

(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2009-7676

(P2009-7676A)

(43) 公開日 平成21年1月15日(2009.1.15)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C 2 2 C 23/00 (2006.01)</b>	C 2 2 C 23/00	
<b>C 2 2 C 23/02 (2006.01)</b>	C 2 2 C 23/02	
<b>B 2 2 D 21/04 (2006.01)</b>	B 2 2 D 21/04	B
<b>B 2 2 D 27/20 (2006.01)</b>	B 2 2 D 27/20	B

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2008-196041 (P2008-196041)	(71) 出願人	000003218 株式会社豊田自動織機
(22) 出願日	平成20年7月30日 (2008. 7. 30)		愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地
(62) 分割の表示	特願2003-24095 (P2003-24095) の分割	(74) 代理人	100081776 弁理士 大川 宏
原出願日	平成15年1月31日 (2003. 1. 31)	(72) 発明者	谷澤 元治 愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会 社豊田自動織機内
		(72) 発明者	木下 恭一 愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会 社豊田自動織機内
		(72) 発明者	岸 英治 愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会 社豊田自動織機内

最終頁に続く

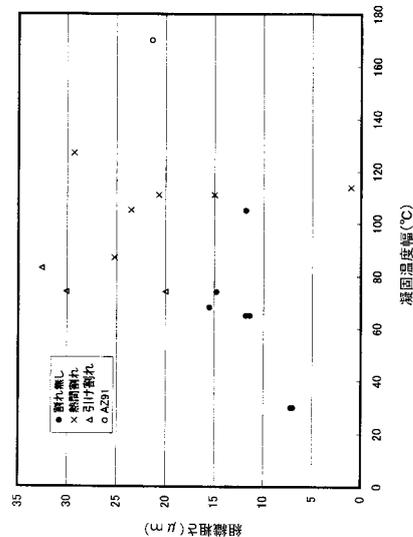
(54) 【発明の名称】 鋳造用耐熱マグネシウム合金および耐熱マグネシウム合金鋳物

(57) 【要約】

【課題】耐熱性および鋳造性に優れた鋳造用耐熱マグネシウム合金を提供する。

【解決手段】本発明の鋳造用耐熱マグネシウム合金は、全体を100質量%としたときに、1~15%のCaと、このCaとの合計が4~25質量%となるAlとを含み、残部がMgおよび不可避不純物からなる。この耐熱マグネシウム合金は、安価で有ると共に鋳造割れの抑止に優れた効果を発揮する。

【選択図】 図3



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

全体を 100 質量% (以下、単に、「%」という。)としたときに、1 ~ 15 %のカルシウム (Ca) と、該 Ca との合計が 4 ~ 25 質量%となるアルミニウム (Al) とを含み、残部がマグネシウム (Mg) および不可避不純物からなり、鑄造性および耐熱性に優れることを特徴とする鑄造用耐熱マグネシウム合金。

## 【請求項 2】

さらに、0.1 ~ 1 質量%のマンガン (Mn) を含む請求項 1 に記載の鑄造用耐熱マグネシウム合金。

## 【請求項 3】

Ca の Al に対する質量比 (Ca / Al) が 1 以上である請求項 1 に記載の鑄造用耐熱マグネシウム合金。

## 【請求項 4】

溶湯が凝固を開始する液相線温度と該溶湯が凝固を完了する固相線温度との温度差である凝固温度幅が 110 以下である請求項 1 に記載の鑄造用耐熱マグネシウム合金。

## 【請求項 5】

組織粗さを指標する平均結晶粒径が 18 μm 以下である請求項 1 または 4 に記載の鑄造用耐熱マグネシウム合金。

## 【請求項 6】

全体を 100 質量%としたときに 1 ~ 15 %の Ca と、該 Ca との合計が 4 ~ 25 質量%となる Al とを含み残部が Mg および不可避不純物からなる合金溶湯を鑄型に注湯する注湯工程と、

