

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02015/060459

発行日 平成29年3月9日 (2017.3.9)

(43) 国際公開日 平成27年4月30日 (2015.4.30)

(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	
C 2 2 F 1/06 (2006.01)	C 2 2 F 1/06	
C 2 2 F 1/00 (2006.01)	C 2 2 F 1/00	6 5 0 A
	C 2 2 F 1/00	6 4 0 A
	C 2 2 F 1/00	6 4 0 B

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 41 頁) 最終頁に続く

出願番号 特願2015-543943 (P2015-543943)	(71) 出願人 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
(21) 国際出願番号 PCT/JP2014/078676	(74) 代理人 100110858 弁理士 柳瀬 睦肇
(22) 国際出願日 平成26年10月22日 (2014.10.22)	(74) 代理人 100100413 弁理士 渡部 温
(31) 優先権主張番号 特願2013-220562 (P2013-220562)	(72) 発明者 河村 能人 熊本県熊本市中央区黒髪2丁目39番1号 国立大学法人熊本大学内
(32) 優先日 平成25年10月23日 (2013.10.23)	(72) 発明者 山崎 倫昭 熊本県熊本市中央区黒髪2丁目39番1号 国立大学法人熊本大学内
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)	

最終頁に続く

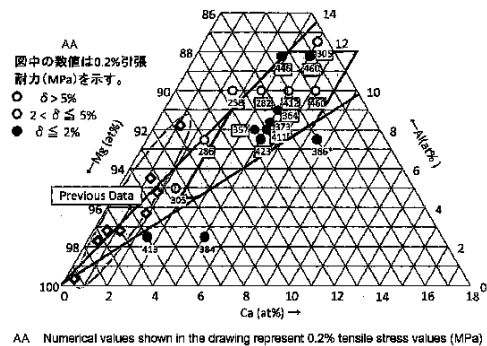
(54) 【発明の名称】 マグネシウム合金及びその製造方法

(57) 【要約】

高強度及び高延性を有し、且つ耐食性及び難燃性の少なくとも一方を向上させたマグネシウム合金またはその製造方法に関する。Caをa原子%含有し、Alをb原子%含有し、Mn、Zr、Ag、Y及びNdからなる群から選択された少なくとも一つの元素を合計でk原子%含有し、残部がMgからなる組成を有し、(Mg, Al)₂Caをc体積%含有し、aとbとcとkが下記式(1)~(4)及び(21)を満たし、前記(Mg, Al)₂Caが分散されており、前記少なくとも一つの元素は耐食性及び難燃性の少なくとも一方を向上させる元素であるマグネシウム合金である。

- (1) 3 a 7 (2) 4 . 5 b 1 2 (3)
1 . 2 b / a 3 . 0
(4) 1 0 c 3 5 (2 1) 0 < k 0 . 3

図1



【特許請求の範囲】

【請求項1】

Caをa原子%含有し、Alをb原子%含有し、Mn、Zr、Ag、Y及びNdからなる群から選択された少なくとも一つの元素を合計でk原子%含有し、残部がMgからなる組成を有し、

(Mg, Al)₂Caをc体積%含有し、

aとbとcとkが下記式(1)~(4)及び(21)を満たし、

前記(Mg, Al)₂Caが分散されており、

前記少なくとも一つの元素は耐食性及び難燃性の少なくとも一方を向上させる元素であることを特徴とするマグネシウム合金。

(1) $3 < a < 7$

(2) $4 < b < 12$

(3) $1 < b/a < 3.0$

(4) $10 < c < 35$

(21) $0 < k < 0.3$

10

【請求項2】

Caをa原子%含有し、Alをb原子%含有し、Mn、Zr、Ag、Y及びNdからなる群から選択された少なくとも一つの元素を合計でk原子%含有し、残部がMgからなる組成を有し、

(Mg, Al)₂Caをc体積%含有し、

aとbとcとkが下記式(1)~(5)及び(21)を満たし、

前記(Mg, Al)₂Caが分散されており、

前記少なくとも一つの元素は耐食性及び難燃性の少なくとも一方を向上させる元素であることを特徴とするマグネシウム合金。

(1) $3 < a < 7$

(2) $8 < b < 12$

(3) $1 < b/a < 3.0$

(4) $10 < c < 35$

(21) $0 < k < 0.3$

20

【請求項3】

請求項1または2において、

前記マグネシウム合金にZnをx原子%含有し、xが下記式(20)を満たすことを特徴とするマグネシウム合金。

(20) $0 < x < 3$

30

【請求項4】

請求項1乃至3のいずれか一項において、

前記マグネシウム合金はAl₁₋₂Mg₁₋₇をd体積%含有し、dが下記式(6)を満たすことを特徴とするマグネシウム合金。

(5) $0 < d < 10$

40

【請求項5】

請求項1乃至4のいずれか一項において、

前記分散された(Mg, Al)₂Caの結晶粒径はeであり、eが下記式(6)を満たすことを特徴とするマグネシウム合金。

(6) $1 \text{ nm} < e < 2 \text{ }\mu\text{m}$

【請求項6】

請求項1乃至5のいずれか一項において、

前記(Mg, Al)₂Caが分散された領域の体積分率はf%であり、fが下記式(7)を満たすことを特徴とするマグネシウム合金。

(7) $35 < f < 65$

50

【請求項7】

請求項 1 乃至 6 のいずれか一項において、
前記マグネシウム合金の発火温度は 850 以上であることを特徴とするマグネシウム合金。

【請求項 8】

請求項 1 乃至 7 のいずれか一項において、
前記 a と b が下記式 (1') 及び (2') を満たすことを特徴とするマグネシウム合金

$$(1') \quad 4 \leq a \leq 6.5$$

$$(2') \quad 7.5 \leq b \leq 11$$

【請求項 9】

請求項 8 において、
前記 a と b が下記式 (3') を満たすことを特徴とするマグネシウム合金。

$$(3') \quad 11/7 \leq b/a \leq 12/5$$

【請求項 10】

請求項 8 または 9 において、
前記マグネシウム合金の発火温度は 1090 以上であることを特徴とするマグネシウム合金。

【請求項 11】

請求項 1 乃至 10 のいずれか一項において、
前記マグネシウム合金は、圧縮耐力を g とし、引張耐力を h とした場合、g と h が下記式 (8) を満たすことを特徴とするマグネシウム合金。

$$(8) \quad 0.8 \leq g/h$$

【請求項 12】

請求項 1 乃至 11 のいずれか一項において、
前記マグネシウム合金に、Y と Nd を除く希土類元素、Si、Sc、Sn、Cu、Li、Be、Mo、Nb、及び W の群から選択された少なくとも一つの元素を i 原子%含有し、i が下記式 (9) を満たすことを特徴とするマグネシウム合金。

$$(9) \quad 0 < i \leq 0.3$$

【請求項 13】

請求項 1 乃至 12 のいずれか一項において、
前記マグネシウム合金に Al_2O_3 、 Mg_2Si 、SiC、MgO、及び CaO の群から選択された少なくとも一つの化合物を、化合物中の金属原子の量として j 原子%含有し、j が下記式 (10) を満たすことを特徴とするマグネシウム合金。

$$(10) \quad 0 < j \leq 5$$

【請求項 14】

Ca を a 原子%含有し、Al を b 原子%含有し、Mn、Zn、Zr、Ag、Y 及び Nd からなる群から選択された少なくとも一つの元素を合計で k 原子%含有し、残部が Mg からなる組成を有し、 $(Mg, Al)_2Ca$ を c 体積%含有し、a と b と c が下記式 (1) ~ (4) 及び (21) を満たす鑄造物を鑄造法によって形成し、

前記鑄造物に塑性加工を行うマグネシウム合金の製造方法であり、
前記少なくとも一つの元素は耐食性及び難燃性の少なくとも一方を向上させる元素であることを特徴とするマグネシウム合金の製造方法。

$$(1) \quad 3 \leq a \leq 7$$

$$(2) \quad 4.5 \leq b \leq 12$$

$$(3) \quad 1.2 \leq b/a \leq 3.0$$

$$(4) \quad 10 \leq c \leq 35$$

$$(21) \quad 0 < k \leq 0.3$$

【請求項 15】

Ca を a 原子%含有し、Al を b 原子%含有し、Mn、Zn、Zr、Ag、Y 及び Nd からなる群から選択された少なくとも一つの元素を合計で k 原子%含有し、残部が Mg からなる組成を有し、

らなる組成を有し、 $(Mg, Al)_2Ca$ をc体積%含有し、aとbとcが下記式(1)~(4)及び(21)を満たす鑄造物を鑄造法によって形成し、

前記鑄造物に塑性加工を行うマグネシウム合金の製造方法であり、

前記少なくとも一つの元素は耐食性及び難燃性の少なくとも一方を向上させる元素であることを特徴とするマグネシウム合金の製造方法。

$$(1) \quad 3 \leq a \leq 7$$

$$(2) \quad 8 \leq b \leq 12$$

$$(3) \quad 1.2 \leq b/a \leq 3.0$$

$$(4) \quad 10 \leq c \leq 30$$

$$(21) \quad 0 < k \leq 0.3$$

10

【請求項16】

Caをa原子%含有し、Alをb原子%含有し、Mn、Zn、Zr、Ag、Y及びNdからなる群から選択された少なくとも一つの元素を合計でk原子%含有し、Znをx原子%含有し、残部がMgからなる組成を有し、aとbとcが下記式(1)~(3)、(20)及び(21)を満たす鑄造物を鑄造法によって形成し、

前記鑄造物に塑性加工を行うマグネシウム合金の製造方法であり、

前記少なくとも一つの元素は耐食性及び難燃性の少なくとも一方を向上させる元素であることを特徴とするマグネシウム合金の製造方法。

$$(1) \quad 3 \leq a \leq 7$$

$$(2) \quad 4.5 \leq b \leq 12$$

$$(3) \quad 1.2 \leq b/a \leq 3.0$$

$$(20) \quad 0 < x \leq 3$$

$$(21) \quad 0 < k \leq 0.3$$

20

【請求項17】

請求項16において、

前記鑄造物は $(Mg, Al)_2Ca$ をc体積%含有し、cが下記式(4)を満たすことを特徴とするマグネシウム合金の製造方法。

$$(4) \quad 10 \leq c \leq 35$$

【請求項18】

Caをa原子%含有し、Alをb原子%含有し、残部がMgからなる組成を有し、 $(Mg, Al)_2Ca$ をc体積%含有し、aとbとcとkが下記式(1)~(4)を満たす鑄造物を鑄造法によって形成し、

前記鑄造物に723K~773Kの温度で0.5時間以上の熱処理を行い、

前記鑄造物に塑性加工を行うことを特徴とするマグネシウム合金の製造方法。

$$(1) \quad 3 \leq a \leq 7$$

$$(2) \quad 4.5 \leq b \leq 12$$

$$(3) \quad 1.2 \leq b/a \leq 3.0$$

$$(4) \quad 10 \leq c \leq 35$$

30

【請求項19】

請求項14乃至18のいずれか一項において、

前記鑄造物は $Al_{1.2}Mg_{1.7}$ をd体積%含有し、dが下記式(5)を満たすことを特徴とするマグネシウム合金の製造方法。

$$(5) \quad 0 < d \leq 10$$

40

【請求項20】

請求項14乃至19のいずれか一項において、

前記鑄造物を形成する際の冷却速度は、1000K/秒以下であ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21】

請求項14乃至20のいずれか一項において、

前記塑性加工を行う際の相当ひずみは、2.2以上であることを特徴とするマグネシウ

50

ム合金の製造方法。

【請求項 22】

請求項 14 乃至 21 のいずれか一項において、
前記塑性加工を行う前に、前記鋳造物に 400 ~ 600 の温度で 5 分 ~ 24 時間の熱処理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 23】

請求項 14 乃至 17 のいずれか一項において、
前記塑性加工を行う前に、前記鋳造物に 723 K ~ 773 K の温度で 0.5 時間以上の熱処理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 24】

請求項 14 乃至 23 のいずれか一項において、
前記 a と b が下記式 (1') 及び (2') を満たすことを特徴とするマグネシウム合金の製造方法。

$$(1') \quad 4 \leq a \leq 6.5$$

$$(2') \quad 7.5 \leq b \leq 11$$

【請求項 25】

請求項 24 において、
前記 a と b が下記式 (3') を満たすことを特徴とするマグネシウム合金の製造方法。

$$(3') \quad 11/7 \leq b/a \leq 12/5$$

【請求項 26】

請求項 14 乃至 25 のいずれか一項において、
前記塑性加工を行った後の前記 (Mg, Al)₂Ca の結晶粒径は e であり、e が下記式 (6) を満たすことを特徴とするマグネシウム合金の製造方法。

$$(6) \quad 1 \text{ nm} \leq e \leq 2 \text{ }\mu\text{m}$$

【請求項 27】

請求項 14 乃至 26 のいずれか一項において、
前記塑性加工を行った後の前記 (Mg, Al)₂Ca が分散された領域の体積分率は f % であり、f が下記式 (7) を満たすことを特徴とするマグネシウム合金の製造方法。

$$(7) \quad 35 \leq f \leq 65$$

【請求項 28】

請求項 14 乃至 27 のいずれか一項において、
前記塑性加工を行った後に、前記マグネシウム合金に熱処理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 29】

請求項 14 乃至 27 のいずれか一項において、
前記塑性加工を行った後に、前記マグネシウム合金に溶体化処理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 30】

請求項 29 において、
前記溶体化処理を行った後に、前記マグネシウム合金に時効処理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 31】

請求項 14 乃至 30 のいずれか一項において、
前記マグネシウム合金は、圧縮耐力を g とし、引張耐力を h とした場合、g と h が下記式 (8) を満たすことを特徴とするマグネシウム合金。

$$(8) \quad 0.8 \leq g/h$$

【請求項 32】

請求項 14 乃至 31 のいずれか一項において、
前記鋳造物に、Y と Nd を除く希土類元素、Si、Sc、Sn、Cu、Li、Be、Mo、Nb、及び W の群から選択された少なくとも一つの元素を i 原子% 含有し、i が下記

