

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6089353号
(P6089353)

(45) 発行日 平成29年3月8日(2017.3.8)

(24) 登録日 平成29年2月17日(2017.2.17)

(51) Int.Cl.		F 1	
C 2 2 F	1/06	(2006.01)	C 2 2 F 1/06
C 2 2 C	23/02	(2006.01)	C 2 2 C 23/02
C 2 2 C	23/06	(2006.01)	C 2 2 C 23/06
C 2 2 F	1/00	(2006.01)	C 2 2 F 1/00
			6 0 2
			6 1 2
請求項の数 7 (全 9 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2010-66478 (P2010-66478)
 (22) 出願日 平成22年3月23日(2010.3.23)
 (65) 公開番号 特開2011-195930 (P2011-195930A)
 (43) 公開日 平成23年10月6日(2011.10.6)
 審査請求日 平成25年2月6日(2013.2.6)
 審判番号 不服2015-5502 (P2015-5502/J1)
 審判請求日 平成27年3月24日(2015.3.24)

(出願人による申告)平成20年度、独立行政法人科学技術振興機構、熊本県地域結集型研究開発プログラム、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願

(73) 特許権者 504159235
 国立大学法人 熊本大学
 熊本県熊本市中央区黒髪二丁目39番1号
 (74) 代理人 100110858
 弁理士 柳瀬 睦肇
 (72) 発明者 山崎 倫昭
 熊本県熊本市黒髪二丁目39番1号 国立
 大学法人熊本大学内
 (72) 発明者 河村 能人
 熊本県熊本市黒髪二丁目39番1号 国立
 大学法人熊本大学内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 マグネシウム合金およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

A l と G d を含有し、残部が M g からなり、A l 含有量と G d 含有量が下記式(1)および(2)を満たすマグネシウム合金を作製し、

前記マグネシウム合金を溶体化する溶体化処理を行い、

前記マグネシウム合金に熱処理を行うことにより、前記マグネシウム合金に18周期の積層を有する長周期積層構造相を形成することを特徴とするマグネシウム合金の製造方法

。

(1) $0.01 \leq [A l \text{ 含有量 (原子\%)}] \leq 2.0$

(2) $0.2 \leq [G d \text{ 含有量 (原子\%)}] \leq 5.0$

10

【請求項2】

請求項1において、

前記熱処理は、473~700Kの温度範囲で2~100時間の条件で行われることを特徴とするマグネシウム合金の製造方法。

【請求項3】

請求項1または2において、

前記長周期積層構造相を形成したマグネシウム合金に塑性加工を行うことにより、前記長周期積層構造相の少なくとも一部を湾曲又は屈曲させることを特徴とするマグネシウム合金の製造方法。

【請求項4】

20

請求項 1 または 2 において、
前記長周期積層構造相を形成したマグネシウム合金を切削することによってチップ形状の切削物を作製し、
前記切削物に塑性加工による硬化を行うことを特徴とするマグネシウム合金の製造方法。

【請求項 5】

請求項 3 または 4 において、
前記塑性加工は、圧延、押し出し、E C A E、引抜加工及び鍛造、これらの繰り返し加工、F S W加工のうちの少なくとも一つを行うものであるマグネシウム合金の製造方法。

【請求項 6】

A l と G d を含有し、残部が M g からなり、A l 含有量と G d 含有量が下記式 (1) および (2) を満たすマグネシウム合金であって、

1 8 周期の積層を有する長周期積層構造相および h c p 構造マグネシウム相を有する結晶組織を具備することを特徴とするマグネシウム合金。

$$(1) 0 . 0 1 [A l \text{ 含有量 (原子 \%) }] 2 . 0$$

$$(2) 0 . 2 [G d \text{ 含有量 (原子 \%) }] b 5 . 0$$

【請求項 7】

請求項 6 において、
前記長周期積層構造相の少なくとも一部が湾曲又は屈曲していることを特徴とするマグネシウム合金。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、マグネシウム合金およびその製造方法に関する。特に、長周期積層構造または最密原子面積層欠陥を含む相を有するマグネシウム合金およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