該注湯工程後の合金溶湯を冷却し凝固させる凝固工程とを経て得られることを特徴とする耐熱性に優れた耐熱マグネシウム合金鑄物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、鑄造割れを抑制できる鑄造性と耐熱性とに優れた鑄造用耐熱マグネシウム合金に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年の軽量化ニーズの高まりにより、アルミニウム合金よりさらに軽量のマグネシウム合金が注目を集めている。マグネシウム合金は、実用金属中で最も軽量であり、航空機用材料の他、自動車用材料等としても使用されつつある。例えば、自動車のホイールやエンジンのヘッドカバー等にマグネシウム合金が使用されている。これらに加えて最近の環境意識の高揚に伴い、車両等のさらなる軽量化が求められるようになった。このため、高温域で使用される機器や装置等にまでマグネシウム合金の使用が検討されている。このとき当然に問題となるのが耐熱性である。例えば、一般的なマグネシウム合金である AZ91 (JIS) 等はクリープ強度が非常に低いため、高温環境下で使用する部材には適さない。そこで、このような耐熱性を向上させた材料として、例えば、AE42 (米国 Dow Chemical 社規格) があり、また、下記の特許文献 1 ~ 3 等にも耐クリープ強度等に優れたマグネシウム合金が提案されている。

## 【0003】

【特許文献 1】特許 3229954 号公報

【特許文献 2】特開 2002 - 129272 号公報

【特許文献 3】特開平 2002 - 275569 号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0004】

これらのマグネシウム合金は、いずれも、0.5 ~ 3 質量%程度の希土類元素 (以下、

10

20

30

40

50

適宜、「RE」という。)を含んでいる。確かに希土類元素はマグネシウム合金の耐熱性向上に有効な元素である。

しかし、希土類元素は高価であり、マグネシウム合金やその鋳物のコストを上昇させてしまう。さらに、本発明者が調査研究したところ、希土類元素は非常に鋳造割れを生じさせ易い元素であった。このため、鋳造合金中に希土類元素を含有させるのは好ましくない。そして、本発明者は希土類元素を含有しなくても十分な耐クリープ性等の耐熱性が得られることをも新たに知見した。

#### 【0005】

本発明はこのような事情に鑑みてなされたものである。すなわち、希土類元素等を使用せず、それよりも安価な元素を使用して、耐熱性は勿論、鋳造割れの発生を抑止できる耐熱性および鋳造性に優れた鋳造用耐熱マグネシウム合金を提供することを目的とする。また、そのマグネシウム合金を使用して鋳造したマグネシウム合金鋳物も併せて提供する。

【課題を解決するための手段】

#### 【0006】

そこで、本発明者らはこの問題点を解決すべく、鋭意研究し各種系統の実験を重ねた結果、基本的に安価なAlとCaとのみを適量含有させることで、十分な耐熱性を有すると共に鋳造割れを生じ難い鋳造性に優れたマグネシウム合金が得られることを見出し、これに基づいて本発明を完成するに至ったものである。

(鋳造用耐熱マグネシウム合金)

すなわち、本発明の鋳造用耐熱マグネシウム合金は、全体を100質量%(以下、単に、「%」という。)としたときに、1~15%のカルシウム(Ca)と、該Caとの合計が4~25質量%となるアルミニウム(Al)とを含み、残部がマグネシウム(Mg)および不可避不純物からなり、鋳造性および耐熱性に優れることを特徴とする。

#### 【0007】

本発明のマグネシウム合金は、高価なREを含有せず、必須元素はCaおよびAlのみであるため、得られたマグネシウム合金およびそれからなる耐熱マグネシウム合金鋳物等は、材料費のみならず製造費を含めて考えても、安価でコスト競争力に著しく優れる。そして、前述したように、十分な耐熱性と鋳造割れ抑止効果とを発揮する。

ところで、本発明のマグネシウム合金が、上記範囲のAlおよびCaのみを含有することで、優れた耐熱性および鋳造性が得られる理由は必ずしも明らかではないが、現状次のように考えられる。

