

(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2005-187895

(P2005-187895A)

(43) 公開日 平成17年7月14日(2005.7.14)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

C 2 2 C 23/02

B 2 2 D 21/04

F I

C 2 2 C 23/02

B 2 2 D 21/04

テーマコード (参考)

B

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2003-431885 (P2003-431885)

(22) 出願日 平成15年12月26日 (2003.12.26)

(71) 出願人 000176707

三菱アルミニウム株式会社  
東京都港区芝2丁目3番3号

(74) 代理人 100091926

弁理士 横井 幸喜

(72) 発明者 大堀 紘一

静岡県裾野市平松85番地 三菱アルミニウム株式会社技術開発センター内

(72) 発明者 中浦 祐典

静岡県裾野市平松85番地 三菱アルミニウム株式会社技術開発センター内

(72) 発明者 坂上 武

静岡県裾野市平松85番地 三菱アルミニウム株式会社技術開発センター内

(54) 【発明の名称】 耐熱マグネシウム合金鋳造品

(57) 【要約】

【課題】 機械的性質とクリープ特性に優れ、かつ鋳造性とクリープ強度を向上させた耐熱マグネシウム合金鋳造品を提供する。

【解決手段】 量%でAlを1.5～6%、Caを0.3～3%、Mnを0.1～1%、Srを0.01～1%を含有し、さらに、La0.1～3%、Ce0.1～3%、Nd0.1～3%の一種又は2種以上を含有し、さらに所望により、Siを0.1～1%、Znを0.2～1%を含有し、残部がMgおよび不可避不純物からなる。良好な鋳造性を有し、鋳造割れを招くことなくダイカスト成型などによって所望形状の鋳造品として得られる。鋳造品は高温クリープ強度に優れ、自動車のエンジン周りの部品などに用いることができ、耐食性にも優れている。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

耐熱性および鋳造性に優れたマグネシウム合金であって、質量%でAlを1.5～6%、Caを0.3～3%、Mnを0.1～1%、Srを0.01～1%を含有し、さらに、La0.1～3%、Ce0.1～3%、Nd0.1～3%の一種又は2種以上を含有し、残部がMgおよび不可避不純物からなることを特徴とする耐熱マグネシウム合金鋳造品。

## 【請求項2】

成分としてさらにSiが0.1～1%含有されてなることを特徴とする請求項1に記載の耐熱マグネシウム合金鋳造品。

## 【請求項3】

Znが0.2～1%含有されてなることを特徴とする請求項1または2に記載の耐熱マグネシウム合金鋳造品。

## 【請求項4】

成分としてさらにBe1～100ppmを含有することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の耐熱マグネシウム合金鋳造品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、軽量化が求められる自動車部品、特に耐熱性が求められるトランスミッション部品またはエンジン部品に用いて好適な耐熱マグネシウム合金鋳造品に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、自動車を始めとする輸送機器などにあっては、軽量化の為に、マグネシウム合金が注目され出してきた。このようなマグネシウム合金、特に鋳造用のマグネシウム合金としては、2～6wt%のAlを含むMg-Al系合金(ASTM規格AM60B, AM50A, AM20A等)、あるいは、8～10wt%のAl及び1～3wt%のZnを含むMg-Al-Zn系合金(ASTM規格AZ91D等)が知られている。これらのマグネシウム合金は、鋳造性が良好で、ダイカスト成型も可能である。

また、その他に、希土類元素を添加したAE42合金や、Mg-Al合金にCaを添加した合金(例えば特許文献1、2)、Mg-Al-Mn系合金にCaを添加した合金が開発されている(例えば特許文献3)。特に、特許文献3では、Ca/Al比を0.7以上とする場合に、Mg-Caの金属間化合物が晶出して高いクリープ強度が得られるとされている。

【特許文献1】特開平7-11374号公報

【特許文献2】特開平9-291332号公報

【特許文献3】特開平6-25790号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0003】

しかし、上記したAM、AZ規格合金は、125～175、例えば150と言った高温でのクリープ強度が低く、エンジン回りの部品に使用された場合、使用中にヘタリが起き易く、部品を締め付けているボルトが緩む可能性がある等の問題を生じるおそれがある。例えば、ダイカスト用の合金として代表的なAZ91Dは、鋳造性、強度、耐食性が良好であるものの、クリープ強度が劣っている。

