

(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2010-31357

(P2010-31357A)

(43) 公開日 平成22年2月12日(2010.2.12)

| (51) Int.Cl. | F I | テーマコード (参考) |
|--------------------------------|---------------|-------------|
| C 2 2 C 23/02 (2006.01) | C 2 2 C 23/02 | |
| B 2 2 D 21/04 (2006.01) | B 2 2 D 21/04 | B |
| B 2 2 D 17/00 (2006.01) | B 2 2 D 17/00 | Z |

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2009-123515 (P2009-123515)
 (22) 出願日 平成21年5月21日 (2009. 5. 21)
 (31) 優先権主張番号 特願2008-166576 (P2008-166576)
 (32) 優先日 平成20年6月25日 (2008. 6. 25)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000006943
 リョービ株式会社
 広島県府中市目崎町762番地
 (74) 代理人 100094983
 弁理士 北澤 一浩
 (74) 代理人 100095946
 弁理士 小泉 伸
 (74) 代理人 100099829
 弁理士 市川 朗子
 (74) 代理人 100135356
 弁理士 若林 邦彦
 (72) 発明者 大村 博幸
 広島県府中市目崎町762番地 リョービ
 株式会社内

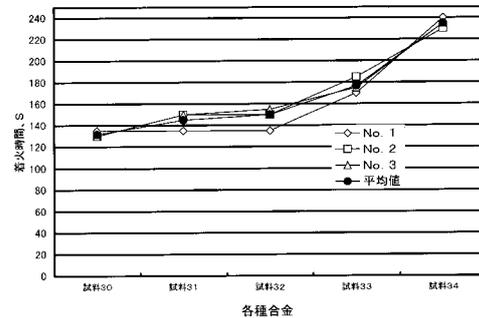
(54) 【発明の名称】 耐クリープマグネシウム合金

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】耐クリープ性、耐食性、鍛造性、防燃性及び防振性に優れた耐クリープマグネシウム合金を提供する。

【解決手段】Alを6.5~11.0質量%、Caを0.3~1.9質量%、Snを0.15~1.5質量%、Mnを0.1~0.5質量%、Srを0.01~0.3質量%、Naを0.03~0.5質量%含み残部がMgおよび不可避免的不純物からなる耐クリープマグネシウム合金であり、特にAlが8.00~11.0重量%であることが好ましい。

【選択図】 図9



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

A l を 6 . 5 ~ 1 1 . 0 質量%、Ca を 0 . 3 ~ 1 . 9 質量%、S n を 0 . 1 5 ~ 1 . 5 質量%、M n を 0 . 1 ~ 0 . 5 質量%、S r を 0 . 0 1 ~ 0 . 3 質量%、N a を 0 . 0 3 ~ 0 . 5 質量% 含み残部が M g および不可避的不純物からなることを特徴とする耐クリープマグネシウム合金。

【請求項 2】

A l を 8 . 0 ~ 1 1 . 0 質量% 含むことを特徴とする請求項 1 に記載の耐クリープマグネシウム合金。

【請求項 3】

C a を 1 . 3 ~ 1 . 9 質量% 含むことを特徴とする請求項 1 又は 2 のいずれか 1 項に記載の耐クリープマグネシウム合金。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は耐クリープマグネシウム合金に関し、特に優れた耐クリープ性、耐食性及び铸造性（ダイカスト性）を有し、しかも防燃性に優れた耐クリープマグネシウム合金に関する。

【背景技術】

【0002】

自動車用部品の素材に使用される合金として、M g - A l - C a 系合金が知られている。また、最近では M g - A l - C a - S r - M n 系合金が提案されている（例えば、特許文献 1 参照）。この合金は耐クリープ性及び耐食性に優れ、質量% で A l が 2 . 0 ~ 6 . 0 %、C a が 0 . 3 ~ 2 . 0 %、S r が 0 . 0 1 ~ 1 . 0 %、M n が 0 . 1 ~ 1 . 0 % を含み、残部が M g 及び不純物からなる合金である。また、上記合金に、更に S i を質量% で 0 . 1 ~ 1 . 0 % 又は Z n を質量% で 0 . 2 ~ 1 . 0 % 添加した合金も提案されている。

また、耐クリープ性に優れた合金としては、M g - A l - S i - S n 系合金が提案されている（例えば、特許文献 2 参照）。この合金は、質量% で A l が 0 . 0 ~ 4 . 0 %、S i が 0 . 2 ~ 2 . 0 %、S n が 6 . 0 ~ 2 0 . 0 % を含み、残部が M g 及び不純物からなる合金である。

また、耐クリープ性及び耐食性に優れた合金としては、M g - A l - C a - S n - M n 系合金が提案されている（例えば、特許文献 3 参照）。この合金は、質量% で A l が 4 . 7 ~ 7 . 3 %、C a が 1 . 8 ~ 3 . 2 %、S n が 0 . 3 ~ 2 . 2 %、M n が 0 . 1 7 ~ 0 . 6 0 % を含み、残部が M g 及び不純物からなる合金である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2 0 0 1 - 3 1 6 7 5 2 号公報

【特許文献 2】特開平 7 - 3 3 7 3 号公報

【特許文献 3】特開 2 0 0 4 - 2 3 8 6 7 6 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

従来 M g - A l - C a - S r - M n 系合金では、C a を含有するためダイカスト性が悪く、実製品のダイカストは困難である。S r を添加することにより割れを防止する対策をしているが、引け割れなどの問題が懸念される。湯流れ性を向上させるために、A l を増加させることが考えられるが、A l を増加させると耐クリープ性及び耐食性が低下する。そして、この合金に S i を添加すると耐クリープ性及び耐食性が低下する。また、M g - A l - S i - S n 系合金は、耐食性が M g - A l - C a - S r - M n 系合金と比較して

10

20

30

40

50

非常に劣っている。

【0005】

また、Mg-Al-Ca-Sn-Mn系合金は、優れた耐クリープ性と耐食性を示すが、Caは鑄造性（ダイカスト性）を低下させる為、ダイカスト性の向上のために鑄造温度を高く設定してダイカストする必要がある。この合金にはCaが添加されているので燃焼の制御がある程度は可能であるが、高品質の製品をこの合金でダイカストするためには、湯流れ、湯回り性を考慮して鑄造温度を上げる必要性があり、要求される温度範囲（680～730，この範囲以上は溶湯管理困難）においてはCaが入っていても燃焼の制御が難しく、一旦燃焼すると鎮火しないという問題点を有している。

そこで本発明は、耐クリープ性、耐食性、鑄造性、防燃性及び防振性に優れた耐クリープ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】

【0006】

上記目的を達成するために、本発明はAlを6.5～11.0質量%、Caを0.3～1.9質量%、Snを0.15～1.5質量%、Mnを0.1～0.5質量%、Srを0.01～0.3質量%、Naを0.03～0.5質量%含み残部がMgおよび不可避免的不純物からなることを特徴とする耐クリープマグネシウム合金を提供している。特にAlが8.0～11.0質量%であることが好ましい。特にCaが1.3～1.9質量%であることが好ましい。

【発明の効果】

【0007】

請求項1に記載の耐クリープマグネシウム合金によれば、従来のダイカスト用マグネシウム合金と比較して、耐クリープ性、耐食性、鑄造性及び防燃性に優れていることから、生産性及び安全性の向上や鑄造管理の容易化など、実用性に優れたマグネシウム合金が実現できる。さらに、請求項1に記載の耐クリープマグネシウム合金によれば、Sn及びNaの添加により防振性を向上させているため、実際に各種部品に導入した際の振動や音の抑制効果を有するマグネシウム合金が実現できる。

