(19) **日本国特許庁(JP)**

(12) 公 表 特 許 公 報(A)

(11)特許出願公表番号

特表2013-530310 (P2013-530310A)

(43) 公表日 平成25年7月25日(2013.7.25)

(51) Int. Cl. FLテーマコード (参考)

C22C 21/02 C 2 2 C 21/02 (2006, 01) (2006.01) C22F 1/043 C22F 1/043 C22F 1/00 (2006.01) C22F 1/00

602 C22F1/00650A C22F 1/00 651B

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-515290 (P2013-515290) (71) 出願人 591237869

(86) (22) 出願日 平成23年6月16日 (2011.6.16) (85) 翻訳文提出日 平成25年1月18日 (2013.1.18)

PCT/N02011/000174 (86) 国際出願番号 (87) 国際公開番号 W02011/159169

(87) 国際公開日 平成23年12月22日 (2011.12.22)

(31) 優先権主張番号 20100865 (32) 優先日 平成22年6月16日 (2010.6.16)

(33) 優先権主張国 ノルウェー(NO)

ノルスク・ヒドロ・アーエスアー NORSK HYDRO ASA ノルウェー国、〇240 オスロ(番地な L) 0240 OSLO, NORWAY

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】鋳造可能な耐熱性アルミニウム合金

(57)【要約】

本願発明は、内燃機関における構成要素のような高温用途のための、特に高負荷型シリ ンダヘッドの生産のための鋳造可能な耐熱性アルミニウム合金である。この合金は、6. 5 w t % ~ 1 0 w t %のSiと、0 . 2 5 w t % ~ 0 . 3 5 w t %のMgと、0 . 3 w t % ~ 0 . 7 w t % の C u と、 0 . 0 2 5 w t % ~ 0 . 5 5 w t % の H f とを含み、任意に 0 w t % ~ 0 . 2 w t % の T i と、 0 w t % ~ 0 . 3 w t % の Z r とが添加されており、 残りが、Alと、Feを含む不可避の不純物とから構成される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】

内燃機関における構成要素のような高温用途のための、特に高負荷型シリンダヘッドの 生産のための鋳造可能な耐熱性アルミニウム合金において、

- 6.5 w t % ~ 1 0 w t % の S i と、
- 0.25wt%~0.35wt% OMg &
- 0.3 w t % ~ 0.7 w t % の C u と、
- 0.025wt%~0.55wt%のHfと

を含み、任意に

0 w t % ~ 0 . 2 w t % の T i と、

0 w t % ~ 0 . 3 w t %のZrと

が添加されており、

残りが、A1と、Feを含む不可避の不純物とから構成されることを特徴とする、鋳造可能な耐熱性アルミニウム合金。

【請求項2】

0 . 4 w t % ~ 0 . 6 w t % の C u を含有することを特徴とする、請求項 1 に記載の鋳造可能な耐熱性アルミニウム合金。

【請求項3】

0 . 1 w t % ~ 0 . 3 w t % の H f を含有することを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の鋳造可能な耐熱性アルミニウム合金。

【請求項4】

0 . 1 0 w t % ~ 0 . 2 0 w t % の T i 及 び 0 . 1 0 w t % ~ 0 . 2 0 w t % の Z r を 含有することを特徴とする、請求項 1 ~ 3 の いずれか一項に記載の鋳造可能な耐熱性アルミニウム合金。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

[0001]

本発明は、内燃機関における構成要素のような高温用途のための、特に高負荷型シリンダヘッドの製造のための鋳造可能な耐熱性アルミニウム合金に関する。より具体的には、本出願に記載される材料は、将来のエンジンにおいて予想される最大で300 までの温度で使用することができる。

【背景技術】

[0002]