10

20

30

40

50

式(9)を満たすことを特徴とするマグネシウム合金の製造方法。

$$(9) 0 < i \leq 0.3$$

【請求項33】

請求項14乃至32のいずれか一項において、

前記鑄造物に Al_2O_3 、 Mg_2Si 、 SiC 、 MgO 、及び CaO の群から選択された少なくとも一つの化合物を、化合物中の金属原子の量としてj原子%含有し、jが下記式(10)を満たすことを特徴とするマグネシウム合金の製造方法。

$$(10) 0 < j \leq 5$$

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、マグネシウム合金及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

$Mg-Al-Ca$ 合金は、主にダイカスト材として開発が進められて来た。また溶質元素である Al 、 Ca を過剰に添加すると硬質化合物が形成され、脆性的となることから優れた機械的性質を得ることが出来なかった。

そこで、 Al 、 Ca の低い添加量でのマグネシウム合金の開発が進められて来たが、強度の改善には至っていなかった。以上の経緯から、 $Mg-Al-Ca$ 合金の研究は、形成する相に関する研究や極めて低い Al 、 Ca 添加量での $Mg-Al-Ca$ 合金に限られた研究が多くなされている。

20

また、マグネシウム合金を実用化するには難燃性を向上させて発火温度を高くする必要がある。しかし、難燃性を向上させると機械的性質が低下することが多く、難燃性と機械的性質はトレードオフの関係にあり、両者を向上させることは困難であった。

また、マグネシウム合金を実用化するには耐食性を向上させることも求められる。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

本発明の一態様は、高難燃性、高強度及び高延性を併せ持つマグネシウム合金またはその製造方法を提供することを課題とする。

30

また、本発明の一態様は、高強度及び高延性を有し、且つ耐食性及び難燃性の少なくとも一方を向上させたマグネシウム合金または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】

【0004】

以下に、本発明の種々の態様について説明する。

[1] Ca をa原子%含有し、 Al をb原子%含有し、 Mn 、 Zn 、 Zr 、 Ag 、 Y 及び Nd からなる群から選択された少なくとも一つの元素を合計でk原子%含有し、残部が Mg からなる組成を有し、

(Mg, Al)₂ Ca をc体積%含有し、

aとbとcとkが下記式(1)~(4)及び(21)を満たし、

40

前記(Mg, Al)₂ Ca が分散されており、

前記少なくとも一つの元素は耐食性及び難燃性の少なくとも一方を向上させる元素であることを特徴とするマグネシウム合金。

$$(1) 3 \leq a \leq 7$$

$$(2) 4 \leq b \leq 12$$

$$(3) 1 \leq b/a \leq 3.0$$

$$(4) 10 \leq c \leq 35 \text{ (好ましくは } 10 \leq c \leq 30 \text{)}$$

$$(21) 0 < k \leq 0.3$$

[2] Ca をa原子%含有し、 Al をb原子%含有し、 Mn 、 Zn 、 Zr 、 Ag 、 Y 及び Nd からなる群から選択された少なくとも一つの元素を合計でk原子%含有し、残部が M

50

g からなる組成を有し、

(Mg, Al)₂Ca を c 体積% 含有し、

a と b と c と k が下記式 (1) ~ (5) 及び (21) を満たし、

前記 (Mg, Al)₂Ca が分散されており、

前記少なくとも一つの元素は耐食性及び難燃性の少なくとも一方を向上させる元素であることを特徴とするマグネシウム合金。

(1) $3 < a < 7$

(2) $8 < b < 12$

(3) $1 < 2 < b/a < 3 < 0$

(4) $10 < c < 35$ (好ましくは $10 < c < 30$)

(21) $0 < k < 0.3$

10

[3] 上記 [1] または [2] において、

前記マグネシウム合金に Zn を x 原子% 含有し、x が下記式 (20) を満たすことを特徴とするマグネシウム合金。

(20) $0 < x < 3$ (好ましくは $1 < x < 3$)

[4] 上記 [1] 乃至 [3] のいずれか一項において、

前記マグネシウム合金は Al₁₋₂Mg₁₋₇ を d 体積% 含有し、d が下記式 (6) を満たすことを特徴とするマグネシウム合金。

(5) $0 < d < 10$

20

[5] 上記 [1] 乃至 [4] のいずれか一項において、

前記分散された (Mg, Al)₂Ca の結晶粒径は e であり、e が下記式 (6) を満たすことを特徴とするマグネシウム合金。

(6) $1 \text{ nm} < e < 2 \mu\text{m}$

[6] 上記 [1] 乃至 [5] のいずれか一項において、

前記 (Mg, Al)₂Ca が分散された領域の体積分率は f % であり、f が下記式 (7) を満たすことを特徴とするマグネシウム合金。

(7) $35 < f < 65$

[7] 上記 [1] 乃至 [6] のいずれか一項において、

前記マグネシウム合金の発火温度は 850 以上であることを特徴とするマグネシウム合金。

30

[8] 上記 [1] 乃至 [7] のいずれか一項において、

前記 a と b が下記式 (1') 及び (2') を満たすことを特徴とするマグネシウム合金

。

(1') $4 < a < 6.5$

(2') $7.5 < b < 11$

[9] 上記 [8] において、

前記 a と b が下記式 (3') を満たすことを特徴とするマグネシウム合金。

(3') $11/7 < b/a < 12/5$

[10] 上記 [8] または [9] において、

前記マグネシウム合金の発火温度は 1090 以上であることを特徴とするマグネシウム合金。

40

[11] 上記 [1] 乃至 [10] のいずれか一項において、

前記マグネシウム合金は、圧縮耐力を g とし、引張耐力を h とした場合、g と h が下記式 (8) を満たすことを特徴とするマグネシウム合金。

(8) $0.8 < g/h$

[12] 上記 [1] 乃至 [11] のいずれか一項において、

前記マグネシウム合金に、Y と Nd を除く希土類元素、Si、Sc、Sn、Cu、Li、Be、Mo、Nb、及び W の群から選択された少なくとも一つの元素を i 原子% 含有し、i が下記式 (9) を満たすことを特徴とするマグネシウム合金。

(9) $0 < i < 0.3$

50

[1 3] 上記 [1] 乃至 [1 2] のいずれか一項において、

前記マグネシウム合金に Al_2O_3 、 Mg_2Si 、 SiC 、 MgO 、及び CaO の群から選択された少なくとも一つの化合物を、化合物中の金属原子の量として j 原子%含有し、 j が下記式 (1 0) を満たすことを特徴とするマグネシウム合金。

$$(1 0) 0 < j \leq 5$$

[1 4] Ca を a 原子%含有し、 Al を b 原子%含有し、 Mn 、 Zn 、 Zr 、 Ag 、 Y 及び Nd からなる群から選択された少なくとも一つの元素を合計で k 原子%含有し、残部が Mg からなる組成を有し、 $(Mg, Al)_2Ca$ を c 体積%含有し、 a と b と c が下記式 (1) ~ (4) 及び (2 1) を満たす鑄造物を鑄造法によって形成し、

前記鑄造物に塑性加工を行うマグネシウム合金の製造方法であり、

前記少なくとも一つの元素は耐食性及び難燃性の少なくとも一方を向上させる元素であることを特徴とするマグネシウム合金の製造方法。

$$(1) 3 \leq a \leq 7$$

$$(2) 4 \leq b \leq 12$$

$$(3) 1 \leq b/a \leq 3.0$$

$$(4) 10 \leq c \leq 35 \text{ (好ましくは } 10 \leq c \leq 30 \text{)}$$

$$(2 1) 0 < k \leq 0.3$$

[1 5] Ca を a 原子%含有し、 Al を b 原子%含有し、 Mn 、 Zn 、 Zr 、 Ag 、 Y 及び Nd からなる群から選択された少なくとも一つの元素を合計で k 原子%含有し、残部が Mg からなる組成を有し、 $(Mg, Al)_2Ca$ を c 体積%含有し、 a と b と c が下記式 (1) ~ (4) 及び (2 1) を満たす鑄造物を鑄造法によって形成し、

前記鑄造物に塑性加工を行うマグネシウム合金の製造方法であり、

前記少なくとも一つの元素は耐食性及び難燃性の少なくとも一方を向上させる元素であることを特徴とするマグネシウム合金の製造方法。

$$(1) 3 \leq a \leq 7$$

$$(2) 8 \leq b \leq 12$$

$$(3) 1 \leq b/a \leq 3.0$$

$$(4) 10 \leq c \leq 30$$

$$(2 1) 0 < k \leq 0.3$$

[1 6] Ca を a 原子%含有し、 Al を b 原子%含有し、 Mn 、 Zn 、 Zr 、 Ag 、 Y 及び Nd からなる群から選択された少なくとも一つの元素を合計で k 原子%含有し、 Zn を x 原子%含有し、残部が Mg からなる組成を有し、 a と b と c が下記式 (1) ~ (3)、(2 0) 及び (2 1) を満たす鑄造物を鑄造法によって形成し、

前記鑄造物に塑性加工を行うマグネシウム合金の製造方法であり、

前記少なくとも一つの元素は耐食性及び難燃性の少なくとも一方を向上させる元素であることを特徴とするマグネシウム合金の製造方法。

$$(1) 3 \leq a \leq 7$$

$$(2) 4 \leq b \leq 12$$

$$(3) 1 \leq b/a \leq 3.0$$

$$(2 0) 0 < x \leq 3$$

$$(2 1) 0 < k \leq 0.3$$

[1 7] 上記 [1 6] において、

前記鑄造物は $(Mg, Al)_2Ca$ を c 体積%含有し、 c が下記式 (4) を満たすことを特徴とするマグネシウム合金の製造方法。

$$(4) 10 \leq c \leq 35$$

[1 8] Ca を a 原子%含有し、 Al を b 原子%含有し、残部が Mg からなる組成を有し、 $(Mg, Al)_2Ca$ を c 体積%含有し、 a と b と c と k が下記式 (1) ~ (4) を満たす鑄造物を鑄造法によって形成し、

前記鑄造物に 723 K ~ 773 K の温度で 0.5 時間以上の熱処理を行い、

前記鑄造物に塑性加工を行うことを特徴とするマグネシウム合金の製造方法。

10

20

30

40

50

(1) 3 a 7

(2) 4 . 5 b 1 2

(3) 1 . 2 b / a 3 . 0

(4) 1 0 c 3 5

[1 9] 上記 [1 4] 乃至 [1 8] のいずれか一項において、

前記鋳造物は $Al_{1.2}Mg_{1.7}$ を d 体積% 含有し、d が下記式 (5) を満たすことを特徴とするマグネシウム合金の製造方法。

(5) $0 < d < 10$

[2 0] 上記 [1 4] 乃至 [1 9] のいずれか一項において、

前記鋳造物を形成する際の冷却速度は、 $1000 K / 秒$ 以下であることを特徴とするマグネシウム合金の製造方法。 10

[2 1] 上記 [1 4] 乃至 [2 0] のいずれか一項において、

前記塑性加工を行う際の相当ひずみは、 2.2 以上であることを特徴とするマグネシウム合金の製造方法。

[2 2] 上記 [1 4] 乃至 [2 1] のいずれか一項において、

前記塑性加工を行う前に、前記鋳造物に $400 \sim 600$ の温度で 5 分 ~ 24 時間の熱処理を行うことを特徴とするマグネシウム合金の製造方法。

[2 3]

請求項 1 4 乃至 1 7 のいずれか一項において、

前記塑性加工を行う前に、前記鋳造物に $723 K \sim 773 K$ の温度で 0.5 時間以上の熱処理を行うことを特徴とするマグネシウム合金の製造方法。 20

[2 4] 上記 [1 4] 乃至 [2 3] のいずれか一項において、

前記 a と b が下記式 (1 ') 及び (2 ') を満たすことを特徴とするマグネシウム合金の製造方法。

(1 ') $4 < a < 6.5$

(2 ') $7.5 < b < 11$

[2 5] 上記 [2 4] において、

前記 a と b が下記式 (3 ') を満たすことを特徴とするマグネシウム合金の製造方法。

(3 ') $11/7 < b/a < 12/5$

[2 6] 上記 [1 4] 乃至 [2 5] のいずれか一項において、 30

前記塑性加工を行った後の前記 $(Mg, Al)_2Ca$ の結晶粒径は e であり、e が下記式 (6) を満たすことを特徴とするマグネシウム合金の製造方法。

(6) $1 nm < e < 2 \mu m$

[2 7] 上記 [1 4] 乃至 [2 6] のいずれか一項において、

前記塑性加工を行った後の前記 $(Mg, Al)_2Ca$ が分散された領域の体積分率は f % であり、f が下記式 (7) を満たすことを特徴とするマグネシウム合金の製造方法。