また、希土類元素を添加したAE42規格合金は、鋳造性やクリープ強度が十分といえる程に向上していない。

また、Caを添加したMg合金は、クリープ強度が向上しているものの、ADC12アルミニウム合金に比べて十分とは言えず、更にCa添加により湯回り不良や鋳造割れが生じやすいという問題を有している。

10

20

30

40

50

## 【0004】

本発明は、上記事情を背景としてなされたものであり、機械的性質とクリープ特性に優れ、かつ铸造性とクリープ強度を向上させた自動車用などに好適な耐熱マグネシウム合金铸造品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】

## 【0005】

すなわち、本発明の耐熱マグネシウム合金铸造品は、耐熱性および铸造性に優れたマグネシウム合金であって、質量%でAlを1.5～6%、Caを0.3～3%、Mnを0.1～1%、Srを0.01～1%を含有し、さらに、La0.1～3%、Ce0.1～3%、Nd0.1～3%の一種又は2種以上を含有し、残部がMgおよび不可避不純物からなることを特徴とする。

10

## 【0006】

なお、本発明の耐熱マグネシウム合金铸造品は、成分としてさらにSiを0.1～1%含有することができる。さらに、Znを0.2～1%含有することができる。さらにBe1～100ppmを含有させることができる。

## 【0007】

以下に本発明に係る耐熱マグネシウム合金铸造品に用いられるマグネシウム合金の組成について説明する。なお、本願明細書において特に指定しない限り、2つの数値を～で結んで範囲を指定する場合、以上、以下を示すものとする。例えば1～3%は、特に指定しない限り1%以上、3%以下の範囲を示すものとする。更に、本願明細書において%は特に指定しない限りは質量%を示すものとする。

20

## 【0008】

Al(1.5～6質量%)：Alはその含有量が6%まではマグネシウムの地に固溶して固溶体硬化により強度を高め、またCaと結合して結晶粒界上にAl-Ca系晶出物のネットワークを形成することによりマグネシウム合金のクリープ特性を向上させる。さらに、铸造性を向上させる作用がある。しかし、その含有量が1.5%未満であるとこれらの効果が小さく、特にその強度が低くなるため実用的ではない。一方、Alの含有量が6%を超えるとクリープ特性が急激に劣化する。従ってAl含有量を1.5～6%の範囲とした。

また、Al含有量が1.5～4.0%の場合には、引張強さや耐力が比較的小さくなるため、高い引張強さや耐力が必要な場合などにおいては、Al含有量は4.0%を超えて6%以下の範囲とされることがより好ましい。

30

## 【0009】

Ca(0.3～3質量%)：Caは、その含有量の増加に伴ってクリープ抵抗を向上させる効果を有するが、含有量が質量%で0.3%未満ではその改善効果が小さく、一方、3%を超えるとその改善効果は飽和する。また、Caには、溶湯の難燃性を高める作用があるが、0.3%未満では十分ではない。Caは本来、铸造性を低下させる傾向があるが、後述するSrの含有によりこの铸造性の低下を大幅に改善することができる。ただし、3%を超えるCa含有ではSrの含有によっても铸造性の低下が顕著になる。従って、Ca含有量を質量%で0.3～3%の範囲とした。その範囲の中でも下限0.5%、上限2.5%が好ましく、さらに下限1.0%、上限2.0%が一層好ましい。さらには上限1.5%が一層好ましい。

40

## 【0010】

Sr(0.01～1質量%)：Srは、その含有量の増加に伴ってクリープ抵抗を増加させ、同時に铸造割れを生じにくくする効果を有する。また、鑄物に生じるマイクロシュリンケージポロシティの発生を抑制し、鑄物の健全性を高め、引張強さ、伸びを向上させる効果がある。しかし、0.01%未満ではそれらの改善効果が小さく、一方、1%を超えるとそれらの改善効果は飽和する。従ってSr含有量を質量%で0.01～1%の範囲とした。更に好ましいのは0.21～0.5%の範囲である。