シリンダヘッドの生産に使用されるアルミニウム合金は一般的には、典型的には5%~10%の範囲のケイ素を含む Alsiファミリー由来のものである。アルミニウムにおけるケイ素の添加は、融点の低下に加えて、幾何学的複雑性が増大し続ける部品の生産に必要な、所要の鋳造能力をもたらす。シリンダヘッドに最も広範に使用される鋳造用合金は、(仕様及び使用する条件に応じて)ケイ素が5%~10%の範囲であり、銅が0%~3.5%の範囲である2つの主要なファミリーに属する。第1のファミリーは、その優れた鋳造能、良好な損傷許容性及び機械的特性(高温でのものを除く)のために知られている、AlSi7Mg系の合金(例えばSAE規格におけるA356)、一般的にはT7熱処理(完全な処理)合金に関する。第2のファミリーは、その経済的関心、高温での機械的耐性(ただし損傷許容性は乏しい)のために知られている、AlSi5%~10%Cu3Mg(例えばSAE規格における319)、一般的にはT5(時効処理のみ)合金に関する。

[0003]

両方の場合において、これらの合金を使用することができる温度範囲は、その機械的特性、特に降伏強度が数時間後に著しく減少する(例えば図 1 参照)ために、 2 8 0 に制限されている。

[0004]

10

20

30

40

独国特許出願公開第10 2006 059 899号明細書から、4.5wt%~7.5wt%のSi、0.2wt%~0.55wt%のMg、0.03wt%~0.50wt%のZr及び/又は0.03wt%~1.5wt%のHf、最大0.20wt%のTi、0.3wt%以下のFe、0.5wt%未満のMn、0.1wt%~1.0wt%のCu、0.07wt%未満のZnを含み、残りがAl及び不純物(最大0.03wt%)である、耐熱性アルミニウム合金が知られている。この特許文献は、比較的広い範囲のZr及び/又はHfと組み合わせて合金の耐熱性を改善するためのCu含有量に関連するもののようである。しかしながら、最適な組合せは、更には検証又は実証されていない。

[00005]

【発明の概要】

[0006]

本発明によって、高温で改善された強度及びクリープ特性を有する鋳造可能な耐熱性アルミニウム合金が提供される。さらに、この合金は、最適な少量のHfを使用するため、これまでに知られているHfを含有する鋳造可能な合金より安価である。

[0007]

本発明は、添付の独立請求項1に定義されているような構成によって特徴付けられる。

[0008]

本発明の有利な実施形態はさらに、添付の従属請求項2~4に定義されている。

[0009]

本発明は、実施例及び図面に従って、以下にさらに詳細に説明される。

【図面の簡単な説明】

[0010]

【図1】A356 T7合金に関する時間及び温度に応じた硬度測定による時効処理の評価を示す図である。

【図2】リボン状又は帯状のハフニウム含有沈殿物を含有する合金のミクロ構造の写真である。

【 図 3 】 微 細 な 硬 化 性 M g S i 沈 殿 物 の 存 在 を 伴 う 合 金 の ミ ク ロ 構 造 の 別 の 写 真 で あ る 。

【図4】300 での共存平衡相 (Mg $_2$ S $_1$)、 (A $_1$ $_2$ C $_4$)及びQ(A $_1$ $_5$ C $_2$ M $_2$ M $_3$ $_8$ S $_1$ $_7$)の安定性領域を示す T h e r m o - C a $_1$ C (商標)シミュレーションである。

【図 5 】 2 0 M P a の負荷の下で 3 0 0 での時間に応じた変形の合計を示す、複数の選択された合金に関するクリープ試験の結果を示す図である。

【図 6 】種々の温度で試験された合金のうちの幾つかに関する低サイクル疲労挙動を示すグラフ(250 での疲労試験(= 0 . 0 0 1 s ^{- 1} 及び / 2 = 0 . 0 0 5) における種々の合金に関する(安定化された材料を用いる)シミュレーションされたヒステリシスループ)である。

【図7】低サイクル疲労試験($=0.001s^{-1}$ 及び/2=0.003)において試験された合金のうちの幾つかの耐用期間を示す図である。

【図8】種々のHf含有量を有する幾つかの更なる合金を用いるクリープ試験を示すグラフである。

10

20

40

30

【発明を実施するための形態】

[0011]