#### 【0008】

先ず、本発明のマグネシウム合金が耐熱性に優れる理由について説明する。

Alは、Mg結晶粒中に固溶して、マグネシウム合金の室温強度を向上させる上で重要な元素である。また、マグネシウム合金の耐蝕性を向上させる上でも重要な元素である。ところが、マグネシウム合金中のAl量が増えると、Alはそのマトリックス(デンドライトセルや結晶粒)中に過飽和に固溶してAlリッチ相を形成する。このAlリッチ相は熱的に不安定であるため、マグネシウム合金が高温になると、Mg-Al化合物(Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>)となってMgマトリックス中やMg結晶粒界中に析出する。そして、そのマグネシウム合金を高温域で長時間放置すると、その金属間化合物は凝集し粗大化し、マグネシウム合金のクリープ変形を増大させる。つまり、マグネシウム合金の耐熱性を低下させる。

#### 【0009】

Caには、このAlの増加に伴う耐熱性の低下を抑止する効果がある。これはCaが上記Mg-Al化合物やマトリックスと反応することにより、クリープの低下要因となるMg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>を減少させると共に高温域で安定なCa-Al化合物やMg-Ca化合物等を形成するためであると考えられる。これらの金属間化合物は、主に結晶粒界中にネットワーク状に晶出または析出して、マグネシウム合金の転位運動をくい止める楔作用をすると考えられる。

このような理由により、本発明のマグネシウム合金は、AlおよびCaをそれぞれ適量

10

20

30

40

50

含有することにより、高温域でもクリープ変形等の少ない優れた耐熱性を発現するようになったと思われる。

#### 【0010】

次に、本発明のマグネシウム合金が鑄造性に優れる理由について説明する。なお、本明細書でいう鑄造性とは、主に、鑄造割れの有無をいう。この鑄造割れにはいわゆる熱間割れと引け割れとがある。熱間割れは固液共存状態下で液相部分が体積収縮して生じる割れであって、破面にはデンドライド組織（樹枝状組織）が出現する。一方、引け割れは液相のない状態下で鑄残応力によって引裂かれて生じるため、破面はデンドライド組織のない脆性破面となる。本明細書では特に断らない限り、両割れを区別せずに単に鑄造割れというが、敢ていうなら主に熱間割れを考えれば良い。熱間割れはマグネシウム合金自体の特性に大きく影響を受け、方案や製造工程等の見直しによって解決するのが難しいが、引け割れは鑄型形状や鑄造方法等の工夫により解決可能な場合も多いからである。もっとも、本発明のマグネシウム合金は、熱間割れの抑止に優れた効果を発揮するのみならず、現実には引け割れに対しても十分な抑止効果を発揮する。以下では、この鑄造割れが本発明のマグネシウム合金によって如何に抑止されたかを説明する。

10

#### 【0011】

本発明者は、鑄造割れを抑止するために、先ず、凝固温度幅を狭くすることを考えた。凝固温度幅とは、溶湯が凝固を開始する液相線温度と溶湯が凝固を完了する固相線温度との温度差である。この凝固温度幅を狭くすることで、マグネシウム合金の溶湯が凝固する際の収縮応力等が小さくなり、鑄造割れの抑止に効果を発揮し得る。凝固温度幅を狭めるには、マグネシウム合金の固相線温度を上昇させ、液相線温度を下降させることが必要となる。

20

#### 【0012】

本発明者が調査研究したところ、本発明のマグネシウム合金（Mg - Ca - Alの3元系）の固相線温度は、Caの影響を強く受け、Caが少量含有されることで515 付近まで急上昇する。Alがここに加わると、その固相線温度は緩やかながらもAl量に応じて上昇をする。例えば、Mg - 3%Ca - 3%AlのようにCa量およびAl量が同等程度（つまりAl / Caが1程度）なら、Caの影響が支配的で、その固相線温度はMg - Caの2元系状態図から求まる温度（約515 ）となることが解った。また、質量比でAlのCaに対する割合（Al / Ca）が3以上になった場合、Alの影響も少し加わって、その固相線温度は約530 程度となった。固相線温度に対するCaの影響が強いのは、本発明のCa量の範囲では、Mg - Caの2元系状態図の固相線温度がほぼ一定の約515 であるためと考えられる。

