

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4242807号
(P4242807)

(45) 発行日 平成21年3月25日(2009.3.25)

(24) 登録日 平成21年1月9日(2009.1.9)

(51) Int.Cl.

F I

C 2 2 C 23/02 (2006.01)
B 2 2 D 17/00 (2006.01)
B 2 2 D 21/04 (2006.01)
B 2 2 D 27/20 (2006.01)
C 2 2 F 1/06 (2006.01)

C 2 2 C 23/02
 B 2 2 D 17/00 Z
 B 2 2 D 21/04 B
 B 2 2 D 27/20 B
 C 2 2 F 1/06

請求項の数 6 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-175334 (P2004-175334)
 (22) 出願日 平成16年6月14日(2004.6.14)
 (65) 公開番号 特開2005-350755 (P2005-350755A)
 (43) 公開日 平成17年12月22日(2005.12.22)
 審査請求日 平成19年5月14日(2007.5.14)

(73) 特許権者 506362222
 株式会社新技術研究所
 静岡県御殿場市神場字水上6 1 6 番地の3
 (73) 特許権者 591212523
 東 健司
 大阪府大阪狭山市狭山2丁目9 7 4 番地の
 1 2 4
 (74) 代理人 100100158
 弁理士 鮫島 睦
 (74) 代理人 100068526
 弁理士 田村 恭生
 (74) 代理人 100138863
 弁理士 言上 恵一
 (74) 代理人 100145403
 弁理士 山尾 憲人

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ダイカスト用マグネシウム合金及びマグネシウムダイカスト製品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アルミニウム 6 . 0 ~ 1 1 . 0 重量%、亜鉛 0 . 1 ~ 2 . 5 重量%、マンガン 0 . 1 ~ 0 . 5 重量%、アンチモン 1 . 5 重量%以下(0 重量%を除く)、カルシウム 0 . 2 ~ 3 . 5 重量%及びストロンチウム 0 . 1 ~ 1 . 5 重量%を含み、残部がマグネシウムおよび不可避免的に含まれるその他の成分から成ることを特徴とするダイカスト用マグネシウム合金。

【請求項 2】

シリコン 0 . 1 ~ 1 . 5 重量%、レアアース 0 . 1 ~ 1 . 2 重量%、及びジルコニウム 0 . 2 ~ 0 . 8 重量%のうち少なくともいずれか 1 つを更に含むことを特徴とする請求項 1 に記載のダイカスト用マグネシウム合金。

【請求項 3】

結晶粒径が 2 0 μ m 以下であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のマグネシウム合金。

【請求項 4】

アルミニウム 6 . 0 ~ 1 1 . 0 重量%、亜鉛 0 . 1 ~ 2 . 5 重量%、マンガン 0 . 1 ~ 0 . 5 重量%、アンチモン 1 . 5 重量%以下(0 重量%を除く)、カルシウム 0 . 2 ~ 3 . 5 重量%及びストロンチウム 0 . 1 ~ 1 . 5 重量%を含み、残部がマグネシウムおよび不可避免的に含まれるその他の成分から成るダイカスト用マグネシウム合金を用い、ダイカスト鑄造されて構成されたことを特徴とするマグネシウムダイカスト製品。

10

20

【請求項 5】

前記ダイカスト用マグネシウム合金が、シリコン 0.1 ~ 1.5 重量%、レアアース 0.1 ~ 1.2 重量%、及びジルコニウム 0.2 ~ 0.8 重量%のうち少なくともいずれかが 1 つを更に含むことを特徴とするマグネシウムダイカスト製品。

【請求項 6】

結晶粒径が 20 μm 以下であることを特徴とする請求項 4 または 5 記載のマグネシウムダイカスト製品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、軽量で比剛性の高いマグネシウム合金に係わり、特に、ダイカスト用マグネシウム合金及びこれを用いたマグネシウムダイカスト製品に関するものである。

【背景技術】

【0002】

大量に使用されている合金の中で、マグネシウム合金は最も軽量で比剛性が高く、ノート PC、携帯電話をはじめ、携帯型電動工具などに用いられている鑄造用 Mg 合金はほとんどが AZ91 合金である。この AZ91 合金は、強度、耐食性、成形性に優れ、バランスのよい鑄造用合金としてダイカスト用に広く使用されているが、伸び、曲げ、耐熱性に関し高い機械特性が要求される自動車・二輪車等の用途には適さない。このため、これらの用途に対しては、通常、Al 量を減らして伸びを改善した AM60 系合金や AM50 系合金が使われる。

【0003】

近年、自動車部品に対する軽量化要求が高まると共に、エンジンにより近いカバー類も Mg 合金化するため、耐熱性能を付与した新合金の開発が盛んに行なわれている（例えば、特許文献 1 参照）。この従来技術による合金は、AM50 合金あるいは AM60 合金を改良したものであり、Al: 2 ~ 9 重量%、Sr: 0.5 ~ 7 重量%をベースとしており、好ましくは、Al: 4 ~ 6 重量%、および Al: 4.5 ~ 5.5 重量%かつ Zn: 0.35 重量%以下（AM 合金レベル）としている。また、上記従来技術による合金と AZ 系合金との比較については、例えば非特許文献 1 に記載されている。図 17 は、この文献に記載された比較内容を表す図である。