(7) $3.5 < f < 6.5$

[2 8] 上記 [1 4] 乃至 [2 7] のいずれか一項において、

前記塑性加工を行った後に、前記マグネシウム合金に熱処理を行うことを特徴とするマグネシウム合金の製造方法。 40

[2 9] 上記 [1 4] 乃至 [2 7] のいずれか一項において、

前記塑性加工を行った後に、前記マグネシウム合金に溶体化処理を行うことを特徴とするマグネシウム合金の製造方法。

[3 0] 上記 [2 9] において、

前記溶体化処理を行った後に、前記マグネシウム合金に時効処理を行うことを特徴とするマグネシウム合金の製造方法。

[3 1] 上記 [1 4] 乃至 [3 0] のいずれか一項において、

前記マグネシウム合金は、圧縮耐力を g とし、引張耐力を h とした場合、g と h が下記式 (8) を満たすことを特徴とするマグネシウム合金。

(8) $0.8 < g/h$

[3 2] 上記 [1 4] 乃至 [3 1] のいずれか一項において、

前記鑄造物に、YとNdを除く希土類元素、Si、Sc、Sn、Cu、Li、Be、Mo、Nb、及びWの群から選択された少なくとも一つの元素をi原子%含有し、iが下記式(9)を満たすことを特徴とするマグネシウム合金の製造方法。

$$(9) 0 < i \leq 3$$

[3 3] 上記 [1 4] 乃至 [3 2] のいずれか一項において、

前記鑄造物にAl₂O₃、Mg₂Si、SiC、MgO、及びCaOの群から選択された少なくとも一つの化合物を、化合物中の金属原子の量としてj原子%含有し、jが下記式(10)を満たすことを特徴とするマグネシウム合金の製造方法。

$$(10) 0 < j \leq 5$$

10

【発明の効果】

【0005】

本発明の一態様を適用することで、高難燃性、高強度及び高延性を併せ持つマグネシウム合金またはその製造方法を提供することができる。

また、本発明の一態様を適用することで、高強度及び高延性を有し、且つ耐食性及び難燃性の少なくとも一方を向上させたマグネシウム合金またはその製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0006】

図1は、Mg_{100-a-b}Ca_aAl_b合金鑄造押出材について室温にて引張試験を行った結果を示す図である。 20

図2は、Mg_{100-a-b}Ca_aAl_b合金鑄造押出材について室温にて引張試験を行った結果を示す図である。

図3は、Mg₈₅Al₁₀Ca₅合金押出材の組織写真(SEM像)である。

図4は、Mg_{83.75}Al₁₀Ca_{6.25}合金押出材中の(Mg, Al)₂CaのTEM像および電子線回折図形である。

図5は、Mg_{100-a-b}Ca_aAl_b合金(a:2.5~7.5at.%、b:2.5~12.5at.%)合金押出材の形成相と機械的特性を示す図である。

図6は、Mg_{95-x}Al_xCa₅合金押出材における機械的特性のAl添加量依存性を示す図である。 30

図7は、Mg_{90-x}Al₁₀Ca_x合金押出材における機械的特性のCa添加量依存性を示す図である。

図8は、Mg_{90-x}Al₁₀Ca_x合金押出材における組織変化のCa添加量依存性を示す図である。

図9は、Mg₈₅Al₁₀Ca₅合金押出材における機械的特性の押出比依存性を示す図である。

図10は、Mg₈₅Al₁₀Ca₅合金熱処理押出材を室温引張試験にて機械的性質を評価した結果を示す図である。

図11は、Mg₈₅Al₁₀Ca₅合金材における発火温度のCa添加量依存性を示す図である。 40

図12は、Mg_{100-x}Ca_x(x=0~5)合金材などにおける発火温度のCa添加量依存性を示す図である。

図13は、Mg_{89-x}Al₁₀Ca₁Zn_x(x=0~2.0)合金材などにおける発火温度のZn添加量依存性を示す図である。

図14は、Mg₈₅Al₁₀Ca₅合金を大気中で溶融した合金試料の表面皮膜の構造を示す写真及び皮膜の分析結果を示す図である。

図15は、図14に示す合金試料の表面皮膜を模式的に示す図である。

図16は、表3に示すマグネシウム合金と腐食速度の関係を示す図である。

図17は、Mg_{85-x}Al₁₀Ca₅Mn_x合金(x:0~0.3at.%)と腐食速度の関係を示す図である。 50

図18は、表4に示すマグネシウム合金と発火温度の関係を示す図である。

図19は、 $Mg_{85-x}Al_{10}Ca_5Mn_x$ 合金 ($x: 0 \sim 0.3 \text{ at. \%}$) と発火温度の関係を示す図である。

図20は、鑄造押出材の機械的特性を示す図である。

図21は、 $Mg_{85}Al_{10}Ca_5$ 鑄造押出材を室温引張試験にて機械的性質を評価した結果を示す図である。

図22は、表7に示す組成のマグネシウム合金のMn含有量と降伏強度 (Yield strength) 及び伸び (Elongation) の関係を示す図である。

図23は、表8に示す組成のマグネシウム合金に腐食試験1を行った結果であって、Mn含有量と腐食速度の関係を示す図である。

図24は、表8に示す組成のマグネシウム合金に交流インピーダンス測定による腐食試験2を行った結果を示す図である。

図25(A)は $Mg_{85}Al_{10}Ca_5$ 合金に腐食試験を行った後にグロー放電発光分光分析による腐食皮膜の化学組成を分析した結果を示す図、図25(B)は $Mg_{84.7}Al_{10}Ca_5Mn_{0.3}$ 合金に腐食試験を行った後にグロー放電発光分光分析による腐食皮膜の化学組成を分析した結果を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0007】

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。

(実施の形態1)

本発明の一態様は、溶質元素を高濃度に添加したマグネシウム合金であるMg-Al-Ca合金を用いて高強度な展伸材を開発したものである。優れた機械的特性を示した本発明の一態様である $Mg_{83.75}Al_{10}Ca_{6.25}$ 押出材の引張耐力、伸びはそれぞれ460MPa、3.3%に達しており、従来 $Mg-Al-Ca$ 合金鑄造材および展伸材の特性を大きく上回るものである。

従来 $Mg-Al-Ca$ 合金においてAlとCaを含む化合物の体積分率が高くなると延性が低下して脆性を示すことが報告されていた。

しかしながら、本発明者らは、化合物の体積分率が高くなるAlおよびCaの高濃度組成域での展伸材開発を目指し、硬質なMg-Al-Ca三元系化合物、例えばC36型化合物である $(Mg, Al)_2Ca$ を金属組織中に分散させることで、高い強度と比較的大きな延性が得られることを見出した。

MgにAlを添加する利点は、機械的性質を向上させること、耐食性を向上させること、Alの比重が2.70であることから軽量化に寄与することにある。

MgにCaを添加する利点は、難燃性を向上させること、機械的性質を向上させること、耐クリープ性を向上させること、Caの比重が1.55であることから軽量化に寄与することにある。

本発明の一態様に係るマグネシウム合金は、Caをa原子%含有し、Alをb原子%含有し、残部がMgからなる組成を有し、C36型化合物である $(Mg, Al)_2Ca$ をc体積分率含有し、aとbとcが下記式(1)~(4)を満たし、 $(Mg, Al)_2Ca$ が分散されている。なお、より好ましくは、aとbが下記式(1')及び(2')を満たすことであり、さらに好ましくは、aとbが下記式(3')を満たすことである。

(1) $3 \leq a \leq 7$

(2) $4.5 \leq b \leq 12$ (または $8 \leq b \leq 12$)

(3) $1.2 \leq b/a \leq 3.0$

(4) $10 \leq c \leq 35$ (好ましくは $10 \leq c \leq 30$)

(1') $4 \leq a \leq 6.5$

(2') $7.5 \leq b \leq 11$

10

20

30

40

50

$$(3') \quad 11/7 \quad b/a \quad 12/5$$

A1およびCaの含有量を上記式(1)及び(2)の範囲とした理由は次のとおりである。

A1含有量が12原子%超であると、十分な強度を得ることができないためである。

A1含有量が4.5原子%未満であると、十分な延性を得ることができないためである。

Ca含有量が7原子%超であると、マグネシウム合金を固めた状態にすることが困難となり、塑性加工することが困難となるためである。

Ca含有量が3原子%未満であると、十分な難燃性を得ることができないためである。

上記のマグネシウム合金では、上述した範囲の含有量を有するA1とCa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。つまり、上記の「残部がMgからなり」とは、残部がすべてMgからなる場合を意味するだけでなく、残部に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む場合も意味する。

10

上記の(Mg, Al)₂Caは硬質化合物であるため、この硬質化合物を微細にして分散させることにより高強度を得ることができる。言い換えると、高強度を得るためには、硬質化合物である(Mg, Al)₂Caを高い体積分率で金属組織中に分散させることが好ましい。なお、(Mg, Al)₂Caの分散の度合いは、1個/μm²以上であるとよい。

また、(Mg, Al)₂Caは等軸晶であり、(Mg, Al)₂Caの結晶粒のアスペクト比はおおむね1であるとよい。

20

また、上記のマグネシウム合金は、Al₁₂Mg₁₇(相)をd体積%含有し、dが下記式(5)を満たすとよい。相は、必ずしも必要な相ではないが、組成によっては不可避的に生成される。

$$(5) \quad 0 < d < 10$$

また、上記のように分散された(Mg, Al)₂Caの結晶粒径はeであり、eが下記式(6)を満たすとよい。

$$(6) \quad 1 \text{ nm} < e < 2 \text{ } \mu\text{m}$$

(Mg, Al)₂Caの結晶粒径を2μm以下とすることにより、高強度なマグネシウム合金を得ることができる。

30

ただし、上記式(6)は、マグネシウム合金中の全ての(Mg, Al)₂Caが2μm以下の結晶粒径を持たなければ高強度化できないという意味ではなく、主な(Mg, Al)₂Caが2μm以下であればよく、例えばマグネシウム合金中の(Mg, Al)₂Caの50体積%以上が2μm以下であれば高強度なマグネシウム合金を得られるという意味である。なお、主な(Mg, Al)₂Caが2μm以下であればよいとした理由は、2μmより大きな結晶粒径の(Mg, Al)₂Caがマグネシウム合金中に存在することがあるからである。

上述したように(Mg, Al)₂Caが分散された領域の体積分率はf%であり、fが下記式(7)を満たすことが好ましく、より好ましくは下記式(7')を満たすことである。

$$(7) \quad 35 < f < 65$$

$$(7') \quad 35 < f < 55$$

40

マグネシウム合金中には、C₃₆型化合物が分散されていない化合物フリー領域と、C₃₆型化合物が分散された化合物分散領域が存在する。この化合物分散領域が上記の(Mg, Al)₂Caが分散された領域を意味する。

化合物分散領域が強度の向上に寄与し、化合物フリー領域が延性の向上に寄与する。従って、化合物分散領域が多いほど強度を高くすることができ、化合物フリー領域が多いほど延性を高くすることができる。よって、マグネシウム合金中の(Mg, Al)₂Caが分散された領域の体積分率fが上記式(7)または(7')を満たすことにより、高強度を維持しつつ延性を向上させることができる。

50

上記のように、MgにCaを3原子%以上含有させることにより、マグネシウム合金の発火温度を900以上にする事ができる。

また、上記のように、MgにCaを4原子%以上含有させることにより、マグネシウム合金の発火温度を1090以上(沸点以上)にする事ができる。このように発火温度がマグネシウム合金の沸点以上であれば、実質的に不燃性のマグネシウム合金ということもできる。

また、上記のマグネシウム合金は、圧縮耐力をgとし、引張耐力をhとした場合、gとhが下記式(8)を満たす。

$$(8) 0.8 \leq g/h$$

従来のマグネシウム合金の圧縮耐力/引張耐力の比は0.7以下であるので、本実施の形態によるマグネシウム合金は、この点においても高強度とすることができる。

また、上記のマグネシウム合金にMn、Zr、Si、Sc、Sn、Ag、Cu、Li、Be、Mo、Nb、W、及び希土類元素の群から選択された少なくとも一つの元素をi原子%含有し、iが下記式(9)を満たすとよい。これにより、高難燃性、高強度及び高延性を併せ持ちながら種々の特性(例えば耐食性)を改善することができる。

$$(9) 0 < i \leq 0.3$$

また、上記のマグネシウム合金にAl₂O₃、Mg₂Si、SiC、MgO、及びCaOの群から選択された少なくとも一つの化合物を、化合物中の金属原子の量としてj原子%含有し、jが下記式(10)を満たすとよく、より好ましくは下記式(10')を満たすとよい。これにより、高難燃性、高強度及び高延性を併せ持ちながら種々の特性を改善

$$(10) 0 < j \leq 5$$

$$(10') 0 < j \leq 2$$

本実施の形態によれば、硬質化合物であるMg-Al-Ca三元系化合物を金属組織中に分散させることにより、機械的特性を向上させることができ、高い強度と比較的大きな延性を得ることができるとともに、難燃性を向上させることができる。

また、上記のマグネシウム合金にZnをx原子%含有し、xが下記式(20)を満たすとよい。

$$(20) 0 < x \leq 3 \text{ (好ましくは } 1 \leq x \leq 3 \text{、さらに好ましくは } 1 \leq x \leq 2 \text{)}$$

上記のようにZnを含有させることにより、強度及び発火温度を向上させることができる。

(実施の形態2)

本発明の一態様は、溶質元素を高濃度に添加したマグネシウム合金であるMg-Al-Ca合金に第4元素を添加することで耐食性及び難燃性の少なくとも一方を向上させたものである。第4元素は、Mn、Zn、Zr、Ag、Y、Ndである。

本発明の一態様に係るマグネシウム合金は、Caをa原子%含有し、Alをb原子%含有し、Mn、Zn、Zr、Ag、Y及びNdからなる群から選択された少なくとも一つの元素を合計でk原子%含有し、残部がMgからなる組成を有し、C36型化合物である(Mg, Al)₂Caをc体積%含有し、aとbとcとkが下記式(1)~(4)及び(21)を満たし、(Mg, Al)₂Caが分散されており、前記少なくとも一つの元素は耐食性及び難燃性の少なくとも一方を向上させる元素である。なお、より好ましくは、aとbが下記式(1')及び(2')を満たすことであり、さらに好ましくは、aとbが下記式(3')を満たすことである。

$$(1) 3 \leq a \leq 7$$

$$(2) 4 \leq b \leq 12$$

$$(3) 1 \leq b/a \leq 3.0$$

$$(4) 10 \leq c \leq 35 \text{ (好ましくは } 10 \leq c \leq 30 \text{)}$$

$$(21) 0 < k \leq 0.3$$

$$(1') 4 \leq a \leq 6.5$$

$$(2') 7 \leq b \leq 11$$

10

20

30

40

50

(3') $11/7 \quad b/a \quad 12/5$

A1およびCaの含有量を上記式(1)及び(2)の範囲とした理由は実施の形態1と同様である。

上記のマグネシウム合金では、上述した範囲の含有量を有するA1とCaと前記少なくとも一つの元素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。つまり、上記の「残部がMgからなり」とは、残部がすべてMgからなる場合を意味するだけでなく、残部に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む場合も意味する。