長周期積層構造相を有する従来のマグネシウム合金は、マグネシウムに、Zn、Ni、Co、Cuといった遷移金属元素 (T M) と Y、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tmといった希土類元素 (R E) を組み合わせて添加することで得られる (例えば特許文献 1、2、3 および 4 参照) 。

【0003】

これらの合金は、長周期積層構造相の形成の仕方が異なる。特許文献 1、2 および 3 には、鑄造状態で長周期積層構造相が形成される Type-I 合金群が開示されている。特許文献 4 には、鑄造状態では長周期積層構造相は存在せず、熱処理により長周期積層構造相を形成する Type-II 合金群が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特許第 3 9 0 5 1 1 5 号

【特許文献 2】特許第 3 9 4 0 1 5 4 号

【特許文献 3】W O 2 0 0 7 / 1 1 1 3 4 2

【特許文献 4】特許第 4 1 3 9 8 4 1 号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

上述した合金群は、Zn、Ni、Co、Cuの遷移金属元素と希土類元素の組み合わせであるが故に、比重が大きくなることが問題点として挙げられる。

【0006】

本発明の一態様は、遷移金属元素と希土類元素を添加した従来のマグネシウム合金に比

10

20

30

40

50

べて比重が小さいマグネシウム合金およびその製造方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の一態様は、AlとGdを含有し、残部がMgからなり、Al含有量とGd含有量が下記式(1)および(2)を満たすマグネシウム合金を作製し、

前記マグネシウム合金に熱処理を行うことにより、前記マグネシウム合金に長周期積層構造または最密原子面積層欠陥を含む相を形成することを特徴とするマグネシウム合金の製造方法である。

(1) $0.01 \leq [Al \text{ 含有量 (原子\%)}] \leq 2.0$

(2) $0.2 \leq [Gd \text{ 含有量 (原子\%)}] \leq b \leq 5.0$

10

なお、最密原子面積層欠陥は、最密原子面に沿って溶質原子であるZnと希土類元素が積層方向に連続した二原子層の濃化した溶質原子濃化二原子層を含み、前記溶質原子濃化二原子層が積層方向に周期性を有さないものである。

【0008】

上記マグネシウム合金の製造方法によれば、遷移金属ではないAlをZn, Ni, Co, Cuといった元素の代わりに含有し、熱処理を行うことにより長周期積層構造または最密原子面積層欠陥を含む相を形成するため、従来のマグネシウム合金に比べて比重が小さいマグネシウム合金を得ることができる。

【0009】

また、本発明の一態様において、

20

前記熱処理は、400～700Kの温度範囲で2～100時間の条件で行われることが好ましい。

この態様によれば、400～673K(ケルビン)といった低温で時効することで、長周期積層構造または最密原子面積層欠陥を含む相を形成することができる。

【0010】

また、本発明の一態様において、

前記熱処理を行う前に、前記マグネシウム合金を溶体化する溶体化処理を行うことが好ましい。

【0011】

また、本発明の一態様において、

30

前記長周期積層構造または最密原子面積層欠陥を含む相を形成したマグネシウム合金に塑性加工を行うことにより、前記長周期積層構造または最密原子面積層欠陥を含む相の少なくとも一部を湾曲または屈曲させることも可能である。