30

#### 【0013】

一方、液相線温度については、Caの方がAlより液相線温度を低下させる作用が少し強いものの、全体的に観るとCaおよびAlが協調し液相線温度に影響した。例えば、Mg - 3%Al - 3%Caの場合の液相線温度は620 、Mg - 6%Al - 3%Caの場合の液相線温度は603 、Mg - 3%Al - 9%Caの場合の液相線温度は581 となった。

これらのことから、凝固温度幅を狭くするには、少なくともCaを1質量%以上含有させて固相線温度を515 以上にまで上昇させること、および、CaとAlとの合計量を所定量以上として液相線温度を適度に低下させることが重要となる。勿論、CaおよびAlの含有量が増加する程、固相線温度が上昇し液相線温度が下降するため、単に、凝固温度幅を狭めるだけなら好ましい。しかし、それらの含有量が増加し過ぎると、マグネシウム合金のコストが高くなり経済的に好ましくない。また、Caに対してAlが増加し過ぎると、前述した耐熱性の低下を招き好ましくない。さらに、Caが増加し過ぎると、溶湯の流動性の低下、金型との焼付き、伸び低下等が懸念される。

40

#### 【0014】

このような耐熱性および鑄造性の両観点から考えて、本発明のマグネシウム合金では、必須元素であるCaおよびAlの含有量を、Ca : 1 ~ 15%、4% Ca + Al 25

50

%とした。これは、Ca : 1 ~ 15 %、Al : 3 ~ 10 %と観ることもできる。このCaの下限が2 %さらには3 %であり、その上限が10 %さらには9 %であるとより好ましい。Ca + Alの下限が5 %、6 %さらには9 %であり、その上限が20 %、18 %さらには12 %であるとより好ましい。Alについていうと、その下限が4 %さらには5 %であり、その上限が10 %さらには9 %であるとより好ましい。

そして前述したように、AlがCaよりも多くなると、上記Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>の析出を十分に抑制できず、マグネシウム合金の耐クリープ性を低下させる。そこで、CaのAlに対する質量比(Ca/Al)が1以上、2以上さらには3以上とするのが好ましい。

#### 【0015】

上記組成とすることで、凝固温度幅は110 以下、さらには、100 以下、90 以下、80 以下、75 以下等となる。このように凝固温度幅が狭くなるということは、特定の鑄造方法において単に冷却速度を高めた場合と異なり、いずれの鑄造方法においても冷却速度が高まり凝固時間が短縮されることを意味する。具体的にいうなら、冷却速度が比較的遅い重力鑄造等でも凝固時間が十分に短縮され、冷却速度が非常に速いダイカスト鑄造等であればなおさらである。この凝固時間が短縮されることで、溶湯凝固時の収縮応力等が抑制されて、鑄造割れが抑止されると考えられる。

#### 【0016】

さらに本発明者が本発明のマグネシウム合金からなる鑄物の組織観察を行ったところ、その組織が非常に微細になっていることが解った。これは上記凝固時間が短縮されたことも一因ではあるが、本発明のマグネシウム合金の組成も影響していると思われる。何故なら、凝固温度幅を80 前後まで低くした場合であっても、REを含有している場合には、組織があまり微細にはならなかったからである。従って、鑄造割れの抑止には、組織粗さを微細にすることも有効と考えられる。この組織粗さは平均結晶粒径で指標されるところ、平均結晶粒径が18 μm以下、さらには16 μm以下、14 μm以下、12 μm以下、10 μm以下等となる程、鑄造割れには有効であると考えられる。