上記の(Mg, Al)₂Caを含有させる理由も実施の形態1と同様である。また、(Mg, Al)₂Caは等軸晶である。また、(Mg, Al)₂Caの結晶粒のアスペクト比、Al₁₂Mg₁₇(相)の含有量、(Mg, Al)₂Caの結晶粒径、(Mg, Al)₂Caが分散された領域の体積分率は、実施の形態1と同様である。

マグネシウム合金中には、実施の形態1と同様に、化合物フリー領域と、化合物分散領域が存在する。

MgにCaを3原子%以上含有させることで、実施の形態1と同様にマグネシウム合金の発火温度を900以上にする事ができ、Mn、Zr、Ag、Y及びNdの少なくとも一つの元素を添加することで発火温度をさらに上昇させることができる。

また、上記のように、MgにCaを4原子%以上含有させることで、実施の形態1と同様にマグネシウム合金の発火温度を1090以上(沸点以上)にすることができる。

また、MgにMn及びZnの少なくとも一つの元素を添加することで耐食性を向上させることができる。

また、上記のマグネシウム合金において圧縮耐力をgとし、引張耐力をhとした場合のgとhの関係は、実施の形態1と同様である。

また、上記のマグネシウム合金に、YとNdを除く希土類元素、Si、Sc、Sn、Cu、Li、Be、Mo、Nb、及びWの群から選択された少なくとも一つの元素をi原子%含有し、iが下記式(9)を満たすとよい。これにより、高難燃性、高強度及び高延性を併せ持ちながら種々の特性を改善することができる。

(9) $0 < i \leq 3$

また、上記のマグネシウム合金に含有するAl₂O₃、Mg₂Si、SiC、MgO、及びCaOの群から選択された少なくとも一つの化合物中の金属原子の量は、実施の形態1と同様である。

本実施形態においても実施の形態1と同様の効果を得ることができる。

また、本実施の形態では、Mg-Al-Ca合金に第4元素としてMn、Zn、Zr、Ag、Y及びNdからなる群から選択された少なくとも一つの元素を添加することで耐食性及び難燃性の少なくとも一方を向上させることができる。詳細には、Mg-Al-Ca合金に第4元素としてMn、Zr、Ag、Y及びNdの少なくとも一つの元素を添加することで、第4元素を添加しないMg-Al-Ca合金に比べて発火温度を高くすることができる。またMg-Al-Ca合金に第4元素としてMn及びZnの少なくとも一つの元素を添加することで、第4元素を添加しないMg-Al-Ca合金に比べて耐食性を向上させることができる。

(実施の形態3)

本発明の一態様に係るマグネシウム合金の製造方法について説明する。

まず、溶解鑄造によってマグネシウム合金からなる鑄造物を作製する。このマグネシウム合金の組成は、実施の形態1または実施の形態2と同様である。この鑄造物は、実施の形態1または実施の形態2と同様に、Mg-Al-Ca三元系化合物を有しており、Al₁₂Mg₁₇を有していてもよい。

なお、溶解鑄造による鑄造時の冷却速度は1000K/秒以下であり、より好ましくは100K/秒以下である。

次に、硬質化合物であるMg-Al-Ca三元系化合物を有する鑄造物に塑性加工を行うことにより、Mg-Al-Ca三元系化合物を微細分散させることができ、その結果、

このマグネシウム合金は高い強度と比較的大きな延性を得ることができるとともに難燃性を向上させることができる。なお、塑性加工を行う際の相当ひずみは、2.2以上（押出比が9以上に相当）であることが好ましい。

上記の塑性加工の方法としては、例えば押出し、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加工などを用いることができる。

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

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。

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。

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。

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。

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、硬質化合物が微細に分散されているため、塑性加工を行う前に比べて、強度及び延性などの機械的特性を飛躍的に向上させることができる。

また、上記の塑性加工を行う前に、鑄造物に400 ~ 600 の温度で5分~24時間の熱処理を行ってもよい。この熱処理により延性を向上させることができる。

また、上記の塑性加工を行う前に、鑄造物に723 K ~ 773 Kの温度で0.5時間以上の熱処理を施すことで、高い0.2%引張耐力(YS)を保持しつつ、より延性を向上させることができる。

上記の塑性加工を行った後のマグネシウム合金中の(Mg, Al)₂Caの結晶粒径はeであり、eが下記式(6)を満たすとよい。このように結晶粒径を2 μm以下とすることにより、高強度なマグネシウム合金を得ることができる。

$$(6) \quad 1 \text{ nm} < e < 2 \text{ } \mu\text{m}$$

また、上記の塑性加工を行った後のマグネシウム合金に(Mg, Al)₂Caが分散された領域の体積分率はf%であり、fが下記式(7)を満たすとよく、fが下記式(7')を満たすとさらによい。

$$(7) \quad 35 < f < 65$$

$$(7') \quad 35 < f < 55$$

このように、マグネシウム合金中の(Mg, Al)₂Caが分散された領域の体積分率fが上記式(7)または(7')を満たすことにより、高強度を維持しつつ延性を向上させることができる。

また、上記の塑性加工を行った後のマグネシウム合金は、圧縮耐力をgとし、引張耐力をhとした場合、gとhが下記式(8)を満たすとよい。

$$(8) \quad 0.8 < g/h$$

また、上記の塑性加工を行った後に、マグネシウム合金に175 ~ 350 の温度で30分~150時間の熱処理を行うとよい。これにより、析出強化が起こり硬度値が上昇する。

また、上記の塑性加工を行った後に、マグネシウム合金に350 ~ 560 の温度で30分~12時間の溶体化処理を行うとよい。これにより、析出物形成に必要な溶質元素の母相への固溶が促進される。

10

20

30

40

50

また、上記の溶体化処理を行った後に、マグネシウム合金に175 ~ 350 の温度で30分 ~ 150時間の時効処理を行うとよい。これにより、析出強化が起こり硬度値が上昇する。

(実施の形態4)

本実施の形態によるマグネシウム合金は、実施の形態3と同様の方法によりMg - Al - Ca三元系化合物を有する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、この切削物をせん断が付加されるようにして固化したものである。固化の方法は、例えば、切削物を缶に詰め込み、缶の内形状と同一形状の棒状部材で押し込むことで、切削物にせん断が付加されて固化される方法を採用してもよい。

10

本実施の形態においても実施の形態3と同様の効果を得ることができる。

また、チップ形状の切削物を固化したマグネシウム合金は、切削および固化を行わないマグネシウム合金に比べてより高強度・高延性のマグネシウム合金とすることができる。

また、切削物を固化したマグネシウム合金に塑性加工を行ってもよい。

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、航空機用部品、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。

【実施例1】

【0008】

(試料の作製)

20

まず、Arガス雰囲気中で高周波誘導溶解によって、表1に示す組成のMg_{100-a-b}Ca_aAl_b合金(a:2.5~7.5at.%, b:2.5~12.5at.%)等のインゴット(鑄造材)を作製し、これらのインゴットから29×65mmの形状に切り出した押出ピレットを準備する。次いで、押出ピレットに表1に示す条件で押出加工を行う。押出加工は、押出比5, 7.5, 10、押出温度523K, 573K, 623K、押出速度2.5mm/秒で行った。

(鑄造押出材の機械的特性)

上記の押出加工を行ったMg_{100-a-b}Ca_aAl_b合金鑄造押出材等について室温にて引張試験及び圧縮試験を行った。その結果を表1、図1及び図2に示す。なお、図1及び図2における「*」は弾性域破断を示す。表1の引張特性におけるYSは0.2%引張耐力を示し、UTSは引張強さを示し、表1の圧縮特性におけるYSは0.2%圧縮耐力を示し、UTSは圧縮強さを示す。

30

【表 1】

合金組成 (at%)	押出条件		機械的特性					
	押出温度 (K)	押出比 括弧内は相当歪み	引張特性			圧縮特性		
			YS (MPa)	UTS (MPa)	Elongation (%)	YS (MPa)	UTS (MPa)	Elongation (%)
Mg87.5-Al10-Ca2.5	523	10 (2.3)	258	350	7.8			
Mg86.25-Al10-Ca3.75	523	10 (2.3)	282	342	2.8			
Mg85-Al10-Ca5	523	10 (2.3)	412	459	3.3	395	途中中断 (途中中断)	>10
		7.5 (2.01)	338	379	1.24			
		5 (1.61)	348	425	1.72			
Mg83.75-Al10-Ca6.25	523	10 (2.3)	460	495	3.3	441		5.6
Mg82.5-Al10-Ca7.5	523	10 (2.3)	弾性域破断	430	弾性域破断			
Mg95-Al2.5-Ca2.5	523	10 (2.3)	413	487	1.8			
Mg92.5-Al5-Ca2.5	523	10 (2.3)	305	437	3.5			
Mg90-Al7.5-Ca2.5	523	10 (2.3)	286	364	5.8			
Mg87.5-Al7.5-Ca5	523	10 (2.3)	423	447	1.2			
Mg83.75-Al11.25-Ca5	523	10 (2.3)	460	395	1.38			
Mg82.5-Al12.5-Ca5	523	10 (2.3)	305	377	5.6			
Mg85-Al8.75-Ca6.25	523	10 (2.3)	弾性域破断	415	弾性域破断			
Mg87.5-Ca4.5-Al8	523	10 (2.3)	357	431	1.8			
Mg87-Ca5-Al8	523	10 (2.3)	411	487	1.6			
Mg86.75-Ca5-Al8.25	523	10 (2.3)	373	415	0.9			
Mg86-Ca5-Al9	523	10 (2.3)	364	418	1			
Mg84-Ca8-Al8	523	10 (2.3)				押出不可		
	573	10 (2.3)				押出不可		
	523	10 (2.3)				押出不可		
	573	10 (2.3)				押出不可		
Mg83.85-Ca8-Al8-Mn0.15	623	10 (2.3)				押出不可		
	523	10 (2.3)				押出不可		
Mg85-Al8-Ca7	573	10 (2.3)	弾性域破断	-	弾性域破断			
Mg85-Al7.5-Ca7.5	523	10 (2.3)				押出不可		
	573	10 (2.3)	弾性域破断	-	弾性域破断			
Mg77.5-Al15-Ca7.5	523	10 (2.3)				押出不可		
	573	10 (2.3)	387	426	0.77			

10

20

30

40

図 1 に示す太線で囲んでハッチングをかけた第 1 の組成範囲は、Ca を a 原子% 含有し、Al を b 原子% 含有し、残部が Mg からなり、a と b が下記式 (1) ~ (3) を満たすマグネシウム合金を示している。

(1) $3 < a < 7$

(2) $4 < a < 5$ $b < 1.2$

50

(3) 1.2 b / a 3.0

図2に示す太線で囲んでハッチングをかけた第2の組成範囲は、上記のaとbが下記式(1')~(3')を満たすマグネシウム合金を示している。

(1') 4 a 6.5

(2') 7.5 b 11

(3') 11/7 b / a 12/5

図1及び図2には、Mg_{100-a-b}Ca_aAl_b合金鋳造押出材の0.2%引張耐力(MPa)および伸び(以下、と略)を三元系強度図として示す。図1及び図2では、 $\sigma_{0.2}$ が5%より大きいものを白丸で示し、 $\sigma_{0.2}$ が2%より大きく5%以下のものを灰色丸で示し、 ϵ が2%以下のものを黒丸で示した。

10

高強度及び高延性の機械的性質を示すマグネシウム合金を得るためには、図1に示す第1の組成範囲とすることが好ましく、図2に示す第2の組成範囲とすることがさらに好ましいことが確認された。また、図1及び図2に示すように、Al添加量が10原子%の合金群が高い強度と延性を示す事がわかる。

また、表1に示すように、圧縮耐力/引張耐力の比は0.8以上であることが確認された。

(鋳造押出材の組織観察)

図3には、上記のようにして作製した試料のうちMg₈₅Al₁₀Ca₅合金押出材の組織写真(SEM像)を示す。このMg₈₅Al₁₀Ca₅合金押出材では、(Mg, Al)₂Ca(C36型化合物)の効果的な分散が観察され、(Mg, Al)₂Caが高い体積分率で金属組織中に分散されたことが観察された。

20

上記のようにして作製した試料のうち図1に示す第1の組成範囲のMg_{100-a-b}Ca_aAl_b合金押出材のSEM像から(Mg, Al)₂Caが分散された領域の体積分率が35%以上65%以下であることが確認され、より優れた機械的性質(高強度及び高延性)を有するMg_{100-a-b}Ca_aAl_b合金押出材ではその体積分率が35%以上55%以下であることが確認された。

また、上記のようにして作製した試料のうち図1に示す第1の組成範囲のMg_{100-a-b}Ca_aAl_b合金押出材のSEM像から(Mg, Al)₂Caの分散度を観察した結果、その分散度はおおむね1個/ μm^2 以上であることが確認された。

また、上記のようにして作製した試料のうち図1に示す第1の組成範囲のMg_{100-a-b}Ca_aAl_b合金押出材のSEM像から(Mg, Al)₂Caの結晶粒のアスペクト比を観察した結果、そのアスペクト比はおおむね1であり、等軸晶であることが確認された。

30

また、上記のようにして作製した試料のうち図1に示す第1の組成範囲のMg_{100-a-b}Ca_aAl_b合金押出材のSEM像から(Mg, Al)₂Caの結晶粒径の上限は2 μm であることが確認された。