【0012】

また、本発明の一態様において、

前記長周期積層構造または最密原子面積層欠陥を含む相を形成したマグネシウム合金を切削することによってチップ形状の切削物を作製し、

前記切削物に塑性加工による硬化を行うことも可能である。

【0013】

また、本発明の一態様において、

40

前記塑性加工は、圧延、押し出し、ECAE、引抜加工及び鍛造、これらの繰り返し加工、FSW加工のうちの少なくとも一つを行うものであっても良い。

【0014】

本発明の一態様は、AlとGdを含有し、残部がMgからなり、Al含有量とGd含有量が下記式(1)および(2)を満たすマグネシウム合金であって、

長周期積層構造または最密原子面積層欠陥を含む相およびhcp構造マグネシウム相を有する結晶組織を具備することを特徴とするマグネシウム合金である。

(1) $0.01 \leq [Al \text{ 含有量 (原子\%)}] \leq 2.0$

(2) $0.2 \leq [Gd \text{ 含有量 (原子\%)}] \leq b \leq 5.0$

【0015】

50

また、本発明の一態様において、

前記長周期積層構造または最密原子面積層欠陥を含む相の少なくとも一部が湾曲又は屈曲していることも可能である。

【0016】

なお、本発明の一態様に係るマグネシウム合金は、高温雰囲気で使用される部品、例えば、自動車用部品、特に内燃機関用ピストン、バルブ、リフター、タペット、スプロケット灯等に使用されることが好ましい。

【発明の効果】

【0017】

本発明の一態様を適用することで、遷移金属元素と希土類元素を添加した従来のマグネシウム合金に比べて比重が小さいマグネシウム合金およびその製造方法を提供することができる。

10

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】473Kの時効処理材のサンプル3における長周期積層構造相の高分解能透過電子顕微鏡像を示す図である。

【図2】473Kの時効処理材のサンプル3における長周期積層構造相の電子線回折図形を示す図である。

【図3】サンプル1、2、4～6それぞれのX線回折図形を示す図である。

【図4】従来技術のMg-Zn-Gd合金においてLPSO相が析出する温度と時間の関係を示す図(T-T-T線図)である。

20

【図6】473Kの時効処理材のサンプル3(Mg97.5Al0.5Gd2合金時効処理材)中の長周期積層構造相のTEM-EDS分析結果を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0019】

以下では、本発明の実施の形態について図面を用いて詳細に説明する。ただし、本発明は以下の説明に限定されず、本発明の趣旨及びその範囲から逸脱することなくその形態及び詳細を様々に変更し得ることは、当業者であれば容易に理解される。従って、本発明は以下に示す実施の形態の記載内容に限定して解釈されるものではない。

【0020】

30

(実施の形態1)

本実施の形態によるマグネシウム合金は、AlとGdを含有し、残部がMgからなり、Al含有量とGd含有量が下記式(1)および(2)を満たす合金であって、長周期積層構造または最密原子面積層欠陥を含む相およびhcp構造マグネシウム相を有する結晶組織を具備するものである。

(1) $0.01 \leq [Al \text{ 含有量 (原子\%)}] \leq 2.0$

(2) $0.2 \leq [Gd \text{ 含有量 (原子\%)}] \leq 5.0$

なお、最密原子面積層欠陥は、最密原子面に沿って溶質原子であるZnと希土類元素が積層方向に連続した二原子層の濃化した溶質原子濃化二原子層を含み、前記溶質原子濃化二原子層が積層方向に周期性を有さないものである。

40

【0021】

AlとGdを上記の含有量の範囲とした理由は次のとおりである。

Al含有量が2.0原子%超であると、長周期積層構造相または最密原子面積層欠陥を含むhcp構造マグネシウム相以外のAlを含む相が優先的に形成されるため好ましくないからである。

Al含有量が0.01原子%未満であると、長周期積層構造相が形成されないからである。

Gd含有量が5.0原子%超であると、長周期積層構造相または最密原子面積層欠陥を含むhcp構造マグネシウム相以外のGdを含む化合物相が形成されるからである。

Gd含有量が0.2原子%未満であると、長周期積層構造相が形成されず、AlとMgから

50

なる化合物が優先的に形成されるからである。

【0022】

本実施の形態のマグネシウム合金では、前述した範囲の含有量を有するAlとGd以外の成分がマグネシウムとなるが、合金特性に影響を与えない程度の不純物や他の元素を含有しても良い。

【0023】

(実施の形態2)

本実施の形態によるマグネシウム合金の製造方法について説明する。

まず、AlとGdを含有し、残部がMgからなり、Al含有量とGd含有量が下記式(1)および(2)を満たすマグネシウム合金を作製する。このマグネシウム合金は、溶解10
 10 鑄造によって作製しても良いし、急速凝固によって作製しても良い。