#### 【0017】

本発明のマグネシウム合金は、さらに、Mnを含有していても良い。

Mnは、Mg結晶粒中に固溶してマグネシウム合金を固溶強化させる元素である。また、MnはAlとも反応して、クリープの低下要因であるMg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>の析出を抑制すると共に熱的に安定な金属間化合物を形成する。これにより、Mnは、マグネシウム合金の室温強度のみならず高温強度も向上させ得る元素である。さらに、Mnはマグネシウム合金の鑄造性に悪影響を与えない。加えて、Mnは、腐食原因となる不純物のFeを沈降除去等する効果もある。Mnが少なすぎるとこのような効果が薄く、1質量%を超えても効果の向上は期待できず経済的でない。そこで、Mnを0.1 ~ 1質量%さらには0.2 ~ 0.7質量%含有していると好適である。

#### 【0018】

(耐熱マグネシウム合金鑄物)

本発明は、上記鑄造用耐熱マグネシウム合金としてのみならず、それからなる鑄物としても把握できる。

すなわち、本発明の耐熱マグネシウム合金鑄物は、全体を100質量%としたときに1 ~ 15 %のCaと、該Caとの合計が4 ~ 25質量%となるAlとを含み残部がMgおよび不可避不純物からなる合金溶湯を鑄型に注湯する注湯工程と、該注湯工程後の合金溶湯を冷却し凝固させる凝固工程とを経て得られることを特徴とする。

#### 【0019】

この耐熱マグネシウム合金鑄物は、通常重力鑄造や加圧鑄造に限らず、ダイカスト鑄造したもので良い。また、本発明でいう「鑄造用」または「鑄造性」についても、その鑄造方法を問わない。また、鑄造に使用される鑄型も砂型、金型等を問わない。

また、本発明でいう「耐熱性」は、高温雰囲気中におけるマグネシウム合金の機械的性質(例えば、応力緩和試験や軸力保持試験によるクリープ特性または高温強度等)で評価されるものである。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 2 0 】

本明細書では、各元素の組成範囲を「 $x \sim y$  質量%」という形式で示しているが、これは特に断らない限り、下限値 ( $x$  質量%) および上限値 ( $y$  質量%) も含む意味である。

本発明のマグネシウム合金の用途は、宇宙、軍事、航空の分野を初めとして、自動車、家庭電気機器等、各種分野に及ぶ。もっとも、その耐熱性を生かして、高温環境下で使用される製品、例えば自動車のエンジンルーム内に配置されるエンジン、トランスミッション、エアコン用コンプレッサまたはそれらの関連製品に、本発明のマグネシウム合金が使用されると一層好適である。

## 【 実施例 】

## 【 0 0 2 1 】

以下に実施例を挙げて、本発明を具体的に説明する。

マグネシウム合金中の Al、Ca および Mn の含有量 (添加量) を種々変更した試験片を複数製作し、それらの鑄造割れの有無と組織粗さを観察した。

(試験片の製造)

電気炉中で予熱した鉄製るつぼの内面に塩化物系のフラックスを塗布し、その中に秤量した純マグネシウム地金、純 Al および Mg - Mn 合金を投入して溶解した。さらに 750 に保持したこの溶湯中に秤量した Ca を添加した (溶湯調製工程)。

この溶湯を十分に攪拌し、原料を完全に溶解させた後、同温度でしばらく沈静保持した。この溶解作業中、Mg の燃焼を防止するため、溶湯表面に炭酸ガスと  $SF_6$  ガスとの混合ガスを吹き付け、適宜、フラックスを溶湯表面に散布した。

こうして得た各種の合金溶湯を図 1 に示す形状の金型に流し込み (注湯工程)、大気雰囲気中で凝固させた (凝固工程)。こうして、厚さ約 3 mm の底面に約 17 mm の開孔をもち、外径約 60 mm の有底円筒状の試験片 (耐熱マグネシウム合金鑄物) を重力鑄造により製造した。各試験片毎の化学組成は表 1 に示した。

## 【 0 0 2 2 】

(鑄造割れおよび組織粗さの観察と凝固温度幅の算出)

得られた各種試験片について、目視および金属顕微鏡によって、鑄造割れの有無と鑄造割れの種類を観察した。鑄造割れの破面にデンドライド組織が形成されているときは熱間割れ、その破面が脆性破面のときは引け割れとした。各試験片の鑄造割れの有無を表 1 に併せて示した。