図4には、上記のようにして作製した試料のうちMg_{83.75}Al₁₀Ca_{6.25}合金押出材中の(Mg, Al)₂CaのTEM像および電子線回折図形を示す。

図4に示すように、(Mg, Al)₂Caの存在をTEMでも確認することができ、化合物が(Mg, Al)₂Caであることが確認された。

40

また、上記のようにして作製した試料のうち図1に示す第1の組成範囲のMg_{100-a-b}Ca_aAl_b合金押出材のTEM像からは(Mg, Al)₂Caの結晶粒径が10nm以下のものが多数観察され、その下限は1nmであることが確認された。

図5は、Mg_{100-a-b}Ca_aAl_b合金(a:2.5~7.5at.%、b:2.5~12.5at.%)合金押出材の形成相と機械的特性を示す図である。

図5によれば、図1に示す第1の組成範囲及び図2に示す第2の組成範囲において、(Mg, Al)₂Caが形成される範囲と、(Mg, Al)₂Ca及びAl₁₂Mg₁₇が形成される領域が存在することが確認された。

また、上記の形成相の測定によって、図1に示す第1の組成範囲の試料のマグネシウム合金は、(Mg, Al)₂Caが10体積%以上35体積%以下含有することを確認し、

50

$Al_{1.2}Mg_{1.7}$ を 0 体積% 以上 10 体積% 以下含有することを確認した。

図 6 は、 $Mg_{9.5-x}Al_xCa_5$ 合金押出材における機械的特性の Al 添加量依存性を示す図であり、横軸は Al 含有量 x を示し、縦軸は 0.2% 引張耐力 YS を示す。

図 6 に示すように、Al 添加量が 1.2 原子% を超えると 0.2% 引張耐力が急激に低下することが確認され、Al 添加量の上限は 1.2 原子% が好ましく、より好ましくは 1.1 原子% であることが分かった。

図 7 は、 $Mg_{9.0-x}Al_{1.0}Ca_x$ 合金押出材における機械的特性の Ca 添加量依存性を示す図であり、横軸は Ca 含有量 x を示し、縦軸は 0.2% 引張耐力 YS を示す。

図 7 に示すように、Ca 添加量が 3.75 原子% を超えると 0.2% 引張耐力が急激に上昇することが確認された。また、Ca 添加量が 6.25 原子% でもっとも高強度を示し、Ca を 7.5 原子% 以上添加すると延性を示さず、弾性限内で破断する事がわかった。従って、Ca 添加量の上限は 7 原子% とすることが好ましいことが確認された。

図 8 は、 $Mg_{9.0-x}Al_{1.0}Ca_x$ 合金押出材における組織変化の Ca 添加量依存性を示す図であり、横軸は Ca 含有量 x を示し、縦軸は化合物分散領域または化合物の体積分率を示す。

図 8 に示すように、「 \square 」で示す相 ($Al_{1.2}Mg_{1.7}$) は、鑄造状態で測定した結果、0 ~ 10% の範囲内にあることが分かり、「 \square 」で示す C36 型化合物 ($(Mg, Al)_2Ca$) は、鑄造状態で測定した結果、10 ~ 30% の範囲内にあることが分かり、「 \square 」で示す化合物分散領域 (C36 型化合物及び相の分散領域) の体積分率は、押出材で測定した結果、25 ~ 65% の範囲内にあることが分かる。なお、この化合物分散領域の体積分率は、 YS が 300 MPa 以下のマグネシウム合金を除くと、35 ~ 65% の範囲内にあることが好ましいといえる。

図 7 及び図 8 によれば、C36 型化合物の含有量の増加に伴い、0.2% 引張耐力が増加することが確認された。

図 9 は、 $Mg_{8.5}Al_{1.0}Ca_5$ 合金押出材における機械的特性の押出比依存性を示す図であり、横軸は押出比を示し、左の縦軸は引張強さ UTS 及び 0.2% 引張耐力 YS を示し、右の縦軸は伸び ϵ を示す。

図 9 に示すように、9 以上の押出比 (2.2 以上の相当ひずみ) によって押出加工することにより 2% 以上の伸びが得られることが確認された。

図 10 は、 $Mg_{8.5}Al_{1.0}Ca_5$ 合金鑄造材に 793 K の温度で 1 時間、0.5 時間、2 時間の熱処理を行った後、523 K の温度で押出比 10、押出速度 2.5 mm/秒で押出加工した押出材を室温引張試験にて機械的性質を評価した結果を示す図であり、横軸は熱処理時間を示し、左の縦軸は引張強さの UTS 及び 0.2% 引張耐力 YS を示し、右の縦軸は伸び ϵ を示す。

図 10 に示すように、塑性加工前に鑄造材に熱処理を施すことにより、飛躍的に伸びを向上させることができる。なお、5 分程度の熱処理を行えば、伸びの向上効果を実現できると予想される。

図 11 は、ASTM 規格による AZ91 合金に Ca を 0 ~ 3.1 原子% 含有させた合金材 (Ca-containing AZ91-based Alloys) 及び $Mg_{8.5}Al_{1.0}Ca_5$ 合金材における発火温度の Ca 添加量依存性を示す図であり、横軸は Ca 添加量を示し、縦軸は発火温度を示す。

図 11 の燃焼試験によれば、Ca 添加量が 3 原子% 以上になると発火温度が 1123 K (850 °C) 以上になることが分かり、Ca 添加量が 5 原子% 以上になると発火温度が 1363 K (1090 °C) 以上になる。

図 12 は、 $Mg_{10.0-x}Ca_x$ ($x = 0 \sim 5$) 合金材、 $Mg_{9.0-x}Al_{1.0}Ca_x$ ($x = 0 \sim 5$) 合金材、 $Mg_{8.9.5-x}Al_{1.0}Ca_xZn_{0.5}$ ($x = 0 \sim 5$) 合金材、 $Mg_{8.9-x}Al_{1.0}Ca_xZn_1$ ($x = 0 \sim 5$) 合金材、 $Mg_{8.8-x}Al_{1.0}Ca_xZn_2$ ($x = 0 \sim 5$) 合金材それぞれにおける発火温度の Ca 添加量依存性を示す図であり、横軸は Ca 添加量を示し、縦軸は発火温度を示す。

図 12 の燃焼試験によれば、Zn 添加量が増えると発火温度が高くなることが分かる。

10

20

30

40

50

図13は、 $Mg_{89-x}Al_{10}Ca_1Zn_x$ ($x = 0 \sim 2.0$)合金材、 $Mg_{88-x}Al_{10}Ca_2Zn_x$ ($x = 0 \sim 2.0$)合金材、 $Mg_{87-x}Al_{10}Ca_3Zn_x$ ($x = 0 \sim 2.0$)合金材、 $Mg_{86-x}Al_{10}Ca_4Zn_x$ ($x = 0 \sim 2.0$)合金材、 $Mg_{85-x}Al_{10}Ca_5Zn_x$ ($x = 0 \sim 2.0$)合金材それぞれにおける発火温度のZn添加量依存性を示す図であり、横軸はZn添加量を示し、縦軸は発火温度を示す。

図13の燃焼試験によれば、Ca添加量が増えると発火温度が高くなることが分かる。また、 $Mg_{83}Al_{10}Ca_5Zn_2$ 合金材では1380Kの発火温度を示した。そして、この $Mg_{83}Al_{10}Ca_5Zn_2$ 合金を表1に示す試料と同様の方法で作製し、その機械的特性を測定した結果、降伏応力が380MPaであることを確認した。

図14は、 $Mg_{85}Al_{10}Ca_5$ 合金を大気中で溶融した合金試料の表面皮膜の構造を示す写真及び皮膜の分析結果を示す図である。

図15は、図14に示す合金試料の表面皮膜を模式的に示す図である。

<不燃性発現メカニズム>

図14及び図15によれば、 $Mg_{85}Al_{10}Ca_5$ 合金の溶融時に形成される表面皮膜は三層構造であり、表層から、超微細粒CaO層、微細粒MgO層、粗大MgO層によって形成されていることが確認された。このように溶融時に、超微細粒CaO層を形成することによって、不燃性の発現に大きく寄与していることが示唆された。

(腐食試験)

表2に示す組成のマグネシウム合金に腐食試験を行った。腐食条件は、1wt% NaCl水溶液(初期pH = 6.8)に浸漬させ、腐食速度を測定した。その結果を表2に示す。

【表2】

腐食条件: 1wt% NaCl水溶液(初期pH = 6.8)浸漬

組成[at.%]	腐食速度[mm/year]
$Mg_{85}Ca_5Al_{10}$	2.85
$Mg_{90}Al_{10}$	6.04
$Mg_{95}Ca_5$	10.1
$Mg_{84.9}Al_{10}Ca_5Zn_{0.1}$	1.57
$Mg_{84.9}Al_{10}Ca_5Mn_{0.1}$	0.26
$Mg_{84.9}Al_{10}Ca_5Zr_{0.1}$	22.95
$Mg_{84.9}Al_{10}Ca_5Y_{0.1}$	9.012
$Mg_{84.9}Al_{10}Ca_5La_{0.1}$	4.78
$Mg_{84.9}Al_{10}Ca_5Ce_{0.1}$	11.44
$Mg_{84.9}Al_{10}Ca_5Nd_{0.1}$	22.2

表2によれば、MnおよびZnを微量添加した $Mg_{84.9}Al_{10}Ca_5Mn_{0.1}$ 合金および $Mg_{84.9}Al_{10}Ca_5Zn_{0.1}$ 合金が極めて高い耐食性を示した。

【実施例2】

【0009】

(試料の作製)

まず、Arガス雰囲気中で高周波誘導溶解によって、表3に示す組成の $Mg_{85}Al_{10}Ca_5$ 合金及び $Mg_{85-x}Al_{10}Ca_5X_x$ 合金(X: Mn, Zn, Zr, Ag, Y, La, Ce, Nd, Gd、x: 0.1~0.3at.%)のインゴット(鑄造材)を

作製し、これらのインゴットから 29 × 65 mm の形状に切り出した押出ビレットを準備する。次いで、押出ビレットに次の条件で押出加工を行う。押出加工は、押出比 10、押出温度 523 K、押出速度 2.5 mm / 秒で行った。

(鑄造押出材の第 4 元素添加による腐食性特性)

上記の押出加工を行った鑄造押出材に腐食試験を行った。詳細には、鑄造押出材を 1 wt % NaCl 中性水溶液 (pH = 6.8) に浸漬させ、腐食速度を測定した。その結果を表 3、図 16 及び図 17 に示す。図 16 は、表 3 に示すマグネシウム合金と腐食速度の関係を示す図である。図 17 は、 $Mg_{85-x}Al_{10}Ca_5Mn_x$ 合金 (x : 0 ~ 0.3 at. %) と腐食速度の関係を示す図である。

【表 3】

Mg₈₅Al₁₀Ca₅合金への第四元素添加：耐食性

腐食試験条件： 1 wt% NaCl 中性水溶液 pH = 6.8

	Additive Element, at%	Corrosion Rate (mm/year)
Mg ₈₅ Al ₁₀ Ca ₅	(Base alloy)	2.85
Mg _{85-x} Al ₁₀ Ca ₅ X _x	Mn0.1	0.26
	Mn0.3	0.084
	Zn0.1	1.57
	Zr0.1	22.94
	Ag0.1	6.28
	Y0.1	9.01
	La0.1	4.78
	Ce0.1	11.44
	Nd0.1	22.2
	Gd0.1	15.14

表 3 及び図 16 に示すように、Mn、Zn を 0.1 ~ 0.3 at. % 添加することで、マグネシウム合金の耐食性が向上することを確認できた。また、図 17 に示すように、Mn を 0.1 at. % 以上添加することで、マグネシウム合金の耐食性が向上することを確認できた。

(鑄造押出材の第 4 元素添加による不燃性特性)

上記の腐食試験を行った試料と同様の鑄造押出材を用いて不燃性特性の試験を行った。詳細には、表 4 に示す組成の鑄造押出材における発火温度を測定し、その結果を表 4、図 18 及び図 19 に示す。図 18 は、表 4 に示すマグネシウム合金と発火温度の関係を示す図である。図 19 は、 $Mg_{85-x}Al_{10}Ca_5Mn_x$ 合金 (x : 0 ~ 0.3 at. %) と発火温度の関係を示す図である。

【表 4】

Mg₈₅Al₁₀Ca₅合金への第四元素添加：不燃性

	Additive Element, at%	Ignition Temp. (K)
Mg ₈₅ Al ₁₀ Ca ₅	(Base alloy)	1305
Mg _{85-x} Al ₁₀ Ca ₅ X _x	Mn0.1	1432
	Mn0.3	1386
	Zn0.1	1253
	Zr0.1	1421
	Ag0.1	1390
	Y0.1	1386
	La0.1	1240
	Ce0.1	973
	Nd0.1	1377
	Gd0.1	1242

10

20

表 4 及び図 1 8 に示すように、Mn、Zr、Ag、Y、Nd を 0.1 ~ 0.3 at.% 添加することで、マグネシウム合金の発火温度が上昇することを確認できた。また、図 1 9 に示すように、Mn を 0.1 at.% 添加することで、マグネシウム合金の発火温度が十分に上昇することを確認できた。

また、上記の腐食試験及び発火温度測定の結果から Mn を添加することで耐食性と不燃性を同時に向上させることができることを確認した。

(鑄造押出材の機械的特性)

上記の腐食試験を行った試料と同様の方法で作製した表 5 に示す組成の Mg₈₅Al₁₀Ca₅合金及び Mg_{85-x}Al₁₀Ca₅X_x合金 (X : Mn, Zn, Zr, Ag, Y, La, Ce, Nd, Gd、x : 0.1 ~ 0.3 at.%) の鑄造押出材について室温にて引張試験を行った。その結果を表 5 及び図 2 0 に示す。図 2 0 は、上記の鑄造押出材の機械的特性を示す図である。なお、表 5 における TYS は 0.2 % 引張耐力を示し、UTS は引張強さを示す。また図 2 0 に示す YS は 0.2 % 引張耐力を示し、UTS は引張強さを示し、E1 は伸びを示す。