## 【0011】

50

L a 0 . 1 ~ 3 %、C e 0 . 1 ~ 3 %、N d 0 . 1 ~ 3 %の一種又は2種以上

アルミニウムとL a、C eまたはN d（以下L a等という）との化合物が生成してクリープ特性が向上する。しかし、これらの元素の含有量がそれぞれ0.1%未満の場合には十分な効果が得られず、また、3%を超えて含有させると鑄造時に割れや焼き付きが発生しやすくなる。また、L a等を添加すると耐食性の著しい改善が認められ、この効果を得るには0.2%以上が好ましい。なお、上記のクリープ特性の向上、耐食性の改善のためには、さらに下限を0.5%とするのが望ましく、上記と同様の理由で上限を1.5%とするのが望ましい。従来、希土類元素を添加してクリープ特性を向上させることは意図されていたが、比較的安価なミッシュメタルを使用するに留まっていたため、十分な効果が得られるには至っていなかった。なお理由は十分に明らかではないが、本願発明者等は、L a等に限って含有させることで従来のミッシュメタルとは異なる顕著な効果が得られることを見だし、本発明をするに至ったものである。

【0012】

M n（0.1～1質量%）：M nは耐食性を向上させ、さらにマグネシウムの地に固溶してクリープ強度および耐力、特に高温耐力を向上させる。しかし、0.1%未満ではそれらの効果は少なく、一方、1%を超えると多量のM n単層が晶出するようになるため、マグネシウム合金が脆くなり強度が低下する。従ってM nはその含有量を0.1～1%の範囲とした。好ましくは0.4～0.7%の範囲である。

【0013】

S i：0.1～1%

Z n：0.2～1%

S iやZ nについては、上記のような割合で含有されていると、下記に述べるような特徴が更に奏される。即ち、本発明のマグネシウム合金には、上記成分の他にS iが0.1～1%、（好ましくは0.2～0.6%）含有される場合もある。また、上記成分の他にZ nが0.2～1%（好ましくは0.4～0.8%）含有される場合もある。即ち、上記のような割合でS iが更に含有された本発明のマグネシウム合金は鑄造性が向上し、鑄造割れが起き難くなる傾向が奏される。また、上記のような割合でZ nが更に含有された本発明のマグネシウム合金は、固溶硬化により強度が向上する特徴が奏される。

【0014】

B e（1～100ppm）

B eは鑄造時の酸化を防止して鑄造性を向上させ、また強度を向上させる効果がある。1ppm未満ではその効果が少なく、一方、100ppmを超えると、過剰なB e添加で生じた酸化皮膜のまき込みを生じ、強度、伸びの低下を生じるため1～100ppmの範囲とする。なお、同様の理由で下限を5ppm、上限を50ppmとするのが好ましい。

【発明の効果】

【0015】

以上説明したように、本発明の耐熱マグネシウム合金鑄造品によれば、質量%でA lを1.5～6%、C aを0.3～3%、M nを0.1～1%、S rを0.01～1%を含有し、さらにL a0.1～3%、C e0.1～3%、N d0.1～3%の一種又は2種以上を含有し、残部がM gおよび不可避不純物からなるので、鑄造性が良好で、ダイカスト鑄造を含め多くの鑄造法で良好な鑄造が可能になる。また、鑄造品は高温でのクリープ強度に優れ、エンジン回りの部品にも使用が可能であり、耐食性にも優れている。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

上記説明の本発明のマグネシウム合金は、一般的なM g合金の溶解技術によって製造することができる。例えば、鉄製坩堝を用い、又、S F<sub>6</sub>/C O<sub>2</sub>/A i rの混合ガス等の酸化防止用ガスを用いて溶解することによって得られる。

【0017】

上記の合金成分を有する耐熱マグネシウム合金鑄造品は、一般的なマグネシウム合金の鑄造技術によって製造することができる。例えば、鉄製の坩堝を用いて溶製することがで

10

20

30

40

50

きる。また、鑄造においては、ダイカスト法、重力鑄造法などの各種鑄造方法を用いることが可能であり、本願発明では特にダイカスト法、重力鑄造法に限定されるものではないが、ダイカスト法、重力鑄造法により製造することが一般的には有効である。

また、本発明に係る耐熱マグネシウム合金鑄造品は、鑄造工程における冷却速度が、0.1 / 秒以上、100 / 秒以下の範囲とされることが好ましい。これは、上記冷却速度が0.1 / 秒未満であると、Mg結晶粒の粒界に析出する晶出物が多くなり、Al固溶量が少なくなるために強度が低下するからであり、100 / 秒を超えるとMg結晶粒の粒界に晶出する晶出物の面積率が低下してクリープ強度が低下するからである。