【0008】

請求項2に記載の耐クリープマグネシウム合金によれば、従来のダイカスト用マグネシウム合金と比較して、優れた防燃性及び引張特性を有するマグネシウム合金が実現できる。さらに、請求項2に記載の耐クリープマグネシウム合金によれば、従来のダイカスト用マグネシウム合金と比較して、優れた鑄造性を有するマグネシウム合金が実現できる。

【0009】

請求項3に記載の耐クリープマグネシウム合金によれば、従来のダイカスト用マグネシウム合金と比較して、優れた耐クリープ性を有するマグネシウム合金が実現できる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】実験1の割れ性の評価に用いた試験片の形状を示す正面図

【図2】本発明の実施の形態による耐クリープマグネシウム合金及び比較材料の実験1による割れ性の評価に関する測定結果を示す図

【図3】本発明の実施の形態による耐クリープマグネシウム合金及び比較材料のSn成分の割れ性への影響に関する測定結果を示す図

【図4】本発明の実施の形態による耐クリープマグネシウム合金及び比較材料のCa成分の割れ性への影響に関する測定結果を示す図

【図5-1】実験2の耐クリープ性の実験に用いた試験片の形状を示す図

【図5-2】実験2の耐クリープ性の実験の様子を示す側面図

【図6】本発明の実施の形態による耐クリープマグネシウム合金及び比較材料の実験2による耐クリープ性実験Iの評価に関する測定結果を示す図

【図7】本発明の実施の形態による耐クリープマグネシウム合金及び比較材料の実験2による耐クリープ性実験IIの評価に関する測定結果を示す図

10

20

30

40

50

【図 8】本発明の実施の形態による耐クリープマグネシウム合金及び比較材料の実験 3 による耐食性の評価に関する測定結果を示す図

【図 9】本発明の実施の形態による耐クリープマグネシウム合金及び比較材料の実験 4 - 1 による防燃性の評価に関する測定結果を示す図

【図 10】本発明の実施の形態による耐クリープマグネシウム合金及び比較材料の実験 4 - 2 による防燃性の評価に関する測定結果を示す図

【図 11】本発明の実施の形態による耐クリープマグネシウム合金及び比較材料の実験 4 - 3 による防燃性の評価に関する測定結果を示す図

【図 12】本発明の実施の形態による耐クリープマグネシウム合金及び比較材料の実験 5 による引張特性の評価に関する測定結果を示す図

【図 13】実験 6 の防振性の評価に用いた試験片の形状を示す正面図

【図 14】本発明の実施の形態による耐クリープマグネシウム合金及び比較材料の実験 6 による防振性の評価に関する測定結果を示す図

【図 15】本発明の実施の形態による耐クリープマグネシウム合金及び比較材料の実験 7 による引張特性の評価に関する測定結果を示す図

【図 16】実験 8 の湯流れ性の評価に用いた試験片の形状を示す正面図

【図 17】本発明の実施の形態による耐クリープマグネシウム合金及び比較材料の実験 8 による湯流れ性の評価に関する測定結果を示す図

【図 18】本発明の実施の形態による耐クリープマグネシウム合金の実験 9 による湯流れ性の評価に関する測定結果を示す図

【図 19】マグネシウム合金の実験 10 による耐クリープ性の評価に関する測定結果を示す図

【図 20】本発明の実施の形態による耐クリープマグネシウム合金と接触材料との接触腐食の評価に関する測定結果を示す図

【発明を実施するための形態】

【0011】

本発明の実施の形態による耐クリープマグネシウム合金について説明する。この耐クリープマグネシウム合金は、Al (アルミニウム) が 6.5 ~ 11.0 質量%、Ca (カルシウム) が 0.3 ~ 1.9 質量%、Sn (スズ) が 0.15 ~ 1.5 質量%、Mn (マンガン) が 0.1 ~ 0.5 質量%、Sr (ストロンチウム) が 0.01 ~ 0.3 質量%、Na (ナトリウム) が 0.03 ~ 0.5 質量% 含まれ、残部は Mg (マグネシウム) と不可避的不純物である。ここで、Al を添加すると湯流れ性や割れ性などの鑄造性及び防燃性に効果があるが、 $Mg_{17}Al_{12}$ 化合物を晶出するため耐クリープ性が低下する。Al の添加量が 11.0 質量% を超えると高い耐クリープ性が得られない。従って、Al 添加量は 11.0 質量% 以下とした。一方、Al の添加量が 6.5 質量% 未満であると、湯流れ性や割れ性などの鑄造性が低下し、ダイカストが困難となる。従って、Al 添加量は 6.5 質量% 以上とした。良好な防燃性及び引張特性を有するためには、Al 添加量は 8.0 ~ 11.0 質量% の範囲がより好ましい。さらに、Al 添加量を 8.0 質量% 以上とすることにより、優れた引張特性及び湯回り性を有する。

【0012】

Ca を添加するとマグネシウム合金の防燃性を向上させ、ある程度の高い鑄造温度でも鑄造を可能とする。また、 $CaAl_2$ として晶出し、粒界すべりを制御させて耐クリープ性を向上させる。しかし、添加しすぎると湯流れ性、粒界割れ性、焼付き性が低下して健全な鑄造品を得ることができない。従って、Ca の添加量は、1.9 質量% 以下とした。一方で、Ca の添加量が 0.3 質量% 未満であると、十分な耐クリープ性が得られない。従って、Ca の添加量は 0.3 質量% 以上とした。さらに、Ca の添加量を 1.3 ~ 1.9 質量% とすることにより、良好な耐クリープ性を有する。

【0013】

Mg - Al - Ca 系合金で Al と Ca だけでは金型に焼付きや粒界割れを発生し、ダイカストが困難であるが、Sn を添加すると焼付きが激減する。また、Sn は Ca と接合し

10

20

30

40

50

、S n - C a化合物を晶出して粒内変形を制御する。また、S nを添加することにより粒界割れが改善する。ただ、S nの添加量が1.5質量%を超えると、割れ性への効果があまりなく、むしろ焼付きなどが発生しやすくなる。又、S nの添加量を増やすと耐食性が低下し、A Z 9 1 D合金並みの耐食性が得られなくなる。従って、S n添加量は1.5質量%以下とした。一方、S nの添加量が0.15質量%未満であると、鑄造割れや金型への焼付きをおこしやすく、健全な鑄造品を得ることができない。従って、S nの添加量は0.15質量%以上とした。

【0014】

M nを添加すると耐食性に効果があるが、M nの添加量が0.5質量%を超えると、金型への焼付きが発生するなど鑄造性が低下しダイカストが困難となる。従って、M nの添加量は、0.5質量%以下とした。一方で、M nの添加量が0.1質量%未満であると、耐食性が低下する。従って、M nの添加量は、0.1質量%以上とした。

10

【0015】

少量のS rは、耐クリープ性において効果が少ないが、S rを添加するとマグネシウム合金の鑄造性を向上し、粒界割れなどを防ぐことができる。また、S rはM g₁、A l₁、₂の粒界への晶出を制御することができる。S rの添加量が0.3質量%を超えると、焼付きが発生しやすくなる。従って、S rの添加量は0.3質量%以下とした。一方、S rの添加量が0.01質量%未満であると、ひけ割れや粒界割れ等への効果はあまり得られない。従って、S rの添加量は0.01質量%以上とした。

20

【0016】

N aを添加すると防燃性に効果があるが、N aの添加量が0.5質量%を超えると、耐食性や引張特性に悪影響を及ぼす。従って、N aの添加量は0.5質量%以下とした。一方で、N aの添加量が0.03質量%未満であると防燃性の効果をあまり得られない。従って、N aの添加量は0.03質量%以上とした。