30

【表 5】

Mg₈₅Al₁₀Ca₅合金への第四元素添加：機械的特性

押出条件：押出温度523 K, 押出比R10, 押出ラム速度2.5 mm/s

	Additive Element, at%	TYS (MPa)	UTS (MPa)	Elongation (%)
Mg ₈₅ Al ₁₀ Ca ₅	(Base alloy)	412	459	3.3
Mg _{85-x} Al ₁₀ Ca ₅ X _x	Mn0.1	366	428	1.9
	Mn0.3	374	454	1.4
	Zn0.1	377	461	1.6
	Zr0.1	338	382	1
	Ag0.1	395	473	2.2
	Ag0.3	410	461	1.0
	Y0.1	415	489	1.3
	La0.1	362	422	3.3
	Ce0.1	365	419	1.7
	Nd0.1	381	438	2.1
	Gd0.1	378	428	1.8
	Gd0.3	354	398	1.9

10

20

表 5 及び図 2 0 に示すように、M n、Z n、Z r、A g、Y、L a、C e、N d、G d を添加すると強度または延性が低下した。

上記の腐食試験、発火温度測定及び引張試験の結果から次のことが確認できた。M n を添加することで耐食性及び不燃性を向上させることができるが、強度と延性が少し低下する。また Z n を添加することで耐食性を向上させることができるが、強度と延性が少し低下する。また Z r、A g、Y、N d を添加することで不燃性を向上させることができるが、強度及び延性の少なくとも一方が少し低下する。

30

(M g ₈₅ A l ₁₀ C a ₅ 鋳造押出材の押出前熱処理の効果)

上記の腐食試験を行った試料と同様の方法で M g ₈₅ A l ₁₀ C a ₅ 合金の押出ビレットを準備し、その押出ビレットに表 5 に示す温度条件及び処理時間の熱処理を行う。次いで、その押出ビレットに次の条件で押出加工を行う。押出加工は、押出比 1 0、押出温度 5 2 3 K、押出速度 2 . 5 m m / 秒で行った。

上記の押出加工を行った M g ₈₅ A l ₁₀ C a ₅ 合金鋳造押出材について室温にて引張試験を行った。その結果を表 6 及び図 2 1 に示す。図 2 1 は、M g ₈₅ A l ₁₀ C a ₅ 鋳造押出材を室温引張試験にて機械的性質を評価した結果を示す図であり、横軸は熱処理時間を示し、左の縦軸は引張強さ (U T S) 及び 0 . 2 % 引張耐力 (Y S) _{0.2} を示し、右の縦軸は伸びを示す。

40

【表 6】

Mg₈₅Al₁₀Ca₅合金への押出前熱処理の効果：延性向上

	Heat-treatment Temperature (K)	Heat-treatment Time (h)	TYS (MPa)	UTS (MPa)	Elongation (%)
Mg ₈₅ Al ₁₀ Ca ₅	673	0.5	394	448	2.4
		1	397	446	2.6
	723	0.5	376	411	4.9
		1	426	468	4.8
		10	281	328	10.1
		24	283	333	9.3
	773	0.5	340	411	3.8
		1	287	336	11.1
		10	286	336	8.3
		24	314	340	4.4

10

20

30

40

50

表 6 及び図 2 1 に示すように、押出加工前に 7 2 3 K ~ 7 7 3 K の温度範囲で 0 . 5 時間以上の熱処理を鋳造材に施すことで、2 8 0 M P a 以上の Y S を保持したまま、1 0 % 以上の延性が発現することを確認できた。

【実施例 3】

【0 0 1 0】

(試料の作製)

まず、Ar ガス雰囲気中で高周波誘導溶解によって、表 7 に示す組成のインゴット (鋳造材) を作製し、これらのインゴットから 2 9 × 6 5 m m の形状に切り出した押出ビレットを準備する。次いで、押出ビレットに次の条件で押出加工を行う。押出加工は、押出比 1 0、押出温度 5 2 3 K、押出ラム速度 2 . 5 m m / 秒で行った。

(鋳造押出材の機械的特性)

上記の押出加工を行った鋳造押出材について室温にて引張試験を行った。その結果を表 7 及び図 2 2 に示す。図 2 2 に示すグラフの縦軸の「Yield strength」は降伏強度 (0 . 2 % 引張耐力) を示し、「Elongation」は伸びを示し、図 2 2 に示すグラフの横軸は Mn 含有量を示す。

【表 7】

組成	降伏強度	最大強度	伸び
	[MPa]	[MPa]	[%]
Mg ₈₅ Al ₁₀ Ca ₅	412	459	3.3
Mg _{84.95} Al ₁₀ Ca ₅ Mn _{0.05}	414	474	2.23
Mg _{84.9} Al ₁₀ Ca ₅ Mn _{0.1}	415	477	2.03
Mg _{84.8} Al ₁₀ Ca ₅ Mn _{0.2}	409	478	2.09
Mg _{84.7} Al ₁₀ Ca ₅ Mn _{0.3}	420	475	1.42

図 2 2 及び表 7 に示すように、Mg - Al - Ca 合金に Mn を添加すると、降伏強度はあまり変化しないが、最大強度を上昇させることができることが確認された。但し、延性は低下する。

(腐食試験)

表 8 に示す組成のマグネシウム合金に腐食試験 1 を行った。腐食試験 1 の条件は、1 wt % NaCl 中性水溶液 (初期 pH = 6.8) に浸漬させ、腐食速度を測定した。その結果を表 8 及び図 2.3 に示す。なお、表 8 に示す組成のマグネシウム合金は表 7 に示すマグネシウム合金と同じものであり、試料の作製方法も同様である。

【表 8】

組成	腐食速度 [mm/year]
Mg ₈₅ Al ₁₀ Ca ₅	2.85
Mg _{84.95} Al ₁₀ Ca ₅ Mn _{0.05}	0.17
Mg _{84.9} Al ₁₀ Ca ₅ Mn _{0.1}	0.2
Mg _{84.8} Al ₁₀ Ca ₅ Mn _{0.2}	0.27
Mg _{84.7} Al ₁₀ Ca ₅ Mn _{0.3}	0.39

10

図 2.3 及び表 8 によれば、Mg-Al-Ca 合金に Mn を添加すると、耐食性が向上することが確認された。

20

図 2.4 は、表 8 に示す組成のマグネシウム合金に交流インピーダンス測定による腐食試験 2 を行った結果を示す図である。この腐食試験 2 の試験方法は次のとおりである。

298 K の恒温浴槽中に 500 ml ビーカーに 1 wt % NaCl 中性水溶液 (初期 pH = 6.8) 400 ml を入れ、この水溶液に試料を浸漬させ、5 分後に振幅 5 mV, 周波数 10 mHz ~ 100 kHz にて交流インピーダンス測定を行った。

図 2.4 に示す交流インピーダンス測定結果によれば、Mn 添加合金に形成される腐食皮膜は高いインピーダンス特性を有することが確認された。

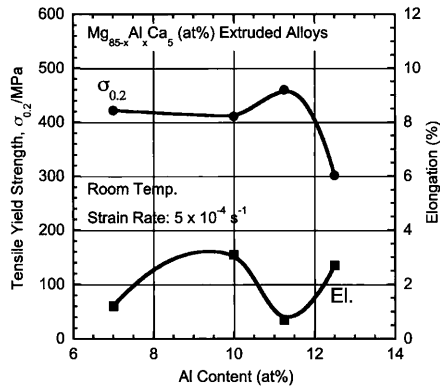
図 2.5 (A) は、Mg₈₅Al₁₀Ca₅ 合金を 1 wt % NaCl 中性水溶液 (初期 pH = 6.8) に 0.5 時間浸漬させた後にグロー放電発光分光分析による腐食皮膜の化学組成を分析した結果を示す図である。図 2.5 (B) は、Mg_{84.7}Al₁₀Ca₅Mn_{0.3} 合金を 1 wt % NaCl 中性水溶液 (初期 pH = 6.8) に 0.5 時間浸漬させた後にグロー放電発光分光分析による腐食皮膜の化学組成を分析した結果を示す図である。なお、Mg₈₅Al₁₀Ca₅ 合金及び Mg_{84.7}Al₁₀Ca₅Mn_{0.3} 合金は表 7 に示す対応する組成のマグネシウム合金と同じものであり、試料の作製方法も同様である。