#### 【0018】

次に、前述の組成のダイカスト用マグネシウム合金の具体的用途としては、自動車関連のエンジンまわりの部品として、シリンダーブロック、シリンダーヘッド、シリンダーヘッドカバー、オイルパン、オイルポンプボディー、オイルポンプカバー、インテークマニフォールドなどのエンジン回りの構造部材、あるいは、ケース類としては、トランスミッションケース、トランスファーケース、チェーンケースステアリングケース、ジョイントカバー、オイルポンプカバー等のエンジン回りのケース部材などに適用することができる。

10

#### 【実施例1】

#### 【0019】

以下、実施例を用いて本発明の効果を明らかにする。ただし、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。下記の表1に示す組成のマグネシウム合金を鉄製坩堝を用いてSF<sub>6</sub>/CO<sub>2</sub>/Airの混合ガス雰囲気下で電気炉にて溶解し、コールドチャンバードイカストマシンにより図1(a)、(b)に示す形状の鑄物をそれぞれ鑄造した。なお、本例における鑄造時の冷却速度は70 / 秒とした。図1(a)、(b)に示す鑄造品1は、全体が幅70mm、高さ150mmの板材であって、この板材の下部から高さ方向に1/3の部分4が厚さ3mm、次の1/3の部分3が厚さ2mm、残りの1/3の部分2が厚さ1mmとされている。そして、溶製した金属を型に注入する側のピスケット部5側に厚さ3mmの部分4が配置されており、厚さ1mmの部分2から外側に鑄込み金属がオーバーフローするようにオーバーフロー部6が形成されている。

20

#### 【0020】

本発明に係るマグネシウム合金鑄造品のダイカスト鑄造性は、鑄造時の鑄造割れ(高温割れ)と金型への焼き付きにより評価した。鑄造割れは、図1に示す鑄造品の厚さが1mmから2mmに変化する付近において凝固収縮中の応力集中に起因して生じる。以下の表1に示す組成の各合金に対し、それぞれ100ショット製造し、最初の30ショットは廃棄して、残りの70ショットについて一個あたりの平均鑄造割れ長さを求め、鑄造割れの評価とした。各試料のマグネシウム合金鑄造品において金型への焼き付きについては目視で評価した。

30

#### 【0021】

また、図1に示す鑄造品1の板厚3mmの部分より板状試験片を切り出し、引張試験とクリープ試験を実施した。引張試験は10トンオートグラフ試験機を用いて室温にて引張速度5mm/分で行った。また、クリープ試験は150にて荷重50MPa、試験時間100時間で行い、クリープ曲線より最小クリープ速度を求め、クリープ特性の評価とした。以上の条件にて実施した評価の結果を以下の表2に示す。また、一部の実施例と比較例については、試験片に対して塩水を240時間噴霧した場合の腐食速度を耐食性の指標として示した。

40

#### 【0022】

【表 1】

No.	合金組成(質量%)											
	Al	Ca	Sr	Mn	Si	Zn	La	Ce	Nd	Mm	Be	Mg
1	5.0	1.5	0.22	0.3	-	-	0.95	-	-	-	-	残
2	4.8	1.0	0.22	0.32	-	-	-	0.82	-	-	-	残
3	4.8	0.8	0.24	0.34	-	-	-	-	0.65	-	-	残
4	5.2	1.2	0.35	0.32	-	-	1.20	0.42	-	-	-	残
5	5.4	0.8	0.42	0.43	-	-	-	0.60	0.32	-	-	残
6	5.1	1.7	0.26	0.36	0.1	-	0.92	-	-	-	-	残
7	5.6	1.1	0.30	0.28	-	0.2	-	0.67	-	-	-	残
8	5.0	1.6	0.24	0.32	-	-	1.42	-	-	-	0.001	残
1	1.0	1.5	0.26	0.32	-	-	0.75	-	-	-	-	残
2	7.0	1.5	0.24	0.33	-	-	0.50	-	-	-	-	残
3	5.0	0.1	0.22	0.33	-	-	-	0.92	-	-	-	残
4	5.0	3.5	0.26	0.32	-	-	-	-	0.41	-	-	残
5	5.0	1.0	0.15	0.30	-	-	-	-	-	-	-	残
6	5.0	1.5	0.24	1.50	-	-	-	-	-	-	-	残
7	5.0	0.7	0.20	0.30	-	-	-	-	-	0.8	-	残