【0017】

一般的にA Z 9 1 Dなどのマグネシウム合金は、アルミニウム材料と比較すると防振性に効果があると考えられているが、A D C 1 2などのアルミニウム合金と比較すると差が小さい。そこで、防振効果を向上させるために本発明の実施の形態による耐クリープマグネシウム合金では、S nとN aを添加している。

30

【0018】

なお、通常存在する不可避的不純物は0.004質量%未満のF e（鉄）、0.001質量%未満のN i（ニッケル）、0.08質量%未満のC u（銅）、0.01質量%未満のZ n（亜鉛）等である。

【0019】

本発明の実施の形態の合金と比較材料について種々の実験を行った。

（実験1）

実験1では、テストピース形状での鑄造性（割れ性）の評価を行った。実験に用いた試料の組成は表1に示すとおりである。ここで、試料1が特開2001-316752の合金-1、試料3が特開2001-316752の合金-2、試料4が特開2004-238676の合金-1、試料5が本実施の形態のマグネシウム合金-1、試料6及び試料9がS nの添加質量%が本実施の形態の範囲外である合金であり、試料7が本実施の形態のマグネシウム合金-2（0.8% S n）、試料8が本実施の形態のマグネシウム合金-3（1.5% S n）、試料10が本実施の形態のマグネシウム合金-4（0.3C a）、試料11が本実施の形態のマグネシウム合金-5（1.5% C a）試料12及び試料13がC aの添加質量%が本実施の形態の範囲外である合金となる。

40

【表 1】

| | Mg | Al | Ca | Sr | Sn | Mn | Na |
|-------|------|-----|-----|------|-----|------|------|
| 試料 1 | Bal. | 6.0 | 1.5 | 0.05 | | | |
| 試料 2 | Bal. | 6.0 | 1.5 | 0.05 | 0.1 | | |
| 試料 3 | Bal. | 6.0 | 1.5 | 0.05 | | 0.2 | |
| 試料 4 | Bal. | 6.0 | 2.0 | 0.05 | 0.5 | 0.2 | |
| 試料 5 | Bal. | 6.5 | 1.5 | 0.05 | 0.5 | 0.2 | 0.05 |
| 試料 6 | Bal. | 6.5 | 1.5 | 0.05 | 0.1 | 0.25 | 0.03 |
| 試料 7 | Bal. | 6.5 | 1.5 | 0.05 | 0.8 | 0.25 | 0.03 |
| 試料 8 | Bal. | 6.5 | 1.5 | 0.05 | 1.5 | 0.25 | 0.03 |
| 試料 9 | Bal. | 6.5 | 1.5 | 0.05 | 2.0 | 0.25 | 0.03 |
| 試料 10 | Bal. | 6.5 | 0.3 | 0.05 | 0.8 | 0.2 | 0.05 |
| 試料 11 | Bal. | 6.5 | 1.5 | 0.05 | 0.8 | 0.2 | 0.05 |
| 試料 12 | Bal. | 6.5 | 2.0 | 0.05 | 0.8 | 0.2 | 0.05 |
| 試料 13 | Bal. | 6.5 | 2.5 | 0.05 | 0.8 | 0.2 | 0.05 |

10

20

【0020】

これらの試料を用いて、表 2 に示す 4 種類の鑄造条件で図 1 に示す形状の試験片 1 を鑄造し、割れ性の実験を行った。図 1 の試験片 1 は平行部の長さが 105 mm であり、拘束端部の角部 R は曲率半径 0 mm である。割れについては、目視及びカラーチェックによってチェックした。割れ性の評価は、割れ率により算出した。

30

【表 2】

| 項目 | 条件 1 | 条件 2 | 条件 3 | 条件 4 |
|-----------------|------|------|------|------|
| 射出速度 (高速速度)、m/s | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 |
| 射出速度 (低速速度)、m/s | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| 鑄造圧力、Mpa | 70 | 70 | 70 | 70 |
| 溶湯温度、K | 973 | 973 | 973 | 973 |
| 金型温度、K | 380 | 380 | 380 | 380 |
| チルタイム 秒 | 20 | 15 | 10 | 5 |

40

【0021】

図 2 は、各成分が割れに及ぼす影響を検証するために、試料 1 乃至試料 5 を条件 1 乃至 4 で鑄造し、それぞれの試験片 1 の割れ性をグラフ化したものである。表 2 の条件 1 の結果は斜線、条件 2 の結果は白塗り、条件 3 の結果は黒塗り、条件 4 の結果は灰色で示され

50

ている。試料 1 (特開 2001-316752 の合金 - 1) と試料 3 (特開 2001-316752 の合金 - 2) は条件 3 及び条件 4 において割れ性が 50% と高い割合で割れが発生している。これは、Sn の添加がなされていないことが原因と考えられる。一方、Sn が添加されている試料 2、試料 4 (特開 2004-238676 の合金) と試料 5 (本実施の形態のマグネシウム合金 - 1) を比較すると、試料 5 (本実施の形態のマグネシウム合金 - 1) ではすべての条件において割れ性が 30% 以下となっている。これは、Na の元素添加の効果と考えられる。よって、0.05% の Na の添加は割れに対して効果が認められる。

【0022】

図 3 は、Sn 濃度の割れ性への影響を検証するために、本実施の形態のマグネシウム合金をベースとして Sn の添加量を変化させた試験片 1 の割れ性をグラフ化したものである。表 2 の条件 1 の結果は斜線、条件 2 の結果は白塗り、条件 3 の結果は黒塗り、条件 4 の結果は灰色で示されている。全ての試験片において、条件 1 は割れ性が低く条件 3 及び 4 は割れ性が高いという結果となった。また、試料 6 (0.1% Sn)、試料 7 (本実施の形態のマグネシウム合金 - 2 0.8% Sn)、試料 8 (本実施の形態のマグネシウム合金 - 3 1.5% Sn) においては、割れ性への効果が認められたが、試料 9 (2.0% Sn) では割れが発生しやすい結果となった。このことから、Sn 添加量は 1.5% 以下とするのが好ましく、Sn を 1.5% 以下とした本実施の形態のマグネシウム合金においては、割れ性は低い結果となった。

【0023】

図 4 は、Ca 成分の割れ性への影響を検証するために、本実施の形態のマグネシウム合金をベースとして Ca の添加量を変化させた試験片 1 の割れ性をグラフ化したものである。表 2 の条件 1 の結果は斜線、条件 2 の結果は白塗り、条件 3 の結果は黒塗り、条件 4 の結果は灰色で示されている。試料 10 (本実施の形態のマグネシウム合金 - 4 0.3Ca) 及び試料 11 (本実施の形態のマグネシウム合金 - 5 1.5% Ca) については、割れ性が 40% 以下となっている。一方、試料 12 (2.0% Ca) 及び試料 13 (2.5% Ca) では、全ての条件において割れ性が 40% 以上であり Ca 量が多くなるに従って、割れ性が増加する。特に、2.0% 以上添加した場合には割れ性が増加している。Ca を 1.9% 以下とした本実施の形態のマグネシウム合金においては、割れ性は低い結果となった。

【0024】

(実験 2)

本発明の実施の形態の合金と比較材料について耐クリープ性の実験を行った。250 の温度雰囲気中で 43 時間曲げ加重を負荷する耐クリープ性実験 I と 200 の温度雰囲気中で 100 時間曲げ加重を負荷する耐クリープ性実験 II とを行いそれぞれ変位を測定した。耐クリープ性実験 I では、試料 14 (本実施の形態のマグネシウム合金 - 6)、試料 15、試料 16、試料 17 (特開 2004-238676 の合金 - 2)、試料 18 (AZ91D - 1) 及び試料 19 (ADC12) を用いて図 5A に示す試験片 2 を鑄造した。耐クリープ性実験 II では、試料 14 (本実施の形態のマグネシウム合金 - 6)、試料 20 (本実施の形態のマグネシウム合金 - 7)、試料 15、試料 16、試料 17 (特開 2004-238676 の合金 - 2)、試料 21、試料 22、試料 19 (ADC12) を用いて図 5-1 に示す試験片 2 を鑄造した。試験片 2 は、ASTM の B-85 の引張試験片 (平行部の直径 6.35 mm、標点間距離 57.5 mm、長さ 210 mm) であり、図 5-2 で示されるように、試験片 2 の両端を支持台 3a、3b にて支持し、支持台 3a と 3b の間の距離は 150 mm とし、試験片 2 の中央部に 19.6 N の荷重を所定の時間かけ、試験片 2 に曲げ変位を生じさせた。