30

図 2.5 によれば、Mn は皮膜最表面に濃化していることが確認され、Mn 添加による皮膜改質効果が認められた。

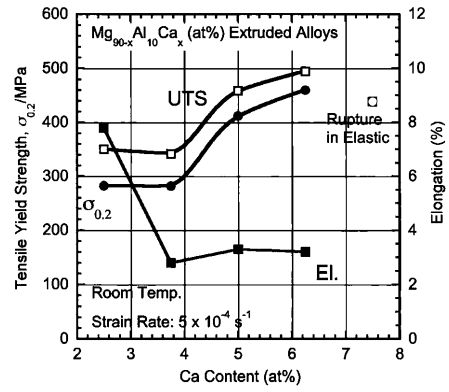
【 図 6 】

図 6



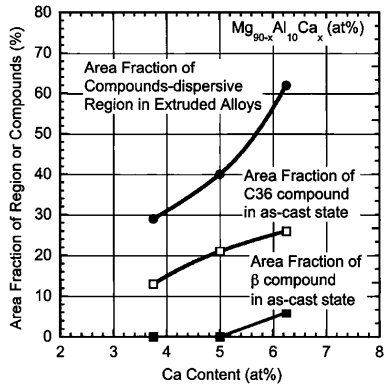
【 図 7 】

図 7



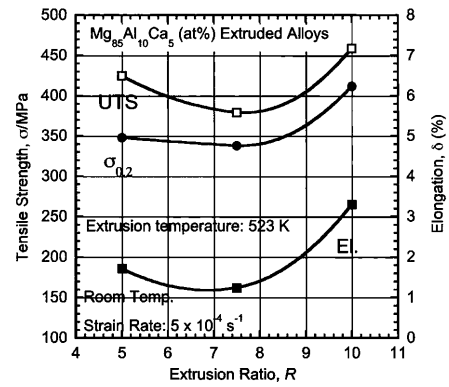
【 図 8 】

図 8



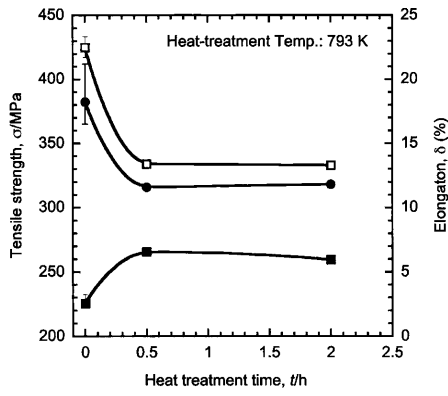
【 図 9 】

図 9



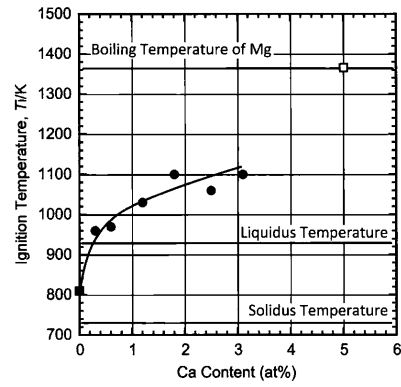
【 10 】

10



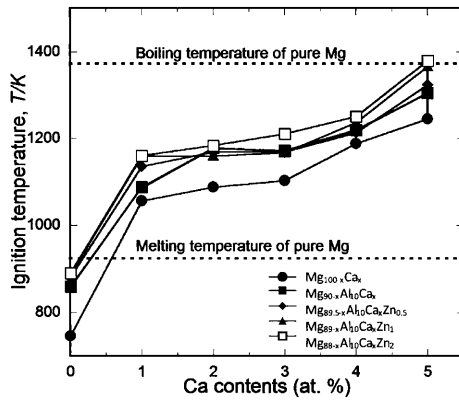
【 11 】

11



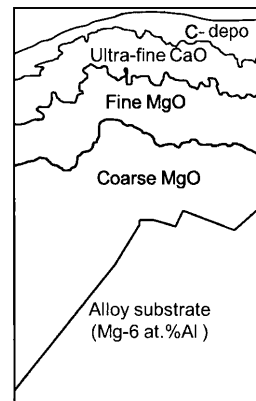
【 12 】

12



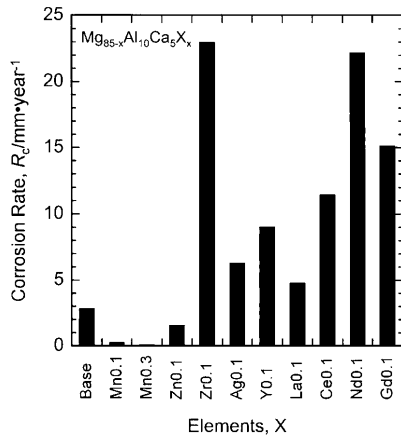
【 15 】

15



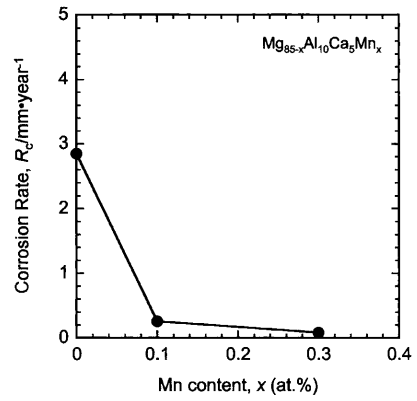
【 図 16 】

図 16



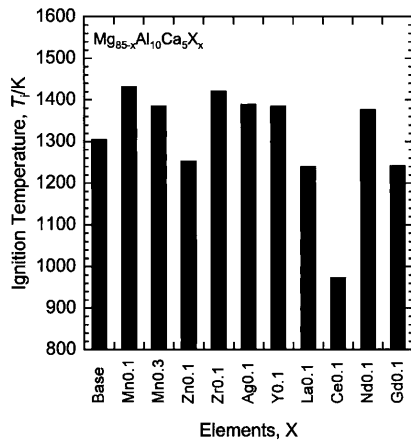
【 図 17 】

図 17



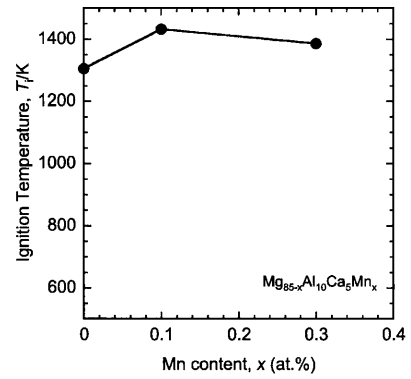
【 図 18 】

図 18



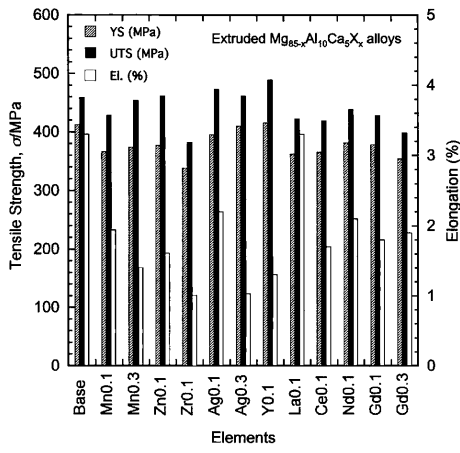
【 図 19 】

図 19



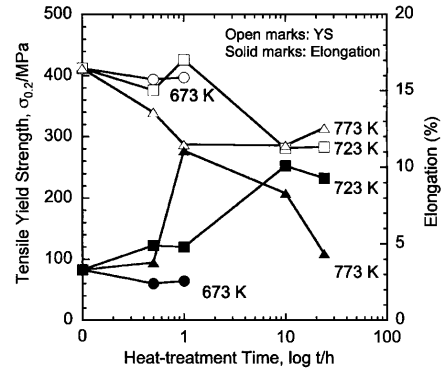
【 20 】

20



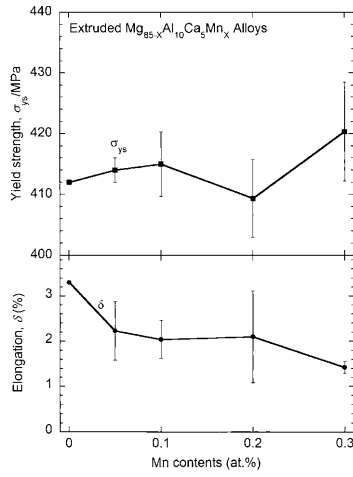
【 21 】

21



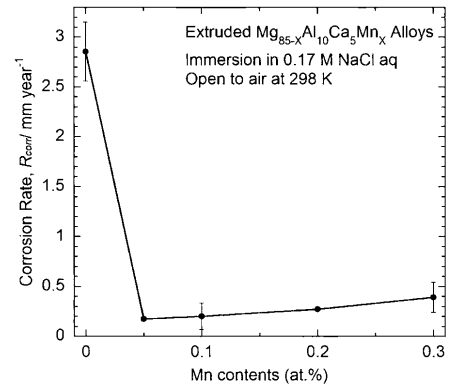
【 22 】

22



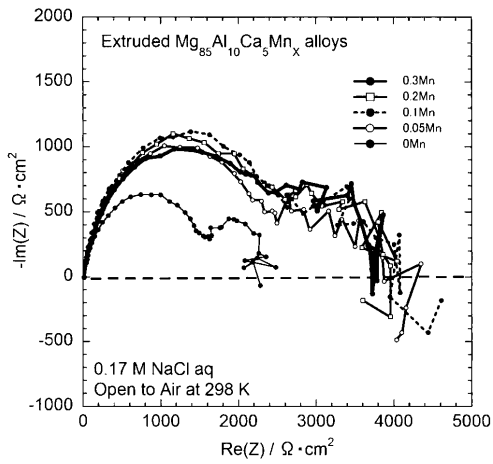
【 23 】

23



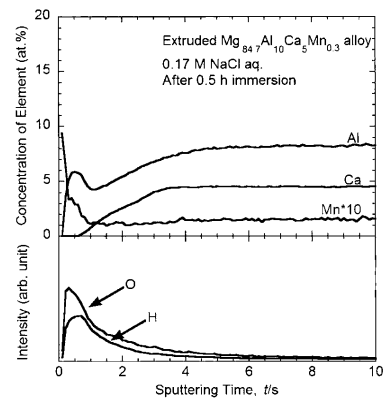
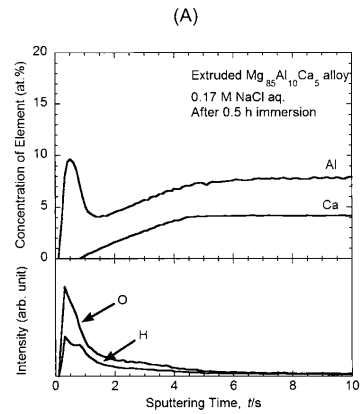
【 図 2 4 】

図 24



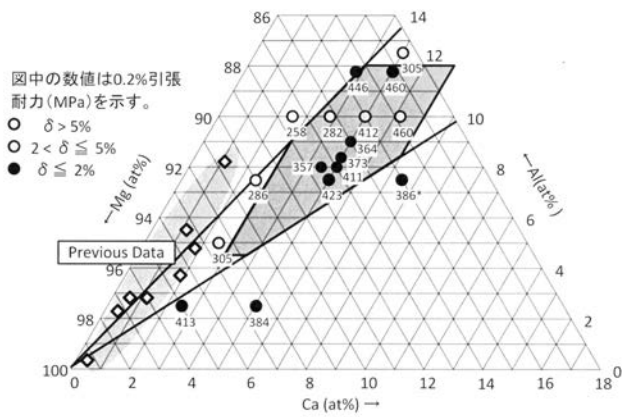
【 図 2 5 】

図 25



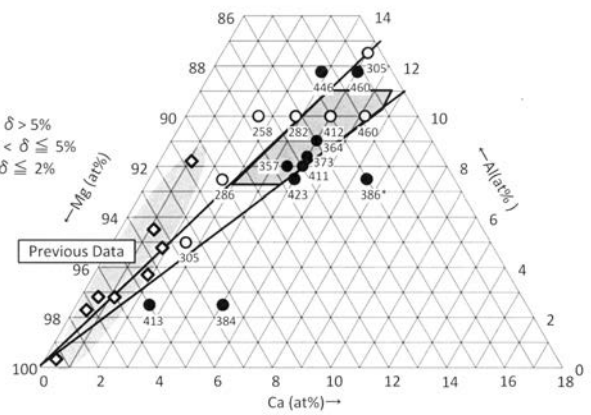
【 図 1 】

図 1



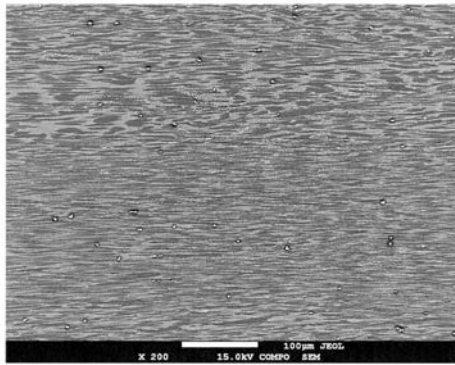
【 図 2 】

図 2



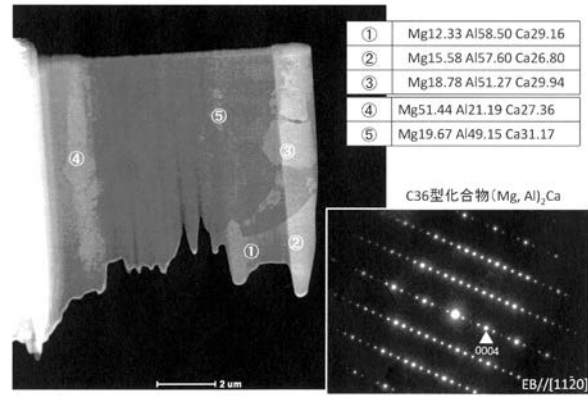
【 図 3 】

図 3



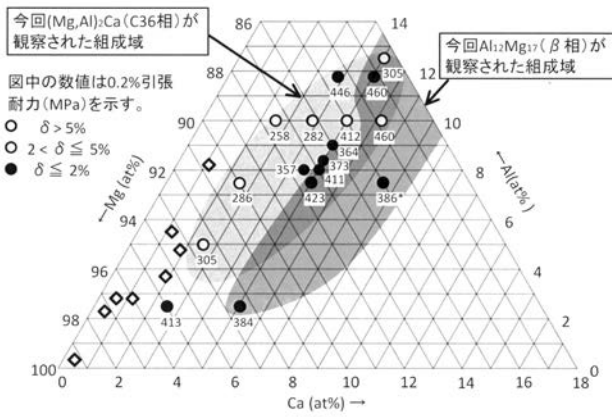
【 図 4 】

図 4



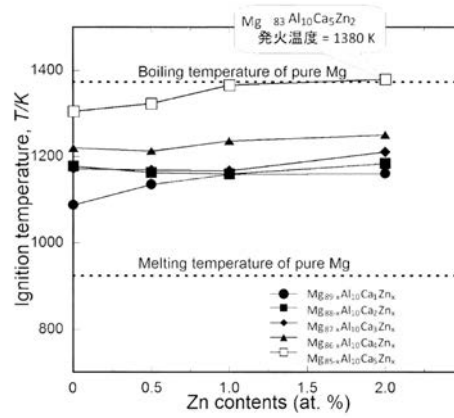
【 図 5 】

図 5



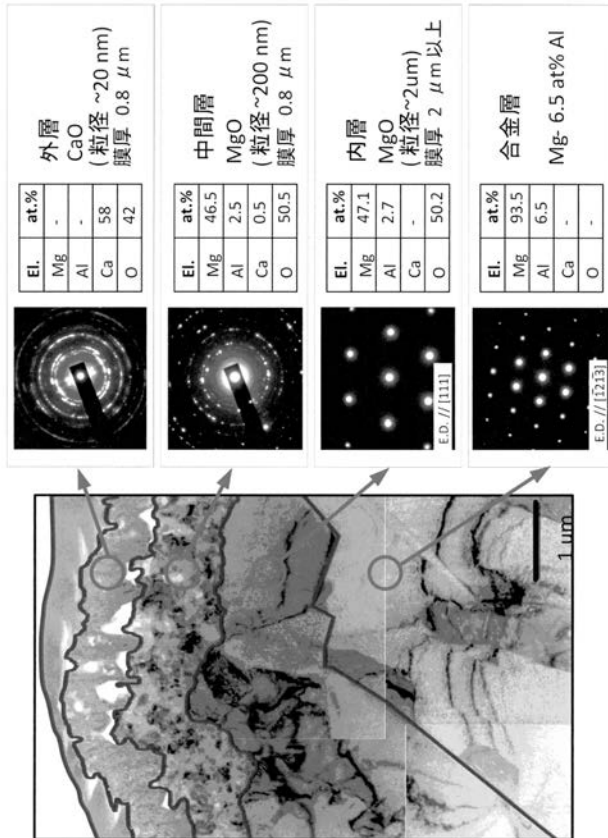
【 図 1 3 】

図 13



【 図 1 4 】

図 14



【 手続補正書 】

【 提出日 】平成27年7月24日 (2015.7.24)

【 手続補正 1 】

【 補正対象書類名 】特許請求の範囲

【 補正対象項目名 】全文

【 補正方法 】変更

【 補正の内容 】

【 特許請求の範囲 】

【 請求項 1 】

C a を a 原子% 含有し、A l を b 原子% 含有し、Z r、A g、Y 及び N d からなる群から選択された少なくとも一つの元素を合計で k 原子% 含有し、残部が M g からなる組成を有し、

(M g , A l)₂ C a を c 体積% 含有し、

a と b と c と k が下記式 (1) ~ (4) 及び (2 1) を満たし、

前記 (M g , A l)₂ C a が分散されており、

前記少なくとも一つの元素は耐食性及び難燃性の少なくとも一方を向上させる元素であることを特徴とするマグネシウム合金。

(1) 3 a 7

(2) 4 . 5 b 1 2

(3) 1 . 2 b / a 3 . 0

(4) 1 0 c 3 5

(2 1) 0 < k 0 . 3

【 請求項 2 】

C a を a 原子% 含有し、A l を b 原子% 含有し、Z r、A g、Y 及び N d からなる群から選択された少なくとも一つの元素を合計で k 原子% 含有し、残部が M g からなる組成を

有し、

(Mg, Al)₂Caをc体積%含有し、

aとbとcとkが下記式(1)~(4)及び(21)を満たし、

前記(Mg, Al)₂Caが分散されており、

前記少なくとも一つの元素は耐食性及び難燃性の少なくとも一方を向上させる元素であることを特徴とするマグネシウム合金。

$$(1) \quad 3 \leq a \leq 7$$

$$(2) \quad 8 \leq b \leq 12$$

$$(3) \quad 1.2 \leq b/a \leq 3.0$$

$$(4) \quad 10 \leq c \leq 35$$

$$(21) \quad 0 < k \leq 0.3$$

【請求項3】

請求項1または2において、

前記マグネシウム合金にZnをx原子%含有し、xが下記式(20)を満たすことを特徴とするマグネシウム合金。

$$(20) \quad 0 < x \leq 3$$

【請求項4】

請求項1乃至3のいずれか一項において、

前記マグネシウム合金はAl₁₋₂Mg₁₋₇をd体積%含有し、dが下記式(6)を満たすことを特徴とするマグネシウム合金。

$$(5) \quad 0 < d \leq 10$$

【請求項5】

(削除)