また、各試験片の中央の部分を切断して、その組織粗さを金属顕微鏡 (倍率 500) で観察した。この結果を表 1 に併せて示した。表 1 に示した組織粗さは平均粗さであって、Mg の相の大きさの平均値により算出した平均結晶粒径で示した。参考までに、試験片 No. 5 および試験片 No. 7 の組織写真を図 2 (a)、(b) にそれぞれ示した。

さらに、各試験片固相線温度および液相線温度から算出した凝固温度幅を表 1 に併せて示した。

こうして得られた、凝固温度幅、組織粗さおよび鑄造割れの有無を図 3 のグラフにまとめた。

## 【 0 0 2 3 】

(評価)

表 1 および図 3 から次のことが解る。

(1) 試験片 No. 1 ~ 7 の組成は本発明の範囲内にあり、いずれの場合も凝固温度幅が 105 以下で組織粗さが 16  $\mu m$  以下と微細であった。そして、熱間割れは勿論、引け割れも生じなかった。

また、Al に対して Ca が多い程、つまり Ca / Al が大きい程、凝固温度幅が狭く、組織粗さも微細となった。

## 【 0 0 2 4 】

(2) 試験片 No. C1 ~ C10 の組成は本発明の範囲外であり、試験片 No. 10 を除き、いずれの場合も鑄造割れを生じた。なお、試験片 No. 10 で鑄造割れを生じなかったのは、もともと耐熱性 (特に耐クリープ性) が低い材料であるため、鑄造時の応力によ

10

20

30

40

50

って容易に変形したためと思われる。

REを含む試験片No. C4~C9の場合、凝固温度幅に依らず、いずれも組織粗さが粗かった。この内、試験片No. C6~C8のようにCaの絶対量が少なくCa量に対するAl量が多いものは、凝固温度幅が狭いにも拘らず、組織粗さが粗くなっていた。そして、それらの鑄造割れはいずれも引け割れであった。

【0025】

【表1】

試験片 No.	化学組成 (質量%)							鑄造割れ	組織粗さ ( $\mu\text{m}$ )	液相線 温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	固相線 温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	凝固 温度幅 ( $^{\circ}\text{C}$ )	備考
	Ca	Al	Mn	Zn	Sr	RE	Ca/Al						
1	3	6	-	-	-	-	0.5	無し	604	530	74		
2	3	9	-	-	-	-	0.3	無し	598	530	68		
3	13.5	4.5	-	-	-	-	3.0	無し	545	515	30		
4	3	3	0.2	-	-	-	1.0	無し	620	515	105		
5	9	3	0.5	-	-	-	3.0	無し	580	515	65	組織写真: 図2(a)	
6	9	3	0.7	-	-	-	3.0	無し	580	515	65		
7	13.5	4.5	0.2	-	-	-	3.0	無し	545	515	30	組織写真: 図2(b)	
C1	1	1	-	-	-	-	1.0	熱間割れ	642	515	127		
C2	4	-	-	-	-	-	-	熱間割れ	629	515	114		
C3	3	3	-	-	0.3	-	1.0	熱間割れ	626	515	111		
C4	3	1	-	-	-	3	3.0	熱間割れ	628	515	105		
C5	3	3	-	-	-	3	1.0	熱間割れ	626	515	111		
C6	1	6	-	-	-	3	0.2	引け割れ	60	530	74		
C7	1	9	-	-	-	3	0.1	引け割れ	598	515	83		
C8	1	6	-	0.5	-	3	0.2	引け割れ	60	53	74	特開2002-129272号	
C9	2	5	0.3	-	-	2	0.4	熱間割れ	617	530	87	特許3229954号	
C10	-	9	-	1	-	-	-	無し	598	428	170	AZ91	

