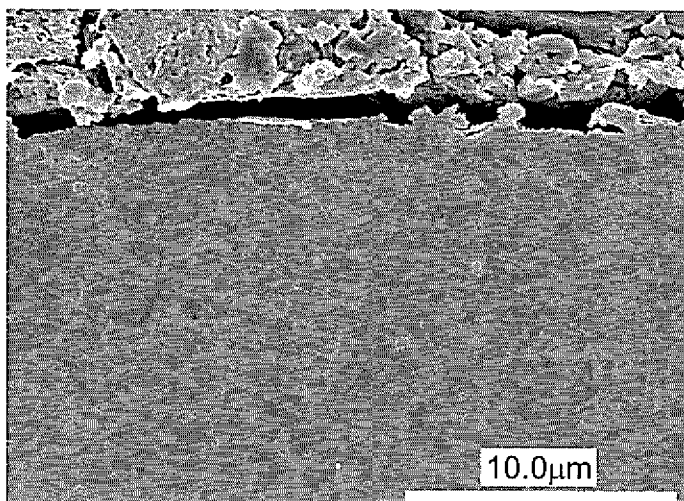
A



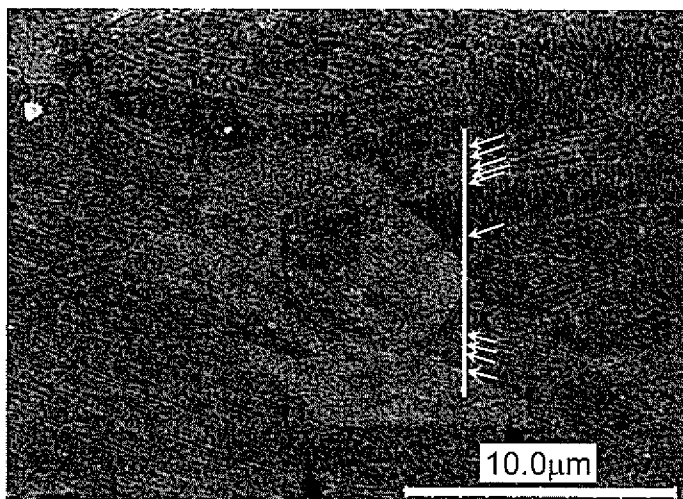
B



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/079071

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B15/01(2006.01)i, B21B1/22(2006.01)i, B23K20/04(2006.01)i, C21D9/46(2006.01)i, B21D22/20(2006.01)n

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)

B32B15/01, B21B1/22, B23K20/04, C21D9/46, B21D22/20

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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.
Y	JP 2010-155357 A (Osaka Prefecture University), 15 July 2010 (15.07.2010), claims; paragraphs [0022], [0043], [0051], [0053] to [0058]; examples (Family: none)	1-5
Y	JP 1-95883 A (Kawasaki Steel Corp.), 13 April 1989 (13.04.1989), claims; fig. 2 (Family: none)	1-5
Y	JP 2004-351460 A (Neomax Co., Ltd.), 16 December 2004 (16.12.2004), claims; paragraphs [0011], [0014] to [0016]; examples (Family: none)	1-5

☒ 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
13 December 2016 (13.12.16)

Date of mailing of the international search report
27 December 2016 (27.12.16)

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/JP2016/079071

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-111830 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 10 May 2007 (10.05.2007), (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B32B15/01(2006.01)i, B21B1/22(2006.01)i, B23K20/04(2006.01)i, C21D9/46(2006.01)i, B21D22/20(2006.01)n

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. B32B15/01, B21B1/22, B23K20/04, C21D9/46, B21D22/20

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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
Y	JP 2010-155357 A (公立大学法人大阪府立大学) 2010.07.15, 請求の範囲, 段落 0022, 0043, 0051, 0053-0058, 実施例 (ファミリーなし)	1-5
Y	JP 1-95883 A (川崎製鉄株式会社) 1989.04.13, 請求の範囲, 第2図 (ファミリーなし)	1-5
Y	JP 2004-351460 A (株式会社NEOMAX) 2004.12.16, 請求の範囲, 段落 0011, 0014-0016, 実施例 (ファミリーなし)	1-5

☒ 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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 13.12.2016	国際調査報告の発送日 27.12.2016
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) 加賀 直人 電話番号 03-3581-1101 内線 3474

C (続き) . 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
A	JP 2007-111830 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 2007.05.10, (ファミリーなし)	1 - 5