【表 3】

| | Mg | Al | Ca | Sr | Sn | Mn | Na | Zn | Si | Cu |
|--------|------|-----|-----|------|-----|-----|------|-----|------|-----|
| 試料 1 4 | Bal. | 6.5 | 1.5 | 0.05 | 0.7 | 0.2 | 0.05 | | | |
| 試料 1 5 | Bal. | 6.5 | 1.5 | 0.05 | | | | | | |
| 試料 1 6 | Bal. | 6.5 | 1.5 | 0.05 | 0.7 | | | | | |
| 試料 1 7 | Bal. | 6.5 | 2.0 | 0.05 | 0.7 | 0.2 | | | | |
| 試料 1 8 | Bal. | 9.1 | | | | 0.3 | | 0.4 | | |
| 試料 1 9 | 0.1 | Bal | | | | | | | 10.1 | 2.1 |
| 試料 2 0 | Bal. | 6.5 | 1.5 | 0.05 | 0.7 | 0.2 | 0.1 | | | |
| 試料 2 1 | Bal. | 8.0 | 1.5 | 0.05 | 0.7 | | | | | |
| 試料 2 2 | Bal. | 8.0 | 1.5 | 0.05 | 0.7 | | 0.05 | | | |

10

20

【0025】

図 6 は耐クリープ性実験 I の結果、図 7 は耐クリープ性実験 II の結果を示している。本実施の形態のマグネシウム合金は黒塗り、比較材料は白塗りです。図 6 より、試料 1 4 (本実施の形態のマグネシウム合金 - 6) は、試料 1 7 (特開 2004 - 238676 の合金 - 2) と比較して優れた結果となっている。これは、Na 添加による Sn - Na 化合物の晶出によると考えられる。

【0026】

図 7 において、試料 1 4 (本実施の形態のマグネシウム合金 - 6) 及び試料 2 0 (本実施の形態のマグネシウム合金 - 7) は他の比較材料と比べても歪みが小さく、試料 1 9 (ADC12) とほぼ同程度の耐クリープ性を示している。本実施の形態のマグネシウム合金は、マグネシウム合金では困難だと考えられているアルミダイカスト合金並み、また同程度に近い耐クリープ性を得ている。

30

【0027】

(実験 3)

本発明の実施の形態の合金と比較材料について、塩水噴霧試験 (JIS Z 2371) により耐食性の実験を行った。実験に用いた合金の種類及び腐食率を表 4 に示す。試料 2 3 は本実施の形態のマグネシウム合金 - 8、試料 2 5 は特開 2004 - 238676 の合金 - 3、試料 2 6 は Sn の添加質量 % が本実施の形態の範囲外である合金、試料 2 7 は AZ91D - 2、試料 2 9 は特開 2001 - 316752 の合金 - 3 となる。

【表 4】

| | 組成 質量% | | | | | | | | | 腐食率 |
|--------|--------|-----|-----|------|-----|------|------|------|-----|-----|
| | Mg | Al | Ca | Sr | Sn | Mn | Na | Zn | Si | MDD |
| 試料 2 3 | Bal. | 6.5 | 1.5 | 0.05 | 0.7 | 0.25 | 0.05 | | | 22 |
| 試料 2 4 | Bal. | 6.0 | 1.5 | 0.05 | 0.7 | | | | | 25 |
| 試料 2 5 | Bal. | 6.0 | 2.0 | 0.05 | 2.0 | 0.25 | | | | 40 |
| 試料 2 6 | Bal. | 6.0 | 1.5 | 0.05 | 2.0 | 0.25 | 0.05 | | | 40 |
| 試料 2 7 | Bal. | 9.1 | | | | 0.25 | | 0.89 | | 22 |
| 試料 2 8 | Bal. | 3.0 | | | 6.0 | | | | 0.2 | 70 |
| 試料 2 9 | Bal. | 6.0 | 1.8 | 0.1 | | | | | | 30 |

【0028】

図 8 に実験 3 の結果を本実施の形態のマグネシウム合金を黒塗り、比較材料を白塗りで示す。塩水噴霧試験の実施結果から、試料 2 3 (本実施の形態のマグネシウム合金 - 8) の耐食性は試料 2 7 (AZ91D - 2) と同程度であり、試料 2 5 (特開 2004 - 238676 の合金 - 3) 及びその他の比較材料よりも優れた耐食性を示した。一般に Sn を添加すると耐食性が低下することが知られているが、試料 2 3 (本実施の形態のマグネシウム合金 - 8) の耐食性は試料 2 7 (AZ91D - 2) と同程度であり耐食性の低下は見られなかった。これは、本実施の形態の Sn の添加範囲においては、Mg マトリックス中に Sn が固溶して固溶体を形成することにより、Mg マトリックス全体の電位が上がり、Mg マトリックスと金属間化合物などの析出物との電位差が少なくなり、局部腐食が促進されなくなるためだと考えられる。また、Mg に対する Sn の固溶域が広い高温からダイカストを急冷することにより、耐食性に影響しない固溶体、又は多少は耐食性に効果がある固溶体を得られ、かつ耐食性を低下させる金属間化合物などの析出があまり生成されないことが考えられる。しかし、Sn の添加量が多い試料 2 5 (特開 2004 - 238676 の合金 - 3)、試料 2 6、試料 2 8 においては、耐食性が低下した。これは耐食性に悪影響を及ぼす金属間化合物が晶出するためと考えられる。

【0029】

(実験 4)

Mg 合金の溶解、鑄造時の Mg 合金溶湯の防燃性は、鑄造性、生産性に影響を及ぼす不可欠の要素である。防燃効果の無い合金は、鑄造温度を上げることができないため、湯流れ不良や充填不良が発生する。特に、Mg 合金は鑄造温度の影響が大きいため、防燃効果は不可欠である。溶湯温度の制御可能な温度目安は、680 から 730 程度でこれ以上の溶湯温度で鑄造すると、インゴット投入時などで着火して燃焼反応し、燃焼を制御できなくなる。

【0030】

(実験 4 - 1)

本実施の形態のマグネシウム合金と比較材料についての防燃性の評価を行った。実験方法は、700 に溶湯温度を保持して表面の酸化物を除去し、10 分間沈静した後、蓋を開けて着火時間を測定するというものである。実験に用いた合金の種類を表 5 に示す。表 6 の着火時間は、着火が 2 箇所になった時の時間を測定したものである。試料 3 2 は特開 2004 - 238676 の合金 - 4、試料 3 3 は本実施の形態のマグネシウム合金 - 9、試料 3 4 は AM60B である。

【表 5】

| | 組成 質量% | | | | | | |
|--------|--------|-----|-----|------|-----|------|------|
| | Mg | Al | Ca | Sr | Sn | Mn | Na |
| 試料 3 0 | Bal. | 6.5 | 1.7 | 0.08 | | | |
| 試料 3 1 | Bal. | 6.5 | 1.7 | 0.08 | 0.9 | | |
| 試料 3 2 | Bal. | 6.5 | 2.0 | 0.08 | 0.9 | 0.3 | |
| 試料 3 3 | Bal. | 6.5 | 1.7 | 0.08 | 0.9 | 0.25 | 0.08 |
| 試料 3 4 | Bal. | 6.5 | | | | 0.5 | |