【0004】

さらに特許文献 2 には、Si, RE 等により特性改良を試みた例が示されており、一例として、RE: 0.1 ~ 4 重量%、Si: 0.7 ~ 5 重量%、Mn: 1 重量%以下、Zr: 1 重量%以下、Ca: 4 重量%以下、Al: 10 重量%以下、Zn: 5 重量%以下、Ag: 5 重量%以下で成分を構成したものが示されている。

【0005】

【特許文献 1】特表 2003 - 517098 号公報

【特許文献 2】特開平 9 - 316586 号公報

【非特許文献 1】ペグレリューツ、バリル共著「Development of Creep Resistant Mg-Al-Sr Alloys」Magnesium Technology 2001 (TMS)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、上記従来合金（AM50 合金あるいは AM60 合金を改良したもの）には、以下の課題が存在する。

【0007】

図 17 において、下段が上記従来技術の合金（以下適宜、従来合金という）の一例を表しているが、AZ91 合金と比較して、室温（常温）での引張強度が、約 15% 低下している。175 での引張強度は、7% 程改善されているが、室温、175 での伸び値は低下している。クリープ特性値などは、確かに改善されているが、実際に材料が使われる

10

20

30

40

50

ときには、室温から175 程度の高温までさらされるので、室温での物性を無視できない。上記従来技術では、このような点に配慮されておらず、室温における強度の低下を防ぐことはできなかった。

【0008】

本発明の目的は、室温強度の低下を招くことなく、高温クリープ性能を向上できるダイカスト用マグネシウム合金、及びこれを用いたマグネシウムダイカスト製品を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記目的を達成するために、第1の発明によるダイカスト用マグネシウム合金は、アルミニウム6.0～11.0重量%、亜鉛0.1～2.5重量%、マンガン0.1～0.5重量%のAZ91系合金に対し、アンチモン及びカルシウムのうち少なくともいずれか一方と、ストロンチウムとを結晶微細化剤として添加したことを特徴とする。

10

【0010】

本願第1発明においては、ベースとなる合金をアルミニウム6.0～11.0重量%、亜鉛0.1～2.5重量%、マンガン0.1～0.5重量%のAZ91系合金とし、これに対してSb, Ca, Srを添加する組成とする。ベースをAZ91系とすることにより、AM60系合金のように室温の強度特性が低下するのを防止できる。そして、このAZ91系合金にSb, Ca, Srを結晶微細化剤として添加することにより、合金組織を改良して結晶粒径サイズを微細化し、高温クリープ性能で耐熱性マグネシウム合金として知られるAS21合金と同等の優れた特性を得ることができる。この結果、室温強度の低下を招くことなく、高温クリープ性能を向上した合金を実現することができる。

20

【0011】

上記目的を達成するために、第2の発明によるダイカスト用マグネシウム合金は、アルミニウム6.0～11.0重量%、亜鉛0.1～2.5重量%、マンガン0.1～0.5重量%のAZ91系合金に、シリコン0.1～1.5重量%、レアアース0.1～1.2重量%、及びジルコニウム0.2～0.8重量%のうち少なくともいずれか1つを添加した合金に対し、さらに、アンチモン及びカルシウムのうち少なくともいずれか一方と、ストロンチウムとを結晶微細化剤として添加したことを特徴とする。

【0012】

本願第2発明においては、ベースとなる合金である、アルミニウム6.0～11.0重量%、亜鉛0.1～2.5重量%、マンガン0.1～0.5重量%を含むいわゆるAZ91系合金に対して、シリコン0.1～1.5重量%、レアアース0.1～1.2重量%、及びジルコニウム0.2～0.8重量%のうち少なくともいずれか1つを添加してベース合金を完成させ、成形性、常温強度を維持しつつ、高温クリープ性能を向上させる元素を加えた。そしてこのAZ91系合金にSb, Ca, Srを結晶微細化剤として添加することにより、合金組織を改良して、結晶粒径サイズを微細化できる。

30

【0013】

上記本願第1発明と異なりベース合金側にシリコン、レアアース、ジルコニウムのうちのいずれか1つが添加されるが、これらの合金は、AZ91系合金のいわば弱みである、粒界生成物Mg₁₇Al₁₂(β相)や、Ca添加すると生成するAl₂Ca結晶の間隙に入り込んでそれらの相を分断し、強度を改善することができる。但し、過度に多く添加しすぎると成形性悪化等の弊害を招くことから、シリコンは1.5重量%、レアアースは1.2重量%、ジルコニウムは0.8重量%までが好ましい。この結果、本発明の合金の特徴である成形性が確実に保持され、耐熱クリープ特性をより一層向上させることができる。

40

【0014】

第3の発明は、上記第1又は第2発明において、前記結晶微細化剤としてアンチモン0.1～1.5重量%及びカルシウム0.2～3.5重量%のうち少なくともいずれか一方と、ストロンチウム0.1～1.5重量%とを添加し、その他成分は不可避免的に含まれることを特徴とする。

50

【 0 0 1 5 】

本願第3発明においては、特に、アンチモンとカルシウムとストロンチウムの添加量を、アンチモン0～1.5重量%、カルシウム0.2～3.5重量%、ストロンチウム0.1～1.5重量%とすることにより、結晶粒径サイズを確実に20μm以下とすることができ、高温クリープ性能で耐熱性マグネシウム合金として知られるAS21合金と同等の優れた特性を確実に得ることができる。この結果、室温強度の低下を招くことなく、高温クリープ性能を向上した合金を確実に実現することができる。