近年、本出願人のうちの1人が、上述した合金ファミリーの中における興味深い折衷策である0.5%の銅を含有する鋳造用合金(A1Si7Cu05Mg)を開発した。この合金は、基準であるA356との関係で200 を超える温度での材料安定性の改善を可能とした。

[0012]

さらに、本出願人のうちの1人が、A1Si10%Mg二次合金の改善策として、高負荷型ディーゼルヘッド用のA1Si10%Cu0.5%Mg合金を開発した。

[0013]

以下に記載される本発明は、300 以上まで機械的特性に関する安定性範囲が拡大された新たな材料に関する。

[0014]

分散質沈殿の利点は、工具鋼及び一部のアルミニウム合金において、既に長年にわたって知られている。特に、ジルコニウムを含有するAICu5のような合金が、高温での特別な用途のために開発されている。しかしながら、これらの合金は、広範な固化範囲のために、鋳造することが非常に困難であり、このため、シリンダヘッドのような幾何学的に複雑な構成要素の生産には不適である。

[0015]

分散質は、再結晶化を回避するための又は再結晶化するミクロ構造のサイズを制御する ための、鍛錬用合金の構造を制御するために使用される要素として、アルミニウム産業に おいても知られている。

[0016]

以下に記載される本発明は、高温で操作される構成要素の耐用期間を増大させるための、従来のアルミニウムケイ素合金における分散質のナノスケール沈殿物の実現に関する。

[0017]

本発明者らは、個人的な技術及び実験を通して、以下の組成の独創的な合金に到達した

・ケイ素: 6 . 5 ~ 1 0 w t %

・マグネシウム:0.25~0.35wt%

·銅:0.3~0.7wt%

・ハフニウム: 0 . 0 2 5 ~ 0 . 5 5 w t %

任意に以下を添加する。

・チタン:0~0.2wt%

・ジルコニウム: 0 ~ 0 . 3 w t %

残りは、Alと、Feを含む不可避の不純物とからなる。

[0018]

本発明の好ましい実施形態では、銅は0.4~0.6wt%とすべきである。

[0 0 1 9]

合金の化学組成に応じて、好ましくは熱処理を、以下のように、300 / h の加熱速度によって行う必要がある。

4 7 5 ~ 5 5 0 (目標 5 2 5)で 5 時間~ 1 0 時間(目標 5 時間)溶体化

(種々の媒質(主に水だが空気の場合もある)を用いて)急冷

180~250 (目標200)で2時間~8時間(目標5時間)時効処理

[0 0 2 0]

本発明によれば、特定の熱処理プロセスと組み合わせた従来のA356合金(A1Si7Mgとも呼ばれる)における銅及び特にハフニウムの添加によって、透過型電子顕微鏡(TEM)観察によって証明されるような特有のミクロ構造の形成がもたらされることが見出されている。添付の図2に示されるように、リボン状又は帯状のハフニウム含有沈殿物の存在を、 ・アルミニウム相中に観察することができる。

10

20

30

40

[0021]

これらの沈殿物は、 6 0 n m ~ 2 4 0 n m の幅を有し、数 μ m ~ 数十 μ m の長さを有する。

[0022]

図 3 において見られるような、 - アルミニウム相中における高密度の従来の "(M g $_2$ S $_1$)沈殿物によって、合金が、熱処理後、特性の特有の組み合わせ、特に室温での強度を有するようになる。

[0023]

明らかに、 $0.4\% \sim 0.6\%$ の範囲での銅の添加は、 "(Mg_2Si)沈殿物の粗大化速度に対する効果を有する。200 を超える温度での人工時効処理(T7焼戻し)後、 Mg_2Si は粗大な '沈殿物又は 沈殿物へと変化して、コヒーレンスの喪失及び材料の軟化を引き起こすと一般的に理解されている。本発明を用いると、銅の添加によって、粗大化プロセスは明らかに遅くなる。おそらく、銅は、300 での熱力学的シミュレーションによって示唆されるように、Q '相($A1_5Cu_2Mg_8Si_7$)の形態下で沈殿物の微細分布中にも存在する。