10

【表 6】

| | 着火時間 秒 | | | |
|--------|--------|-------|-------|-----|
| | No. 1 | No. 2 | No. 3 | 平均値 |
| 試料 3 0 | 135 | 130 | 130 | 132 |
| 試料 3 1 | 135 | 150 | 150 | 145 |
| 試料 3 2 | 135 | 150 | 155 | 150 |
| 試料 3 3 | 170 | 185 | 175 | 177 |
| 試料 3 4 | 240 | 230 | 235 | 235 |

20

30

【0031】

図 9 及び表 6 に実験の結果を示す。試料 3 3 (本実施の形態のマグネシウム合金 - 9) では、試料 3 0、試料 3 1、試料 3 2 (特開 2004 - 238676) と比較して着火時間が 20 秒以上長く、防燃性が認められた。これは、Mg 溶湯表面に Na の比較的安定な防護皮膜が発生したことによる。

【0032】

(実験 4 - 2)

次に各 Na 成分の防燃性に及ぼす影響について調査を行った。実験 4 - 1 と同様の方法で、表 7 に示す合金について実験を行った。試料 3 6 は特開 2004 - 23876 の合金 - 4、試料 3 8 は本実施の形態のマグネシウム合金 - 10、試料 3 9 は本実施の形態のマグネシウム合金 - 11、試料 4 0 は本実施の形態のマグネシウム合金 - 12 となる。

40

【表 7】

| | 組成 質量% | | | | | | |
|-------|--------|-----|-----|------|-----|------|-------|
| | Mg | Al | Ca | Sr | Sn | Mn | Na |
| 試料 35 | Bal. | 6.5 | 1.7 | 0.08 | 0.9 | | |
| 試料 36 | Bal. | 6.5 | 2.0 | 0.08 | 0.9 | 0.3 | |
| 試料 37 | Bal. | 6.5 | 1.7 | 0.08 | 0.9 | 0.25 | 0.009 |
| 試料 38 | Bal. | 6.5 | 1.7 | 0.08 | 0.9 | 0.25 | 0.03 |
| 試料 39 | Bal. | 6.5 | 1.7 | 0.08 | 0.9 | 0.25 | 0.2 |
| 試料 40 | Bal. | 6.5 | 1.7 | 0.08 | 0.9 | 0.25 | 0.5 |

10

【表 8】

| | 着火時間 秒 | | | |
|-------|--------|-------|-------|-----|
| | No. 1 | No. 2 | No. 3 | 平均値 |
| 試料 35 | 131 | 130 | 128 | 130 |
| 試料 36 | 132 | 135 | 140 | 136 |
| 試料 37 | 132 | 131 | 131 | 131 |
| 試料 38 | 178 | 185 | 171 | 178 |
| 試料 39 | 189 | 199 | 210 | 199 |
| 試料 40 | 191 | 189 | 220 | 200 |

20

30

【0033】

その結果を図 10 及び表 8 に示す。試料 37 (Na0.009%) と試料 38 (本実施の形態のマグネシウム合金 - 10 Na0.03%) との比較から、Na 成分が 0.009% 程度では効果が無いが、0.03% 程度になると効果が認められた。0.009% Na 添加量では、効果が少なく着火時間は比較材料と同程度である。試料 39 (本実施の形態のマグネシウム合金 - 11 Na0.2%) 及び試料 40 (本実施の形態のマグネシウム合金 - 12 Na0.5%) から、Na は成分量が多いと、さらに防燃効果が認められる。ただ、Na 添加量が多いと耐食性や引張特性に悪影響を及ぼすことから上限は 0.5% 程度が適当である。

40

【0034】

(実験 4 - 3)

Na 添加により防燃効果が向上するが、さらに Al 成分を増加させることによって防燃効果は向上する。特に、Al が多いほど効果が大きい。よって Al の添加量を変化させた表 9 に示す合金について実験を行った。試料 41 は本実施の形態のマグネシウム合金 - 13、試料 42 は本実施の形態のマグネシウム合金 - 14、試料 43 は特開 2004 - 238676 の合金 - 5、試料 44 本実施の形態のマグネシウム合金 - 15、試料 45 は本実施の形態のマグネシウム合金 - 16 となる。

【表 9】

| | 組成 質量% | | | | | | |
|------|--------|-----|-----|------|-----|------|------|
| | Mg | Al | Ca | Sr | Sn | Mn | Na |
| 試料41 | Bal. | 6.5 | 1.7 | 0.08 | 0.9 | 0.25 | 0.03 |
| 試料42 | Bal. | 7.0 | 1.7 | 0.08 | 0.9 | 0.25 | 0.03 |
| 試料43 | Bal. | 7.3 | 2.0 | 0.08 | 0.9 | 0.25 | |
| 試料44 | Bal. | 8.0 | 1.7 | 0.08 | 0.9 | 0.25 | 0.03 |
| 試料45 | Bal. | 9.0 | 1.7 | 0.08 | 0.9 | 0.25 | 0.03 |

10

【表 10】

| | 着火時間 秒 | | | |
|------|--------|-------|-------|-----|
| | No. 1 | No. 2 | No. 3 | 平均値 |
| 試料41 | 178 | 185 | 171 | 178 |
| 試料42 | 186 | 187 | 189 | 187 |
| 試料43 | 160 | 155 | 165 | 160 |
| 試料44 | 198 | 196 | 192 | 195 |
| 試料45 | 210 | 207 | 206 | 208 |

20

30

【0035】

図11及び表10に実験の結果を示す。実験4-1から、本実施の形態のマグネシウム合金は、いずれの比較材料と比較しても防燃性は良く、図11より試料43（特開2004-238676の合金-5）と本実施の形態のマグネシウム合金との差は明確である。また、試料41（本実施の形態のマグネシウム合金-13 Al6.5%）と比べて試料44（本実施の形態のマグネシウム合金-15 Al8.0%）及び試料45（本実施の形態のマグネシウム合金-16 Al9.0%）は防燃性が良いことから、Al成分を増加させると防燃効果が向上することがわかる。これは、Al添加によりスピネルやアルミナ皮膜が溶湯表面に発生するためである。これらの皮膜は安定で、表面のMgO化を制御することができる。ただ、Al添加により铸造性などが向上するが、耐クリープ性が低下する。試料43（特開2004-238676の合金-5）はNaが添加されていないため本実施の形態のマグネシウム合金と比較すると防燃性が低い。本実施の形態のマグネシウム合金の防燃性が良いのは、Naを添加するとMg溶湯表面にNa酸化物が生じ、Alとの相乗効果により安定な皮膜が生成し、防燃性が向上するためである。

40

【0036】

(実験5)

本実施の形態のマグネシウム合金と比較材料についての引張特性の調査を行った。表11に示す金属について実験を行った。試料46は本実施の形態のマグネシウム合金-17、試料47は本実施の形態のマグネシウム合金-18、試料48は本実施の形態のマグネシウム合金-19、試料49は特開2004-238676の合金-6、試料50はAD

50

C 1 2 となる。

【表 1 1】

| | 組成 質量% | | | | | | | | |
|--------|--------|------|-----|------|-----|------|------|------|-----|
| | Mg | Al | Ca | Sr | Sn | Mn | Na | Si | Cu |
| 試料 4 6 | Bal. | 7.5 | 1.5 | 0.05 | 0.7 | 0.25 | 0.03 | | |
| 試料 4 7 | Bal. | 8.5 | 1.5 | 0.05 | 0.7 | 0.25 | 0.03 | | |
| 試料 4 8 | Bal. | 9.5 | 1.5 | 0.05 | 0.7 | 0.25 | 0.03 | | |
| 試料 4 9 | Bal. | 7.0 | 2.0 | 0.05 | 0.7 | 0.25 | | | |
| 試料 5 0 | | Bal. | | | | | | 10.1 | 2.5 |