【 0 0 1 6 】

上記目的を達成するために、第4の発明によるマグネシウムダイカスト製品は、アルミニウム6.0～11.0重量%、亜鉛0.1～2.5重量%、マンガン0.1～0.5重量%のAZ91系合金に対し、アンチモン及びカルシウムのうち少なくともいずれか一方と、ストロンチウムとを結晶微細化剤として添加したダイカスト用マグネシウム合金を用い、ダイカスト鑄造されて構成されたことを特徴とする。

10

【 0 0 1 7 】

本願第4発明においては、マグネシウムダイカスト製品に用いる合金として、アルミニウム6.0～11.0重量%、亜鉛0.1～2.5重量%、マンガン0.1～0.5重量%を含むいわゆるAZ91系合金に対して、Sb, Ca, Srを添加する組成の合金を用いる。合金のベースをAZ91系とすることにより、AM60系合金のように室温の強度特性が低下するのを防止できる。そして、このAZ91系合金に対し、ダイカストのために再溶解しても効果の損なわれない結晶微細化剤としてSb, Ca, Srを添加することにより、湯流れ性を損なうことなく、合金組織を改良して結晶粒径サイズを微細化するとともに、高温クリープ性能で耐熱性マグネシウム合金として知られるAS21合金と同等の優れた特性を得ることができる。この結果、室温強度の低下を招かずかつ高温クリープ性能を向上した合金を用い、成型性よくダイカスト製品を製造することができる。

20

【 0 0 1 8 】

上記目的を達成するために、第5の発明によるマグネシウムダイカスト製品は、アルミニウム6.0～11.0重量%、亜鉛0.1～2.5重量%、マンガン0.1～0.5重量%のAZ91系合金に、シリコン0.1～1.5重量%、レアアース0.1～1.2重量%、及びジルコニウム0.2～0.8重量%のうち少なくともいずれか1つを添加した合金に対し、さらに、アンチモン及びカルシウムのうち少なくともいずれか一方と、ストロンチウムとを結晶微細化剤として添加したダイカスト用マグネシウム合金を用い、ダイカスト鑄造されて構成されたことを特徴とする。

30

【 0 0 1 9 】

上記第2の発明と同様、ベース合金側にシリコン、レアアース、ジルコニウムのうちのいずれか1つが添加されることにより、これらの合金が、AZ91系合金のいわば弱みである、粒界生成物Mg₁₇Al₁₂(β相)や、Ca添加すると生成するAl₂Ca結晶の間隙に入り込んでそれらの相を分断し、強度を改善することができる。但し、過度に多く添加すぎると成形性悪化等の弊害を招くことから、シリコンは1.5重量%、レアアースは1.2重量%、ジルコニウムは0.8重量%までが好ましい。この結果、本発明の合金の特徴である成形性が確実に保持され、耐熱クリープ特性をより一層向上させることができる。

40

【 0 0 2 0 】

第6の発明は、上記第4発明又は第5発明において、前記結晶微細化剤としてアンチモン0～1.5重量%及びカルシウム0.2～3.5重量%のうち少なくともいずれか一方と、ストロンチウム0.1～1.5重量%とを添加し、その他成分は不可避免的に含まれる前記ダイカスト用マグネシウム合金を用い、ダイカスト鑄造されて構成されたことを特徴とする。

【 0 0 2 1 】

本願第6発明においては、特に、アンチモンとカルシウムとストロンチウムの添加量を、アンチモン0～1.5重量%、カルシウム0.2～3.5重量%、ストロンチウム0.1～1.5重量%とすることにより、結晶粒径サイズを確実に20μm以下とすることが

50

でき、高温クリープ性能で耐熱性マグネシウム合金として知られるA Z 9 1合金と同等の優れた特性を確実に得ることができる。この結果、室温強度の低下を招かずかつ高温クリープ性能を確実に向上した合金を用い、成型性よくダイカスト製品を製造することができる。

【発明の効果】

【0022】

請求項1～6記載の発明によれば、A Z 9 1系合金に対してS b , C a , S rを添加する組成とするので室温の強度特性が低下するのを防止し、またS b , C a , S r添加により合金組織を改良して結晶粒径サイズを微細化し、高温クリープ性能を向上することができる。

10

【0023】

請求項2, 5記載の発明によれば、A Z 9 1系合金に対して成形性が大きく変わらない程度にS i , R E , Z rを添加したものをベース合金としているので、室温の強度特性が低下するのを防止し、成形性は維持される。また、これらの元素は、粒界に析出して弱さの原因になっているβ相の間隙に析出しβ相を分断するので、高温クリープ性能を確実に向上できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0024】

以下、本発明の一実施の形態を図面を参照しつつ説明する。

【0025】

20

本願発明者等は、上述したように、従来合金のように室温強度の低下を招くことなく、高温クリープ性能を向上するという観点から、A Z 9 1合金の優れた特性を維持しながら、高温クリープ特性が改善されるダイカスト用マグネシウム合金およびダイカスト製品について種々の検討を行った。以下、その考え方及び検討結果を順を追って説明する。なお、文中の%表示はすべて重量%を表している。

【0026】

(1) 結晶粒径サイズの微細化

まず、本願発明者等は、A Z 9 1合金ダイカスト品の特性改善を目標に検討を進めた。A Z 9 1合金をダイカスト鑄造した際の結晶粒径サイズはおよそ40 μmであり、およそ200から300 μmの通常の重力鑄造の場合と比較して、結晶粒は相当微細化している。このため、従来重力鑄造に用いられている結晶微細化剤はダイカスト鑄造には不要なものとされて来た。本願発明者等は、あえてダイカスト合金に微細化剤を添加し、この合金のインゴットによるダイカスト成形を試みた。