【図面の簡単な説明】

【0026】

【図1】鑄型の形状を示す断面図である。

10

20

30

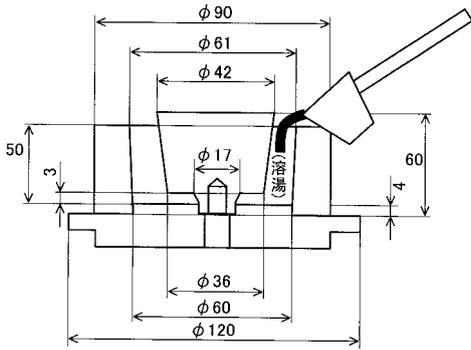
40

50

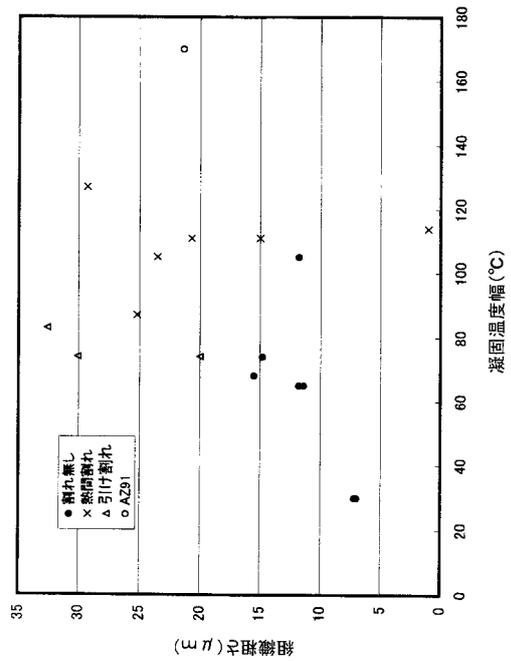
【図2】試験片の断面を金属顕微鏡で観察した金属組織写真であり、同図(a)は試験片No. 5のものであり、同図(b)は試験片No. 7のものである。

【図3】各試験片の凝固温度幅、組織粗さおよび鑄造割れの有無を示す分散図である。

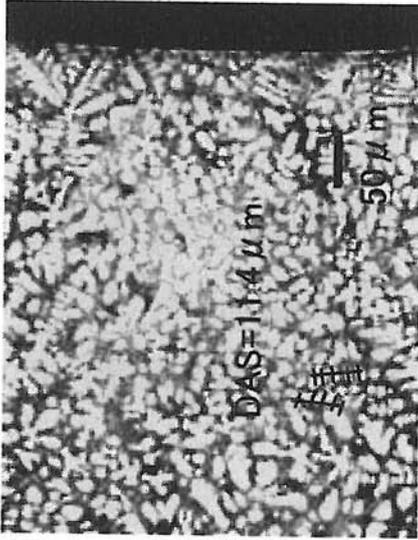
【図1】



【図3】

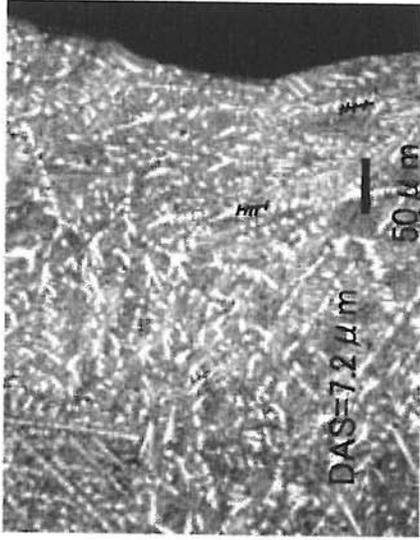


(a)



Mg-9%Ca-3%Al-0.5%Mn  
(試験片No.5)

(b)



Mg-13.5%Ca-4.5%Al-0.2%Mn  
(試験片No.7)

---

フロントページの続き

- (72)発明者 田中 勝章  
愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会社豊田自動織機内
- (72)発明者 岡本 夕紀  
愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会社豊田自動織機内
- (72)発明者 加藤 崇行  
愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会社豊田自動織機内