10

【表 1 2】

| | 引張特性 Mpa | | | |
|--------|----------|-----|-----|-----|
| | 引張強さ | 耐力 | 比強度 | 比耐力 |
| 試料 4 6 | 225 | 164 | 127 | 93 |
| 試料 4 7 | 233 | 170 | 132 | 96 |
| 試料 4 8 | 248 | 180 | 140 | 102 |
| 試料 4 9 | 215 | 160 | 122 | 89 |
| 試料 5 0 | 315 | 183 | 118 | 68 |

20

30

【0037】

結果を表 1 2 及び図 1 2 に示す。図 1 2 において、引張強さを斜線、耐力を白塗り、比強度を黒塗り、比耐力を灰色とする。Al の質量%が増加するにしたがって、引張強さ、耐力が増加する。特に耐力が増加し、試料 4 8 (本実施の形態のマグネシウム合金 - 1 9 A 19.5%) は試料 5 0 (ADC 1 2) 並の耐力値が認められた。また、比強度、比耐力においては試料 4 6 (本実施の形態のマグネシウム合金 - 1 7)、試料 4 7 (本実施の形態のマグネシウム合金 - 1 8) 及び試料 4 8 (本実施の形態のマグネシウム合金 - 1 9) は試料 5 0 (ADC 1 2) 合金より高い値を示している。また、それらと試料 4 9 (特開 2 0 0 4 - 2 3 8 6 7 6 の合金 - 6) とを比較しても僅かに高い値を示している。Al %を調節することにより、高強度、高耐力が得られるが、耐クリープ性は低下する。

40

【0038】

(実験 6)

本発明の実施の形態のマグネシウム合金と比較材料について防振性の実験を行った。防振性は、振動や音に対して影響を及ぼすことから、実際の製品に導入された場合は重要な特性である。試料 1 (特開 2 0 0 1 - 3 1 6 7 5 2 の合金 - 1)、試料 4 (特開 2 0 0 4 - 2 3 8 6 7 6 の合金)、試料 5 (本実施の形態のマグネシウム合金 - 1)、試料 2 7 (AZ 9 1 D - 2)、試料 1 9 (ADC 1 2) について実験を行った。図 1 3 の試験片を用いて防振性の評価を行った。ハンマ-で治具ヘッドに入力を与えて固定振動数を求め、対数

50

減衰率を以下の式を用いて計算した。

【数 1】

$$\text{対数減衰率 } \delta = 0.1151 \times 1000 \times \left| \frac{\Delta Y}{\Delta X} \right| \times \left(\frac{1}{fn} \right) \dots (1)$$

式(1)において、 fn は1次固有振動数、 X は時間変化量、 Y は変化量である。

【0039】

図14に防振性の実験の結果を示す。本実施の形態のマグネシウム合金は黒塗り、比較材料は白塗りです。一般的に、マグネシウム合金はアルミニウム合金と比較すると防振性は優れている。本実験においても、試料19(ADC12)のアルミニウム合金と比較するといずれのマグネシウム合金の防振性は高い結果となった。また、マグネシウム合金の防振性は合金系によって異なるが、試料27(AZ91D-2)のMg-Al-Zn系合金と比較すると、本実施の形態のマグネシウム合金を含むMg-Al-Ca系合金は防振性に優れた結果となった。本実施の形態のマグネシウム合金である試料5(本実施の形態のマグネシウム合金-1)は最も優れた防振効果を有する。同じMg-Al-Ca系合金である試料1(特開2001-316752の合金-1)や試料4(特開2004-238676の合金)と比較してもより高い防振効果が得ることができたのは、Sn添加とNa添加により、双晶変形し易くなったためである。

10

20

【0040】

(実験7)

図5-1に示す試験片にて、試料5(本実施の形態のマグネシウム合金-1)、試料47(本実施の形態のマグネシウム合金-18)、試料1(特開2001-316752の合金-1)、試料27(AZ91D-2)、及び試料50(ADC12)について引張特性の調査を行った。

【0041】

結果を図15に示す。図15において、引張強さを斜線、耐力を白塗りとし、破断伸びを折れ線グラフで示す。試料5(本実施の形態のマグネシウム合金-1)及び試料47(本実施の形態のマグネシウム合金-18)の引張特性は、代表的なマグネシウム合金である試料27(AZ91D-2)と比較すると同等か、それ以上である。より具体的には、Alの添加量が8.0質量%以上である場合に試料27よりも優れた引張特性を示している。この傾向はAlの添加量の増大に伴い、より顕著なものとなる。

30

【0042】

(実験8)

図16に示す湯流れ試験片を用いて表13に示す条件で、試料5(本実施の形態のマグネシウム合金-1、Al6.5%)、試料47(本実施の形態のマグネシウム合金-18、Al8.5%)、試料27(AZ91D-2)、試料37について湯流れ試験を実施した。

40

【表 1 3】

| 試験条件項目 | 設定値 |
|---------------|---------------|
| 鋳造機 | 型締め力 8 8 2 KN |
| 射出速度(低速), m/s | 0. 3 |
| 射出速度(高速), m/s | 1. 5 |
| 鋳造圧力, Mpa | 7 5 |
| 金型温度, K | 4 2 3 ~ 4 5 3 |
| 溶湯温度, K | 9 6 3 ~ 9 9 3 |
| チルタイム, S | 5 |

10

20

【0 0 4 3】

その結果を図 1 7 に示す。試料 5 (本実施の形態のマグネシウム合金 - 1、Al 6.5%) 及び試料 4 7 (本実施の形態のマグネシウム合金 - 1 8 Al 8.5%) は、試料 3 7 と同程度の湯流れ性が認められた。さらに、本実施の形態のマグネシウム合金であっても試料 5 より Al の添加量が 8 . 5 % である試料 4 7 のほうが、より優れた湯流れ性が得られた。

【0 0 4 4】

(実験 9)

実験 8 と同様の条件にて試料 4 5 (本実施の形態のマグネシウム合金 - 1 6 Al 9.0%)、試料 4 4 (本実施の形態のマグネシウム合金 - 1 5 Al 8.0%)、試料 4 1 (本実施の形態のマグネシウム合金 - 1 3 Al 6.5%) についてさらに湯流れ試験を実施した。

30

【0 0 4 5】

その結果を図 1 8 に示す。Al の添加量が増加するに伴い、湯流れ性が向上している。具体的には、Al 添加量が 8 . 0 % 以上となると優れた湯流れ性を得ることができる。この理由は、液相温度と固相温度が Al の添加量の増加に伴い低下するためと考えられる。

【0 0 4 6】

(実験 1 0)

実験 2 にて行った耐クリープ性の試験を、2 5 0 の雰囲気中で 5 0 時間曲げ加重を負荷することにより行った。カルシウム添加量を変化させた試料 5 1 (Ca 0.3%)、試料 5 2 (Ca 1.3%)、試料 5 3 (Ca 1.9%) について試験を行った。

40

【表 1 4】

| | 組成 質量% | | | | | | |
|--------|--------|-----|-----|------|-----|------|------|
| | Mg | Al | Ca | Sr | Sn | Na | Mn |
| 試料 5 1 | Bal. | 9.0 | 0.3 | 0.05 | 0.7 | 0.03 | 0.25 |
| 試料 5 2 | Bal. | 9.0 | 1.3 | 0.05 | 0.7 | 0.03 | 0.25 |
| 試料 5 3 | Bal. | 9.0 | 1.9 | 0.05 | 0.7 | 0.03 | 0.25 |