30

【0027】

各種微細化剤の中には、ヘキサクロロエタンのように、微細化効果が高いにもかかわらず、添加時に塩素ガスが発生するものや、金属Naのようにハンドリング上かなり危険を伴うものがある。ダイカストのために再溶解しても効果がそこなわれることのない微細化剤として本発明ではS b , C a , S rを選択し、複合添加の検討を行なった。

【0028】

最初にA Z 9 1合金とA Z 9 1 + S b 0 . 5 % + C a 0 . 5 % + S r 0 . 5 %添加した合金につき、炉冷法で融点を測定した。その結果、S b , C a , S rを添加した合金は、A Z 9 1合金と比較して、若干ながら融点が低いことが判った(図1参照)。その他の元素についても各1%ずつをA Z 9 1合金の湯上に添加し融点を測定した。その結果、各元素とも少量の場合、融点を維持するか降下することがわかった(図2参照)。それぞれの湯を再度溶解して、それぞれ鑄型に注湯してみたが、いずれも湯流れ性(ダイカスト製品に適用する場合にはダイカスト成形性に相当する)は全く問題なく良好であることを確認した。なお、図2において、R E源としてはM M(混合稀土メタル)を使用している。

40

【0029】

次に、アルミナコーティングした鉄ルツボ中で、A Z 9 1合金3kgを溶解し、680に保持後、C aとS rを所定量添加し、100に温めておいたパイプ金型(肉厚3mm

50

m、内径32mmφ、深さ53mm)中へ、ひしゃくにて100gづつすばやく鑄込み、試料とした。試料は、中間部で横に切断し、結晶粒界を鮮明にするために、410℃、2時間溶体化処理し、鏡面まで研磨後、6%ピクリン酸アルコール溶液でエッチングし、検鏡した。結晶粒径サイズは、鉄鋼JISの結晶粒度測定法の切片法で求めた。

【0030】

図3に、AZ91合金へのSbとCaの添加結果を示す。アンチモンのほうがやや効果が小さいが、アンチモンとカルシウムとを複合して添加すると、ほぼカルシウムと同等の効果があることがわかる。図4は、複合添加した湯にSrを添加した場合の例であり、Srを0.6%以上添加することで、結晶粒サイズは20μm以下となった。AZ91合金に、Si, RE, Zrをそれぞれ0.5~1.0%添加した合金についても同様に試験を行なったが、結晶粒サイズについてはほぼ同様の結果となった。Si, RE, Zrそれぞれに特有な結晶は分散して出現したが、全体の結晶粒サイズについては変化がなかった。

【0031】

図5は、Sb, Ca, Srを各種の水準にとり、結晶粒径サイズの関係性を調べた結果の一例を示している。なお、この場合のAZ合金とは、AZ91合金のほか、AZ91+0.5%Si合金、AZ91+0.5%RE合金、AZ91+0.5%Zr合金を指している。この図5に示すように、Sb0.5%、Ca0.5~3.0%、Sr0.1~1.5%の範囲で複合添加した時に、点線で囲んだ範囲で20μm以下にできることがわかった。

【0032】

なお、本願発明者等は、別途の実験により、上記Sb及びCaについては、それら両方を添加しなくても、Sb:0~1.5%及びCa:0.2~3.5%の少なくともいずれか一方を添加することで、上記点線で囲んだ範囲と同様の微細化効果が得られることを知見した。したがって、この微細化効果を得るためには、Sb:0~1.5%及びCa:0.2~3.5%のうち少なくともいずれか一方と、Sr:0.1~1.5%とを複合添加すればよい。

【0033】

AZ91合金にSbとCa及びSrを添加した合金を、ダイカスト成形して、AZ91合金と比較して見たところ、ダイカスト成形品の結晶粒径サイズはパイプ金型に鑄込んだ時の結晶粒径サイズとほぼ等しくなっており、一方、AZ91合金に対するAZ91SbCaSr合金の結晶粒径サイズ比は、異なった鑄造・成形条件下においても、約1/3と微細化していることが分かった(図6参照)。従来、ダイカスト品については、結晶粒微細化剤は無用のものとされて来たため、これは新しい知見である。

【0034】

このような結晶粒サイズの微細化は、粒界のネットワークが肌目細くなるため、材料の強度が増し、また粒界に析出するβ相の厚さが薄くなり、腐食の原因となる粒界に生成しやすい粗大な金属間化合物が生成しにくくなるため、耐食性を向上させることができる。AZ合金にSi, RE, Zrを添加した合金の強度、耐食性が向上するのも、粒界の金属間化合物の間に入ってβ相などが粗大化するのを防ぎ、その結果特性向上がもたらされているものであるが、これと極めてよく似た作用機構であるといえる。

【0035】

(2) 室温強度及び伸び特性と湯流れ性

次に、本願発明者等は、上記(1)の結果を踏まえ、上記したようなAZ91合金及びAZ91合金にSi, RE, Zrを添加したAZ91系ベース合金と、それらにさらにSb, Ca, Srを添加した合金(以下適宜、単に「Sb, Ca, Sr添加合金」のように称する)の室温強度特性及び室温伸び特性を検討した。

【0036】

図7に示すような合金インゴットを用い、コールドチャンバーダイカスト成形機にて成形温度(溶解炉温度)650℃、1.5mm厚、B5サイズのフラットな試験金型を用いて、金型温度200℃で、各80枚成形した。成形板5枚を横方向3分割、縦方向2分割