[0024]

図 4 は、共存平衡相 (M g $_2$ S $_1$)、 (A l $_2$ C u)及び Q (A l $_5$ C u $_2$ M g $_8$ S $_1$ $_7$)の安定性領域を示す T h e r m o - C a l c (商標)シミュレーションを示している。図 4 において示される「十字」は、合金の公称の組成点を表している。

[0 0 2 5]

任意に、最大で0.3wt%までのZr及び最大で0.2wt%までのTiを、本発明による合金に添加してもよい。Zr及びTiが添加された合金のTEM検査によって、熱処理中に形成されたミクロ構造における棒状のA1SiZr及びA1SiZrTi沈殿物の存在が明らかとなる。

【実施例】

[0026]

以下の表1に記載されるような合金を用いて試験を行い、Hf及び/又はCuを含む又は含まない種々の合金と本発明による合金との特性を比較した。合金を、熱処理した、すなわち、以下の表にも記載されるような温度及び時間に従って溶体化及び時効処理した。

[0027]

【表1】

合金	Fe	Si	Mg	Cu	Hf	Ti	Zr	Sr	Tsol	tsol	Tage	tage
	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	$^{\circ}$	時間	ຕັ	時間
A356*	0.12	7.0	0.3			0.13		0.0120	540	5	200	5
319	0.45	8	0.3	3		0.12		0.012			210	5
II-2	0.12	6.86	0.32			0.16	0.21	0.0090	500	5	200	5
II-8**	0.11	7.10	0.29		0.53			0.0098	540	10	200	5
II-9**	0.12	8.22	0.36	0.50	0.53			0.0117	525	10	200	5
II-15	0.10	7.74	0.31	0.46	0.087		0.14	0.0118	525	10	200	5
II-16	0.12	7.87	0.38	0.49	0.327			0.0151	525	10	200	5
II-18	0.15	7.94	0.34	0.52	0.028		0.14	0.0117	525	10	200	5
lll-3	0.13	0.04		5.10		0.14	0.20		500	5	230	4

* 公称組成

** ベース合金のみを分析したHf含量(2.12%)

[0028]

高温で試験した合金の特性

クリープ実験を、ISO規格(2009年8月のEN ISO 204)に従って実施して、材料の挙動に対するHfを含有する沈殿物の影響を実証した。性能を、2つの他の

10

20

30

40

AlSi鋳造用合金及び上述されるようなアルミニウム銅合金と比較した。

[0 0 2 9]

図 5 は、 3 0 0 で被検査物上に適用される 2 0 M P a の一定の負荷に対する時間に応じた変形を示している。

[0030]

図5から、以下のことが分かる。

- ・他の通常の A 3 5 6 合金化元素に加えてジルコニウムを含有する I I 2 合金は、従来の A 3 5 6 (A 1 S i 7 M g) 合金よりも優れている。
- ・Al $_3$ Zr(Ti)分散質の存在を伴うAl $_5$ % CuであるIII-3合金は、II-2合金よりも優れている。
- ・通常の A 3 5 6 合金化元素に加えて 0 . 5 %の H f のみを含有する I I 8 合金は、 I I I 3 合金と類似した特性を示す。
- ・本発明による合金である I I 9 合金は、最良のクリープ挙動を示す。この合金は、 0 . 5 %の H f に加えて 0 . 5 %の銅を含有する。この材料におけるハフニウムの添加がこの性能に主に関与し、このことは I I 8 合金の場合も同様であることが仮定される。 I I 9 合金は僅かに多くの S i も含有するが、これはこの観点からは重要でないと考えられる。

[0031]

図 6 は、鋳造に一般的に使用される表 1 に列挙された種々の合金、すなわち A 3 5 6 T 7、 A 3 5 6 + 0 . 5 % C u T 7、 及び 3 1 9 T 5 と比較した I I - 9 合金の低サイクル疲労性能を示すグラフである。