10

【0047】

その結果を図 19 に示す。Ca を 1.3 % 以上とした試料は Ca を 0.3 % とした試料よりも耐クリープ性が優れた結果となった。従って、Ca の添加量は 1.3 ~ 1.9 質量% であることが望ましい。

【0048】

(実験 11)

次に、本実施の形態のマグネシウム合金と表 15 に示す合金及び試料 27 とを接触させて塩水噴霧試験 (JIS Z 2371) を行い、100 時間後の腐食率を測定した。

20

【表 1 5】

| | 組成 質量% | | | | | | | |
|--------|-------------|------|------|------|------|--------------|-------------|----|
| | Mg | Al | Zn | Ti | Mn | Cu | Si | Fe |
| 試料 5 4 | | Bal. | 0.3 | | | 5.0~ 6.0 | 0.4 | |
| 試料 5 5 | 2.2~ 2.8 | Bal. | 0.1 | | 0.1 | 0.3 | 0.25 | |
| 試料 5 6 | 0.8~ 1.2 | Bal. | 0.25 | 0.15 | 0.15 | 0.15 ~0.4 | 0.4~ 0.8 | |
| 試料 5 7 | | 5 | | | | | | 95 |

30

【0049】

その結果を図 20 に示す。接触腐食は合金成分によって異なるが、試料 54、55、56 のアルミニウム材料が効果的で、腐食率が小さい結果となった。本発明による耐クリープマグネシウム合金は、上述した実施の形態に限定されず、特許請求の範囲に記載した範囲で種々の変形や改良が可能である。

40

【産業上の利用可能性】

【0050】

本発明の耐クリープマグネシウム合金は、自転車用部品の素材に使用される合金として利用することができる。

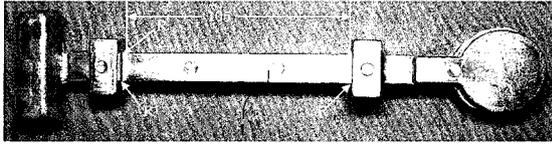
【符号の説明】

【0051】

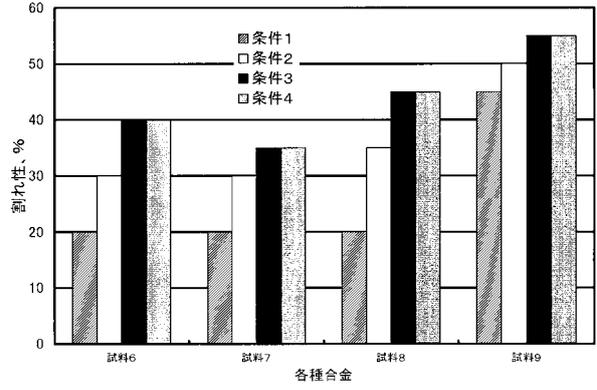
1 : 試験片 1、 2 : 試験片 2、 3 a : 支持台、 3 b : 支持台