10

20

30

40

50

に等分に切断して、6枚の小片としたものを、水置換法で密度測定を行ない、別に分析した成分値と化学便覧記載の原子の密度表から積算して求めた理論密度から、型内の充填率を計算した。さらに、成形板5枚から、常温引張試験片を切り出し、インストロン引張試験機で、室温での引張強度、伸び値を測定した。

【0037】

図8は、ダイカスト成形した上記試験板の充填率（本発明組成の平均値）を示したものである。Sb, Ca, Srを添加すると、充填率が向上していることがわかる。

【0038】

図9にはダイカスト成形品の室温引張強度を示している。また併せて、ダイカスト試験片を410、2時間溶体化処理した時の測定結果も示した。図示のように、as-castの場合、Sb, Ca, Sr添加合金はAZ91系合金より7%程度高い値を示していることがわかる。また、AZ91系合金は、溶体化処理すると強度が下がったが、試験片観察の結果、気泡が散見され、これが物性を低下させ、充填率を下げた原因と考えられる。Sb, Ca, Srを添加した本発明の実施形態による合金では、溶体化処理しても、強度低下はみられず、気泡も見られなかった。

【0039】

また、図10には伸び値を示したが、Sb, Ca, Sr添加合金はほぼAZ91系合金並であった。AZ91系合金にSb, Ca, Srを添加すると、ダイカストにおいて気泡の巻き込みがなく、充填率が向上すると共に引張強度が向上したことから、ダイカスト成形性が改善されていることがわかる。

【0040】

一方、添加される側のAZ91系合金であるが、本願発明者等は、各成分について検討を行い、Alについては6%より低いと、前述した室温引張強度の改善効果が得られなくなることを知見した。したがって、室温引張強度を改善するためにはAlの含まれる割合が6%以上とすることが適切であると判断した。

【0041】

Si, RE, Zrの添加効果については、既述のように目視にて湯流れ性を確認することで上記上限を決定した。これら上限を超えると、粘性が増したり、湯流れ性に悪影響が出てくることを確認した。また下限値は、添加した合金の室温引張強度を見て、強度改善された量を下限値とした。図11はこのときの添加量と室温引張強度との関係を表している。添加改善効果は平均で+12%であった。

【0042】

以上の結果、本願発明者等は、Al: 6~11.0%、Zn: 0.1~2.5%、Mn: 0.1~0.5%のAZ91合金に対しSi, RE, Zrを所定量添加したものをベース合金とすれば適当であると判断した。これらのベース合金を総称してAZ91系合金と称しており、各グラフについてもそれら全体の平均値を示しているものである。

【0043】

(3) 高温クリープ特性

次に、本願発明者等は、上記(1)(2)の結果を踏まえ、Sb, Ca, Sr合金の高温クリープ特性を検討した。

【0044】

ダイカスト成形品5枚から試験片を切り出し、定速式高温クリープ試験機で、175でのクリープデータを求めた。なお、比較のため、通常のAZ91合金または他のAZ合金についても同様の測定を行なった。

【0045】

図12、図13、及び図14には、175における、定速度法高温クリープ試験の結果を示す。

【0046】

図12は、ひずみ速度と流動応力の関係を示している。AZ91系合金にSb, Ca, Srを添加した本実施形態のSb, Ca, Sr添加合金は、AZ91合金と比較して各ひ

10

20

30

40

50

ずみ速度で 15 ~ 30 % 流動応力が向上し、耐クリープ性が高くなっていることがわかる。

【 0 0 4 7 】

図 1 3 は、クリープ伸び値のデータを示している。A Z 6 1 合金及び A Z 9 1 合金ではクリープ速度によっては 25 % 以下となるのに対し、S b , C a , S r 添加合金は、いずれのひずみ速度においても 35 % 以上を示している。

【 0 0 4 8 】

図 1 4 は、他の合金と比較するため、日本マグネシウム協会のデータベースのグラフ上に、これらの結果を記入して見たものである。協会の測定法は定応力法である。原理的に、いずれの方法も同じ物性を評価するものである。なお、その他の合金の 1 7 5 における文献データも併せて示している。なお、図中、「Mercer」は、文献「W.E.Mercer II "Magnesium Die

Cast Alloys for Elevated Temperature Applications", SAE Paper No.900788, SAE Warrendale, PA, U.S.A., 1990.」によるデータを示しており、「長岡技大」は、文献「後閑康裕、鎌土重晴、武田秀他著： "Mg-Zn-Al-Ca-RE 系合金ダイカスト材のミクロ組織および高温強度特性" 軽金属学会第 103 回秋期大会講演概要集 P-16, P.375」によるデータを示している。

【 0 0 4 9 】

図 1 4 に示した本願発明者等のクリープ試験と日本マグネシウム協会のクリープ試験の測定条件を図 1 5 に示す。

【 0 0 5 0 】

図 1 4 中、長岡技大の ZACE05411 合金は、A S 2 1 とクロスして立ちあがっている。その他のデータは、Mercer の基本的な合金についてのデータで、耐熱マグネシウム合金の A S 4 1 , A S 2 1 , A S 4 2 の耐クリープ性がどのレベルにあるかをみてとることができる。