【請求項6】

請求項1乃至4のいずれか一項において、

前記(Mg, Al)₂Caが分散された領域の体積分率はf%であり、fが下記式(7)を満たすことを特徴とするマグネシウム合金。

$$(7) \quad 35 \leq f \leq 65$$

【請求項7】

請求項1乃至4、6のいずれか一項において、

前記マグネシウム合金の発火温度は850以上であることを特徴とするマグネシウム合金。

【請求項8】

請求項1乃至4、6、7のいずれか一項において、

前記aとbが下記式(1')及び(2')を満たすことを特徴とするマグネシウム合金。

$$(1') \quad 4 \leq a \leq 6.5$$

$$(2') \quad 7.5 \leq b \leq 11$$

【請求項9】

請求項8において、

前記aとbが下記式(3')を満たすことを特徴とするマグネシウム合金。

$$(3') \quad 11/7 \leq b/a \leq 12/5$$

【請求項10】

請求項8または9において、

前記マグネシウム合金の発火温度は1090以上であることを特徴とするマグネシウム合金。

【請求項11】

請求項1乃至4、6乃至10のいずれか一項において、

前記マグネシウム合金は、圧縮耐力をgとし、引張耐力をhとした場合、gとhが下記式(8)を満たすことを特徴とするマグネシウム合金。

(8) 0.8 g/h

【請求項12】

請求項1乃至4、6乃至11のいずれか一項において、

前記マグネシウム合金に、YとNdを除く希土類元素、Si、Sc、Sn、Cu、Li、Be、Mo、Nb、及びWの群から選択された少なくとも一つの元素をi原子%含有し、iが下記式(9)を満たすことを特徴とするマグネシウム合金。

(9) $0 < i \leq 0.3$

【請求項13】

請求項1乃至4、6乃至12のいずれか一項において、

前記マグネシウム合金に Al_2O_3 、 Mg_2Si 、SiC、MgO、及びCaOの群から選択された少なくとも一つの化合物を、化合物中の金属原子の量としてj原子%含有し、jが下記式(10)を満たすことを特徴とするマグネシウム合金。

(10) $0 < j \leq 5$

【請求項14】

Caをa原子%含有し、Alをb原子%含有し、Zn、Zr、Ag、Y及びNdからなる群から選択された少なくとも一つの元素を合計でk原子%含有し、残部がMgからなる組成を有し、 $(\text{Mg}, \text{Al})_2\text{Ca}$ をc体積%含有し、aとbとcが下記式(1)~(4)及び(21)を満たす鋳造物を鋳造法によって形成し、

前記鋳造物に塑性加工を行うマグネシウム合金の製造方法であり、

前記少なくとも一つの元素は耐食性及び難燃性の少なくとも一方を向上させる元素であることを特徴とするマグネシウム合金の製造方法。

(1) $3 \leq a \leq 7$

(2) $4 \leq b \leq 12$

(3) $1 \leq b/a \leq 3.0$

(4) $10 \leq c \leq 35$

(21) $0 < k \leq 0.3$

【請求項15】

Caをa原子%含有し、Alをb原子%含有し、Zn、Zr、Ag、Y及びNdからなる群から選択された少なくとも一つの元素を合計でk原子%含有し、残部がMgからなる組成を有し、 $(\text{Mg}, \text{Al})_2\text{Ca}$ をc体積%含有し、aとbとcが下記式(1)~(4)及び(21)を満たす鋳造物を鋳造法によって形成し、

前記鋳造物に塑性加工を行うマグネシウム合金の製造方法であり、

前記少なくとも一つの元素は耐食性及び難燃性の少なくとも一方を向上させる元素であることを特徴とするマグネシウム合金の製造方法。

(1) $3 \leq a \leq 7$

(2) $8 \leq b \leq 12$

(3) $1 \leq b/a \leq 3.0$

(4) $10 \leq c \leq 30$

(21) $0 < k \leq 0.3$

【請求項16】

Caをa原子%含有し、Alをb原子%含有し、Zn、Zr、Ag、Y及びNdからなる群から選択された少なくとも一つの元素を合計でk原子%含有し、Znをx原子%含有し、残部がMgからなる組成を有し、aとbが下記式(1)~(3)、(20)及び(21)を満たす鋳造物を鋳造法によって形成し、

前記鋳造物に塑性加工を行うマグネシウム合金の製造方法であり、

前記鋳造物は $(\text{Mg}, \text{Al})_2\text{Ca}$ をc体積%含有し、cが下記式(4)を満たし、

前記少なくとも一つの元素は耐食性及び難燃性の少なくとも一方を向上させる元素であることを特徴とするマグネシウム合金の製造方法。

(1) $3 \leq a \leq 7$

(2) $4 \leq b \leq 12$

(3) 1 . 2 b / a 3 . 0

(4) 1 0 c 3 5

(2 0) 0 < x 3

(2 1) 0 < k 0 . 3

【請求項 1 7】

(削除)

【請求項 1 8】

(削除)

【請求項 1 9】

請求項 1 4 乃至 1 6 のいずれか一項において、

前記鑄造物は $Al_{1.2}Mg_{1.7}$ を d 体積 % 含有し、d が下記式 (5) を満たすことを特徴とするマグネシウム合金の製造方法。

(5) $0 < d < 10$

【請求項 2 0】

請求項 1 4 乃至 1 6、1 9 のいずれか一項において、

前記鑄造物を形成する際の冷却速度は、1 0 0 0 K / 秒以下であ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 2 1】

請求項 1 4 乃至 1 6、1 9、2 0 のいずれか一項において、

前記塑性加工を行う際の相当ひずみは、2 . 2 以上であ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 2 2】

請求項 1 4 乃至 1 6、1 9 乃至 2 1 のいずれか一項において、

前記塑性加工を行う前に、前記鑄造物に 4 0 0 ~ 6 0 0 の温度で 5 分 ~ 2 4 時間の熱処理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 2 3】

請求項 1 4 乃至 1 6 のいずれか一項において、

前記塑性加工を行う前に、前記鑄造物に 7 2 3 K ~ 7 7 3 K の温度で 0 . 5 時間以上の熱処理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 2 4】

請求項 1 4 乃至 1 6、1 9 乃至 2 3 のいずれか一項において、

前記 a と b が下記式 (1 ') 及び (2 ') を満たすことを特徴とするマグネシウム合金の製造方法。

(1 ') $4 < a < 6 . 5$

(2 ') $7 . 5 < b < 11$

【請求項 2 5】

請求項 2 4 において、

前記 a と b が下記式 (3 ') を満たすことを特徴とするマグネシウム合金の製造方法。

(3 ') $11 / 7 < b / a < 12 / 5$

【請求項 2 6】

(削除)

【請求項 2 7】

請求項 1 4 乃至 1 6、1 9 乃至 2 5 のいずれか一項において、

前記塑性加工を行った後の前記 (Mg, Al)₂Ca が分散された領域の体積分率は f % であり、f が下記式 (7) を満たすことを特徴とするマグネシウム合金の製造方法。

(7) $35 < f < 65$

【請求項 2 8】

請求項 1 4 乃至 1 6、1 9 乃至 2 5、2 7 のいずれか一項において、

前記塑性加工を行った後に、前記マグネシウム合金に熱処理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 29】

請求項 14 乃至 16、19 乃至 25、27 のいずれか一項において、
前記塑性加工を行った後に、前記マグネシウム合金に溶体化処理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 30】

請求項 29 において、
前記溶体化処理を行った後に、前記マグネシウム合金に時効処理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 31】

請求項 14 乃至 16、19 乃至 25、27 乃至 30 のいずれか一項において、
前記マグネシウム合金は、圧縮耐力を g とし、引張耐力を h とした場合、 g と h が下記式 (8) を満たすことを特徴とするマグネシウム合金。

$$(8) \quad 0.8 \leq g/h$$

【請求項 32】

請求項 14 乃至 16、19 乃至 25、27 乃至 31 のいずれか一項において、
前記鑄造物に、Y と Nd を除く希土類元素、Si、Sc、Sn、Cu、Li、Be、Mo、Nb、及び W の群から選択された少なくとも一つの元素を i 原子% 含有し、 i が下記式 (9) を満たすことを特徴とするマグネシウム合金の製造方法。

$$(9) \quad 0 < i \leq 0.3$$

【請求項 33】

請求項 14 乃至 16、19 乃至 25、27 乃至 32 のいずれか一項において、
前記鑄造物に Al_2O_3 、 Mg_2Si 、 SiC 、 MgO 、及び CaO の群から選択された少なくとも一つの化合物を、化合物中の金属原子の量として j 原子% 含有し、 j が下記式 (10) を満たすことを特徴とするマグネシウム合金の製造方法。

$$(10) \quad 0 < j \leq 5$$

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2014/078676
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C22C23/02(2006.01)i, C22F1/06(2006.01)i, C22F1/00(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) C22C23/00-23/06 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 1996-2015 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2015 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2015 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.
X	WO 2012/057329 A1 (Sanden Corp., Nagaoka University of Technology), 03 May 2012 (03.05.2012), paragraphs [0007], [0009], [0015] to [0038]; claims 1 to 10; table 1, examples 5 to 7 & US 2013/0213528 A1 & EP 2631312 A1 & CN 103180472 A & KR 10-2013-0101100 A	1-2, 4-8, 10-11, 13-24, 26-31, 33 3, 9, 12, 25, 29-30, 32
Y	JP 2010-242146 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc., Toyota Motor Corp.), 28 October 2010 (28.10.2010), claims 1 to 13; paragraphs [0035] to [0078] (Family: none)	1-28, 31-33 3, 12, 29-30, 32
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 09 January 2015 (09.01.15)		Date of mailing of the international search report 20 January 2015 (20.01.15)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/078676

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2007-197796 A (Aisin Seiki Co., Ltd., Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc., Toyota Motor Corp.), 09 August 2007 (09.08.2007), claims 1 to 3; paragraphs [0015] to [0019]; fig. 1 & US 2007/0178006 A1 & EP 1816223 A1 & CN 101033519 A	9,25
A	JP 2012-82474 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 26 April 2012 (26.04.2012), paragraph [0016] & US 2013/0209195 A1 & DE 112011103441 T5 & TW 201237187 A & CN 103180473 A	1-33
A	JP 52-24111 A (Director General of Institute for Materials Research, Tohoku University), 23 February 1977 (23.02.1977), claims 1 to 3 (Family: none)	1-33
P,A	WO 2013/157653 A1 (National University Corporation Kumamoto University), 24 October 2013 (24.10.2013), entire text; all drawings (Family: none)	1-33

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 4 / 0 7 8 6 7 6	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C22C23/02(2006.01)i, C22F1/06(2006.01)i, C22F1/00(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. C22C23/00-23/06			
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 1971-2015年 日本国実用新案登録公報 1996-2015年 日本国登録実用新案公報 1994-2015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	
X Y	WO 2012/057329 A1 (サンデン株式会社、国立大学法人長岡技術科学 大学) 2012.05.03, [0007]、[0009]、[0015] - [0 038]、[請求項1] - [請求項10]、[表1]の実施例5-7 & US 2013/0213528 A1 & EP 2631312 A1 & CN 103180472 A & KR 10-2013-0101100 A	1-2, 4-8, 10-11, 13-24, 26-31, 33 3, 9, 12, 25, 29-30, 32	
X Y	JP 2010-242146 A (株式会社豊田中央研究所、トヨタ自動車株式会 社) 2010.10.28, 【請求項1】 - 【請求項13】、【0035】 - 【0 078】 (ファミリーなし)	1-28, 31-33 3, 12, 29-30, 32	
☐ 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 09.01.2015		国際調査報告の発送日 20.01.2015	
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) 佐藤 陽一	4 K 5 2 7 6
		電話番号 03-3581-1101 内線 3435	

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 4 / 0 7 8 6 7 6
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
Y	JP 2007-197796 A (アイシン精機株式会社、株式会社豊田中央研究所、トヨタ自動車株式会社) 2007.08.09, 【請求項1】 - 【請求項3】、【0015】 - 【0019】、【図1】 & US 2007/0178006 A1 & EP 1816223 A1 & CN 101033519 A	9, 25
A	JP 2012-82474 A (住友電気工業株式会社) 2012.04.26, 【0016】 & US 2013/0209195 A1 & DE 112011103441 T5 & TW 201237187 A & CN 103180473 A	1-33
A	JP 52-24111 A (東北大学金属材料研究所長) 1977.02.23, 特許請求の範囲1-3 (ファミリーなし)	1-33
P, A	WO 2013/157653 A1 (国立大学法人熊本大学) 2013.10.24, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-33

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
	C 2 2 F 1/00	6 8 2
	C 2 2 F 1/00	6 8 1
	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 2 A
	C 2 2 F 1/00	6 0 2
	C 2 2 F 1/00	6 0 4
	C 2 2 F 1/00	6 3 0 A
	C 2 2 F 1/00	6 3 0 K
	C 2 2 F 1/00	6 1 2
	C 2 2 F 1/00	6 2 4
	C 2 2 F 1/00	6 2 3
	C 2 2 F 1/00	6 9 4 B
	C 2 2 F 1/00	6 9 4 A
	C 2 2 F 1/00	6 8 3
	C 2 2 F 1/00	6 5 1 B
	C 2 2 F 1/00	6 9 4 Z

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, 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, 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

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。