50

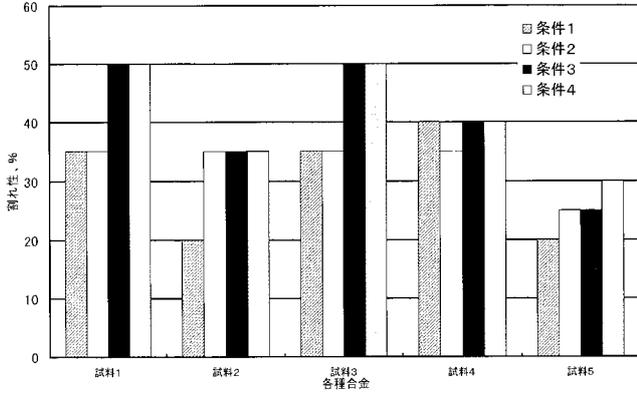
【 図 1 】



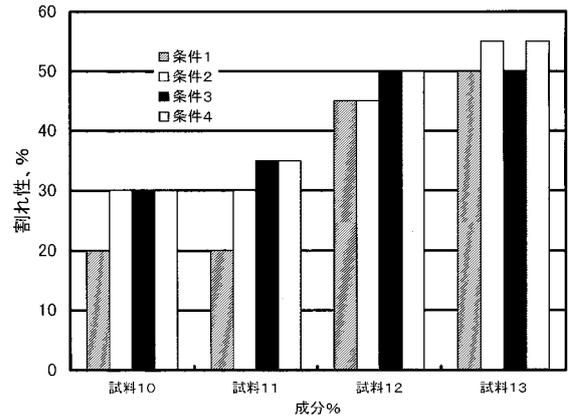
【 図 3 】



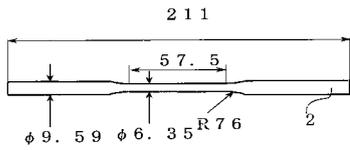
【 図 2 】



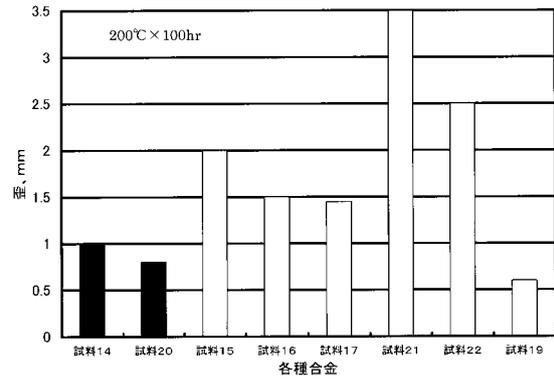
【 図 4 】



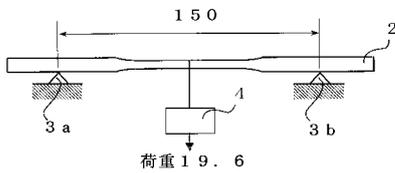
【 図 5 - 1 】



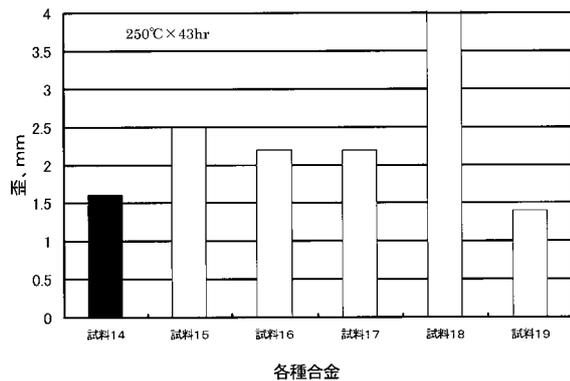
【 図 7 】



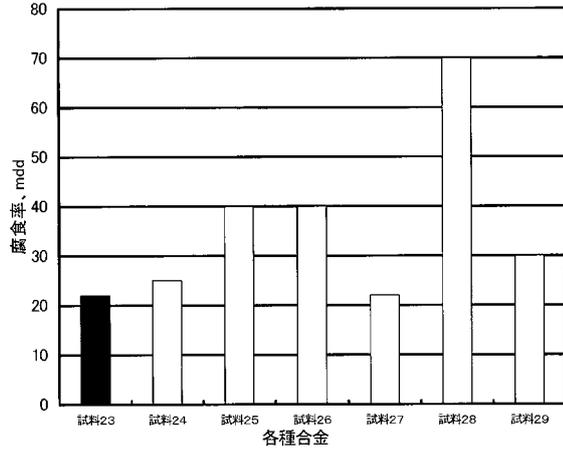
【 図 5 - 2 】



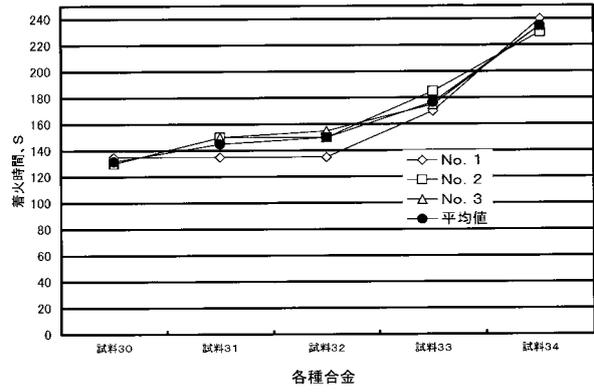
【 図 6 】



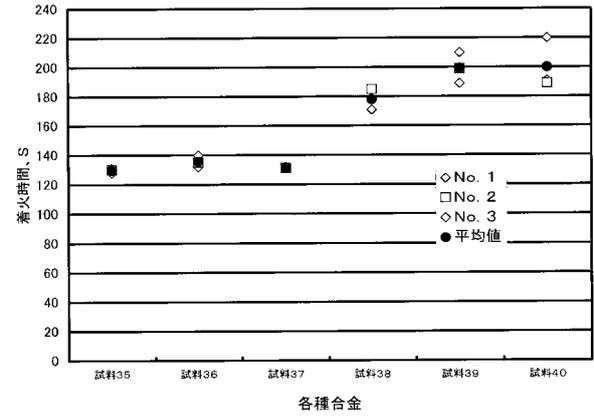
【 図 8 】



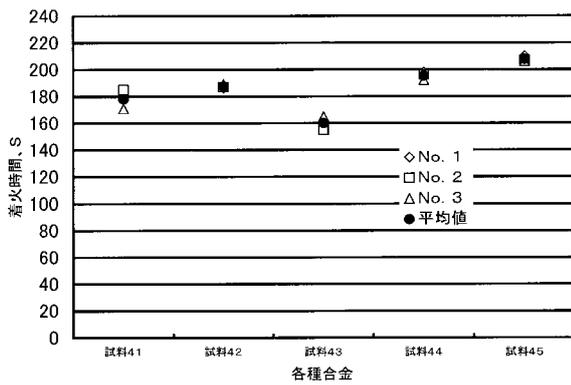
【 図 9 】



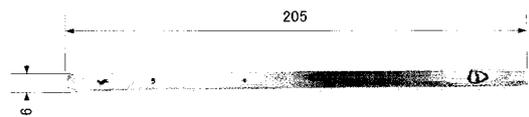
【 図 10 】



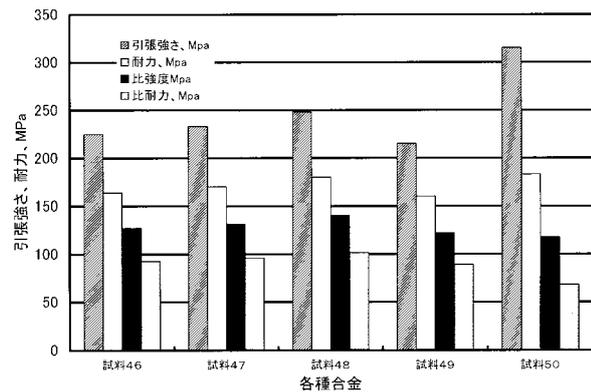
【 図 11 】



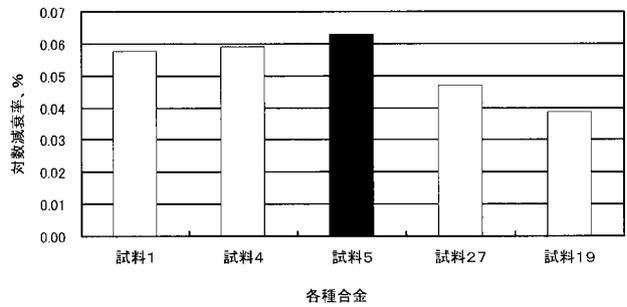
【 図 13 】



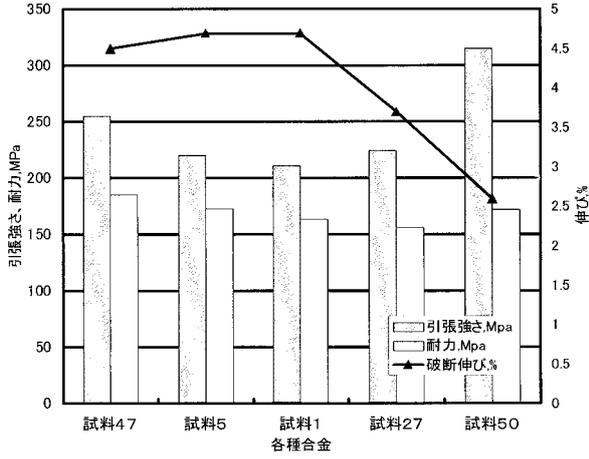
【 図 12 】



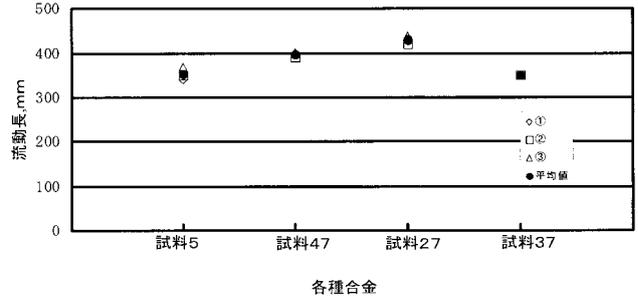
【 図 14 】



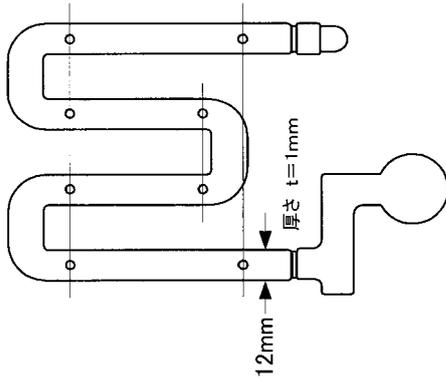
【 図 1 5 】



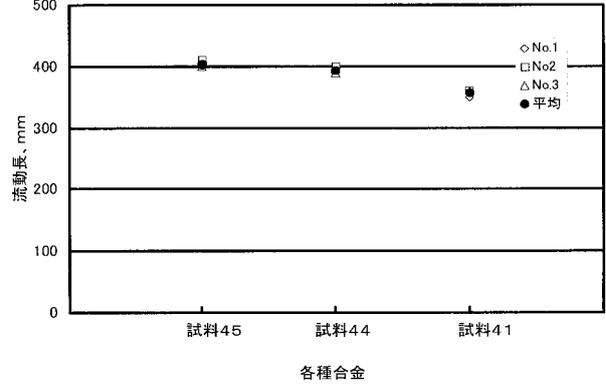
【 図 1 7 】



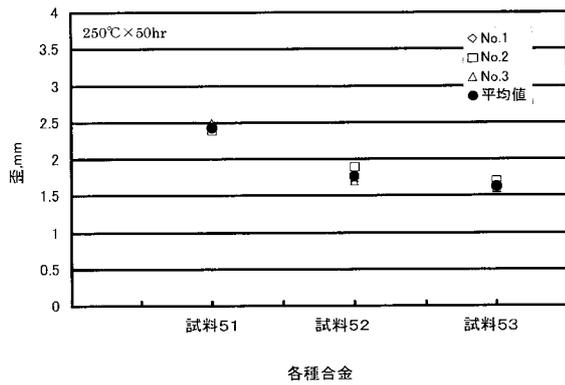
【 図 1 6 】



【 図 1 8 】



【 図 1 9 】



【 図 2 0 】