【 0 0 5 1 】

本実施形態による S b , C a , S r 添加合金は、A S 2 1 合金のクリープ特性曲線の延長線上にあり、1 7 5 における耐クリープ性が A S 2 1 と同等と考えられる。すなわち、A Z 9 1 系合金に S b , C a , S r を添加することで、高温クリープ性の高い A S 2 1 以上の高温クリープ性を有する合金を得られることがわかる。

【 0 0 5 2 】

なお、本願発明者等は、前述と同様、S b , C a , S r の添加量でなく添加される側の A Z 9 1 系合金の成分が室温引張強度に与える影響についても別途検討を行い、A l の含まれる割合が 1 1 % を越えると、伸び値の劣化が 1 % を越えてしまうため、高温クリープ性を向上するためには A l の含まれる割合が 1 1 % 以上とすることが適切であると判断した。

【 0 0 5 3 】

(4) 耐食性

A Z 9 1 合金は M g 合金のなかでも耐食性の優れた合金であるが、本実施形態の合金においてはベース合金として S i , R E , Z r を、微細化剤として新たな元素 S b , C a , S r を添加している。これによって耐食性が大幅に劣化しては実用に耐えないことになる。そこで、本願発明者等は、本実施形態による A Z 系の S b , C a , S r 添加合金と通常の A Z 9 1 合金とについて塩水噴霧試験によって、耐食性の確認を行った。

【 0 0 5 4 】

塩水噴霧試験の概要は以下のようにして行った。まず、原料インゴットとしては、図 1 5 に示す組成のものを使用した。ダイカスト成形については、供試合金 A , B について、6 2 0 、 6 5 0 、 6 8 0 の各成形温度（溶解炉温度）でダイカスト成形し、板とした。また、塩水噴霧試験用サンプル形状としては、成形板の厚みは 0 . 7 mm とし、これを 9 5 mm × 1 3 0 mm に切り出した。前処理条件としては、化成処理なしとし、表面はアセトンでふき取った。

10

20

30

40

50

【0055】

試験方法としては、キャス塩水噴霧試験機（スガ試験機製）を使用し、試験槽内温度は35℃、噴霧圧力は0.098MPa（1kgf/cm²）とした。このような条件で2時間連続噴霧の後、流水で試料を洗い流し16時間放置し、腐食発生の程度を目視により5段階評価「ほとんど腐食なし～5」「少し腐食あり＋～4」「腐食あり＋＋～3」「全面に腐食あり＋＋＋～2」「全面に著しい腐食あり～1」で評価した。

【0056】

図16は、その結果を示すものである。図16に示すように、本実施形態によるAZ91系Sb, Ca, Sr各0.5%合金では、上記「腐食あり＋＋～3」であった。すなわち、耐食性については上記両合金間で大きな差はなく、本実施形態のSb, Ca, Sr添加合金も通常のAZ合金とほぼ同等の耐食性を確保できることがわかった。

10

【0057】

以上説明したように、本実施形態によれば、良好なダイカスト成形性及び耐食性を確保しつつ、AZ91合金と同等の室温引張強度を備え、高温クリープ性を備えたダイカスト用マグネシウム合金を得ることができる。特に、本実施形態による合金は、軽量化効果を発揮できるトランスミッションカバーやオイルパン、あるいはカーエアコンピストン部ハウジング、エアバックカバー、エンジンカバー等への用途において室温域から高温域までをカバーするマグネシウムダイカスト製品用として有用である。

【図面の簡単な説明】

【0058】

20

【図1】AZ91合金にSbとCaとSrを添加した合金の融点特性を表す図である。

【図2】AZ91合金にCa, Si, RE, Sr, Zrを各1重量%添加した合金の融点を表す図である。

【図3】AZ91系合金への微細化剤添加効果を表す図である。

【図4】AZ91SbCa合金へのSrの添加効果を表す図である。

【図5】本発明の一実施形態における、AZ91系合金にSbとCaとSrを添加する割合の範囲を表す図である。

【図6】AZ91合金とAZ91SbCaSr合金の結晶粒径サイズ比の変化挙動を表す図である。

【図7】合金インゴットの組成を表す図である。

30

【図8】合金の充填率挙動を表す図である。

【図9】合金の室温引張強度の挙動を表す図である。

【図10】合金の室温伸び特性の挙動を表す図である。

【図11】合金の高温歪み速度と流動応力との関係の挙動を表す図である。

【図12】合金の高温歪み速度とクリープ伸び値との関係の挙動を表す図である。

【図13】各種マグネシウム合金における高温クリープ速度と応力との関係を表す図である。

【図14】クリープ試験の試験条件を表す図である。

【図15】耐食性試験で用いた原料インゴットの組成を表す図である。

【図16】耐食性試験の結果を表す図である。

40

【図17】公知技術文献に記載された合金特性の比較内容を表す図である。

【図 1】

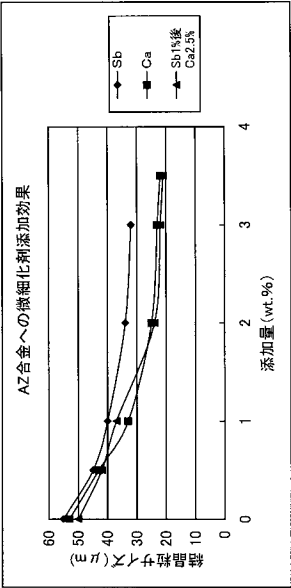
合金種	融点(°C)	凝固点(°C)
AZ91	599	430
AZ91SbCaSr	593	447