[0032]

低サイクル疲労挙動を、種々の温度で及び種々の強制可塑性変形に関して評価した。図6において、可塑性変形パラメータは、従来から / 2によって設計される。図に描かれるグラフによって、250 でII-9合金がA356及びA356+0.5%銅より高い降伏強度を示すことが示される。より驚くべきことに、II-9合金はまた、3%の銅を含有する319合金より性能が優れている。おそらく本当に、これは、高温でII-9合金より優れた材料安定性をもたらす分散質沈殿の効果である。

[0033]

さらに、図 7 は、低サイクル疲労試験(= 0 . 0 0 1 s ^{- 1} 及び / 2 = 0 . 0 0 3)において、上述されたと共に表 1 に列挙されたものと同じ鋳造に一般的に使用される合金と比較した I I - 9 合金の耐用期間(歪みサイクルの数、NR)を示している。

[0034]

図7において、疲労被検査物の耐用期間を、種々の合金に関して温度に応じてプロットする。温度が上昇すればするほど、II-9合金は、他の一般的に知られている合金のいずれよりも性能が優れるようになる。

[0035]

またさらに、図8は、表1に列挙された種々のHf含有量を有する幾つかの更なる合金(II-15、II-16又はII-18)を用いるクリープ試験を示すグラフである。Cu、Hf及びZrを含有する合金の全てが、低Hf合金でさえも、かなり類似したクリープ挙動を示す。おそらく本当に、クリープ特性に対するCu、Hf及びZrの相加的な効果が存在する。Hf含有相及びZr含有相のより緩やかな粗大化のため、Hf及びZrの効果は、Cuの効果より持続的であると考えられる。

[0036]

室温での特性

室温での特性を従来の引張試験後に導出した。結果を、上述された合金のうちの 1 つである A 3 5 6 と比較して以下の表 2 に示す。

[0037]

10

20

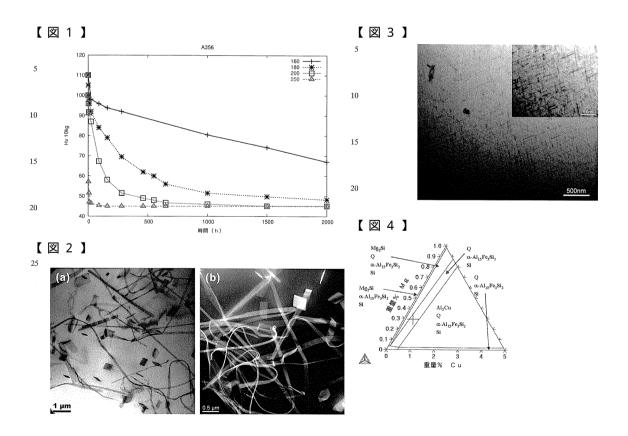
30

【表2】

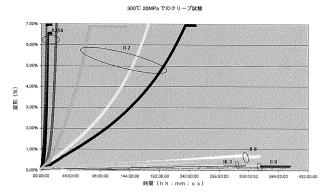
合金	テンパー処理	UTS (MPa)	YS (MPa)	Ap (%)	E (GPa)
A356	T7	300	240	7.5	70
II-9	T7	326	279	7.1	75

[0 0 3 8]

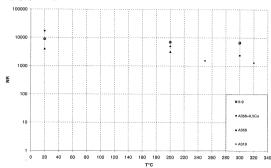
表 2 から明らかであるように、本発明による合金は、 A 3 5 6 との関係において改善された機械的特性を有する。



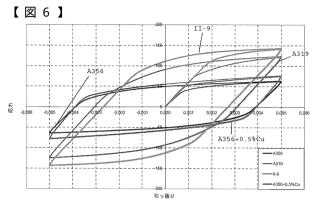


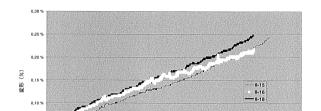


【図7】



【図8】





144:00:00 192:00:00 240:00:00 時間(hh:mm:ss)