(1) $0.01 \leq [Al \text{ 含有量 (原子\%)}] \leq 2.0$

(2) $0.2 \leq [Gd \text{ 含有量 (原子\%)}] \leq 5.0$

【0024】

次に、このマグネシウム合金に溶体化する溶体化処理を行った後に、400~700K(好ましくは400~673K)の温度範囲で2~100時間(好ましくは30~100時間)の時効を行う熱処理を施す。これにより、マグネシウム合金に長周期積層構造または最密原子面積層欠陥を含む相を形成することができる。つまり、マグネシウム合金に遷移金属ではなく典型元素であるAlを添加することでも長周期積層構造または最密原子面積層欠陥を含む相を析出させることができる。これは、遷移金属を添加した従来のマグネシウム合金に比べてより軽量の長周期積層構造相型Mg合金を実現したものである。また、従来技術では高温時効処理が必要であったが、本実施形態では、400~700Kの温度範囲の低温時効でも長周期積層構造相を析出できるため、プロセスコストを低減することが可能となる。20

【0025】

なお、ここで言う溶体化処理とは、鑄造時に不可避免的に形成される第二相を母相になるべく固溶(溶体化)させる処理を言う。

【0026】

次に、長周期積層構造または最密原子面積層欠陥を含む相を析出させたマグネシウム合金に塑性加工を行う。この塑性加工の方法としては、例えば押し出し、ECAE(equal-channel-angular-extrusion)加工法、圧延、引抜及び鍛造、これらの繰り返し加工、FSW加工などを用いる。30

【0027】

押し出しによる塑性加工を行う場合は、押し出し温度を250以上500以下とし、押し出しによる断面減少率を5%以上とすることが好ましい。

【0028】

ECAE加工法は、試料に均一なひずみを導入するためにパス毎に試料長手方向を90°ずつ回転させる方法である。具体的には、断面形状がL字状の成形孔を形成した成形用ダイの前記成形孔に、成形用材料であるマグネシウム合金鑄造物を強制的に進入させて、特にL状成形孔の90°に曲げられた部分で前記マグネシウム合金鑄造物に応力を加えて強度及び靱性が優れた成形体を得る方法である。ECAEのパス回数としては1~8パスが好ましい。より好ましくは3~5パスである。ECAEの加工時の温度は250以上500以下が好ましい。40

【0029】

圧延による塑性加工を行う場合は、圧延温度を250以上500以下とし、圧下率を5%以上とすることが好ましい。

【0030】

引抜加工による塑性加工を行う場合は、引抜加工を行う際の温度が250以上500以下、前記引抜加工の断面減少率が5%以上であることが好ましい。

【0031】

10

20

30

40

50

鍛造による塑性加工を行う場合は、鍛造加工を行う際の温度が250以上500以下、前記鍛造加工の加工率が5%以上であることが好ましい。

【0032】

上記のようにマグネシウム合金に塑性加工を行った塑性加工物は、常温において長周期積層構造または最密原子面積層欠陥を含む相を備えた結晶組織を有し、この長周期積層構造または最密原子面積層欠陥を含む相の少なくとも一部は湾曲又は屈曲している。この湾曲又または屈曲は、長周期積層構造または最密原子面積層欠陥を含む相がキンキングしていることであっても良い。キンキングとは、強加工された長周期積層構造または最密原子面積層欠陥を含む相が特に方位関係を持たず、相内で折れ曲がり(bent)を生じ、長周期積層構造または最密原子面積層欠陥を含む相が微細化されることである。

10

【0033】

また、前記塑性加工物はhcp構造マグネシウム相を有する。

前記塑性加工物については、塑性加工を行う前のマグネシウム合金材に比べてピッカース硬度及び降伏強度がともに上昇する。

【0034】

上記実施の形態1および2によれば、マグネシウム合金に長周期積層構造または最密原子面積層欠陥を含む相を有する結晶組織を形成するため、強度及び靱性ともに実用に供するレベルにある高強度高靱性なマグネシウム合金を得ることができる。

【0035】

(実施の形態3)