【図 2】

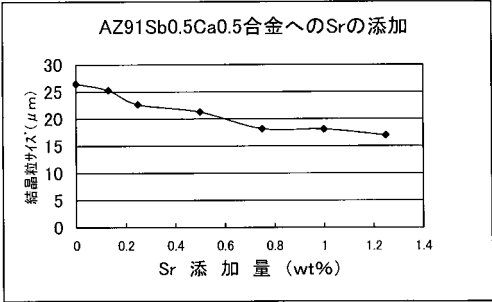
AZ系合金の融点(°C)

AZ91	AZ91SbCaSr	AZ91Ca	AZ91Si	AZ91MM	AZ91Sr	AZ91Zr
	Sb, Ca, Sr=各0.5%	Ca=1.0%	Si=1.0%	Mn=1.0%	Sr=1.0%	Zr=1.0%
599	593	594	593	599	596	595

【図 3】



【図 4】



【図 7】

合金種	成分 (%)											ダイカスト品			
	Al	Zn	Mn	Si	RE	Zr	Sb	Ca	Sr	結晶サイズ (μm)	引張強度 MPa	伸び (%)	充填率 %	流動能力 [*] MPa	最高温度 ¹⁾ °C
本 規 格	8.6	0.7	0.23	0.5	0.0	0.0	0.0	1.0	0.5	13	251	3.7	98.8	220	31
例	8.8	0.8	0.18	0.7	0.0	0.0	1.0	1.5	1.0	18	242	3.5	98.8	225	29
例	8.5	0.6	0.25	0.4	0.0	0.0	1.2	1.1	0.8	19	239	3.4	98.8	219	28
比 較 例	8.5	0.7	0.25	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0	40	225	3.7	97.9	175	34
例	8.7	0.9	0.28	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.5	30	230	3.5	97.7	162	35
例	8.8	0.8	0.28	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0	49	213	3.3	98.1	179	29
例	8.9	0.9	0.35	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0	44	230	3.3	98.1	179	29

*1 流動能力は175℃、StrainRate:10⁻²s⁻¹の値
*2 最高温度は175℃、StrainRate:10⁻²s⁻¹の値

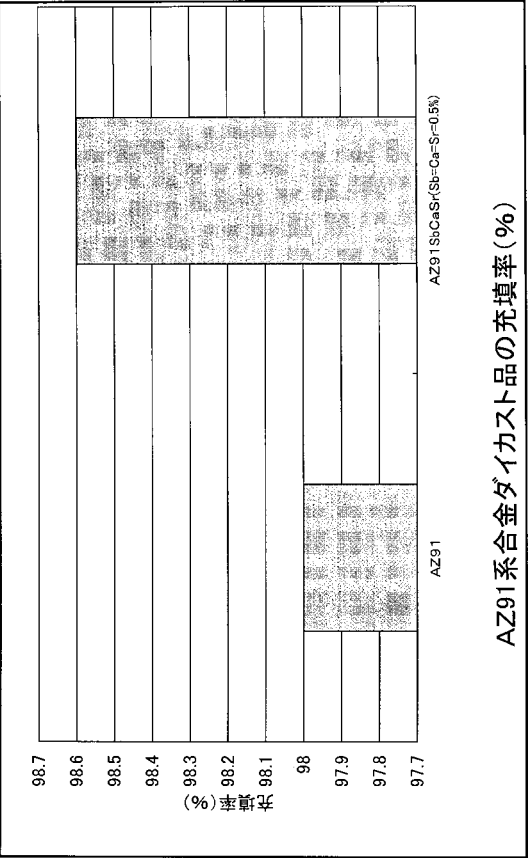
【図 5】

AZ91合金へのSb,Ca,Srの添加時の結晶粒サイズ(μm)

Srの添加量 (%)	Sb0.0		Sb0.5		Sb0.5の場合、Caの添加量 (%)						
	Ca0.0	Ca0.5	Ca0.0	Ca0.5	0.3	0.5	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5
0.0	90				39					23	
0.1						27	13	17	18	19	24
0.5		39									
1.0	32				23						
1.5											
2.0											
2.5						27					

---は20μm以下となる範囲

【図 8】

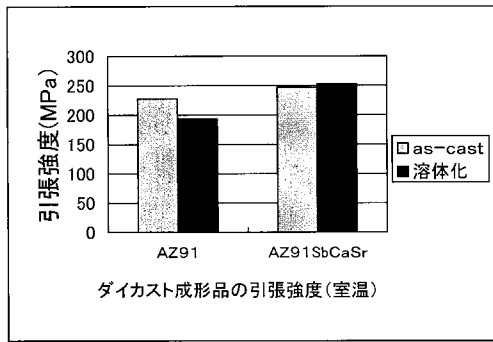


【図 6】

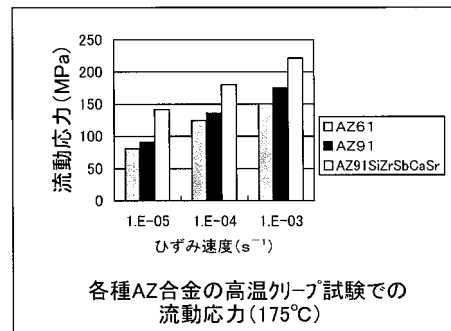
合金種	パイプ金型鑄込みとダイカスト鑄造品の結晶粒径サイズの比較	
	パイプ金型の場合	ダイカスト鑄造の場合
AZ91	溶解温度680℃ 金型予熱100℃	溶解炉温度 650℃ 金型温度 200℃
AZ91SbCaSr	39.6(1.00)	試験金型サイズ B-5版 厚さ1.5mm
AZ91SbCaSr/AZ91のサイズ比	13.1(1.00)	40.7(1.03)
	0.33	13.8(1.05)
		0.34