300℃ 20MPa でのクリーブ試験

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT International application No. PCT/NO2011/000174 CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC: C22C 21/02 (2006.01) According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC: C22C Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched NO, SE, DK, FI classes as above Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPODOC, WPI, EPOQUE FULLTEXT, CAPLUS, REGISTRY, ALUMINIUM, COMPENDEX C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No. Category* Α DE 102006059899 A1 (BAYERISCHE MOTOREN WERKE AG) 1-4 2008-06-26, abstract, claim 1 and paragraph [0013]. Α US 2006/0115375 A1 (BARTH, A.) 2006-06-01, claims and abstract. 1-4 P.A DE 102009036056 A1 (DAIMLER AG) 2011-02-10, claims and 1-4 abstract Α SU 1223653 A1 (DN METALL INST) 1990-06-07, abstract and table 1-4 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex. Special categories of cited documents: 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 document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance 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 earlier application or patent but published on or after the international "X" filing date 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) 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 referring to an oral disclosure, use, exhibition or other document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "&" document member of the same patent family Date of the actual completion of the international search Date of mailing of the international search report 08/09/2011 13/09/2011 Name and mailing address of the ISA/ Nordic Patent Institute Authorized officer SEIM, Christin W. Helgeshøj Allé 81, DK-2630 Taastrup, Denmark Telephone No. +47 22 38 75 31 Facsimile No. (45) 43 50 80 08

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT Information on patent family members

International application No. PCT/NO2011/000174

Patent document cited in search report	Publication date (year-month-day)	Patent family member(s)	Publication date (year-month-day)	
DE 102006059899 A1	2008-06-26	NONE		
US 2006/0115375 A1	2006-06-01	DE 10323741 B3 WO 2004/104240 A2 JP 2007-500793 A	2004-10-14 2004-12-02 2007-01-18	
DE 202009036056 A1	2011-02-10	NONE		
SU 1223653 A1	1990-06-07	CS 8701910 A1 DD 281718 A7 BG 48401 A1 BG 48516 A1	1990-06-13 1990-08-22 1991-02-15 1991-03-15	

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 2009)

フロントページの続き

(51) Int.CI.	FΙ			テーマコード (参考)
	C 2 2 F	1/00	6 5 1 Z	
	C 2 2 F	1/00	6 8 2	
	C 2 2 F	1/00	6 9 1 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 2 A	
	C 2 2 F	1/00	6 1 1	

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,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,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,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,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PE,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(71)出願人 512324948

モンチュペ・ソシエテ・アノニム

MONTUPET S.A.

フランス国、92112 クリシー・セデックス、ボワット・ポスタル 77、ケ・デ・クリシー 202

202, Quai de Clichy, Boite Postable 77, 9211 2 Clichy Cedex, France

(74)代理人 100110423

弁理士 曾我 道治

(74)代理人 100111648

弁理士 梶並 順

(74)代理人 100147500

弁理士 田口 雅啓

(74)代理人 100166235

弁理士 大井 一郎

(74)代理人 100179914

弁理士 光永 和宏

(72)発明者 イヴェランド、タリエ

ノルウェー国、6600 スンダルスエーラ、ホエルサンドベーゲン 16

(72)発明者 ブルセッタグ、スティーグ

ノルウェー国、6600 スンダルスエーラ、ヤルトロア 14

(72)発明者 アショルト、ペッテル

ノルウェー国、6600 スンダルスエーラ、ファガーハグベーゲン 3

(72)発明者 バルラス、ブルーノ

フランス国、37540 サン・シル・シュル・ロワール、リュ・エンゲランド 28

(72)発明者 マシノン、ドニ

フランス国、60140 ランクール、リュ・ビュネル・5ビス

(72)発明者 メイエ、フィリップ

フランス国、60600 アニエッツ、ロンクロール、ルート・デ・フォワッシ 378