本実施の形態によるマグネシウム合金は、実施の形態2と同様の方法により長周期積層構造または最密原子面積層欠陥を含む相を形成したマグネシウム合金材を用意し、このマグネシウム合金材を切削することによって作られた複数の数mm角以下のチップ形状の切削物を作製し、この切削物に塑性加工による硬化を行ったものである。

20

【0036】

本実施の形態においても実施の形態2と同様の効果を得ることができる。

【0037】

なお、上記の実施の形態1～3に係るマグネシウム合金は、高温雰囲気で使用される部品、例えば、自動車用部品、特に内燃機関用ピストン、バルブ、リフター、タペット、スプロケット灯等に使用することができる。

30

【実施例】

【0038】

Arガス雰囲気中で高周波溶解によってMg97.5Al0.5Gd2(at%)のインゴットを作製し、このインゴットから10×60mmの形状に切り出すことにより鑄造材のサンプル1を作製した。

【0039】

また、この切り出した鑄造材に溶体化処理を行った溶体化処理材のサンプル2を作製した。溶体化処理条件は、793Kの温度で2時間の処理時間とした。

【0040】

また、上記の溶体化処理後に、時効処理を行った時効処理材のサンプルを作製した。詳細には、473Kの温度で40時間の時効処理を行ったサンプル3を作製し、523Kの温度で40時間の時効処理を行ったサンプル4を作製し、673Kの温度で10時間の時効処理を行ったサンプル5を作製し、773Kの温度で10時間の時効処理を行ったサンプル6を作製した。

40

【0041】

図1は、473Kの時効処理材のサンプル3における長周期積層構造相の高分解能透過電子顕微鏡像を示す図である。図1に示す長周期積層構造相は、18周期の積層を有しており、18R構造であることがわかる。

【0042】

図2は、473Kの時効処理材のサンプル3における長周期積層構造相の電子線回折図

50

形を示す図である。図2に示す電子線回折図形は18R構造であることを示している。

【0043】

図6は、473Kの時効処理材のサンプル3の長周期積層構造相のTEM-EDS分析結果を示す図である。このサンプル3における長周期積層構造相(LPSO相)のNano-EDS分析を行った結果、LPSO相がMgとAlとGdの三元素からなることがわかり、LPSO相の組成はMg-7at%Al-12at%Gdであることが確認された。

【0044】

図1および図2に示す結果によれば、473Kという低温時効によって18R構造のLPSO相(長周期積層構造相)が析出することが確認された。

【0045】

図3は、サンプル1、2、4~6それぞれのX線回折図形を示す図である。

鑄造材のサンプル1には、Mg相に加え、「N」で示すLPSO相とは異なる化合物が存在することが確認された。

溶体化処理材のサンプル2には、鑄造材のサンプル1に存在する「N」で示す化合物が消失しており、溶体化が十分に行われていることが確認された。

523Kの時効処理材のサンプル4には、「N」で示す化合物はほとんど析出せず、LPSO相が析出していることが確認された。

673Kの時効処理材のサンプル5には、「N」で示す化合物は析出せず、LPSO相が析出していることが確認された。

773Kの時効処理材のサンプル6には、「N」で示す化合物が再び析出しており、LPSO相は析出していないことが確認された。

【0046】

溶体化処理材のサンプル2には、長周期積層構造相に由来する回折線はみられないが、523Kの時効処理材のサンプル4および673Kの時効処理材のサンプル5には、長周期積層構造相に由来する回折線がみられる。時効温度を高くした773Kの時効処理材のサンプル6には、長周期積層構造相に由来する回折線がみられない。

【0047】

図3は、従来技術ではMgに遷移金属元素(TM)と希土類元素(RE)を組み合わせで添加したMg-TM-RE合金中のみ形成が確認されていた長周期積層構造相が、遷移金属元素ではなく、典型元素であるAlとREとの組み合わせにおいても形成されることを示している。これらの結果から、LPSO相の析出温度は、423K~700Kと考えられる。