(注) 表中、AZ91 1SbCaSr合金で示す値は、Sb=0.5, Ca=0.5, Sr=0.5の時の例である。

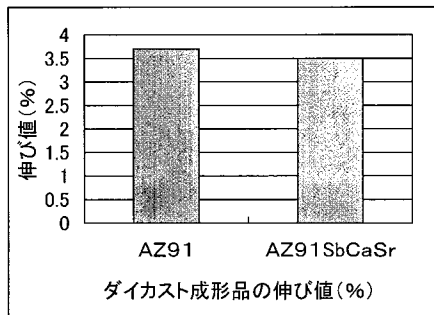
【図 9】



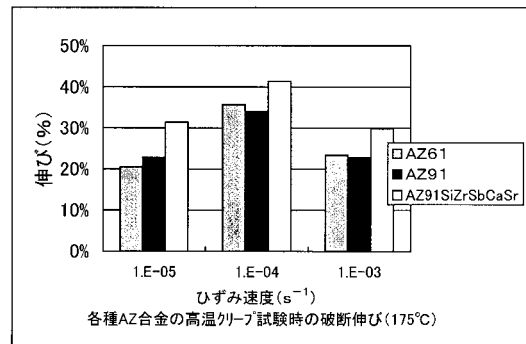
【図 1 1】



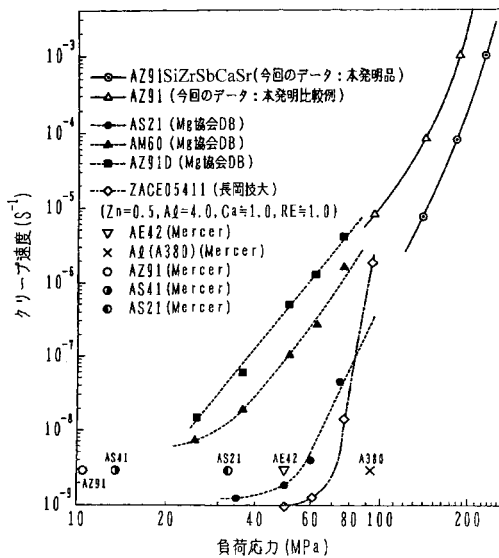
【図 1 0】



【図 1 2】



【図 1 3】



【図 1 4】

測定装置	日本マグネシウム協会
	縦型シングルバー式6本掛け
本発明	引張試験機
	肉厚: 1.44mm
テストピースサイズ	幅: 6mm
	平行部: 18mm
	肉厚: 3.00mm
	幅: 10mm
	平行部: 40mm
	クリープ試験機(鍾によるご荷重式)

比較表 (文献より)	Alloy (単位)	引張強度		伸び
		室温	175℃	
		MPa	MPa	
	AZ91	239	138	4.7
	Mg-5Al-1.8Sr	202	148	4
				20.5
				14.8

原料インゴット組成(例)

元素名	(%)										(ppm)			
	Al	Zn	Mn	Si	RE	Sb	Ca	Sr	Fe	Cu	NI	Be		
AZ91S0.5RE0.5-														
A-1	8.2	0.82	0.29	0.52	0.49	0.53	0.55	0.48	26	8	4	6		
AZ91S0.5RE0.5-														
A-2	9.8	0.80	0.35	0.54	0.55	0.52	0.54	0.48	48	8	3	7		
B-1	8.6	0.77	0.28	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	22	8	5	9		
B-2	9.0	0.78	0.24	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	24	9	5	11		

耐塩水噴霧性試験データ

(A) AZ91+S(0.5%+RE0.5%+Sb0.5%+Ca0.5%+Sr0.5%

成形温度	620℃			650℃			680℃		
	Sample No	341	342	311	312	281	282		
糸		++	++	++	++	++	++		
白		++	++	++	++	++	++		
赤		-	-	-	-	-	-		
評価		△	△	△	△	△	△		
点		3	3	3	3	3	3		

(B) AZ91

成形温度	620℃			650℃			680℃		
	Sample No	371	372	401	402	431	432		
糸		++	++	++	++	++	++		
白		++	++	++	++	++	++		
赤		-	-	-	-	-	-		
評価		△	△	△	△	△	△		
点		3	3	3	3	3	3		

 フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
 C 2 2 F 1/00 (2006.01) C 2 2 F 1/00 6 0 4
 C 2 2 F 1/00 6 1 1

(72)発明者 鈴木 邦輝
 静岡県御殿場市神場字水上 6 1 6 - 3 株式会社新技術研究所内
 (72)発明者 平井 勤二
 静岡県御殿場市神場字水上 6 1 6 - 3 株式会社新技術研究所内
 (72)発明者 西長 博
 静岡県御殿場市神場字水上 6 1 6 - 3 株式会社新技術研究所内
 (72)発明者 東 健司
 大阪府富田林市寺池台 3 - 4 - 9

審査官 前田 仁志

(56)参考文献 特開 2 0 0 1 - 1 5 8 9 3 0 (J P , A)
 特開 2 0 0 1 - 3 1 6 7 5 2 (J P , A)
 特開 2 0 0 1 - 3 1 6 7 5 3 (J P , A)
 特開平 0 4 - 2 3 1 4 3 5 (J P , A)

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