【 0 0 2 3 】

10

20

30

【表 2】

No.	引張強さ (MPa)	耐力 (MPa)	伸び (%)	最小ク リープ 速度*	鑄造割れ 長さ(mm)	焼き 付き	腐食速度 (mg/cm <sup>2</sup> /day)	
実 施 例	1	197	156	4.8	0.8	2.6	なし	0.16
	2	200	142	4.7	3.6	3.7	なし	0.16
	3	202	134	4.1	18	0	なし	0.20
	4	194	152	4.3	1.2	2.4	なし	0.14
	5	206	142	4.9	11.6	0.8	なし	0.17
	6	198	159	4.3	0.8	0.5	なし	0.17
	7	209	149	5.1	9.8	0.6	なし	0.21
	8	210	164	5.9	0.7	0.4	なし	0.14
比 較 例	1	87	74	8.7	360	176	あり	0.54
	2	215	130	6.7	346	0	なし	0.09
	3	203	127	8.5	642	0	なし	0.24
	4	147	137	1.6	6.0	342	あり	0.41
	5	192	139	4.6	26	3.4	なし	0.32
	6	112	98	0.9	86	1.4	なし	0.39
	7	185	139	2.0	58	4	なし	0.27

\* 最小クリープ速度の単位  $10^{-9}/\text{sec}$

## 【0024】

表 2 に示すように、本発明の要件を満たす実施例 1 ~ 8 の耐熱マグネシウム合金鑄造品は、優れた引張強さと耐力を有し、最小クリープ速度も小さく、鑄造割れ長さも短いことがわかる。また、これら実施例の耐熱マグネシウム合金鑄造品においては鑄造時の焼き付きの発生がなく優れた特性を有する鑄造品であることがわかる。

上記実施例の耐熱マグネシウム合金鑄造品に対して、Al 含有量を本発明範囲よりも低い 1 % とした比較例 1 の鑄造品は鑄造割れ長さが大きくなった。また、比較例 1、4 の試料は鑄造時の焼き付きが発生した。

## 【0025】

比較例 3 の試料は Ca を本発明範囲よりも低い 0.1 % 含有するので、最小クリープ速度が大きいた問題がある。

Al 含有量が 5 % の鑄造品において、比較例 3 は、Ca 含有量が少ないために最小クリープ速度が大きく、比較例 4 は Ca 含有量が多すぎて鑄造割れ長さが著しく大きいものであった。

比較例 2 の試料は Al 含有量が多く、最小クリープ速度が大きくなった。比較例 6 は Mn を多く含んだ試料であるが、引張り強さが低くなるという問題を生じた。

## 【0026】

また、比較例 5 は、La 等を含有しないことから、クリープ強度に劣っていることが判る。また、比較例 7 は、その他の成分は実施例 3 とほぼ同じで、La 等に変えてミッシュメタル (52.8 % Ce、27.4 % La、15 % Nd、4.7 % Pr、0.1 % Sm) をほぼ同量で含有させたものである。その結果、比較例 7 は、実施例 3 に比べてクリープ強度において明らかに劣っていることが判る。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0027】

10

20

30

40

50

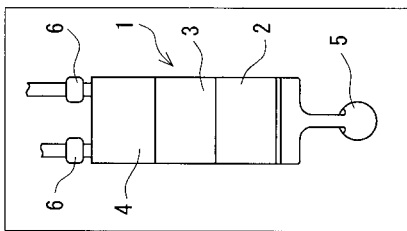
【図1】(a)は本発明の実施例で得られた鋳造品の側面図、(b)は鋳造品の平面図である。

【符号の説明】

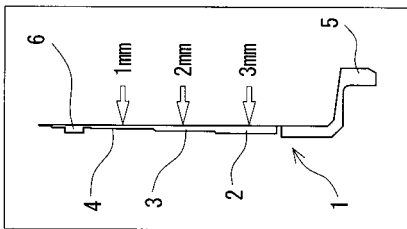
【0028】

- 1 鋳造品
- 2 厚さ1mmの部分
- 3 厚さ2mmの部分
- 4 厚さ3mmの部分
- 5 ビスケット部
- 6 オーバーフロー部

【図1】



(b)



(a)