【0048】

図4は、従来技術のMg-Zn-Gd合金においてLPSO相が析出する温度と時間の関係を示す図(TTT線図)である。

【0049】

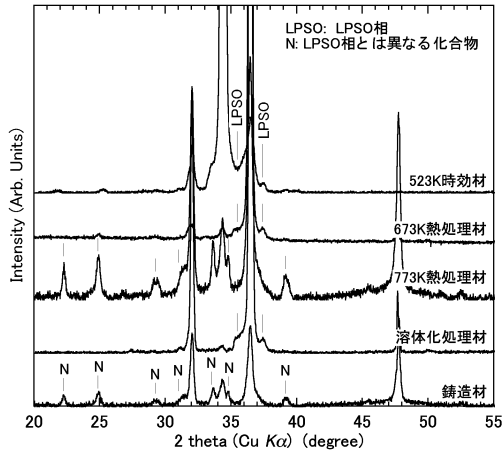
図4によれば、実施例のMg97.5Al0.5Gd2(at%)合金は、従来技術のMg-Zn-Gd合金に比べ、LPSO相の析出温度域が423K~673Kと低温側に広がっていることがわかる。

10

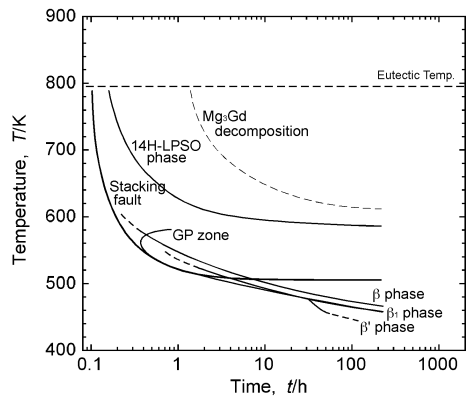
20

30

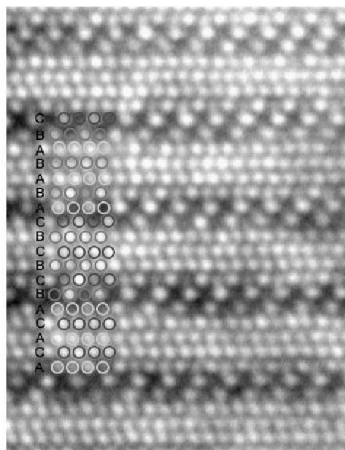
【 図 3 】



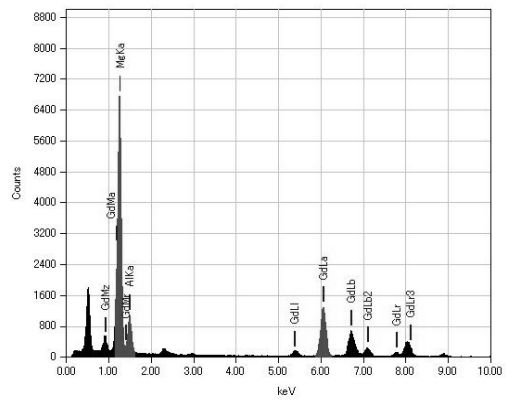
【 図 4 】



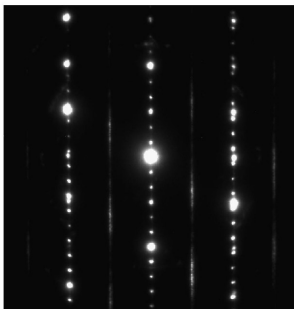
【 図 1 】



【 図 6 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

C 2 2 F	1/00	6 3 0 A
C 2 2 F	1/00	6 3 0 B
C 2 2 F	1/00	6 3 0 K
C 2 2 F	1/00	6 5 1 B
C 2 2 F	1/00	6 8 2
C 2 2 F	1/00	6 8 3
C 2 2 F	1/00	6 8 5 A
C 2 2 F	1/00	6 9 1 B
C 2 2 F	1/00	6 9 1 C
C 2 2 F	1/00	6 9 4 A

合議体

審判長 鈴木 正紀

審判官 河野 一夫

審判官 板谷 一弘

(56)参考文献 特開2002-256370(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C22F 1/00 - 3/02

C22C 1/00 - 49/14